

RS, Brasil
2001

11º Congresso Brasileiro de Catálise
1º Congresso de Catálise do Mercosul

data de divulgação 2001



Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás

Setor de Eventos

Av. Almirante Barroso, 52 / 26º andar • Centro • 20031-000 • Rio de Janeiro • RJ • Brasil
Tel.: 55(21) 2532-1610 • Fax: 55(21) 2220-1596 • e-mail: eventos@ibp.org.br • http://www.ibp.org.br

volume

2



11º Congresso Brasileiro de Catálise
1º Congresso de Catálise do Mercosul

11 a 14 de setembro de 2001

Bento Gonçalves • Rio Grande do Sul • BRASIL

A Catálise no Novo Milênio

Trabalhos Técnicos

organização



Instituto Brasileiro
de Petróleo e Gás



Sociedade Brasileira de Catálise



***ANAIS DO 11^º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E
1^º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL***

***Bento Gonçalves, RS - Brasil
11 a 14 de Setembro de 2001***

Prefácio

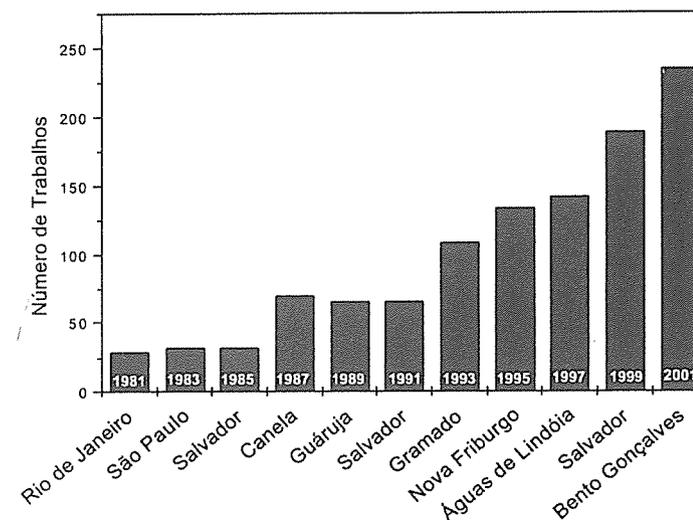
O Congresso Brasileiro de Catálise é uma das bases da organização e de expressão da comunidade envolvida com a catálise em nosso país que alcança a maturidade ao entrar no século 21 contando com um número de participantes excepcionalmente elevado e mostrando uma dinâmica que lhe possibilita enfrentar dificuldades, variações conjunturais e, mesmo assim, continua a se expandir ao longo do tempo.

A comunidade envolvida com a catálise conta agora com a Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat), organização representativa que pretende agregar novos partícipes e expandir a participação dos membros para que obtenhamos o apoio necessário para que a catálise cresça o espaço acadêmico e tecnológico que lhe é devido. A SBCat e o Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP) são parceiros como patrocinadores do maior evento da catálise no Brasil.

O 11º Congresso Brasileiro de Catálise tem duplo título, já que acolhe também o 1º Congresso de Catálise no Mercosul (1º MercoCat), recebendo pesquisadores do Uruguai, Argentina e Chile, abrindo novas possibilidades de relações internacionais. A localização do 1º MercoCat em Bento Gonçalves, na serra gaúcha, mostrou-se particularmente conveniente, já que a mesma se encontra no centro geográfico dos partícipes da iniciativa.

A introdução do sistema de submissão e avaliação eletrônica dos trabalhos permitiu uma maior agilidade, facilidade e rapidez na relação da Comissão Organizadora com a comunidade de Catálise. Este novo instrumento permitiu a redução dos prazos entre a data de realização do evento e o prazo para a submissão dos trabalhos, além de eliminar a submissão prévia do resumo como tradicionalmente vinha ocorrendo. O emprego do 'template' para a elaboração dos trabalhos além de facilitar a editoração dos Anais permitiu a redução significativa do número total de páginas com uma consequente redução dos custos. Certamente teremos que melhorar e aperfeiçoar este sistema para as próximas edições de nosso Congresso e novos desafios se colocam para o próximo evento como a introdução do sistema de inscrição "on line", mas temos a convicção que um grande passo foi dado na modernização de nossa Sociedade.

O número de trabalhos apresentados nos diferentes Congressos Brasileiros de Catálise, conforme apresentado abaixo, é um item que merece atenção particular, pois mostra como a área da catálise tem evoluído no contexto nacional.



O 11º CBCat e 1º. MercoCat teve 235 trabalhos aceitos para apresentação, sendo os mesmos separados em 6 conferências plenárias, 17 conferências convidadas, 5 trabalhos industriais, 64 trabalhos para apresentação oral e 144 trabalhos para apresentação como posters. Tal número de trabalhos, todos aprovados após passarem por rigorosa referagem, coloca a comunidade da catálise num dos planos de maior produtividade dentro do contexto nacional e mesmo sul-americano em nossa área de conhecimento.

Muitos desafios emanam desta situação, como a dimensão total do CBCat, o aparecimento de novas áreas de concentração, a necessidade de se fomentar o crescimento de áreas estratégicas, a necessidade de expansão das modalidades de apresentação, sendo que se espera que o CBCat continue a ser o fórum privilegiado para esta discussão e se constitua, cada vez mais, um elemento de base para a reflexão sobre a disciplina da Catálise, em suas mais variadas formas de expressão.

Cabe um agradecimento aos organismos financiadores, governamentais e privados, que permitiram com seu aporte financeiro a realização de um 11º. CBCat e 1º. MercoCat dentro dos padrões de qualidade sempre característicos deste evento, mas com uma dimensão nunca antes alcançada. Merece destaque o aporte do MCT através da Recyt sem o qual o evento teria tido sua dimensão internacional severamente reduzida. Outro apoio a ser destacado é a contínua parceria com uma grande variedade de empresas que, além do apoio financeiro tradicionalmente alocado ao evento, caracterizam a importância econômica da catálise no contexto industrial. Numa época em que tanto se discute as dificuldades associadas ao distanciamento entre a universidade e o setor produtivo, a área da catálise constitui uma brilhante exceção, onde universidades, centros de pesquisa e empresas mantêm intensos intercâmbios.

Esperamos que o 11º. CBCat e 1º. MercoCat corresponda às expectativas da comunidade da Catálise e que este evento sirva para mostrar a vitalidade e o potencial desta área de conhecimento estratégica.

Bento Gonçalves, 11 de Setembro de 2001



Roberto Fernando de Souza

COMISSÃO EXECUTIVA

Roberto Fernando de Souza, UFRGS (Presidente)
Adriano Lisboa Monteiro, UFRGS
Annelise. Engel Gerbase, UFRGS
Carla Imbroisi, IBP
Celso Camilo Moro, UFRGS
Ione Maluf Baibich, UFRGS
Jairton Dupont, UFRGS
José Ribeiro Gregório, UFRGS
João Henrique Zimnoch dos Santos, UFRGS
Kátia Bernardo Gusmão, UFRGS
Márcia Lacerda Miranda, OPP
Márcia Martinelli, UFRGS
Michèle Oberson de Souza, UFRGS
Ricardo Gomes da Rosa, UFRGS
Sibele Perger, UFRGS
Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr., UFRGS
Valeska Rodrigues, IBP

COMISSÃO CIENTÍFICA

Jairton Dupont, UFRGS (Presidente)
Adriano Lisboa Monteiro, UFRGS
Dilson Cardoso, UFSCar
Maria do Carmo Varela, UFBA
João Henrique Zimnoch dos Santos, UFRGS
Nilson Romeu Marcilio, UFRGS
Leonardo Nogueira, UFRJ
Carlos Gigola, PLAPIQ, Argentina
Carlos Apesteguiá, INCAPE, Argentina
Osmar Ferreti, Argentina

CONSULTORES ADHOC

Alexandre M. Stumbo - UENF
Alzir Azevedo Batista - UFSCar
Ana M. Frattini Fileti- UNICAMP
Angélica Gonzaga - UFBA
Annelise E. Gerbase - UFRGS
Antoninho Valentini - UFSC
Antonio S. Araújo - UFRN
Antonio Carlos S. C. Teixeira - USP
Antonio J. Gomez Cobo - UNICAMP
Ariovaldo O. Florentino - UNESP
Arnaldo da Costa Faro Jr - UFRJ
Benedito S. Lima Neto -USP
Caetano Moraes - INT
Carlos R. Apestequia - Argentina
Celso C. Moro - UFRGS
Adriano L. Monteiro - UFRGS
Claudio J. A. Mota - UFRJ
Clelia M. de Paula Marques - UFSCar
Cristiane A. Henriques - COPPE
Daniel Damiani - Argentina
Donato A. Gomes Aranda - UFRJ
Jairton Dupont - UFRGS
Edilson Benvenuti - UFRGS
Eduardo F. Sousa-Aguiar - CENPES
Eduardo Nicolau dos Santos - UFMG
Elena Gusevskaya - UFMG
Elizabeth R. Lachter - UFRJ
Elisabete M. Assaf - USP
Elizabete Jordão - UNICAMP
Ernesto A. U.-González - UFSCar
Estevam V. Spinacé - IPEN
Etienne Marcos Rocha - Polialden
Evandro B. Pereira - UERJ
Fabiana M. T. Mendes - UFRGS
Fábio Barboza Passos - UFF
Fabio Bellot Noronha - INT
Fernanda C. Stedile - UFRGS
Fernanda M.B. Coutinho - IMA
Heloise O. Pastore - UNICAMP
Heloysa M. Carvalho Andrade - UFBA
Ione Baibich - UFRGS
Jaime S. Boaventura - UFBA
José A. Dias - UnB
José F. Bengoa - Argentina
Jose Luiz F. Monteiro - COPPE
J.L. Zotin - CENPES
Jose Maria Correa Bueno - UFSCar
José Ribeiro Gregório - UFRGS
José Wilson da Silva - UNICAMP
Joao Guilherme Rocha Poco - IPT

João H. Zimnoch dos Santos - UFRGS
Juan Bussi - Uruguai
Katia Bernardo Gusmão - UFRGS
Lidia Dieguez - COPPE
Lindoval D. Fernandes- UFRJ
Lucia G. Appel - INT
Lucia K. Noda - UFSC
Luiz A. M. Pontes - UNIFACS
Luiz E. P. Borges - IME
Marcelo Maciel Pereira - UFRJ
Maria Alicia Ulla - Argentina
Maria de Fátima dos S. Lopes - UFBA
Maria de Fátima Vieira Marques - UFRJ
Maria do Carmo Rangel - UFBA
Maria G. González - Argentina
Maria Isabel Pais - PUC/RJ
Maria Lujan Ferreira - Argentina
Marivone N. S. C. Roma - FAENQUIL
Martin Schmal - COPPE
Michele O de Souza - UFRGS
Monica C. Haag - UFRGS
Marcia L. Miranda - OPP Química
Nadia Regina C. F. M achado - UEM
Neftali L.V. Carreño - UFSCar
Nidia M. R. Pastura - IME
Nilson Romeu Marcilio - UFRGS
Octávio A. C. Antunes - UFRJ
Oswaldo A. Scelza - Argentina
Oswaldo L. Casagrande Jr. - UFRGS
Raquel Santos Mauler - UFRGS
Roberto C. P. Bittencourt - CENPES
Regina Buffon - UNICAMP
Reinaldo Giudici - USP
Reinaldo S. Gonçalves - UFRGS
Ricardo Gomes da Rosa - UFRGS
Ricardo Reis Soares - UFU
Roberto Fernando de Souza - UFRGS
Ronilson Barbosa - UFRGS
Ruth Leibsohn Martins - COPPE
Sergio R. de Miguel - Argentina
Sibele B. Castellã Pergher - UFRGS
Silvana wolke - UFRGS
Sílvia C. L. Dias - UNB
Ulf F. Schuchardt - UNICAMP
Vera Maria Salim - COPPE
Vinicius Caliman - UFMG
Watson Loh - UNICAMP

Apoio



Patrocinadores



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

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

CP1	Delaminated Zeolites: A New Concept in Catalytic Materials Avelino Corma Canós, Vicente Fornés, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia, Spain	01
CP2	A Discussion of Recent Methodologies to Study Heterogeneous Catalysis Fábio Ribeiro, Worcester Polytechnic Institute, Department of Chemical Engineering, Worcester, Massachusetts, United State	07
CP3	Variation and Transformation of Isospecific Active Sites on the MgCl ₂ -Supported Ziegler Catalysis Minoru Terano, Boping Liu, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa, Japan	08
CP4	Combinatorial Chemistry of Materials, Polymers and Catalysts Wilhelm F. Maier, University of the Saarland, Germany	1263
CP5	Reflexiones y Conclusiones Derivadas del Estudio de la Deshidroisomerización de n-butano Sobre Catalizadores Bifuncionales Basados en la Estructura AEL Francisco J. Machado, Carmen M. López, Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela	13
CP6	Modificación de Sistemas Metalocénicos para la Polimerización de α -olefinas P. G. Belleli, V. I. Costa Vayá, M. L. Ferreira, J. H. Z. dos Santos, Daniel E. Damiani, Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Bahía Blanca, Argentina	23

TRABALHOS CIENTÍFICOS

CATALISADORES MÁSSICOS, SUPORTADOS E HETEROPOLIÁCIDOS

CC12	Vanadium-Phosphorus Oxide / The Catalyst for Mild Oxidation of nButane to Maleic Anhydride Jean-Claude Volta	29
CC15	Reforma do Metano com CO ₂ sobre Catalisadores de Ródio Suportados Ana Cláudia S. F. Santos, Everaldo C. C. Araújo, Utinguassu L. Portugal Jr, Sonia Damyanova, Clelia M. P. Marques, José Maria C. Bueno	34
TC45	Hidrogenación de Nitrobenzeno sobre Catalizadores de Pt Soportados sobre Diferentes Tipos de Carbones Activados I. M. Julieta Vilella, Sergio R. de Miguel, Concepción Salinas-Martínez de Lecea, Angel Linares-Solano, Osvaldo A. Scelza	40
TC46	Conversão de no Usando Misturas Binárias de Vanádio Impregnadas em Carvão Activado Sônia A. Carabineiro, Francisco B. Fernandes, Joaquim S. Vital, Ana M. Ramos, Isabel F. Fonseca	45
TC47	Oxidación del Limoneno en Presencia de Pd Soportado sobre Hidrotalcita Juan Bussi, Alejandro López, Pablo Timbal, Daniel Lorenzo, Eduardo Dellacassa	51
TC48	Catalisador VPO Modificado por Nióbio para Oxidação do Butano a Anidrido Maleico Andréa M. Duarte de Farias, Wilma de A. Gonzalez, Paulo G. Pries de Oliveira, Jean-Guillaume Eon, Jean-Marie Herrmann, Mimoun Aouine, Stéphane Loridant, Jean Claude Volta	56

TC57	Catalisadores Ni/CaO/Al ₂ O ₃ para a Reforma do Metano com CO ₂ Joelmir A. C. Dias, José M. Assaf	62	TT12	Caracterização da Acidez do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Suportado em Sílica Gel. José A. Dias, Mônica P. de Souza, Antonio Thyrso C. P. de Souza, Ednéia Caliman	144
TC58	Efeitos dos Processos de Impregnação, Secagem e Calcinação nas Propriedades Estruturais e Atividade na Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores Pt/γ-Al ₂ O ₃ Juan José Lovón-Quintana e Gustavo Paim Valença	68	TT13	Epoxidación de Limoneno con H ₂ O ₂ Empleando Catalizadores Heteropolicompuestos Soportados. Estudio de las Condiciones de Reacción. Luis R. Pizzio, Patricia G. Vázquez, Mirta N. Blanco, Carmen V. Cáceres, Horacio J. Thomas, Sandra G. Casuscelli, Eduardo R. Herrero, Julio D. Fernández, Celso F. Perez, Mónica Crivello	148
TC59	Preparo de Suporte para Membrana Catalítica a partir da Pirólise de Membranas Anisotrópicas Elisa B. Coutinho, Cristiano P. Borges, Vera Salim	74	TT14	Efeito do Solvente na Hidrogenação do Piruvato de Etila Marcelo Silva Monteiro, Cristiane Mesquita da Silva, Alex Miranda Constantino, Alan Trugilho Vilas Bôas, Donato Alexandre Gomes Aranda, Paulo Rogério Nogueira de Souza, José Walkimar de Mesquita Carneiro, Octávio Augusto Ceva Antunes	154
TC60	Hidratação e Acetoxilação de Monoterpenos Catalisadas por Heteropoliácido Patricia A. Robles-Dutenhefner, Kelly A. da Silva, H. Rafiq M. Siddiqui, Ivan V. Kozhevnikov, Elena V. Gusevskaya	80	TT15	Obtenção de Catalisadores Não Tóxicos para a Síntese do Estireno. Efeito do Material de Partida nas Propriedades dos Catalisadores. Alcineia Conceição Oliveira, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Maria do Carmo Rangel	158
TT1	Catalisadores Heterogêneos de Molibdênio Obtidos pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade na Epoxidação de Olefinas Cíclicas Sergio Teixeira, Ulf Schuchardt, Regina Buffon	86	TT16	Preparação de Fosfatos de Titânio Lamelares Paula Bessa de Mattos, Neuman Solange de Resende, Carlos A.C. Pérez, Vera M.M. Salim	164
TT2	Influência da Química Superficial do Carvão Ativado em Catalisadores de Platina para Hidrogenação Enantiosseletiva Marco A. Fraga, Elizabete Jordão, Mário J. Mendes, José L. Figueiredo, José I. P. Martins	91	TT17	Deshidrogenación Oxidativa del Propano sobre Ortofosfatos de Tierras Raras. María Fernanda García, Marianela Sequeira, Jorge R. Castiglioni	168
TT3	Hidroxiilação Regioseletiva do Pentano Catalisada por Mn(II)porfirinas Halogenadas Imobilizadas em Matrizes de Sílica Fábio S. Vinhado, Hérica C. Sacco, Luciana P. Baggini, Patricia R. Martins, Yassuko Iamamoto	97	TT18	Estudo das Propriedades Ácidas da Fase Precursora VOHPO ₄ .0,5 H ₂ O Modificada por Nb, por FTIR e Oxidação Seletiva do Etanol Andréa Maria Duarte Farias, Wilma de Araújo Gonzalez, Paulo Gustavo Pries de Oliveira	172
TT4	Ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona Catalizada por Heteropoliácidos de W y Mo Patricia G. Vázquez, Luis R. Pizzio, Carmen V. Cáceres, Mirta N. Blanco, Gustavo P. Romanelli, Juan C. Autino	100	TT19	Avaliação Catalítica de a-Fosfatos de Zircônio (IV) Trocados com Platina (II) na Reação de HTS Alexilda Oliveira de Souza, Maria do Carmo Rangel, Oswaldo Luiz Alves	176
TT5	Efeito do Tamanho de Partícula na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al ₂ O ₃ . María de Fátima C. Pinto, Carlos A. Perez, Luiz E.P. Borges, Fábio B. Noronha	106	TT20	Desarrollo de un Catalizador Bifuncional para la Cíntesis de MIBK a partir de 2- Propanol. Gerardo Torres, Lucas Dos Santos, Carlos Apesteuguía, Isabel Di Cosimo	182
TT6	Estudo da Influência de Aditivos sobre Catalisadores Pt/TiO ₂ na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila. Giselle. M. O. Raiol, Elizabete Jordão	112	TT21	Catalisadores Alternativos para a Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno Mauro Freitas Salatiel da Silva, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Maria do Carmo Rangel	188
TT7	Catalisadores a Base de Heteropolióxometalatos Complejos. I.-Síntesis, Caracterización Estructural, Espectroscópica y Térmica de K ₆ [(PW ₆ O ₃₄) ₂ M ₄ (H ₂ O) ₂].20H ₂ O (M =Co, Zn y Mn) María Gabriela Egusquiza, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas	118			
TT8	Atividade Catalítica de uma Ferroporfirina Ocluída em Membrana Polimérica Maria Carolina Alves de Freitas Gotardo, Marco A. Schiavon, Nadia Mamede José, Inez Valéria P. Yoshida, Marilda das Dores Assis	124	CATÁLISE AMBIENTAL		
TT9	Effect of Calcination Temperature on the Performance of Ni on Alumina Catalysts on Dry Reforming of Methane. Alberto M. Becerra, Adolfo E. Castro-Luna	129	CC17	Estúdio Comparativo de la Reducción de NO con C ₃ H ₈ y C ₃ H ₆ sobre Pt/γ-Al ₂ O ₃ Ana María Sica, Carlos Gigola	194
TT10	Influência da Origem e dos Tratamentos nas Propriedades Texturais e Químico-Superficiais de Amostras Carbonáceas André Luis Dantas Ramos, Donato Alexandre Gomes Aranda, Martin Schmal	134	TC34	Descomposición de NO sobre Catalizadores PdMo/γ-Al ₂ O ₃ Andrea M. Eberhardt, Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani, Carlos E. Gigola	198
TT11	Isomerização e Hidrogenação do β-pineno sobre Catalizador de Paládio Suportado em Carvão Ativo Antoninho Valentini, Luiz Fernando Dias Probst	140	TC35	Catalisadores para a Oxidação Total do Metano Preparados pela Técnica de Combustão Marco André Fraga, Maria Conceição Greca, Lucia Gorenstin Appel	204
			TC36	Influência da Natureza do Suporte na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al ₂ O ₃ María de Fátima C. Pinto, Carlos A. Perez, Fábio B. Noronha, Luiz E.P. Borges	210
			TC65	Efeito da Presença de Oxigênio na Redução do NO com Etanol em Catalisadores Pd-Mo/Al ₂ O ₃ . Leonardo F. de Mello, Pierre Delichere, Michele Brun, Fábio B. Noronha, Martin Schmal	216

TC66	Espectroscopia Mössbauer na Identificação e Quantificação de Espécies de Ferro em Catalisadores Fe/ZSM-5 Marcelo S. Batista, Fábio B. Noronha, Ernesto A. Urquieta-González	222	TC26	Uma estratégia simples para a reciclagem de catalisadores de molibdênio utilizados na epoxidação de olefinas Regina Buffon, Kai Dallmann, Marcos Spitzer e Watson Loh	297
TC67	Catalisadores para Tratamento de Gases Tóxicos Provenientes de Incineração de Lixo. Gabrielle Dias Nova, Bárbara Bahia Barreiras Martins, André Luís Dantas Ramos, Donato Alexandre Gomes Aranda	228	TC27	Synthesis of Butyrolactones Upon Double Nucleophilic Additions on Carbon-Carbon Double Bonds - from stoichiometric to catalytic reactions Henri Rudler	301
TC68	Redução do NO em Presença de Etanol Catalisada por Pd Suportado em MoO ₃ /Al ₂ O ₃ e em CeO ₂ -ZrO ₂ Leonardo F. de Mello, Maria Auxiliadora S. Baldanza, Fábio B. Noronha, M. Schmal	232	TC28	Controle da Quirio e Regiosseletividade Através de Auxiliares de Fósforo(III) na Hidroformilação de Olefinas Alil Aromáticas Catalisada por Complexos de Ródio Kelley Cristina Batista de Oliveira, Ana Cristina da Silva, Elena Gusevskaya, Eduardo Nicolau dos Santos	302
TT22	Degradação de Compostos Fenólicos e Congêneres Através de Processos Oxidativos Avançados Marcio Barreto Rodrigues, Patrícia Sottoriva, Airton Kunz, Patricio Peralta Zamora	238	TC37	Facile Intramolecular sp ³ -sp ³ C-C Bond Activation β - Carbon Elimination at an Electron-Rich, Electrophilic Bisphosphine Platinum(II) Center: Theoretical and Mechanistic Studies Peter Hofmann, Mario Roberto Meneghetti, Frank Rominger, Heiko Urtel, Robert Voigt	307
TT23	Ozonização Catalítica: Uma Alternativa para a Degradação de Corantes Reativos Utilizados na Indústria Têxtil Luiz Felipe N. Cavalcanti, Rochel M. Lago, Mônica M. D. Leão, Willer H. Pos	243	TC38	Efeito de Ligantes -P e -N Doadores na Epoxidação Catalítica de Alcenos por Complexos de Ru (II) na Presença de PhIO André Luiz Bogado, Alzir Azevedo Batista	313
TT24	Estudio del Catalizador Pd-VO _x / γ -Al ₂ O ₃ en la Reacción de Reducción de NO con CO Claudia Neyertz, María A. Volpe, Carlos Gigola	247	TC39	Catálise Assimétrica: Produção Enantiosseletiva da L-DOPA Luciano Puzer, Ricardo Hernandez Valdez, Marlito Gomes Jr., Donato A. G. Aranda, André Gemal, O. A. C. Antunes	319
TT25	Reação NO + CO empregando catalisadores Pt-MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ Mônica Antunes Pereira da Silva, Martin Schmal	252	TC40	Hidrogenação de Olefinas Catalisada por Complexos de Ródio em meio Líquido Orgânico Bifásico Ricardo Gomes da Rosa, Laura Martinelli	323
TT26	Papel do Níquel na Oxidação do Etanol em Catalisadores Modelo e Comerciais. Fábio B. Noronha, Marcelo C. Durão, Paulo R.S. Medeiros, Lucia G. Appel	258	TT30	Síntese de Novos Diterpenos via Acoplamento Oxidativo/Oxidação do Canfeno Catalisados por Complexos de Paládio (II) Márcio José da Silva, Elena V. Gusevskaya	327
TT27	Degradação Termo-catalítica de Poliolefinas em Frações Combustíveis Cristiane M. S. Sampaio, Maria José O. C. Guimarães, Ricardo R.C. Pinto, Maria Leticia Murta Valle	264	TT31	Utilização do Catalisador Wacker PdCl ₂ -CuCl ₂ na Oxidação do Limoneno Alexandre Duarte da Silva, Octávio A. C. Antunes, Eliane D'Elia, Maria Lúcia Patitucci, Humberto Ribeiro Bizzo	332
TT28	Catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5 – Avaliação das espécies metálicas através de H ₂ -TPR e DRS-UV-VIS Leandro Martins, Robson Pablo Sobradriel Peguin, Ernesto Antonio Urquieta-González	270	TT32	Hidroformilação do Mirceno Catalisada por Complexos de Platina(II)/Estanho(II) e Ródio(I) Humberto J. V. Barros, Cláudia M. Foca, Eduardo N. dos Santos, Juan C. Bayón, Elena V. Gusevskaya	338
TT29	Deactivation Of Copper Catalysts For The Oxidation Of Phenol Aqueous Solutions Paola Massa, Alejandra Ayude, Jorge F. Gonzalez, Patrícia Haure, Rosa Fenoglio	276	TT33	Seletividade em Monoésteres no Processo Catalítico de Esterificação da Sacarose em Meio Aquoso Claudia F. Braga, Cesar Augusto Moraes de Abreu, Nelson Medeiros de Lima Filho, Yves Queneau, Gerard Descotes, J. Gagnaire	343
CATÁLISE HOMOGÊNEA/BIFÁSICA					
CC7	Síntese de Novas Fragrâncias do Mirceno via Oxidação Catalisada por Complexos de Paládio(II) em Soluções de Ácido Acético José Ailton Gonçalves, Elena V. Gusevskaya	280	TT34	Estudo do Potencial Catalítico de Complexos de Ródio com Aminoácidos Marisa Tsao, Renato Najjar, Roberto Fernando de Souza	349
CC10	Estudo do Mecanismo da Reação de Acoplamento Suzuki Catalisada por Ciclopaldatos de Enxofre Utilizando Parâmetros Cinéticos, Parâmetros de Hammett e RMN ¹⁹ F Danilo Zim, Jairton Dupont, Adriano L. Monteiro	285	TT35	Otimização Empírica do Sistema MoO ₂ (acac) ₂ -TBHP para a Epoxidação do Poli(isopreno) Annelise E. Gerbase, José R. Gregório, Márcia L. Pires	355
TC25	Epoxidação Limpa do Óleo de Soja. 2. Uso de Peróxido de Hidrogênio em Sistemas Bifásicos José R. Gregório, Annelise E. Gerbase, Márcia Martinelli, Márcia C. Brasil, Ana N. F. Mendes	291	TT36	Catálise Ácida Homogênea y Heterogênea en la Reacción de Diels-Alder entre el Cinamato de Metilo y el Ciclopentadieno. Nakédia M. F. Carvalho; Humberto R. Bizzo, Claudio J. A. Mota, Marcelo M. Pereira; Heiddy M. Alvarez, Octávio A. C. Antunes	359
			TT37	Homoacoplamento de Haletos de Arila Catalisado por Ciclopaldato Vanusa Regina Lando, Priscila Balvedi Silveira, Jairton Dupont, Adriano Lisboa Monteiro	363

TT38	Síntese de Intermediários de Ácidos α -Arl-Propiônicos Via Hidrovinilação Catalítica Seletiva de Arletilenos Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Adriano Lisboa Monteiro	368
TT39	Oxidação de Álcoois e Fenóis Catalisada por $RuCl_3$ Imobilizado em Líquidos Iônicos Jeane E. de L. Dullius, Jairton Dupont, Roberto F. de Souza	373
TT40	Hidroformilação Bifásica de Olefinas Pesadas: Efeitos da Fase Móvel Silvana Maria Silva, Roberto Fernando de Souza, Jairton Dupont	377
TT41	Sais fundidos tipo Organo-zincatos como Agentes de Imobilização para Catálise de Hidrogenação do 1-hexeno Jairton Dupont, Paulo A. Z. Suarez, Alexandre P. Umpierre, Roberto F. de Souza	382
TT42	Efeito da β -permitração na Atividade Catalítica de Rutenioporfirinas Mírian Cristina dos Santos, Evandro Piccin, Christian Alexander Guimarães, Margarida de Moraes	385

CATÁLISE EM METAIS

CC2	Estudio de la Estabilidad de Catalizadores Pt-Sn-K Soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ Utilizados en la Deshidrogenación de Isobutano. Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella, Osmar A. Ferretti, José L. García Fierro	391
CC5	Estudios de Estabilidad en Catalizadores de Cobalto Soportado sobre ZrO_2 para la Combustión de Gas Natural Viviana G. Milt, María Alicia Ulla, Eduardo A. Lombardo	397
TC5	Obtención de H_2 a Partir de Etanol Utilizando Catalizadores de Cu-Ni-K/ $\gamma-Al_2O_3$. Efecto de la Carga de Ni y de la Temperatura de Calcinación. Fernando Mariño, Marcelo Boveri, Graciela Baronetti, Miguel Laborde	402
TC6	Evidências da Reatividade de Espécies Armazenadas por "spillover": Transformação de Sítios Ácidos de Lewis em Sítios Ácidos de Brönsted Ruth L. Martins, Mariana de Mattos V. M. Souza, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal	408
TC7	Influência da Atmosfera de Calcinção no Envenenamento da Função Metálica de Catalisadores do Tipo Pt/ Al_2O_3 Dino Sodrè de Jesus, Genira Carneiro de Araújo, Maria do Carmo Rangel	414
TC8	Efeito do Estanho e Germânio nas Propriedades de Catalisadores do tipo Pt-Re/ Al_2O_3 Mônica Cristina Souza Santos a , Maria do Carmo Rangel, Javier Mário Grau, Carlos Luis Pieck, José Miguel Parera, Nora Susana Figoli	420
TC17	Efecto del Vapor de Agua sobre la Actividad de Catalizadores Pt-Pd/ Al_2O_3 para Combustión de CH_4 Carlos L. Pieck, Eduardo M. Peirotti, Juan C. Yori, Carlos R. Vera, Miguel A. D'Amato	426
TC18	Oxidação Parcial de Etanol sobre Catalisadores a Base de Cobre. Renan Tavares Figueiredo, Vera M. M. Salim, Pilar R. de la Piscina, Narciso Homs	432
TC19	Combustão Catalítica do Metano sobre Pd/Sn/La/ Al_2O_3 : Avaliação da Estabilidade Térmica Marco André Fraga, Françoise Villain, Lucia Gorenstin Appel	437
TC20	Atividade e Seletividade de Catalisadores de Pt e Pd Suportados em Zeólita Y na Hidrogenação da Tetralina Arnaldo C. Faro Jr.; Carla C. C. Augusto; José L. Zotin	443

TT43	Caracterização Superficial dos Sistemas Pt/ ZrO_2 / Al_2O_3 Mariana de Mattos V. M. Souza, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal	449
TT44	Efeito da Temperatura de Calcinção de Pt-Sn/ SiO_2 na Hidrogenação Catalítica do Citral Florentino L. Mendoza Marin, Elizabete Jordão	455
TT45	Estudo da Hidrogenação Parcial de Benzeno a Cicloexeno Catalisada por Ru/ SiO_2 Estevam V. Spinacé, Jorge M. Vaz, José C. P. Penteado	461
TT46	Influência do Conteúdo de Sn e da Temperatura de Redução na Hidrogenação do Citral sobre Catalisadores de Ru-Sn/ TiO_2 Adriana M. Silva, Mário J. Mendes, Elizabete Jordão, Anuar Abras	466
TT47	Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ni Suportadas Numa Matriz de SiO_2 com Atividade Catalítica na Hidrogenação Seletiva do β -Pinoeno Nefthali L.V. Carreño, Edson R. Leite, Luis P.S. Santos, Elson Longo, Antoninho Valentini, Luiz F.D. Probst	471
TT48	Desenvolvimento de Catalisadores de Ir/ W_2C para Aplicação em Sistemas Micropropulsivos de Satélites Jorge Paulo Henriques Luis, Gilberto Marques da Cruz, José Augusto Jorge Rodrigues	476
TT49	Caracterização da Fase Metálica de Catalisadores Cu-Co/ SiO_2 Usando o Método de Rietveld Deborah V. Cesar, Carlos A.C. Pérez, Martin Schmal, Vera M.M. Salim	482
TT50	Caracterização de Catalisadores de Pt, Rh e Pt-Rh/ Al_2O_3 , com Baixos Teores Metálicos, pelo Emprego de Reações Insensíveis à Estrutura Beltrão Dias Beltrão Neto, David dos Santos Cunha, Gilberto Marques da Cruz	486
TT51	Desidrogenação do Cicloexano sobre Catalisadores Bimetálicos Pd-Cu Suportados em Sílica. Cramer V. Gomes, Juliana M. da Silva, Hélcio J. Izário Filho, Gilberto Marques da Cruz, Marivone N. S. C. Roma	491
TT52	Hidrogenação Seletiva de Aldeídos α,β -insaturados Sobre Catalisadores de Ru-Sn: I – Caracterização por Adsorção de CO Utilizando DRIFTS Benecildo A. Riguette, José M. C. Bueno, Clelia M. P. Marques	496
TT53	Catalizadores de Mo/Ni/ Al_2O_3 . Efecto de la Preparacion y de la Etapa de Reduccion Claudia E. Quincoces, Susana P. de Vargas, M. Gloria González	502
TT54	Efeito Promotor do Zinco sobre Catalisadores Cu/Zn/ SiO_2 na Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído Edson L. Rodrigues, Alberto J. Marchi, Carlos Apestequia, José Maria C. Bueno	507
TT55	O Papel dos Suportes TiO_2 e SiO_2 em Catalisadores de Ru-Fe para a Hidrogenação Parcial do Benzeno José Wilson da-Silva e Antonio José Gomez Cobo	513
TT56	Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em CeO_2 , ZrO_2 e $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e do Coque Formado Após a Reação de Reforma do CH_4 com CO_2 Myriam Stella Parreira Moitinho, Sabrina Franco Nascimento, Carla Eponina Hori, Ricardo Reis Soares	519
TT57	Evidências da Reatividade do Hidrogênio de "Spillover" Utilizando-Se CO como Molécula Sonda e Espectroscopia ao Infravermelho. Ruth L. Martins, Victor T. Silva, Martin Schmal	524
TT58	Caracterização de Catalisadores Pt/Ce- ZrO_2 Elaine R. de Oliveira, Lisiane V. Mattos, Fábio B. Noronha, Fabio B. Passos	529

TT59	Descomposición de Amoníaco sobre un Catalizador industrial Fe-Co Teresita G. Marzialetti, Carlos Gigola, Daniel Damiani	535
TT60	Atividade do Níquel para Hidrogenólise no Sistema Níquel/Nióbia/Silica Luciana T. Santos, Evandro B. Pereira, Jordi Llorca, Narcis Homs, Pillar R. de la Piscina, Marcelo M. Pereira	539
TT61	Efecto del Soporte en la Hidrogenación de Crotonaldehído en Catalizadores de Pt y Pt-Sn Gerardo F. Santori, Mónica L. Casella, Guillermo J. Siri, Hugo R. Adúriz, Osmar A. Ferretti	545
TT62	Catalisadores de Pd, PdMo e PdW/ γ -Al ₂ O ₃ Obtidos via Organometálica: Atividade Catalítica para a Combustão de CH ₄ Ione M. Baibich, Carlos Gigola, Rogério M. Dallago, Rosana Migliore	551
TT63	Combustión de Propano y Propileno en Catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ Teresita F. Garetto, Eduardo R. Rincón, Carlos R. Apestequia	554

CATÁLISE EM ÓXIDOS E SULFETOS

CC8	Hydroisomerización-Craqueo de n-Octano sobre Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂ . Efecto de la estructura cristalina del soporte sobre el estado electrónico del platino y la selectividad del catalizador Javier Mario Grau, Juan Carlos Yori, José Miguel Parera	560
CC11	Oxidación de tolueno en fase gaseosa sobre catalizadores de antimonato de vanadio. Efecto del dopado con Titanio Susana Larrondo, Mariana Matranga, Beatriz Irigoyen, Norma Amadeo	566
CC14	Influência da Estrutura Superficial do Co na Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído. I. Estudo DRIFT da Adsorção do CO Edson L. Rodrigues, José Maria C. Bueno	571
TC29	Síntesis y Actividad Catalítica de Catalizadores con Precursores Tipo Hidrotalcita Mónica E. Crivello, Celso F. Pérez, Oscar A. Orío, Julio D. Fernández, Eduardo R. Herrero y Sandra G. Casuscelli	576
TC30	Avaliação Catalítica de Magnetita Contendo Tório e Cobre na Reação de HTS João Luís Rangel Costa, Paulo Sérgio Santana Nobre, Genira Carneiro de Araújo, Sérgio Gustavo Marchetti, Maria do Carmo Rangel	580
TC31	Efeito da Dispersão de Cério nas Propriedades Oxidantes e Redutoras do Vanádio em Catalisadores Modelo Carla Ramos Moreira, Martin Schmal, Marcelo Maciel Pereira	586
TC32	Cinética de Ativação do Catalizador CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ Márcio Nele, Heloysa M. C. Andrade	592
TC41	Oxidação de Monóxido de Carbono em Presença das Magnetitas NixFe ₃ -xO ₄ e CoxFe ₃ -xO ₄ Maria de Fátima Fontes Lelis, Rachel V. R. A. Rios, Rochel M. Lago, José Domingos Fabris, Wagner N. Mussel	598
TC42	Oxidação total do benzeno em catalisadores V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ e Pd/V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Renata S.G. Ferreira, Paulo G.Pries de Oliveira, Fábio B.Noronha	604
TC43	Avaliação do Emprego do Álcool Polivinílico na Obtenção de Catalisadores de HTS Fernanda S. Peixoto, Maria do Carmo Rangel, Paulo S. Nobre, Jaime S. Boaventura	610
TC44	Complexo Amoniacal e Nióbio: um Novo Precursor para o Preparo de Catalisadores	616

	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Fabiana M. T. Mendes, Fábio Bellot Noronha, Carlos André Pérez, Martin Schmal	
TC53	Caracterização do Sistema Mo-Sn Através de Medidas de Condutividade Elétrica e Espectroscopia Raman. Jean M. Herrmann, Françoise Villain, Lucia G. Appel	622
TC54	Sorción de ¹³¹ I en Compuestos Tipo Hidrotalcita Sintetizados por Irradiación de Microondas Silvia P. Paredes, Geolar Fetter, Pedro Bosch, Silvia Bulbulian	628
TC55	Caracterização do Sistema MoSn Através do Emprego de Moléculas Sonda E Espectroscopia na Região do IV. Marco Daturi, Lucia Gorenstin Appel	633
TC56	Molibdênio Suportado em Alumina Recoberta por Coque como Catalisador de Hidrodessulfurização. Victor Guimarães Marques, Carlos Alexandre Miglioli, Victor Teixeira da Silva	639
TT64	Estudo por XPS da Dispersão e Distribuição do Óxido de Zircônio Suportado Sobre γ -Alumina Kátia Regina de Souza, Mauri J. B. Cardoso, Arnaldo C. Faro Jr	645
TT65	Desidrogenação de Isobutano em Catalisadores de Cromo Suportados em SiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ e ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ Alexandre B. Gaspar, Bruno N. de Oliveira, Lídia C. Dieguez	651
TT66	Metátese de Olefinas Catalisada por Re ₂ O ₇ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Empregando Alquilgermanos ou Alquilgermanos como Promotores Regina Buffon, Ivan J. Marochio, Ron Barendregt, Johannes C. Mol	657
TT67	Estudo do Comportamento Catalítico de Géis de Sílica Dopados com Cromo Obtidos pelo Método Sol-Gel Luciana S. Sales; Edésia. M. B. Sousa	661
TT68	Desidroacoplamento do Etanol para Acetato de Etila sobre Catalisadores de Cobre Suportados Rafael M. Duran, Clelia M. Paula Marques, José Maria C. Bueno	667
TT69	Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Xerogéis Pd/SiO ₂ Ana Paula Guimarães de Sousa, Rochel Montero Lago, Nelcy Della Santana Mohallem	673
TT70	Avaliação da Produção de Hidrogênio por Reforma de Etanol com Catalisadores Cu/Nb ₂ O ₅ Róbertha Carolina Pelissari Rizzo, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado	678
TT71	Estudo de Óxidos do Tipo Perovskita na Oxidação do Etanol Paulo Roberto Nagipe da Silva, Martha Lima de Oliveira	683
TT72	Investigação do Efeito do Teor de Molibdênio em Catalisadores de Reforma a Vapor de Metano Sílvia S. Maluf, José M. Assaf, Elisabete M. Assaf	689
TT73	Influência do Oxalato de Amônio nas Propriedades de Óxidos de Ferro Usados como Catalisadores de HTS Caroline Lisboa da Rocha Bittencourt, Marluce O. G. Souza, Paulo Sérgio Santana Nobre, Genira Carneiro de Araújo, Maria do Carmo Rangel	695
TT74	Caracterização de Catalisadores X% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Mediante a Reação de Decomposição do Isopropanol Izabel Silva Junqueira, Cristiane Paiva de Jesus, Márcia R. A. Dutra, Ricardo Reis Soares	701

TT75	Influência da Relação Molar Acetona/Citral, da Temperatura e do Tempo de Reação na Condensação Aldólica do Citral com Acetona Catalisada por Óxido Misto de Mg e Al Derivado de Hidrotalcita Caridad Noda Pérez, Cristiane A. Henriques, Isabella V. Zonno, José Luiz F. Monteiro	706
TT76	TiO ₂ com Alto Teor de Sulfato - Análise Termogravimétrica, Determinação de Sítios Ácidos por Espectroscopia no Infravermelho e Atividade Catalítica Lúcia K. Noda, Rusiene M. de Almeida, Luiz F. D. Probst, Oswaldo Sala	712
TT77	Determinação de ponto isoelétrico e cobertura aparente de óxido de molibdênio suportado em alumina através de acustoforese. Edisson Morgado Jr., Márcio Fernandes, Dayse L. Fonseca, José L. Zotin	718
TT78	A Ação do Cério nos Sistemas Mo-Ce-Sn. Paulo Roberto da Silva Medeiros, Lucia Gorenstin Appel	724
TT79	Influência do Teor de Lantânio nas Propriedades Catalíticas da Hematita Cecília Chia Ling Hsu, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Maria do Carmo Rangel	730
TT80	Condensação Aldólica do Citral com a Acetona Utilizando Hidrotalcitas Calcinadas e Reidratadas Raquel Bastiani, Cristiane A. Henriques, Carlos A. Perez, Ayr M. P. Bentes Jr, José Luiz F. Monteiro	736
TT81	Processo de Formação do Sistema Nióbia/Silica Luciana T. Santos, Marcelo M. Pereira, Marco Antonio B. Leite, Francisco S. Garrido, Jean Guillaume Eon e Evandro B. Pereira	742
TT82	Caracterização e Reatividade de Catalisadores WO ₃ -TiO ₂ /Al ₂ O ₃ na Redução Catalítica Seletiva do NO por NH ₃ Silvia Egues, Neuman Solange de Resende, Martin Schmal	748

CATÁLISE EM ZEÓLITAS E PENEIRAS MOLECULARES

CC1	Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni e Pt-Cu/HUSY na Isomerização do n-Hexano Maura Hebling Jordão, Frederico Kaor Kobayashi, Dilson Cardoso	753
CC4	Reacción de Fischer-Tropsch Usando Catalizadores de Fe sobre Soportes no Tradicionales. Fe/MCM-41 José F. Bengoa, María V. Cagnoli, Norma G. Gallegos, Ana M. Alvarez, Avedis A. Yeramián, Sergio G. Marchetti	758
CC6	Propriedades Térmicas de Zeólitas NaY Contendo Diferentes Terras-Raras Pesadas Flávia E. Trigueiro, Fatima M. Z. Zotin, Eduardo Falabella S. -Aguiar	764
CC9	Modificações no Estado de Oxidação do Metal E na Superfície do Suporte Induzidas por "Backspillover" de Hidrogênio em Catalisadores e Ru E Ru-Pt Suportados em NaY Ruth L Martins, Maria Auxiliadora Baldanza, Marcos T. Lima, Martin Schmal	770
TC1	Efeito do Cátion de Compensação na Reatividade de Cloreto de t-Butila sobre Zeolita Y Rodrigo J. Corrêa, Claudio J. A. Mota	776
TC2	Isomerização de n-Butenos sobre a Zeólita K-ZSM-22: Influência de Variáveis Operacionais na Seletividade da Reação Carla Maria Salerno Polato, Cristiane Assumpção Henriques, José Luiz Fontes Monteiro	781

TC3	Efeito da Temperatura de Calcinação na Natureza das Espécies de Pt Presentes em Zeólitas NaX Lisiane V. Mattos, Fábio B. Noronha, José Luiz F. Monteiro	787
TC4	Efeitos da Estrutura Porosa nos Fenômenos de Desativação Catalítica pela Formação de Coque Leôncio Diógenes T. Câmara, Donato A. G. Aranda, Krishnaswamy Rajagopal	793
TC13	Estudo da Natureza do Coque Depositado sobre Mordenita na Transalquilação de Benzeno com Compostos Aromáticos C ₉ ⁺ Jaildes Marques Britto, Suzana Marques Domingues, Antoninho Valentini, Adriana Santos de Oliveira, Patricio Reyes, Jorge Mauricio David, Maria do Carmo Rangel	799
TC14	Síntese, Caracterização e Estudo Catalítico do Complexo [Vo(Etosal) ₂ (Xilen)] na Oxidação de Metil Fenil Sulfeto em Quatro Sistemas Diferentes: Livre, Encapsulado na Zeólita NH ₄ Y, Encapsulado na Zeólita Wersalith ® P e Suportado em Alumina Ana Paula A. Marques, Edward R. Dockal e Ieda L. V. Rosa	805
TC15	Dimerização do Eteno Catalisada pelos Sistemas Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX e Ni(acac) ₂ /NaX Michèle O. de Souza, Fabiana M. T. Mendes, Roberto F. de Souza, Leticia Caumo, Vanessa Konz e Leonardo V. Barbosa	809
TC16	Reforma do Metano Utilizando Catalisadores Ru/Nay e Ru/USY Modificados com Titânio Simoni M. Gheno, Aline M. D. Natal, Ricardo Soares, Clélia M. P. Marques, José M. C. Bueno	815
TC21	Desenvolvimento de Catalisadores de Hidrocrackeamento com Resistência ao Envenenamento por Compostos Nitrogenados Francisco Assis Barbosa, Ana Carlota Belizario dos Santos, Maria Isabel Pais da Silva, Alexandre Moura Stumbo	821
TC22	Síntese de Zeólita Tipo Faujasita por Tratamento de Gel Sólido com Vapor e sua Aplicação Lam Yiu Lau, Alvaro Saavedra, Alexandre de Figueiredo Costa, Anselmo da Silva Santos, Gustavo T. Moure, Rodolfo E. Roncolato.	827
TC23	Síntesis y Caracterización de Zeolitas con In y Fe como Especies Activas para SCR de NO _x Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella, Eduardo Lede, Felix Requejo, Jose Ramallo Lopez, Daniel Resasco y Eduardo Miro	832
TC24	Estudo da Incorporação de Magnésio na Rede da Estrutura Vfi. Maristela A. Silva, Luiz Gustavo Barieri, Marcus Vinicius Giotto, Dilson Cardoso, Heloíse de Oliveira Pastore	838
TC33	Aromatização do n-hexano sobre H-[Fe]ZSM5 Roberto Carlos Pontes Bittencourt, Yiu Lau Lam, Martin Schmal, Cristina Pontes Bittencourt	844
TT83	Dimerização do Eteno Catalisada pelo Sistema Ni(acac) ₂ /NaX e Ni(Acac) ₂ /CsNaX Michèle O. de Souza, Fabiana M. T. Mendes, Roberto F. de Souza, Leticia Caumo, Vanessa Konz, Leonardo V. Barbosa	850
TT84	Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico Francisco dos Santos Bastos, Odair Alves de Lima, Lindoval Domiciano Fernandes	855
TT85	Influência da modificação na ZSM-5 pela presença de ferro na transformação do etanol Mauro Eduardo dos Santos Hackbart, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, José Luiz Bernardi Júnior, Clarice Amorim Garcia	861
TT86	Densidade de sítios ácidos em catalisadores de craqueamento usando dessorção de n-	867

	propilamina Danielle de Oliveira Rosas, Lam Yiu Lau, Ricardo Drolhe M. Pimenta, Raymond J. Gorte		Oxidação de Contaminantes Organoclorados Luiz C. A. Oliveira, Rochel M. Lago, Rachel. V. A. Rios, José D. Fabris, Karim Sapag		
TT87	Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica da MnTBzPyP Encapsulada nas Zeólitas X e Y Fabiana C. Campos, Ieda L. V. Rosa, Gianluca C. Azzellini, Rodrigo M. Liegel	871	TT103	Materiales Mesoporosos del tipo M41S: Preparación y Caracterización Griselda A. Eimer, Liliana B. Pierella, Oscar A. Anunziata	961
TT88	Alquilação de Friedel-Crafts Catalisada por Zeólita FeY: Um Método de Potencial Aplicação em Química Fina Antônio Marcos F. Bidart, Ana Paula S. Borges, Leonardo Nogueira, Elizabeth R. Lachter, Claudio J. A. Mota	877	TT104	Síntese de Diacetilo empregando V/ZSM5: Estudo cinético Andrea R. Beltramone, Liliana B. Pierella, Oscar A. Anunziata	967
TT89	Influência da solução intercalante de Zircônio e do pré-tratamento de argila na reação do benzeno com 1-dodeceno Alcides W. S. Guarino, Lídia C. Dieguez, Rosane A. S. San Gil	882	TT105	Estudo da Decomposição do Complexo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ Parcialmente Decomposto na Zeólita X após Reidratação Alexandre C. C. Rodrigues, José L. F. Monteiro	972
TT90	Oxidação do Cicloexanol Empregando Ti-Beta como Catalisador e H ₂ O ₂ como Oxidante Edilberto. T. Soares, Leandro Sartori, Utinguassu Lima Portugal Jr, Sérgio Luiz Jahn	888	TT106	Caracterização do Coque Gerado na Reação de Isomerização Esquelética de n-Butenos sobre a Zeólita K-ZSM-22 Carla Maria Salerno Polato, Cristiane Assumpção Henriques, José Luiz Fontes Monteiro	978
TT91	Análise das Alterações Catalíticas em Zeólitas Modificadas Utilizadas como Adsorventes Denise Maria Malachini Miotto, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado	893	TT107	Hidroisomerização de n-heptano sobre HZSM5 e H[Fe]ZSM5 Roberto Carlos Pontes Bittencourt, Yiu Lau Lam, Martin Schmal, Cristina Pontes Bittencourt	984
TT92	Aplicación de Zeolitas Naturales: Clinoptilolita Intercambiada Con Cobalto como Catalizador de La Reacción de Reducción de NO _x con CH ₄ en Atmósfera Oxidante. Irma L. Botto, Maria E. Canafoglia, Carmen I. Cabello, Daniela Lick, Esther Ponzi e Isidoro B. Schalamuk	899	TT108	Craqueamento, Hidrogenólise e Desidrogenação do Cicloexano na Determinação de Interações no Sistema Níquel-Vanádio sobre uma USY Desativada Luciana T. dos Santos, Raquel G. Gonçalves, Ricardo Drolhe Pimenta, Célio Souza, Yiu Lau Lam, Martin Schmal, Marcelo M. Pereira	989
TT93	Extração do Direcionador de uma Peneira Molecular do Tipo MCM-41 em Fluido Supercrítico Walter A. Gomes Junior, Angélica R. E. Gonzaga, Heloysa M. C. Andrade	905	TT109	Estudo Cinético da Pirólise do Óleo de Mamona Esterificado, na Presença de Zeólitas Y Modificadas Ormino Domingues Gamallo, Caetano Moraes, Stella R. R. da Costa	995
TT94	Efeito da Adição do Re Sobre Catalisadores Pt/NaY Mônica Antunes Pereira da Silva, Fabio Barboza Passos, Martin Schmal	911	TT110	Craqueamento Catalítico De N-Heptano sobre H-ALMCM-41 com Diferentes Razões Si/Al C.D.R. Souza, A.S. Araújo, M.J.B. Souza, L.A.M. Pontes, M.L. Silva	1000
TT95	Avaliação do Emprego de Terras Raras como Passivadores de Vanádio em FCC. Guintar Luciano Baugis, Fernando Rabello de Castro, Sonia Maria Cabral de Menezes, Josué Garcia Quini, Wanda de Oliveira	916	TT111	Mecanismo de Ativação de Alcanos sobre Zeólitas: Cálculos Teóricos da Abstração de Hidreto por Alumínio Extra-Rede. Daniel L. Bhering, Claudio J. A. Mota, A. Ramirez-Solis	1006
TT96	Estudo das Propriedades Ácidas de Zeólitas NaY Modificadas com La, Tb e Er por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Flávia E. Trigueiro, Fátima M. Z. Zotin, Vera L.D.L. Camorim, Eduardo Falabella S.-Aguiar	922	TT112	Influência do Método de Desaluminização de Zeólitas Ferrierita na Acidez e na Distribuição de Força Ácida na Reação de Isomerização de 1-Buteno a Isobuteno. Débora Prado Batista Peixoto, Sônia Cabral de Menezes, Maria Isabel Pais da Silva	1011
TT97	Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48 Contendo Alumínio Jorge Trota Filho, Lindoval Domiciano Fernandes	928	TT113	Estudo das Propriedades Catalíticas da Peneira Molecular Mesoporosa Hal-MCM-41 Através de Reações Modelo Rogério A. Alves de Melo, Marcelo S. Batista, Ernesto A. Urquieta-González	1017
TT98	Influência dos Cátions de Compensação (Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺) da Zeólita USY na Reação de Hidrogenação/Hidrogenólise da Sacarose Utilizando Catalisadores Zeolíticos de Rutênio. Cleber Cândido da Silva, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, César Augusto Moraes de Abreu, Celmy Ma. Bezerra de Menezes Barbosa	934	TT114	Evidências da Interação Vanádio-Lantânio em Zeólita HY e NaY por de Reflectância Difusa no Ultravioleta(DRS), Difração de Raios-X Helena P. Souza, Marcelo M. Pereira, Yiu L.Lam	1023
TT99	Estudo da Reação de Redução do NO pelo Etanol sobre os Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em HZSM -5 Ana Luiza S. M. Salgado, Fábio Barboza Passos, Martin Schmal	939	TT115	Isomerização Esquelética de Butenos sobre Zeólita MCM-22 Priscila Moczydlower, Heloíse de O. Pastore, José Luiz F. Monteiro	1029
TT100	Caracterização dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em Zeólita HZSM -5 Ana Luiza S. M. Salgado, Fábio Barboza Passos, Martin Schmal	945	TT116	Influência do Ajuste de pH sobre as Propriedades e a Estabilidade Hidrotérmica de Peneiras Moleculares Mesoporosas Esteban L. Moreno, Heloíse O. Pastore, Rosane A. San Gil, José Luiz F. Monteiro	1035
TT101	Investigação Calorimétrica e Espectroscópica de Zeólita Y Sílvia C. L. Dias e Julio L. Macedo	951	TT117	Síntese e Caracterização do TAPO-5 usando H ₂ TiF ₆ como fonte de Ti. Sarah Patrícia de O. Rios, Ricardo Pereira, Dilson Cardoso	1041
TT102	Preparação e Caracterização de Argilas Pilarizadas Impregnadas com Cr, Co e Fe para a	956	TT118	Estudo e Avaliação de Métodos de Síntese da Peneira Molecular MCM -41.	1046

	Eliezer Ladeia Gomes, Dilson Cardoso	
TT119	Síntese e Caracterização da Peneira molecular MAPO-5 Diego Fogaça Leme, Sarah Patrícia de O. Rios, Dilson Cardoso	1052

CINÉTICA E MODELAGEM

CC3	Estudo Teórico da Reação de Cloretos de Butila com Zeólita NaY: Cálculo da Superfície de Energia Potencial para Formação de Carbocátions Adsorvidos (Intermediários Alcoxídicos) Rodrigo J. Corrêa, Claudio J. A. Mota	1056
TC9	Interação de Compostos Aromáticos com Aglomerados de Platina e Adsorção de Cinchonidina sobre Pt [111] Paulo R. N. de Souza, Donato A. G. Aranda, José W. de M. Carneiro, Cecília da S. B. de Oliveira, Octávio A. C. Antunes, Fábio B. Passos	1061
TC10	Análise Termodinâmica da Produção de Hidrogênio para Células Combustíveis Via (Etanol + Água + Ar) Wilson Guimarães da S. Júnior, Moilton R. Franco Júnior, Ricardo Reis Soares	1067
TC11	Estimação de Parâmetros Cinéticos da Reação de Desidrogenação do 2-Butanol Através de Planejamento de Experimentos Oscar W. Perez -Lopez, Nilson R. Marcilio, José M. C. Bueno	1072
TC12	Otimização do Processo Combinado de Reforma com Dióxido de Carbono e Oxidação Parcial de Metano Ariane Leites Larentis, Neuman Solange de Resende, Vera Maria Martins Salim, José Carlos Pinto	1078
TT120	Reforma do Metano com CO ₂ em Catalisadores de Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -Mecanismo e Estudo Cinético Mariana de Mattos V. M. Souza, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal	1084
TT121	Cinética da Isomerização do β-Pineno em Fase gasosa Edson Luiz Foletto, Antoninho Valentini, Luiz F. Dias Probst, Luismar Marques Porto	1090
TT122	Efeito dos Tamanhos de Partícula e Áreas Específicas de CuCl e de Si na Reação Direta de Obtenção de Dimetildiclorosilano. João Guilherme Rocha Poço, Marcelo Aparecido Mendonça, Reinaldo Giudici	1094
TT123	Planejamento Fatorial Tipo Estrela na Preparação de Catalisadores de Li-Mn/MgO-SiO ₂ para a Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano Emerson Martim, Fabiana Boshiero Legracie, Gustavo Paim Valença	1098
TT124	Modelo Matemático de Desativação de Catalisadores de FCC William Richard Gilbert, Yiu Lau Lam, Ricardo D. Pimenta	1104
TT125	Estabilidade de Gasolinas de FCC – Estudo em Unidade Piloto William Richard Gilbert	1110
TT126	Modelo Cinético da Hidrogenação do Piruvato de Etila Alan Trugilho Vilas Boas, Gabrielle Dias Nova, Donato Alexandre Gomes Aranda, Marcelo Silva Monteiro, Cristiane Mesquita da Silva, Octávio Augusto Ceva Antunes, José Walkimar de Mesquita Carneiro, José Carlos da Costa Silva Pinto	1116
TT127	Efeito Sinérgico de Resíduos Carbonosos em Processos de Fotocatálisis Heterogénea Juan Bussi, Enrique A. Dalchiele, Milton Vázquez, Alejandro López	1120
TT128	Simulação Molecular em Nível Quântico na Reação de Hidrodecloração do CFC-12	1124

Rodrigo A. R. Ribeiro, Donato A. G. Aranda, André L.D. Ramos, José W. M. Carneiro, Paulo R. N. Souza

TT129	Degradação Fotoquímica de Substratos de Relevância Ambiental Utilizando-se Fotocatalisador Suportado Elaine Regina Lopes Tiburtius, Marcio Barreto Rodrigues, Patricia Sottoriva, Patricia Peralta-Zamora	1128
TT130	Produção de Aldeídos Aromáticos a Partir da Oxidação Úmida Catalítica da Lignina Fernando G. Sales, João F. R. Pereira, César M. Abreu, Fábio R. C. Silva	1132
TT131	Catálise por Resinas Trocadoras de Cátions: Alquilação do Tolueno com Álcool Benzílico e 1-Octeno Rafael Melo Fernandes, Cynthia C. M. Pereira, David Tabak, Elizabeth R. Lachter	1138

POLIMERIZAÇÃO

CC13	Isospecific Polymerization of Propylene with Titanium Diamide Complexes and its Application Toshiya Uozumi, Shingo Tsubaki, Jizhu Jin, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Kazuo Soga	1143
CC16	Combinação de Precursores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) Contendo Ligantes Nitrogenados Aplicados ao Controle das Propriedades do Polietileno Fábio A. Kunrath, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1148
TC49	Controle das Propriedades do Polietileno Usando uma Combinação de Precursores Catalíticos de Ni (II) E Zr(IV) Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1154
TC50	Polimerização de Etileno em Meio Bifásico com Catalisadores de Níquel-Diimina Maurício F. Pinheiro, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza	1160
TC51	Efeito da heterogeneização do (Cp) ₂ ZrCl ₂ em sílica sobre as propriedades e morfologia do polietileno obtido Soraia Teixeira Brandão, Lillian Maria Tosta Simplicio, Jaime Soares Boaventura	1165
TC52	Oligomerização e Cooligomerização de Etileno, de α-Olefinas e de Acrilatos empregando um Catalisador Catiônico de Paládio (II) Contendo o Ligante 2-Acetil-2,6-Diisopropilfenilimina-Piridina Simoni M. Plentz Meneghetti, Pierre Lutz, Jacky Kress	1170
TC61	Estudio de la adición de un ácido de Lewis en Catalizadores Metallocénicos Soportados para la Polimerización de Etileno Patricia G. Belelli, María L. Ferreira, Daniel E. Damiani	1176
TC62	Preparação e Caracterização de Catalisadores Cr/SiO ₂ para Polimerização de Etileno Alexandre B. Gaspar e Lídia C. Dieguez	1181
TC63	Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Imobilizados sobre Sílica Funcionalizada com MAO Daniela Bianchini, Fernanda Chiarello Stedile, Madalena de Camargo Forte, João Henrique Zimnoch dos Santos, Tsuneji Sano, Toshiharu Teranishi, Toshiya Uozumi	1187
TC64	Caracterização e Avaliação do Tipo de espécies Químicas Presentes no Catalisador Misto Ziegler-Natta/Metaloceno Fernanda Vieira da Cunha, Maria Madalena de Camargo Forte, João Henrique Zimnoch dos Santos	1193

TT132	Uso do Plano Fatorial 2^3 no Estudo da Polimerização de Propeno Utilizando Catalisador Metalocênico - Efeito da Temperatura de Reação, Pressão de Monômero e Razão Al/Zr Fernando Castiglia Franceschini, Rodrigo Lhul	1199
TT133	Influência Salina em Reações de Polimerização de Norborneno Via Metátese em Meio Aquo-Etanólico Utilizando o Complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]$ Rogério M. Carvalho, Benedito S. Lima Neto	1202
TT134	Polimerização de Norborneno Via ROMP Utilizando Complexos do Tipo $Crac$ $[RuCl_2(PPh_3)_2(NHII)_2]$. Influência de Aminas como Ligantes Ancilares na Atividade Catalítica José Milton E. Matos, Benedito S. Lima Neto	1207
TT135	Polimerização de Etileno Catalisada por Novo Complexo Níquel-Diimina Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Roberto Fernando de Souza, Raquel Santos Mauler, Adriano Lisboa Monteiro	1212
TT136	Sílicas Modificadas para Desenvolvimento de Metalocenos Suportados. Aplicação na Produção de Copolímeros de Etileno-Propileno Mônica C. Haag, Jairton Dupont, Fernanda C. Stedile, João H. Z. dos Santos	1216
TT137	Copolimerização de Etileno e 1-Octeno com o Sistema $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2/MAO$ Daniela Emília Bastos Lopes, Maria de Fátima Vieira Marques	1221
TT138	Compostos de Vanádio (V) Contendo Ligantes Imido e Tris(Pirazolil)Borato Aplicados na Produção de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Adriana Curi Aiub Casagrande, Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior	1227
TT139	Desenvolvimento de Novos Tipos de Polietileno Através do Processo de Formação de Blendas de Reator Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1233
TT140	Catalisador de Zircônio (IV) Contendo o Ligante Hidridotris(Pirazolil)Borato Altamente Ativo para a Polimerização do Etileno Luciano Gomes Furlan, Marcelo Priebe Gil, Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr	1239
TT141	Ni(II)-Diimina Suportado sobre $MgCl_2$ Aplicado na Polimerização do Etileno Fernando Junges, Paulo Marcico, Raquel dos Santos Mauler, João Henrique Zimnoch dos Santos, Roberto Fernando de Souza, Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior	1244
TT142	Combinação de Precursores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) Contendo Ligantes Nitrogenados Aplicados ao Controle das Propriedades do Polietileno: Influência da Razão Molar Al/M e do Tipo de Cocatalisador Fábio A. Kunrath, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1249
TT143	Efeito dos Teores de Alumínio em sistemas rac -Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ Suportado sobre MAO/SiO $_2$. Atividade em Reações de Copolimerização de Etileno com 1-Hexeno. Luciana Portal da Silva, Adriano Dias Campani, Fernanda Chiarello Stedile, João Henrique Zimnoch dos Santos, Etienne Marcos de Almeida Rocha	1254
TT144	Síntese e Caracterização de Polietilenos Hiper-Ramificados Obtidos a partir de Catalisadores Níquel- α -Diimina. Osvaldo L. Casagrande Jr., Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Fábio A. Kunrath, Fábio F. Motta.	1258

**ANAIS DO 1^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E
1^o CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL**



Hydroisomerización-Craqueo de n-Octano sobre Pt/SO₄²⁻-ZrO₂. Efecto de la estructura cristalina del soporte sobre el estado electrónico del platino y la selectividad del catalizador.

Javier Mario Grau, Juan Carlos Yori, José Miguel Parera*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE - (FIQ-UNL, CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. Tel.: +54-342-4533858; Fax: +54-342-4531068; E-mail: incape@fiqus.unl.edu.ar

Resumen - Abstract

Se preparan catalizadores sulfatando Zr(OH)₄ amorfo, ZrO₂ monoclinica y tetragonal con solución de H₂SO₄ 2N y sobre ellos se soportó Pt (1%). Los catalizadores se caracterizaron por análisis químico, titulación potenciométrica (ZPC), DRX, adsorción de N₂, quimisorción de H₂ (H/Pt), RTP, CO-FTIR y se los sometió a las reacciones test de isomerización-craqueo de n-octano (300 °C, 1.5 MPa, WHSV= 4 h⁻¹ y relación molar H₂/nC₈=6) e deshidrogenación de ciclohexano (300 °C, 0.1 MPa, WHSV= 12.6 h⁻¹ y relación molar H₂/CH=1.4). Se ha observado que se obtiene buen rendimiento a isoparafinas livianas (C₄₊) sobre zirconia sulfatada. Los resultados obtenidos dependen del estado cristalino de la zirconia, de la presencia del ión sulfato y del Pt. A su vez, la acción promotora del sulfato depende de la cantidad que retiene el soporte. Es mayor cuando se sulfata el hidróxido de zirconio amorfo, menor cuando se sulfata la zirconia tetragonal y menor aún si se sulfata la zirconia monoclinica. Los resultados de IR muestran que cuando hay sulfato parte del Pt está como Pt⁰ coexistiendo con Pt^{δ+}. A pesar de esta interacción el Pt produce aumento de la actividad y la estabilidad del catalizador.

The catalysts were prepared by sulfating amorphous Zr(OH)₄ and monoclinic and tetragonal ZrO₂ with solution of H₂SO₄ 2N, and supporting Pt (1%) on them. The catalysts were characterized by chemical analysis, potentiometric titration, XRD, adsorption of N₂ and H₂ (H/Pt), TPR, CO-FTIR and the reaction tests of isomerization-craqueo of n-octane (300 °C, 1.5 MPa, WHSV = 4 and molar ratio H₂/nC₈= 6) and cyclohexane dehydrogenation (300 °C, 0.1 MPa, WHSV = 12.6 and molar ratio H₂/CH = 1.4). On sulfated zirconia a good yield of light isoparaffins (C₄₊) are obtained from n-octane. The results depend on the crystalline state of zirconia and on the presence of the sulfate ion and of Pt. The promoting action of sulfate depends on the quantity retained by the catalyst. It is higher when amorphous Zr(OH)₄ is sulfated, lower when tetragonal ZrO₂ is sulfated and even lower when monoclinic ZrO₂ is sulfated. The IR results show that when sulfate is present a part of Pt is as Pt⁰, coexisting with Pt^{δ+}. In spite of this interaction with the support, Pt produces an increase in the activity and stability of the catalyst.

Introducción

Las isoparafinas livianas son aditivos importantes para aumentar el octanaje de las gasolinas reformuladas. Su obtención, a partir de cortes parafínicos pesados de bajo costo resulta atractivo para la industria del petróleo. Los catalizadores utilizados para isomerizar y craquear hidrocarburos pesados son sólidos superácidos, en particular zirconia promovida con oxoaniones tales como tungstato o sulfato. La utilización de uno u otro oxoanión depende de la fuerza ácida necesaria para la reacción. Industrialmente se utiliza SO₄²⁻-ZrO₂ en isomerización de parafinas livianas [1,2]. La presencia de un metal noble (Pt) sobre el sólido superácido, mejora la estabilidad y

aumenta el rendimiento del catalizador [3,4]. No obstante, en ambiente reductor, parte del sulfato se reduce y el H₂S producido se adsorbe sobre el metal expuesto disminuyendo su capacidad hidrogenante [5] y la estabilidad del catalizador. Recientemente hemos observado una gran influencia de la estructura cristalina de la ZrO₂ sobre las propiedades del Pt en catalizadores soportados de WO₃-ZrO₂ [6]. El Pt soportado en zirconia tetragonal tiene menor actividad hidrogenante que el soportado en zirconia monoclinica, no obstante mejoran las propiedades isomerizantes del catalizador.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la estructura cristalina de la ZrO₂ sobre las propiedades

metálicas del Pt cuando éste es soportado en SO₄²⁻-ZrO₂. La presencia de Pt con propiedades metálicas reducidas puede modificar el rendimiento del catalizador en hidroisomerización-craqueo y para analizar este efecto se ha estudiado la reacción con n-octano.

Experimental

Preparación de catalizadores.

El soporte, ZrO₂, fue obtenido por diferentes caminos para conseguir estructuras cristalinas diferentes: [ZH]: Zr(OH)₄, obtenida por hidrólisis de oxicloruro de zirconio en solución amoniacal. El precipitado fue lavado y tratado en estufa 24 h a 110 °C. [Z]: ZrO₂, obtenido a partir de ZH por calcinación en aire durante 3h a 620 °C. [SZ]: SO₄²⁻-ZrO₂, obtenido por impregnación incipiente de ZH con solución de ácido sulfúrico 2N, estabilización durante 12 h a temperatura ambiente, secado a 110 °C y calcinación en aire 3 h a 620 °C. [ZM]: zirconia monoclinica comercial (Strem Chemical), ya calcinada. [ZM+S]: ZM impregnada con sulfúrico 2N, usando el mismo procedimiento que en SZ. [ZTH]: ZH comercial (Strem Chemical) dopada con 3% SiO₂. [ZT]: ZTH calcinada en aire 3h a 620 °C. [SZT]: ZTH impregnada con sulfúrico 2N, usando el mismo procedimiento que en SZ. [ZT+S]: ZT impregnada con sulfúrico 2N, usando el mismo procedimiento que en SZ.

El metal fue incorporado a estos materiales por impregnación incipiente de H₂Cl₄Pt para obtener un 1 % de Pt en cada muestra. Una vez impregnados fueron secados a 110 °C y luego calcinados en aire 2 h a 500 °C.

Caracterización de los catalizadores.

Para verificar las distintas estructuras cristalinas del ZrO₂, se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX), las cuales fueron llevadas a cabo en un difractómetro Shimadzu DX-1 con radiación Kα de Cu y filtro de Ni. El espectro fue registrado en un rango 2θ entre 20° a 65° y con una velocidad de barrido de 1,2°/min. El porcentaje de fase tetragonal de las diferentes muestras fue calculado de acuerdo a Mercera y col.[7], teniendo en cuenta las intensidades de los picos principales característicos de cada fase, 2θ = 28 y 31 para la fase monoclinica y 2θ = 30, para la fase tetragonal.

La superficie específica de los catalizadores fue medida a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido y después de desgasar las muestras durante 2 h a 200 °C y en un sistema de vacío. Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics 2100 E.

La dispersión metálica del Pt fue calculada a partir de las isotermas de adsorción de hidrógeno, en el mismo equipo. Para ello la muestra se prerreduce a 300 °C con H₂ y luego limpia con vacío, 2 h a la misma temperatura. Las isotermas de adsorción de hidrógeno total y reversible fueron obtenidas a temperatura ambiente. La cantidad de

hidrógeno quimisorbido, se obtiene por sustracción de ambas isotermas y la dispersión metálica se calcula suponiendo adsorción disociativa del hidrógeno sobre los átomos de Pt expuestos.

La acidez se estimó mediante medidas de carga superficial vs. pH, de acuerdo al procedimiento de titulación potenciométrica "rápida" de los óxidos suspendidos en KNO₃ [8].

Para analizar el estado electrónico del Pt, afectado por su interacción con las distintas estructuras cristalinas, se realizaron medidas de FTIR utilizando CO como molécula sonda. Para ello se confeccionaron pastillas autosoportadas de 0,1-0,2 mm de espesor, moliendo y prensando el material (20 mg/cm²). Estas pastillas fueron prerreducidas a 300 °C y desgasadas a 10⁻⁶ Torr y 450 °C durante 1 h. Se toma un primer espectro de la muestra, luego se pone esta en contacto con 30 Torr de CO durante 10 min y a continuación se toma un segundo espectro. Las bandas de absorción del CO quimisorbido se obtienen por sustracción de ambos espectros. En todos los casos los espectros de FTIR son tomados a temperatura ambiente con un espectrómetro Nicolet 5ZDX, en el rango de 400 - 4800 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y como promedio de 128 acumulaciones.

La reducibilidad de las muestras se analizó con medidas de reducción a temperatura programada (RTP), realizadas en un equipo Ohkura TP2002 con detector de conductividad térmica. Las muestras fueron estabilizadas en Ar a temperatura ambiente y luego calentadas hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min en una corriente de 4,8% de H₂ en Ar.

Ensayos catalíticos.

Deshidrogenación de ciclohexano: el test se llevó a cabo en un reactor de cuarzo a presión atmosférica, T=300°C, WHSV=12,6 h⁻¹, relación molar H/CH=1,4 y masa de catalizador de 0,1 g. Antes de la reacción el catalizador es prerreducido in situ a la temperatura de reacción durante 1 h. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía en línea con un detector FID. Para la separación de productos se uso una columna de 1/8" de diámetro y 2 m de largo rellena con FFAP soportado en Chromosorb P.

Hidroisomerización-craqueo de n-octano: esta reacción se llevó a cabo en un reactor de acero de lecho fijo, con 0,5 g de catalizador y a 1,5 MPa, T=300°C, WHSV=4 h⁻¹ y relación molar H₂/nC₈= 6. Los productos son analizados en línea por cromatografía utilizando una columna capilar de 100 m de escualeno y un FID. A partir de estos datos se calcula la conversión y el rendimiento a los distintos productos de reacción.

Resultados y Discusión

Caracterización de los catalizadores.

La Tabla 1 muestra la composición y algunas propiedades de los soportes y de sus precursores. Ambos

precursores, [ZH] y [ZTH], secados a 110°C son amorfos, tienen una superficie específica superior a los 250 m²/g y una acidez muy baja. La calcinación a 620°C en ausencia de sulfato, [Z] y [ZT], produce una gran caída de la superficie específica, un ligero incremento de la acidez y formación de fase cristalina principalmente monoclinica en [Z] y 100% tetragonal en la muestra dopada con silice, [ZT]. La muestra comercial [ZM] fue recalcinada a 620°C y su caracterización indica, baja acidez, baja área específica y 100% de cristalinidad monoclinica. La impregnación del oxoanión, antes de la calcinación a 620°C, [SZ] y [SZT], siempre favorece la estabilización de la fase tetragonal, de la superficie específica y aumenta la acidez. La impregnación del oxoanión después de la calcinación a 620°C, [ZM+S] y [ZT+S], es menos efectiva, disminuyendo el porcentaje de S retenido y la acidez del soporte.

La presencia de Pt no afecta ni la superficie específica, ni el estado cristalino del soporte. Los precursores son prácticamente neutros. El sulfato aumenta la acidez. La incorporación del oxoanión es más efectiva, en cuanto a porcentaje de sulfato retenido y nivel de acidez que se alcanza, cuando ésta se hace sobre el soporte amorfo, previo a la calcinación. Una vez formada la estructura cristalina, la adsorción de sulfato se debilita.

Tabla 1. Propiedades de los soportes

Soporte	Tc, °C	S, %	ZPC, pH	Sg, m ² /g	Cristalinidad, %
[ZH]	110	--	6.0	262	Amorfo
[Z]	620	--	5.5	37	20%T;80%M
[SZ]	620	1.5	2.0	110	100%T
[ZM]	620	--	5.0	31	100%M
[ZM+S]	620	0.4	3.9	29	100%M
[ZTH]	110	--	5.8	251	Amorfo
[ZT]	620	--	5.2	78	100%T
[SZT]	620	1.4	1.9	98	100%T
[ZT+S]	620	0.8	3.0	34	100%T

Tc= temperatura de calcinación, T= fase tetragonal, M= fase monoclinica.

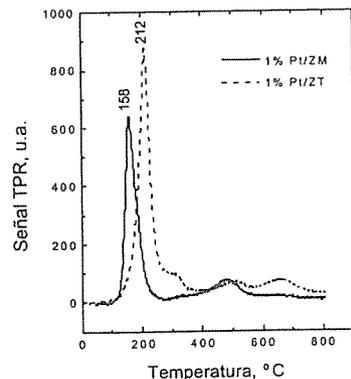


Figura 1. Reducción a Temperatura Programada de Pt depositado sobre zirconia de diferente estructura cristalina

En cuanto a propiedades de la función metálica, la Tabla 2 presenta los resultados de quimisorción de hidrógeno, a través de la relación H/Pt; actividad catalítica, mediante el porcentaje de conversión en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano y caracterización del estado electrónico del metal, mediante CO-FTIR.

Los espectros IR de CO adsorbido sobre este tipo de catalizadores reducidos, muestran tres bandas de absorción en la región de vibración del CO. Una banda a $\nu_{CO}=2190-2200$ cm⁻¹, asignada a la vibración de complejos formados entre el CO y los sitios ácidos Lewis de la superficie del soporte [9], otra más ancha a $\nu_{CO}=2070-2095$ cm⁻¹ y la tercera a $\nu_{CO}=1855$ cm⁻¹, que corresponden a las formas lineal y puente respectivamente, de adsorción del CO sobre las partículas de Pt [10]. A su vez, la banda de CO lineal se desdobra en dos bandas, una cuya posición e intensidad se modifica entre $\nu_{CO}=2070-2095$ cm⁻¹ correspondiente a CO adsorbido sobre Pt⁰ [10] y otra de posición fija pero de intensidad variable a $\nu_{CO}=2115$ cm⁻¹, correspondiente a CO adsorbido sobre Pt electrodeficiente, Pt^{δ+} [11]. Las modificaciones de la posición e intensidad de estas tres bandas de absorción son indicativas de variaciones de la acidez Lewis y del estado electrónico del platino soportado.

Las medidas de RTP (Figura 1) y las de CO-FTIR, realizadas a las muestras sin sulfato, Pt/[ZM] y Pt/[ZT], muestran desplazamientos en el pico de reducción del Pt (de 158°C a 212°C) y en la posición de la banda de CO lineal adsorbido sobre Pt⁰ ($\nu_{CO}=2084$ cm⁻¹ y $\nu_{CO}=2070$ cm⁻¹), indicativos de una diferente interacción entre el metal y el soporte, dependiendo del tipo de estructura cristalizada en el mismo (monoclinica o tetragonal). Aparentemente el metal soportado en zirconia monoclinica es más fácil de reducir y tiene mayor capacidad de

adsorción de hidrógeno (Tabla 2) que el soportado sobre zirconia tetragonal. No obstante la actividad catalítica medida a través de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, es muy similar.

Puede observarse (Tabla 2) que el estado electrónico del Pt cambia después de la incorporación de sulfato. En todos los casos se produce un decrecimiento en la intensidad de las bandas de absorción correspondientes a CO adsorbido linealmente sobre el Pt⁰, un desplazamiento hacia mayores frecuencias ($\nu_{CO}=2070$ cm⁻¹ a $\nu_{CO}=2095$ cm⁻¹) y un desdoblamiento bien diferenciado, mostrando un hombro a $\nu_{CO}=2115$ cm⁻¹, correspondiente a CO adsorbido sobre Pt^{δ+}. Esto sugiere que ambas formas de platino (Pt⁰ y Pt^{δ+}) pueden coexistir sobre la superficie de la SO₄²⁻-ZrO₂. Estos resultados son concordantes con los publicados por Ivanov y Kustov [12]. La intensidad de cada señal, proporcional al porcentaje de área de las mismas, depende de la interacción del sulfato con el soporte, la cual es mayor cuando se impregna el oxoanión sobre el precursor amorfo, [ZH] o [ZHT], previo a la calcinación a 620°C que provoca la formación de la estructura cristalina. La menor interacción sulfato-soporte se traduce en una disminución de la intensidad de la banda a $\nu_{CO}=2195$ cm⁻¹, indicativa de una menor acidez Lewis y un menor desplazamiento de la banda de CO lineal ($\nu_{CO}=2070$ cm⁻¹ a $\nu_{CO}=2090$ cm⁻¹). La incorporación de sulfato produce también una caída notoria en la capacidad de adsorción de H₂ y en la actividad deshidrogenante del Pt. No obstante su actividad no se anula.

En conclusión, de acuerdo a la reducción a temperatura programada y a los resultados de quimisorción de hidrógeno, el Pt está más interaccionado con el soporte cuando se lo deposita sobre zirconia tetragonal. La mayor interacción desplaza el pico de reducción a mayor temperatura y disminuye la capacidad de adsorción de H₂. Esto indica que el Pt está menos disperso en zirconia tetragonal. A pesar de ello la actividad deshidrogenante del Pt depositado sobre ambos soportes es similar, lo que indica que para estos catalizadores no hay una relación directa entre la dispersión medida a temperatura ambiente y la deshidrogenación de ciclohexano, medida a 300 °C. En todos los casos, tanto la quimisorción de hidrógeno como la actividad deshidrogenante del Pt, caen cuando se agrega SO₄²⁻, ello es debido al cubrimiento de la superficie metálica con azufre, proveniente de la descomposición del sulfato en ambiente reductor.

Tabla 2. Propiedades relacionadas con la función metálica

Catalizador	H/Pt	X _{CH} , %	νCO, cm ⁻¹ / Area, %		
			Lewis	Pt ^{δ+}	Pt ⁰
Pt/[ZM]	44.0	56.5	2190 / 20	--	2084 / 80
Pt/[ZT]	19.9	58.0	2190 / 05	--	2070 / 95
Pt/[ZM+S]	0.7	2.4	2195 / 30	2115 / 05	2089 / 65
Pt/[ZT+S]	0.1	1.8	2196 / 15	2115 / 10	2090 / 75
Pt/[SZ]	6.7	7.3	2198 / 40	2115 / 18	2094 / 42
Pt/[SZT]	4.1	7.8	2198 / 35	2115 / 20	2095 / 45

H/Pt= relación atómica hidrógeno/platino, X_{CH}= conversión de ciclohexano, νCO= número de onda del CO adsorbido en sitios diferentes, Area= porcentaje de área de cada pico de absorción.

La Figura 2 y la Tabla 3 muestran los resultados de reactividad en hidroisomerización-craqueo de n-octano de estos catalizadores y sus soportes, a 300 °C, 1.5 MPa, WHSV=4 h⁻¹ y relación molar H₂/nC₈= 6. En la Figura se puede observar la variación de la conversión en función del tiempo. La Tabla muestra datos puntuales de conversión y selectividades a isoparafinas después de un periodo de cuatro horas de reacción.

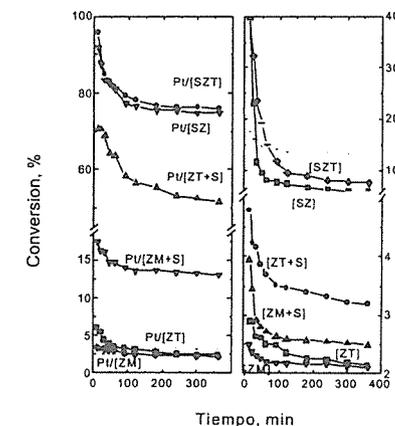


Figura 2. Conversión total de n-octano sobre los distintos soportes con y sin Pt en función del tiempo.

Como se observa, tanto la zirconia tetragonal como la monoclinica, sin sulfato y sin platino, tienen una actividad

muy baja, con una conversión entre un 2 y 3 % durante todo el experimento. La incorporación del oxoanión aumenta la acidez del soporte obteniéndose importantes incrementos de la actividad inicial de las muestras pero con caídas de conversión apreciables en el transcurso de la reacción debidas principalmente a la deposición de coque sobre los sitios activos. Nuevamente los resultados confirman que la impregnación de sulfato a los precursores amorfos, previo a la calcinación, produce un soporte de mayor acidez y estabilidad. La calcinación a 620 °C de ambos precursores en presencia del oxoanión favorece la formación de la estructura tetragonal que fija mejor al oxoanión obteniéndose un material mas activo, de buena capacidad isomerizante.

El agregado de Pt aumenta la actividad de todos los soportes estudiados. Los catalizadores de Pt/[ZM] y Pt/[ZT] tienen una actividad inicial algo diferente pero sus comportamientos se igualan con el transcurso de la reacción. Esto indicaría que las diferencias observadas por RTP y FTIR, no afectan la actividad catalítica, al menos en las condiciones de reacción a las que se realizaron estos experimentos.

Tabla 3. Conversión y Selectividad a isoparafinas de los catalizadores después de un período de estabilización de 4 h.

Catalizador	X _{nC8} , %	S _p , %	S _{C4} , %	S _{C5-7} , %	S _{C8} , %
[ZM]	2.2	100.0	--	--	100.0
[ZT]	2.2	100.0	--	--	100.0
[ZM+S]	2.6	99.2	2.4	0.6	96.2
[ZT+S]	3.3	88.5	24.2	5.7	58.6
[SZ]	6.1	81.4	22.5	11.7	47.2
[SZT]	8.0	79.5	43.8	2.2	33.5
Pt/[ZM]	2.4	95.8	--	--	95.8
Pt/[ZT]	2.6	95.7	--	--	95.7
Pt/[ZM+S]	13.4	77.1	22.1	9.5	45.5
Pt/[ZT+S]	53.0	69.9	29.2	12.1	28.6
Pt/[SZ]	75.3	60.9	32.4	16.5	12.0
Pt/[SZT]	76.3	63.4	33.8	15.1	14.5

X_{nC8}= conversión de nC8, S_p= selectividad a isoparafinas, S_{C4}= selectividad a isobutano, S_{C5-7}= selectividad a isoparafinas de C5 a C7, S_{C8}= selectividad a isoparafinas de C8.

En los catalizadores de Pt/[ZM+S] y Pt/[ZT+S] el efecto del Pt es más apreciable. La actividad inicial aumenta considerablemente respecto al soporte sin metal. No

obstante las muestras no alcanzan un nivel de estabilización, desactivándose en el transcurso de la reacción. Después de 4 h la actividad de los catalizadores con Pt se mantiene en 13.4% y 53%, mientras que la de los soportes sin metal es de 2.6% y 3.3% respectivamente. La actividad craqueante de estos catalizadores ha aumentado, mejorando la selectividad a isoparafinas livianas. Posiblemente la baja estabilidad pueda deberse a una remoción constante de sulfato, el cual al incorporarse después de la calcinación de la zirconia queda más débilmente retenido. Parte de este sulfato que es removido por reducción con hidrógeno puede quedar adsorbido sobre el metal disminuyendo aún mas sus propiedades hidrogenantes y por lo tanto aumentando la velocidad de deposición de coque.

Finalmente los catalizadores Pt/[SZ] y Pt/[SZT], presentan los mayores niveles de conversión. La estabilidad de estas muestras mejora respecto a las analizadas anteriormente, estabilizándose después de 4 h de reacción en una conversión de aproximadamente un 75 %. En cuanto a la distribución de producto, mejora la fuerza craqueante respecto a los catalizadores anteriores con lo cual aumenta la selectividad a isobutano. El mejor anclaje del sulfato en estas muestras es quizás la causa por la cual estos catalizadores se estabilizan más rápidamente manteniendo altos niveles de conversión. Esto puede postularse observando la mayor capacidad de quimisorción de hidrógeno y la mayor actividad deshidrogenante de estas muestras respecto a las de Pt/[ZM+S] y Pt/[ZT+S] (Tabla 2). El aumento de la relación Pt^b/Pt⁰ no afecta la capacidad de generar hidrógeno activo para la eliminación de precursores de coque que desactivan la superficie catalítica.

Conclusiones

La interacción entre la estructura cristalina de la zirconia, el sulfato adicionado y el platino soportado, conforman un sistema que funciona manteniendo un equilibrio muy particular. La adición del oxoanión al precursor amorfo (Zr(OH)₄) y su posterior calcinación a 620°C estabiliza la formación de la estructura tetragonal la cual promueve la retención de sulfato, mejorando la formación de centros ácidos. Estos centros, a su vez interaccionan con el platino generando la formación de Pt^b que coexiste con Pt⁰ en la superficie. Esto debilita la actividad metálica, no obstante su capacidad de hidrogenación de precursores de coque es todavía suficiente como para mantener los centros ácidos limpios.

Los catalizadores con zirconia sulfatada son activos en isomerización-craqueo de n-octano, con muy buen rendimiento a isoparafinas livianas (C₄₋₇). Los resultados obtenidos dependen del estado cristalino de la zirconia, de

la presencia del ión sulfato y del platino. Su actividad mejora si el soporte tiene estructura tetragonal.

Mediante los ensayos realizados no es posible observar si el platino electrodeficiente (Pt^b) que se forma por interacción electrónica con los centros ácidos tiene alguna actividad catalítica que modifique el mecanismo de formación de isoparafinas o afecte la capacidad craqueante del catalizador.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con aportes del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET) y de la Universidad Nacional del Litoral (UNL- Proyecto CAI+D N°78) de Argentina.

Referencias Bibliográficas

1. P.G. Blommel, C.D. Gosling, S.A. Wilcher, U.S. Patent 5.763.713, 1998.
2. C. Gosling, R. Rosin and P. Bullen, *Petrol. Technol-Quarterly*, winter 1997/98. P.55.

3. T. Hosoi, T. Shimidzu, S. Itoh, S. Baba, H. Takaoka, T. Imai and N. Yokoyama, in *Proceeding American Chemical Society. Los Angeles, 1988* p.562.
4. K. Ebitani, J. Konishi, A. Horie, H. Hattori and K. Tanabe in *Acid-Base Catalysis*, K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi and T. Tanaka, Ed., Kodansha, Tokyo, 1989, p.491.
5. J.M. Grau, C.R. Vera and J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, 1998, 172, 311.
6. J.C. Yori and J.M. Parera, *Catal. Letters*, 2000, 65(4), 205.
7. P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggeraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, 1990, 57, 127.
8. W. Stumm, J. Morgan, in *Aquatic Chemistry*. Wiley Interscience, New York, Chap.9, 1970, p. 445.
9. C. Monterra, R. Aschieri and M. Volante, *Mater. Chem. Phys.*, 1988, 20, 539.
10. L.M. Kustov, V.B. Kazansky, F. Figueras and D. Tichit, *J. Catal.*, 1994, 150(1) 143.
11. A.V. Ivanov, A.Yu. Stakheev and L.M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.* 1999, 48, 1255.
12. A.V. Ivanov and L.M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.* 1998, 47, 1061.

Oxidación de tolueno en fase gaseosa sobre catalizadores de antimonato de vanadio. Efecto del dopado con Titanio

Susana Larrondo¹, Mariana Matranga¹, Beatriz Irigoyen¹, Norma Amadeo^{1*}

¹ Laboratorio de Procesos Catalíticos. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Ciudad Universitaria. 1428 Buenos Aires. Argentina.

*Autor a quien enviar la correspondencia: e-mail norma@di.fcen.uba.ar

Resumo - Abstract

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de antimonato de vanadio de composición nominal VSbO_4 , $\text{V}_{0,8}\text{SbTi}_{0,2}\text{O}_4$ y $\text{VSb}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ por reacción en fase sólida de mezclas de los óxidos de vanadio (V), antimonio (III) y titanio (IV). Se estudiaron su estructura, sus propiedades redox y su desempeño catalítico utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), sortometría de adsorción de nitrógeno y ensayos catalíticos de oxidación de tolueno en fase vapor. Se encontró que la sustitución parcial con titanio modifica las propiedades redox del sólido. La sustitución de Sb^{5+} por Ti^{4+} cambia la relación de las cuplas redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$, facilitando la transferencia de electrones entre los metales. El sólido obtenido es más activo y selectivo. Los resultados sugieren que el vanadio participa en la etapa controlante de la velocidad. Por último se propone la participación del Sb^{5+} en la inserción del oxígeno de red en la molécula del hidrocarburo y del V^{4+} en la reoxidación del catalizador.

In the present work, vanadium antimonate catalysts of nominal composition VSbO_4 , $\text{V}_{0,8}\text{SbTi}_{0,2}\text{O}_4$ and $\text{VSb}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ have been prepared by solid-state reaction of mixtures of V(V), Sb(III) and Ti(IV) oxides. Their structure, redox properties and catalytic behaviour have been studied by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed reduction (TPR), nitrogen adsorption sortometry and vapour-phase catalytic oxidation of toluene. It has been found that partially replacement with Ti modifies the redox properties of the solids. Replacement of Sb(V) by Ti(IV) changes the ratio of the redox couples $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ enhancing the electron transfer between de metals. This solid has shown higher activity and selectivity. From the results it is proposed that vanadium is involved in the controlling reaction-step. Finally, it is proposed that the Sb^{5+} is involved in the insertion of lattice oxygen in the hydrocarbon molecule and the V^{4+} in the reoxidation of the catalyst.

Introducción

El principal componente de los catalizadores en las reacciones de oxidación de aromáticos es el óxido de vanadio mezclado con otros óxidos. En especial, el VSbO_4 (antimonato de vanadio) es un catalizador bueno para la amoxidación y oxidación de hidrocarburos. La síntesis de VSbO_4 por reacción en fase sólida de V_2O_5 y Sb_2O_3 ha sido analizada por Berry y col. [1-2] y Birchall y Sleight [3]. Estos autores propusieron una fase rutilo de composición $\text{V}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_4$ ($0 < y < 0.1$) en el sólido cuando es preparado en atmósfera de aire. La reacción en estado sólido entre vanadio y antimonio involucra dos hemi-reacciones redox entre el V^{5+} y Sb^{3+} para formar el óxido mixto VSbO_4 . Birchall y Sleight [3], a partir de ensayo Mössbauer de Sb, identificaron Sb(V) en la fase rutilo. Por lo tanto, basado en un balance de carga, el V está formalmente presente

como V(III). Sin embargo, debido a la no-estequiometricidad de la fase rutilo y a la posible formación de óxido de V (IV) isoestructural, el VSbO_4 puede ser descripto como $(\text{V}^{3+}\text{V}^{4+})_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_4$ [4].

El estudio de este sistema parece ser muy complejo ya que diferentes especies pueden actuar como sitios activos para la catálisis. Existe discrepancia en la literatura respecto del rol catalítico de los distintos elementos. Algunos autores propusieron que el V era el único elemento activo y, por lo tanto, responsable de las etapas de activación y de oxidación del hidrocarburo. Mientras el Sb, según la teoría del sitio aislado, se interpone en la cadena, generando sitios V aislados que serían más activos y selectivos [5] Otros investigadores [6] analizaron el comportamiento catalítico de distintos antimonatos, sin incluir al V, y propusieron que el Sb^{5+}

oxida al hidrocarburo y asignaron al segundo metal el rol de adsorber oxígeno y reoxidar al antimonio reducido.

En vista de los resultados informados, nuestro objetivo es analizar un posible rol para el V y Sb en el antimonato de vanadio durante la oxidación parcial de tolueno en fase vapor.

A tal fin, se estudia el comportamiento catalítico y las propiedades estructurales y redox de antimonatos de vanadio dopados con titanio.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados a partir de mezclas mecánicas de los óxidos de vanadio (V), antimonio (III) y titanio (IV), de acuerdo con el método publicado previamente [1]. Las cantidades de cada uno de los óxidos fue la necesaria para obtener los sólidos de composiciones nominales VSbO_4 (muestra a), $\text{V}_{0,8}\text{SbTi}_{0,2}\text{O}_4$ (muestra b) y $\text{VSb}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ (muestra c).

Caracterización de los catalizadores

Las experiencias de difracción de rayos-X (DRX) fueron llevadas a cabo en un difractómetro Philips, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$

Las reducciones a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo convencional de laboratorio, equipado con detector de conductividad térmica. Las muestras (20 mg) fueron calentadas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de $120\text{ cm}^3/\text{min}$ de composición molar: 98% nitrógeno, 2% hidrógeno.

La caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo en un ESCA 750 Shimadzu Electron Spectrometer. Se utilizó radiación monocromática $\text{Mg K}\alpha$. El ánodo fue operado a 8 kV y 30 mA y la presión en la cámara de análisis fue de aproximadamente $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Los espectros fueron registrados para las regiones espectrales correspondientes al O 1s, Sb 3d, V 2p, C 1s y Ti 2p. La señal para el C 1s ajustó en la posición 284,6 eV.

Las experiencias de adsorción de nitrógeno a 77 K se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Gemini 2360. Las superficies específicas de los sólidos fueron calculadas utilizando el método de BET.

Los ensayos catalíticos, de oxidación en fase gaseosa de tolueno, se llevaron a cabo en un reactor convencional, de lecho fijo operado isotérmicamente y a presión atmosférica.

El reactor fue construido con un tubo de vidrio Pyrex de 13 mm de diámetro interno. El tolueno fue alimentado por medio de una corriente de aire que burbujeaba en un saturador. La relación molar de alimentación, tolueno/aire, se controló por ajuste tanto de la temperatura del saturador como del flujo de aire alimentado al saturador. La temperatura de reacción fue medida con una termocupla ubicada dentro del lecho catalítico. Debido a que las reacciones de oxidación son muy exotérmicas, el

lecho catalítico fue diluido (1:10) con partículas de vidrio de manera de evitar efectos térmicos adversos.

La composición de las corrientes de entrada y salida fueron analizadas por cromatografía gaseosa en línea. Se utilizó para ello un cromatógrafo HP6890 equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID). El reactivo orgánico y los productos de oxidación selectiva fueron separados en una columna HP INNOWAX (polietilenglicol) 30m x 320 μm x 0,25 μm y sentidos por el detector FID. Los productos de oxidación total fueron separados en una columna CTR 1 6 ft x 1/4 in y sentidos con detector TCD.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones operativas: masa de catalizador: 100-500 mg; temperatura: 713K; caudal total: 200-500 ml/min; tamaño de partícula: < 120 μm ; composición de la alimentación en % molar: tolueno: 0,86; oxígeno: 19,83 y balance de nitrógeno.

Las selectividades a producto fueron calculadas como: (moles de producto formado x número de átomos de C en el producto)/(moles de tolueno convertidos x 7).

Resultados y Discusión

DRX

Los datos de difracción de polvos indican que todos los sólidos tienen una estructura rutilo similar a la descripta para el VSbO_4 , conteniendo vanadio (III) y antimonio (V) [1,7]. La ausencia de líneas asociadas con el óxido de titanio (IV) y la modificación de los parámetros de red, confirman la incorporación del titanio dentro de la fase rutilo. Los diagramas de DRX de las tres muestras de catalizadores se muestran en la figura 1.

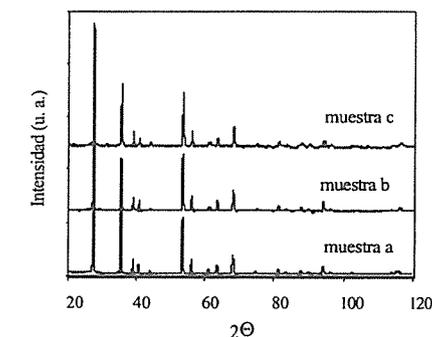


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores

TPR

En la figura 2 se muestran los perfiles TPR de los sólidos. Las muestras a y c muestran dos picos mientras que la muestra b presenta un pico con un hombro. A medida que el Sb^{5+} es reemplazado parcialmente por Ti^{4+} (muestra c) se espera una consecuente oxidación del V^{3+}

a V4+ [7]. El primer pico en el perfil de TPR se mueve hacia las temperaturas más bajas y el segundo pico hacia temperaturas más altas cuando se lo compara con el perfil de la muestra sin dopar (muestra a). Por otro lado, cuando el V3+ es reemplazado por Ti 4+, el sólido muestra solo un pico con un hombro, estando el máximo del pico principal a una temperatura intermedia

a la observada para los picos de la muestra sin dopar, es decir los picos de reducción se han superpuesto en una sola señal. Por lo tanto, es claro que el reemplazo de Sb o V por Ti afecta fuertemente las propiedades redox de los sólidos y por ende su comportamiento como catalizador de oxidación parcial. Esto es causado por la modificación que el dopado con Ti produce sobre la relación de la cuplas redox Sb3+/Sb5+ y V3+/V5+.[8]

XPS

En la Tabla 1, se resumen las energías de enlace del V 2p 3/2, Sb 3d 3/2 y Ti 2p 3/2 referidos al pico de C 1s. Las señales del O 1s y del Sb 3d 5/2 están superpuestas y, por lo tanto, solo reportamos los resultados de la señal del Sb 3d 3/2. No obstante, el antimonio sobre la superficie del sólido puede analizarse, en términos de la energía de enlace del Sb 3d 3/2. Los valores entre paréntesis representan el ancho a mitad de altura de cada señal.

Tabla 1. Energías de enlace en eV y ancho a mitad de altura de los picos

Muestra	V2p3/2	Sb 3d 3/2	Ti 2 p 3/2
a: VSbO ₄	516,30 (2,3)	539,90 (1,9)	-----
b: V _{0,8} SbTi _{0,2} O ₄	516,80 (2,5)	540,40 (2,3)	458,80 (1,9)
c: V Sb _{0,8} Ti _{0,2} O ₄	516,30 (2,2)	539,50 (1,8)	457,96 (1,8)

Es dificultoso el análisis de los estados de valencia del Sb y del V debido a que la diferencia entre las energías de enlace correspondientes a los distintos estados de oxidación es de 0,8 eV para cada metal, aproximadamente.

Para todos los materiales la señal del Sb 3d 3/2 cae dentro del rango 539,5 - 540,4 eV. Si los valores de energía de enlace obtenidos en este trabajo se comparan con los reportados por otros autores ([9] Sb₂O₃ : 539,0 eV, [10] Sb₂O₅ : 540,2 eV), después de convertir al valor de referencia usado en el presente estudio para el C 1s. Puede concluirse que el Sb5+ predomina sobre la superficie. Por otro lado, la presencia de Sb3+ no puede ser descartada, ya que el Sb (III) con número de coordinación 4 podría acomodarse más fácilmente sobre la superficie de la estructura rutilo, como ha sido propuesto por Berry [11] y Allen y Bowker [12].

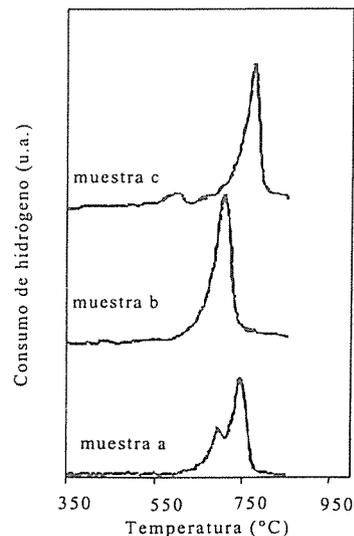


Figura 2. Perfiles TPR de los catalizadores

El aumento en el ancho de la señal del Sb 3d 3/2 para la muestra b estaría indicando una mayor contribución de Sb3+ en la superficie como consecuencia del defecto de V₂O₅ en la mezcla usada para preparar dicho sólido.

Las energías de enlace obtenidas para el pico del V 2p 3/2 en este trabajo están comprendidas entre los valores informados para los óxidos de vanadio por otros autores [13] (V(V): 516,9; V(IV): 515,9; V(III): 515,7 eV) después de convertirlos al valor de referencia de C 1s usado en el presente trabajo. Puede, por lo tanto concluirse que el V (V) y V(IV) están presentes sobre la superficie, aunque no es posible descartar la presencia de V(III). Todas las muestras presentan valores de ancho de pico a mitad de altura que indicarían la presencia de V en más de un estado de oxidación.

La Tabla 2 muestra la relación atómica superficial para las muestras frescas. Puede notarse que la relación atómica superficial V/Sb es menor que la nominal, indicando que existe un exceso de Sb sobre la superficie [4]. Las relaciones superficiales V/Ti y Sb/Ti tienen un comportamiento coherente con el aumento en el contenido de Sb superficial

BET

Los resultados de adsorción de nitrógeno a 77 K mostraron que todos los sólidos tienen superficies específicas bajas y similares (aproximadamente 1 m²/g), compatibles con el procedimiento utilizado para la obtención de dichos sólidos.

Tabla 2. Relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS

Muestra	V/Sb nominal	V/Sb	V/Ti	Sb/Ti
a: VSbO ₄	1	0,60	---	---
b: V _{0,8} SbTi _{0,2} O ₄	0,8	0,47	3,00	6,40
c: VSb _{0,8} Ti _{0,2} O ₄	1,25	0,63	2,86	4,10

ENSAYOS CATALÍTICOS

Se llevaron a cabo ensayos catalíticos previos para determinar los productos de reacción. Sólo se observó la presencia de benzaldehído y óxidos de carbono como productos principales de la reacción. En algunos casos se observó la formación de residuos sólidos condensados en la línea de salida del reactor. También se detectaron trazas de ácido benzoico.

Además se llevaron a cabo estudios cinéticos preliminares a diferentes tiempos de residencia, tamaño de partícula y flujo total gaseoso. De esta manera se determinaron las condiciones operativas a las que se debía trabajar para que no existieran limitaciones difusivas externas ni internas en la partícula de catalizador. Se llevaron a cabo experiencias sin catalizador para comprobar la contribución despreciable de la oxidación homogénea.

En los ensayos de estabilidad, las muestras a y c mostraron un comportamiento estable para un período de corrida típico de 12 horas. Sin embargo la muestra b muestra un período inicial de estabilidad, con una posterior desactivación. El período de estabilidad fue de 1 a 3 horas, dependiendo de las condiciones operativas. El análisis del proceso de desactivación está fuera del alcance del presente trabajo y ha sido analizado con más detalle en un trabajo reciente, en el cual se concluyó que la adsorción de compuestos carbonosos sobre la superficie del catalizador sería la causa de dicha desactivación. El exceso de antimonio que tiene la muestra b con una mayor contribución de Sb3+ sería la causa de la adsorción de residuos carbonosos [14].

En las figuras 3 y 4 se presentan los resultados cinéticos obtenidos en condiciones de estabilidad.

La figura 3 presenta los resultados de conversión de tolueno en función del tiempo de residencia. Se observa que cuanto mayor es el contenido de vanadio mayor es la actividad del catalizador. Considerando que todos los catalizadores tienen la misma superficie específica y que la relación V/Sb superficial no explica el cambio de actividad que se manifiesta entre las muestras a y c, es posible inferir que el vanadio participa en la etapa limitante de la reacción.

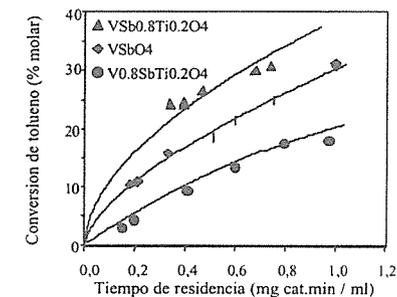


Figura 3. Conversión de tolueno en función del tiempo de residencia

La figura 4 a su vez, presenta los valores de selectividad a benzaldehído en función de la conversión de tolueno. Los resultados cinéticos de selectividad a isoconversión muestran un aumento de la selectividad para la sustitución de Sb por Ti..

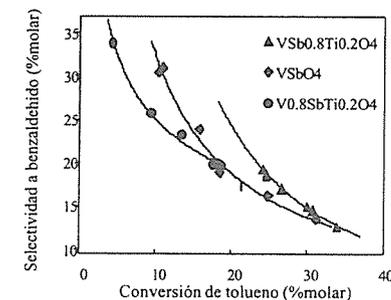


Figura 4. Selectividad a benzaldehído en función de la conversión de tolueno.

Es sabido que en el mecanismo de reacción tipo Marsvan Krevelen, propuesto para la oxidación parcial, se consideran dos posibles etapas determinantes de la velocidad, una vinculada con el proceso de activación y abstracción del primer H del grupo metilo y la otra con la reoxidación del catalizador. En particular, la participación del V en la etapa de activación y abstracción del primer H ha sido propuesta por Grasselli y col. [15] y Nilsson y col. [5] para la oxidación de propano. Por otra parte, y en concordancia con la reacción redox de formación del sólido entre el óxido de vanadio (V) y el óxido de antimonio (III) para formar la fase antimonato de vanadio, es posible que el V participe en la reoxidación del Sb, mientras que éste inserta el oxígeno en el reactante. Si bien nuestros resultados no permiten identificar qué etapa

es la controlante, el último mecanismo sería compatible con nuestros resultados, ya que al reemplazar Sb por Ti se modifican las cuplas redox V³⁺/V⁴⁺ y Sb³⁺/Sb⁵⁺, aumenta el contenido de V⁴⁺ que favorece la incorporación de oxígeno en la red del sólido y por lo tanto la reoxidación del catalizador [15], mejorando la actividad y la selectividad del catalizador.

Conclusiones

Con la sustitución de V o Sb con 20% de Ti se mantiene la estructura rutilo del óxido VSbO₄.

Se detecta por XPS en todas las muestras escaso de Sb superficial, característico de los antimonatos.

La sustitución parcial de Sb por Ti modifica las propiedades redox del sólido, produciéndose una separación en las temperaturas de los máximos de los dos picos del perfil TPR. Esta sustitución de Sb⁵⁺ por Ti⁴⁺ modifica la relación de las cuplas redox V⁴⁺/V³⁺ y Sb⁵⁺/Sb³⁺ que caracteriza el comportamiento óxido-reductor del sólido, facilitando la inserción de oxígeno en la red del sólido y la transferencia de electrones entre los metales. En oposición, la sustitución parcial de V³⁺ por Ti⁴⁺ produce un acercamiento de las temperaturas de los centros de reducción en los ensayos TPR, dificultando el intercambio redox.

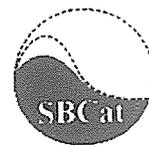
Los ensayos cinéticos han demostrado que la sustitución parcial de Sb⁵⁺ por Ti⁴⁺ conduce a un sólido más activo y selectivo a benzaldehído y que el V participaría en la etapa controlante de la velocidad. Por último, es posible sugerir la participación del Sb⁵⁺ en la inserción del oxígeno de red al hidrocarburo y del V⁴⁺ en la reoxidación del catalizador. Existen en la literatura resultados que soportan similares conclusiones.

Agradecimientos

A la Universidad de Buenos Aires por el aporte realizado para la realización del presente trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. F. Berry; M. Brett; W.R. Patterson J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 695.
2. F. Berry; M. Brett; W.R. Patterson J. Chem. Soc., Chem Commun 1982, 695.
3. T. Birchall, A.W. Sleight Inorg. Chem 1976, 15, 4, 868.
4. G. Centi; S. Perathoner; F. Trifiró Appl. Catal. A: General 1997, 157, 143.
5. J. Nilsson; A. Landa-Cánovas; S. Hansen; A. Andersson J. of Catalysis 1996, 160, 244.
6. F. Sala; F. Trifiró J. of Catalysis 1976, 41, 1.
7. F. Berry; L. Smart; S. Duhalde Polyhedron 1976, 15 (4), 651.
8. A. Barbaro; S. Larrondo; S. Duhalde; N. Amadeo Appl. Catal. A: General 2000, 193, 277.
9. W.E. Morgan; W.J. Styc; J.R. Van Wazer Inorg. Chem. 1973, 12, 953.
10. T. Birchall; J. Connor; I. Hillier J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2003.
11. F. Berry Adv. Catal 1981, 30, 97.
12. M.D. Allen; M. Bowker Catal. Lett. 1995, 33, 269.
13. S.L.T. Andersson J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979, 1, 1356.
14. S. Larrondo; M. Matrangola; A. Barbaro; B. Irigoyen; N. Amadeo Aceptado en el 9th International Symposium on Catalyst Deactivation, Lexington, Kentucky, Octubre 2001.
15. R. Grasselli Catalysis Today 1999, 49, 141.



Influência da Estrutura Superficial do Co na Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído. I. Estudo DRIFT da Adsorção do CO

Edson L. Rodrigues e José Maria C. Bueno*

Depto. Engenharia Química - UFSCar
Rod. Washington Luiz, km 235 CP 676 CEP 13565-905 São Carlos / SP
e-mail: jmcbb@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

A hidrogenação seletiva do crotonaldeído sobre os catalisadores de Co/SiO₂ foi estudada. Ao menos quatro diferentes sítios superficiais, chamados "α", "β", "γ" e "σ", foram detectados pelas análises de TPD-H₂ e DRIFT do CO adsorvido. A geração destes sítios foi função das espécies CoO_x formadas na sílica (identificadas por DRX e TPR). Nos catalisadores, obtidos de precursores principalmente constituído por grandes partículas de Co₃O₄, com baixa temperatura de redução, predominaram os sítios "γ" e "σ". Os precursores formados principalmente por espécies Co³⁺, com intermediária interação metal-suporte, e por espécies Co⁶⁺, com alta temperatura de redução, conduziram a catalisadores com maior concentração dos sítios "β". A presença dos sítios "γ" e "σ" provavelmente favorecem a adsorção do crotonaldeído através do modo -1,4 resultando e maior seletividade para hidrogenação total. Os sítios "β" podem ser responsáveis pela hidrogenação seletiva do grupo carbonila.

The hydrogenation of crotonaldehyde has been studied over Co/SiO₂ catalysts. Four different surface sites, labeled "α", "β", "γ" and "σ", were identified by TPD-H₂ and DRIFT of CO adsorption. The generation of these sites was as a function of the species CoO_x formed on silica (identified by DRX and TPR). Catalysts, obtained from precursors mainly constituted by large Co₃O₄ particles, with low temperature of reduction, displayed important concentrations of "γ" and "σ" sites. Precursors having higher amount of Co³⁺ species, with intermediate reduction temperature, and of Co⁶⁺ species, with high reduction temperature, led to catalysts with higher concentration of "β" sites. The "γ" and "σ" sites presence favored the butanol production, probably through hydrogenation of -1,4 adsorbed crotonaldehyde. The "β" sites can be responsible for selective hydrogenation of carbonyl group.

Introdução

Álcoois insaturados constituem um importante grupo de compostos para a indústria química como intermediários para a produção de perfumes, flavorizantes e fármacos. Satisfatória seletividade ao álcool insaturado tem sido obtida com catalisadores monometálicos de Co através da hidrogenação seletiva de aldeídos α,β-insaturados [1]. No entanto, estudos envolvendo a influência da estrutura destes catalisadores nesta reação são escassos. Prévio estudo [2] mostrou que a seletividade ao álcool insaturado, empregando-se catalisadores Co/SiO₂, depende do tipo de sítio metálico superficial e, que a geração dos sítios é uma função da estrutura das espécies CoO_x formadas sobre a sílica. Através de análises de termodesorção programada de H₂ (TPD-H₂), Rodrigues et al. [2] encontraram a presença de quatro sítios superficiais, os quais foram denominados

"α", "β", "γ" e "σ". Estes sítios apresentaram as respectivas temperaturas de desorção do hidrogênio quimissorvido: 50 °C, 95 °C, 120-160 °C e 160-300 °C. Rodrigues et al. [2] observaram que importante concentração dos sítios superficiais "γ" e "σ" foi encontrada sobre catalisadores os quais apresentaram grandes partículas de Co₃O₄ nos precursores. Os resultados da hidrogenação do crotonaldeído, em fase gasosa, obtidos por Rodrigues et al. [2], sugeriram que estes sítios favorecem a produção de butanol. Por outro lado, precursores na forma de óxido com maior quantidade de espécies CoO_x-SiO₂ (com intermediária interação metal-suporte), geraram catalisadores mais seletivos a formação do álcool insaturado. Nestes catalisadores, a presença de sítios "β" foi favorecida em detrimento dos sítios "γ" e "σ".

Com o objetivo de estudar a natureza dos sítios ativos sobre os catalisadores Co/SiO₂ e a influência da estrutura

superficial destes catalisadores na hidrogenação seletiva do crotonaldeído, os catalisadores foram avaliados através de análises de espectroscopia no infravermelho do CO adsorvido.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Dois séries de catalisadores de Co foram preparadas por impregnação empregando-se sílica Aerosil-200 e utilizando diferentes tratamentos, com o intuito de obter diferentes interações metal-suporte [2]. Uma série de catalisadores de cobalto foi preparada com solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e a secagem foi efetuada a 100°C por 48 h (X-CoSi-BI, onde X é o teor de Co em % peso). A segunda série de catalisadores de Co foi obtida a partir de solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em etanol, e a secagem foi realizada a temperatura ambiente (X-CoSi-AI). Os precursores das amostras X-CoSi-BI foram aquecidos em fluxo de ar sintético a 200°C por 4 h e as amostras X-CoSi-AI a 400°C por 1 h.

Espectroscopia no Infravermelho do CO Adsorvido

As medidas de infravermelho foram realizadas por refletância difusa e com transformada de Fourier (DRIFT) empregando-se um espectrômetro da Nicolet modelo Magna 750. Nos estudos de quimissorção de CO o seguinte procedimento foi seguido: (i) as amostras oxidadas foram colocadas em uma cela DRIFT, a redução foi realizada em uma mistura H_2/N_2 (25/75 v/v) por 2 h a 480°C , empregando-se uma vazão de 25 ml/min e uma velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$; (ii) após redução, as amostras foram resfriadas até 25°C na mistura H_2/N_2 . Nesta temperatura, realizou-se a aquisição do "background", o qual foi utilizado como referência na obtenção dos espectros do CO adsorvido; (iii) a alimentação da cela DRIFT com CO foi efetuada de duas maneiras: (a) por pulso de CO em um fluxo de N_2 ; (b) empregando-se uma mistura gasosa CO/N_2 (4% CO em volume) com uma vazão de 25 ml/min.

Os espectros das espécies adsorvidas foram adquiridos a cada pulso de CO empregado e, quando utilizou-se a mistura gasosa CO/N_2 , os espectros foram tomados até atingir o estado estacionário. Após atingir este estágio, manteve-se um fluxo de N_2 a 25°C e, tomou-se os espectros do CO adsorvido com o tempo de dessorção.

Resultados e Discussão

partir dos resultados das caracterizações das amostras, obtidos previamente [2] empregando-se as técnicas de redução à temperatura programada (TPR) e TPD- H_2 , obteve-se duas boas correlações entre: (i) a razão dos sítios $\beta/(\gamma+\sigma)$ e a razão das espécies $\text{Co}^{3+}/\text{Co}_3\text{O}_4$; (ii) a razão $\beta/(\gamma+\sigma)$ e a razão das espécies $(\text{Co}^{3+} + \text{Co}^{6+})/\text{Co}_3\text{O}_4$, onde Co^{6+} são espécies de cobalto fortemente interagidas com a sílica, com temperatura de redução acima de 500°C (fig. 1). Estes resultados sugerem que a fase Co_3O_4 pode

ser responsável pela geração dos sítios " γ " e " σ " e, que os sítios " β " foram formados pela redução de duas espécies presentes no precursor oxidado: espécies Co^{3+} e Co^{6+} . Nenhuma correlação foi encontrada entre a concentração dos sítios " α " e as diferentes espécies de Co_3O_4 .

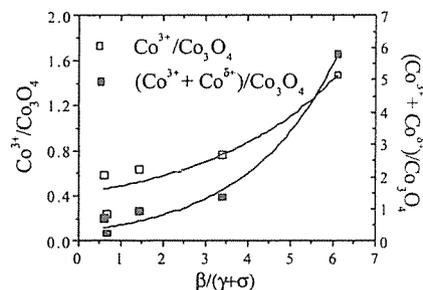


Fig. 1. Correlação entre a razão $\beta/(\gamma+\sigma)$ e a razão das espécies $\text{Co}^{3+}/\text{Co}_3\text{O}_4$; e, com a razão das espécies $(\text{Co}^{3+} + \text{Co}^{6+})/\text{Co}_3\text{O}_4$.

Os espectros DRIFT do CO adsorvido sobre a amostra 14-CoSi-BI, obtidos por pulso de CO em fluxo de N_2 (fig. 2a), apresentaram um deslocamento contínuo de 25 cm^{-1} para maior frequência (até 2005 cm^{-1}) com o aumento do grau de cobertura de CO. Na presença da mistura gasosa CO/N_2 , o surgimento de outras bandas foi observado com o aumento do contato entre o CO e o catalisador (fig. 2b), bandas a 1960, 2005, 2030, 2050, 2115 e 2170 cm^{-1} . Durante a dessorção em N_2 a 25°C (fig. 2c), as bandas a 2170, 2115 e 2050 cm^{-1} desapareceram, enquanto que a banda a 2030 cm^{-1} decresceu, movendo-se para 2000 cm^{-1} .

A banda na faixa entre $2160\text{--}2180\text{ cm}^{-1}$ tem sido atribuída ao CO adsorvido linearmente sobre os íons Co^{2+} ou Co^{3+} [3-6]. Segundo Kadinov [5], a banda a 2115 cm^{-1} pode ser atribuída ao CO adsorvido sobre íons Co^{2+} , e de acordo com Khodakov [6], esta banda poderia ser atribuída a complexos de CO com cátions parcialmente reduzidos, os quais são espécies intermediárias durante a redução de Co_3O_4 para Co^0 . Khodakov [6] notaram que a banda a 2181 cm^{-1} é provavelmente devida às espécies oxidadas dificilmente redutíveis.

Muitos estudos reportam uma banda na faixa entre $2000\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$ após adsorção do CO sobre catalisadores de cobalto reduzidos, a qual tem sido atribuída às moléculas de CO ligadas linearmente com átomos de cobalto superficial de grandes partículas metálicas [3-6].

A fraca banda do CO adsorvido a 2050 cm^{-1} sobre a amostra 14-CoSi-BI tem sido atribuída à estrutura do tipo hidrocarbonil [3]. As bandas a 2030 e 2005 cm^{-1} podem ser atribuídas ao CO adsorvido na forma linear sobre sítios de Co metálico com diferentes estruturas superficiais [3-6]. A banda observada na região entre $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ tem sido

atribuídas às espécies de CO na forma ponte sobre partículas metálicas [5 e 6].

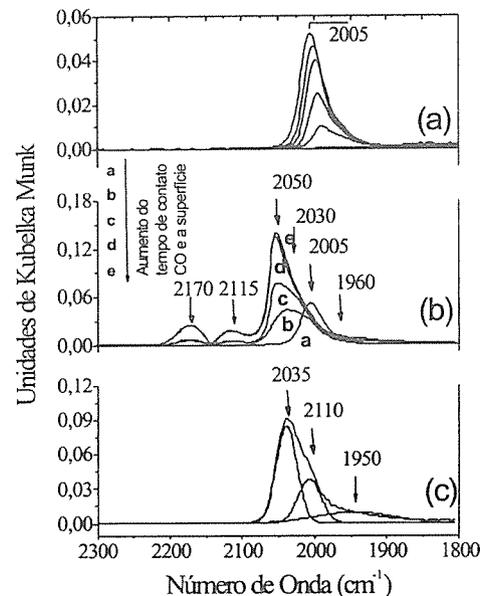


Fig. 2. Espectros DRIFT do CO adsorvido sobre a amostra 14-CoSi-BI: (a) por pulso de CO em fluxo de N_2 ; (b) através da mistura gasosa CO/N_2 ; (c) após dessorção em fluxo de N_2 por 3 min a 25°C .

Os espectros DRIFT do CO adsorvido sobre as amostras X-CoSi-BI e X-CoSi-AI (fig. 3) mostraram que a intensidade relativa da banda a 2170 cm^{-1} , atribuída ao CO adsorvido linearmente sobre os íons Co^{2+} ou Co^{3+} de espécies oxidadas dificilmente redutíveis, foi favorecida com o decréscimo do teor de cobalto nas duas séries de amostras. Os resultados mostraram que estas espécies encontram-se em maior quantidade sobre a amostra 13-CoSi-AI, a qual apresenta maior quantidade de espécies oxidadas em forte interação com o suporte nesta amostra [2]. Por outro lado, a intensidade relativa da banda a 2115 cm^{-1} , atribuída ao CO adsorvido sobre íons Co^{2+} , praticamente não variou nas amostras estudadas.

As duas bandas observadas entre 2040 a 2000 cm^{-1} , relativas à adsorção do CO linearmente sobre Co^0 ; e a larga banda entre $2000\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, relativa à adsorção do CO sobre Co^0 na forma ponte, tiveram seus máximos

deslocados para menor número de onda com o decréscimo do teor de cobalto nas duas séries de amostras. Estes resultados indicaram que o decréscimo do tamanho de cristallitos aumentou a interação com molécula de CO

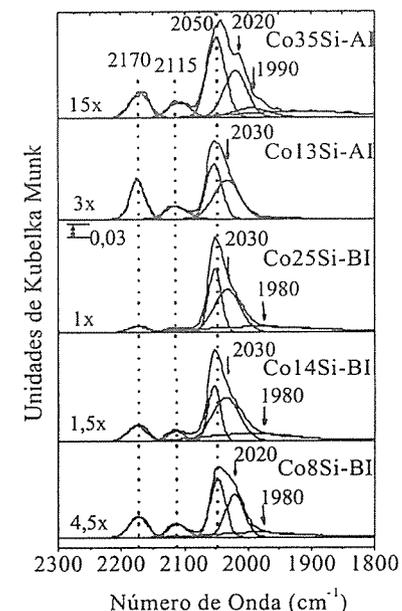


Fig. 3. Espectros DRIFT do CO adsorvido sobre as amostras X-CoSi-BI e X-CoSi-AI empregando a mistura gasosa CO/N_2 .

Como as análises de TPD- H_2 , os espectros DRIFT da adsorção do CO também apresentaram quatro diferentes estruturas superficiais metálicas. Com base nestes resultados e supondo que os sítios que interagem mais fortemente com o hidrogênio também interagem mais fortemente com o CO, a seguinte correlação pode ser sugerida: os sítios " α " podem ser responsáveis pela adsorção do CO caracterizada pela banda de IR a 2050 cm^{-1} . Consequentemente, as bandas a 2030, 2005 e 1985 cm^{-1} podem ser atribuídas à adsorção do CO sobre os sítios β , γ e σ , respectivamente. Estas hipóteses foram reforçadas pela ótima correlação encontrada entre a razão dos sítios " $\beta/(\gamma+\sigma)$ " e a razão das intensidades das bandas de IR $I_{2030}/I_{2005+1985}$, fig. 4 (onde I_{2030} é a intensidade da banda a 2030 cm^{-1} , I_{2005} e I_{1985} são as intensidades das bandas a 2005 e 1985 cm^{-1} , respectivamente).

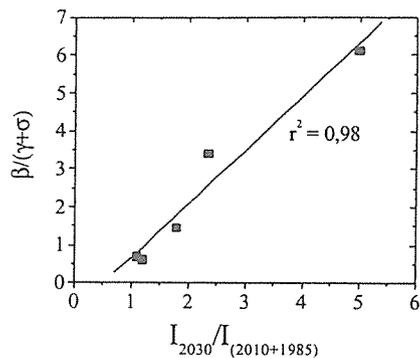


Fig. 4. Correlação entre a razão das intensidades das bandas do CO adsorvido $I_{2030}/I_{(2010+1985)}$ e a razão dos sítios $\beta/(\gamma+\sigma)$.

Com base nos resultados de atividade catalítica da hidrogenação do crotonaldeído sobre os catalisadores Co/SiO₂ reportados previamente [2], calculou-se o rendimento inicial dos produtos (Y°), o qual foi definido como o número de moles do produto i formado pelo número de moles de crotonaldeído convertido na reação de hidrogenação do crotonaldeído. Determinou-se também o número de moles de produtos de reações laterais que foram formados por mol de crotonaldeído convertido no início da reação ($Y^{\circ}_{\text{Carbono}}$). Todos os resultados da atividade catalítica inicial foram obtidos em isoconversão, a 30%.

Correlacionando-se o rendimento inicial dos produtos (Y°) com a razão dos sítios " $\beta/(\gamma+\sigma)$ " (fig. 5), obteve-se duas correlações lineares entre os rendimentos do álcool crotilíco (Y°_{CROH}) e do butanol (Y°_{BOL}) com a razão dos sítios. Estas correlações sugerem que os sítios " β " favorecem a formação do álcool crotilíco e os sítios " γ " e " σ " a formação do butanol. A correlação do rendimento do butiraldeído (Y°_{BAL}) com a razão dos sítios " $\beta/(\gamma+\sigma)$ " sugerem que a hidrogenação da função C=C não foi influenciada pela natureza destes sítios.

Correlacionando-se $Y^{\circ}_{\text{Carbono}}$ com a porcentagem de espécies de Co^{δ+}, presentes no precursor oxidado e, correlacionando-se também $Y^{\circ}_{\text{Carbono}}$ com a razão da intensidade das bandas DRIFT do CO adsorvido I_{2170}/I_{2050} , observou-se que a formação de produtos de reações laterais está diretamente relacionada com a presença de íons de cobalto oriundos de espécies com alta interação com a sílica (fig. 6).

Os diferentes comportamentos dos catalisadores, na formação dos produtos, podem ser interpretados

levando-se em consideração os diferentes modos de adsorção do crotonaldeído, possíveis nos diferentes sítios de Co, caracterizados pelas análises de TPD-H₂ e DRIFT do CO adsorvido.

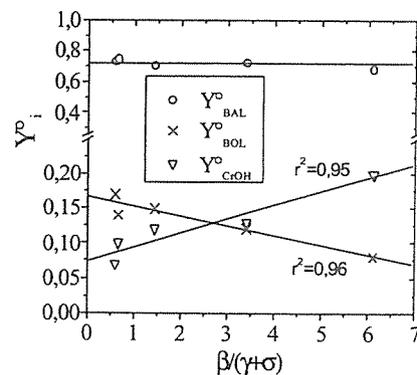


Fig. 5. Correlação entre os rendimentos iniciais dos produtos (Y°) e a razão dos sítios $\beta/(\gamma+\sigma)$. O rendimento Y°_i foi expresso em moles do produto i /mol de crotonaldeído convertido. $X=30\%$, $T=120^{\circ}\text{C}$ e $P=1\text{atm}$.

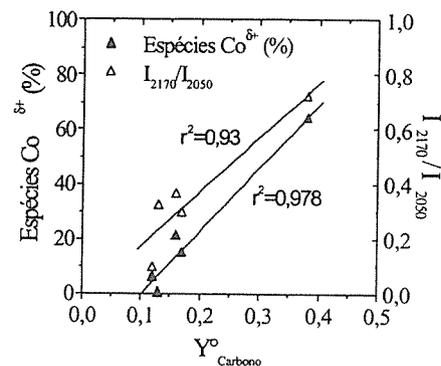


Fig. 6. Correlações entre as espécies oxidada Co^{δ+} e a razão da intensidade das bandas de adsorção do CO I_{2170}/I_{2050} com o rendimento inicial dos produtos de reações laterais ($Y^{\circ}_{\text{Carbono}}$).

Desta maneira, com base nas análises realizadas, pode-se dizer que o aumento da razão " $\beta/(\gamma+\sigma)$ " pode significar um relativo aumento da adsorção -1,2 com relação a adsorção -1,4 e -3,4. Isto explicaria o aumento da formação do álcool crotilíco e o decréscimo da produção de butanol com o aumento da razão " $\beta/(\gamma+\sigma)$ " encontrados por Rodrigues [2]. Estes resultados sugerem que os sítios " γ "

e " σ " favorecem a adsorção -1,4 do crotonaldeído, conduzindo a hidrogenação simultânea das ligações C=C e C=O, produzindo butanol. Por outro lado, os sítios " β " podem ser responsáveis pela hidrogenação seletiva da carbonila. No entanto, a hidrogenação seletiva da dupla ligação C=C não foi influenciada pelos sítios identificados nos catalisadores.

Conclusões

Encontrou-se que a seletividade do catalisador Co/SiO₂ ao álcool crotilíco dependeu do tipo de sítio de cobalto metálico superficial. A geração de sítios superficiais foi uma função da estrutura das espécies CoO_x formada na sílica, a qual variou com as condições de impregnação e teor de cobalto. Estes sítios superficiais podem estar relacionado com a mudança de morfologia da superfície catalítica. Ao menos quatro diferentes sítios superficiais, chamados " α ", " β ", " γ " e " σ ", foram detectados pelas análises de TPD-H₂ e DRIFT do CO adsorvido.

Catalisadores com alto teor de metal, obtidos de precursores principalmente constituídos por grandes partículas de Co₃O₄, possuem importante concentração dos sítios superficiais " γ " e " σ ". Estes sítios parecem favorecer a produção de butanol, provavelmente através da hidrogenação do crotonaldeído adsorvido no modo -1,4. Precursores tendo maior quantidade de espécies Co_x-SiO₂, com maior interação metal-suporte, conduziram a catalisadores com maior concentração de sítios " β " em detrimento dos sítios " γ " e " σ ". Os resultados obtidos em relação à formação seletiva do álcool crotilíco sugerem que

os sítios " β " podem ser responsáveis pela hidrogenação seletiva do grupo carbonila.

A hidrogenação seletiva da dupla ligação C=C não foi influenciada pelos sítios identificados nos catalisadores.

A pequena concentração de íons Co^{δ+} foi semelhante em todas as amostras estudadas, não apresentando nenhuma influência direta na formação dos produtos. No entanto, a presença de íons Co^{δ+} nos catalisadores, oriundo de fases oxidadas com forte interação metal-suporte, atuou possivelmente como precursores de coque.

Agradecimentos

À FAPESP, proc. n.º 96/07851-9, pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Nitta, Y.; Hiramatsu, Y.; and IMANAKA, T. *J. Catal.* **1990**, 126, 235.
- Rodrigues, E. L.; Marchi, A. J.; Apesteguia, C.; and Bueno, J. M. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 2087.
- Heal, M. J.; Leisegang, E. C.; and Torrington, R. G. *J. Catal.* **1978**, 51, 314.
- Kadinov, G.; Bonev, Ch.; Todorova, S.; and Palazov, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 3027.
- Lapidus, A.; Krylova, A.; Kazanskii, V.; Borovkov, V.; Zaitsev, A.; Rathousky, J.; Zukal, A.; and Jancáková, M. *Appl. Catal.* **1991**, 73, 65.
- Khodakov, A. Y.; Lynch, J.; Bazin, D.; Rebours, B.; Zanier, N.; Moisson, B.; and Chaumette, P. *J. Catal.* **1997**, 168, 16.



Síntesis y Actividad Catalítica de Catalizadores con Precusores Tipo Hidrotalcita

Mónica E. Crivello*, Celso F. Pérez, Oscar A. Orio, Julio D. Fernández, Eduardo R. Herrero y Sandra G. Casuscelli

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Córdoba-C.I.Te.Q - Maestro López esq. Cruz Roja Argentina - Ciudad Universitaria (C.C.36) (5016) Córdoba - Argentina - e-mail: mcrivello@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumo - Abstract

Óxidos mixtos de Al-Cu, Al-Cu-Mg, Cr-Cu-Mg y Cr-Cu con precusores tipo hidrotalcitas fueron sintetizadas por coprecipitación de nitratos de los respectivos cationes y NaOH-NaCO₃. Los óxidos, previa reducción, catalizan la reacción de deshidrogenación de 3-Methylbutan-1-ol a 3-Methylbutanal con una alta conversión y selectividad. La caracterización se focalizó en los precusores por difracción de rayos X. Respecto a la estructura se observó un mayor ordenamiento en las HT con Al respecto a aquellas que contienen Cr, notándose distinto espaciamiento entre la capa positiva tipo brucita y la capa aniónica (parámetro "c" de celda) y una pequeña variación del parámetro "a" entre aquellas que contienen Al con respecto a las que contienen Cr. A los óxidos preparados se les midió el área superficial y se les realizó difracción de rayos X, lo mismo se hizo con las muestras después del tratamiento con H₂.

Mixed oxides of Al-Cu, Al-Cu-Mg, Cr-Cu-Mg and Cr-Cu with precusory type hydrotalcites were synthesized by coprecipitation of nitrates of the respective cations and NaOH-NaCO₃. The oxides, previous reduction, catalyzed the reaction of dehydrogenation of 3-Methylbutan-1-ol at 3-Methylbutanal. An appropriate relationship of Cu/Mg determined a high conversion, selectivity and half time of life of the catalyst. The characterization of precursors was carried out for diffraction of rays-X. The structure of the hydrotalcites with Al presented a bigger order and different spacing between the layer positive type brucite and the layer anionic (cell parameter "c") with regard to those that had Cr. On the other hand it was observed a small variation of the cell parameter "a" among those that contain Al with regard to those with Cr. The prepared oxides were characterized by superficial area and diffraction of rays X; the same thing was made with the samples after the treatment with H₂.

Introducción

Una considerable cantidad de trabajos han sido publicados en los últimos años sobre hidróxidos de doble capa (hidrotalcitas - HT-) formadas por coprecipitación de soluciones de cationes di y tri valentes (1-7). Dichos materiales pueden ser utilizados como antiácidos, antipépticos, soportes catalíticos, adsorbente para ácidos y sustancias aniónicas, catalizadores, etc. (8-14).

La estructura de las hidrotalcitas consiste en capas de brucitas cargadas positivamente, neutralizadas por una capa aniónica cargada negativamente. La fórmula general puede ser representada por [M(II)_{3-x}M(III)_x(OH)₆]^{x+} [Aⁿ⁻_xmH₂O]^{x-} donde M(II) representa los cationes bivalentes como: Mg, Fe, Cu...; M(III) a los cationes trivalentes como: Al, Fe, Cr...; Aⁿ⁻ lo pueden formar OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ x = 0,2-0,33 y m = 1-3x/2. Los cationes M(II) y M(III) están distribuidos al azar en posiciones octaédricas.

Las hidrotalcitas son estables hasta 400 °C, a temperaturas mayores se transforman en mezcla de óxidos. Estas soluciones sólidas rehidratadas y en presencia del anión son capaces de recuperar su estructura original (efecto memoria).

En este trabajo se estudiaron dos aspectos:

- 1) La influencia de la presencia de los distintos cationes en la formulación inicial del catalizador respecto a la actividad y tiempo de vida media.
- 2) La síntesis de un producto mediante la deshidrogenación de alcohol isoamílico (3-Metilbutan-1-ol) para obtener el correspondiente aldehído (3-Metilbutanal -3MBAL-), intermediario necesario para reacciones de condensación y producto final en mezclas esenciales.

Por otra parte la reacción se empleó como test, particularmente por la posible presencia de dos clases de productos: Aldehído, producto deseado (Indicador de

actividad deshidrogenante por el catalizador) y Metilbutenos y/o Éteres (indicador principal de actividad de deshidratante).

Experimental

Preparación de las muestras

Las hidrotalcitas fueron preparadas con modificaciones a lo indicado por Vaccari (15), en todos los casos se sintetizaron por coprecipitación de la solución acuosa de los nitratos de los cationes utilizados, con una mezcla acuosa de solución de NaOH/Na₂CO₃, como precipitante a temperatura ambiente y controlando el pH en 10 +/- 0,2. La velocidad de adición fue de 60 ml/h; una vez terminado el goteo se dejó 4 h agitando energicamente, para luego dejarlo en reposo durante 18 h. Transcurrido este tiempo se separó el sólido por filtración y se lo lavó con agua destilada hasta pH 7, se secó a 90 °C y se lo calcinó en aire a 450°C.

Composición de las muestras

Los catalizadores utilizados en este trabajo fueron preparados utilizando los siguientes grupos de cationes Cr-Cu, Cr-Cu-Mg, Al-Cu y Al-Cu-Mg.

Las muestras sintetizadas tienen las relaciones cationicas que se encuentran detalladas en la tabla 1. En dicha tabla se identificó con A las hidrotalcitas que contienen Al y con C las de Cr, el subíndice es el orden de síntesis.

Tabla 1 Composición de las HT sintetizadas

HT	M ⁺³	M ⁺²	M ⁺³ /M ⁺³ +M ⁺²	M ⁺² /M ⁺³	Cu ⁺² /Mg ⁺²
A ₅₃	Al	Mg-Cu	0.33	2.999	0.898
A ₄₅	Al	Mg-Cu	0.227	4.405	2.3
A ₄₉	Al	Mg-Cu	0.169	5.933	0.71
A ₃₃	Al	Cu	0.523	3.054	-
C ₅₄	Cr	Mg-Cu	0.34	2.97	0.9
C ₃₅	Cr	Mg-Cu	0.179	4.59	1.13
C ₃₈	Cr	Mg-Cu	0.119	5.46	0.47
C ₂₅	Cr	Cu	0.246	3.15	-

Difracción de rayos X

A todas las muestras calcinadas y sus respectivos precusores se le realizaron difracción de rayos X, en un equipo Rigaku de radiación CuK_α, a una velocidad de corrido de 1/4/min en 2θ.

Area superficial, Actividad catalítica e identificación de productos

El área superficial de las muestras calcinadas y de los respectivos precusores fue determinada aplicando el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -

195,7 °C. Los precusores fueron secados a 200°C durante 50 min. y las muestras calcinadas fueron tratadas a 390 °C por el mismo tiempo.

La determinación de la actividad catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo a 300°C, previo el pasaje de una corriente de H₂ durante 2 h a la temperatura de reacción.

Los productos recogidos fueron analizados por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo gaseoso HP 5890 con detector de conductividad térmica y columna tipo capilar de 30 m de longitud, fase Carbowax 20 M.

Resultados y Discusión

Difracción de rayos X

En todos los precusores se detectó la fase hidrotalcita por difracción de rayos X, sin embargo, en aquellas muestras que tenían aluminio la cristalinidad fue superior con respecto a las que contenían cromo como catión +3. Respecto a los parámetros de celda se puede observar, que no hay diferencias marcadas con respecto a "a", pero sí se ve una disminución del valor de "c" con respecto a M⁺³/M⁺³+M⁺², tal como se muestra en la figura 1. Esto puede ser debido al incremento en la atracción electrostática entre la capa positiva tipo brucita y la intercapa, con modificaciones de la banda OH—H. El valor de c es también función de la naturaleza del anión, por lo tanto nos estaría indicando la facilidad de intercambio aniónico en algunas muestras.

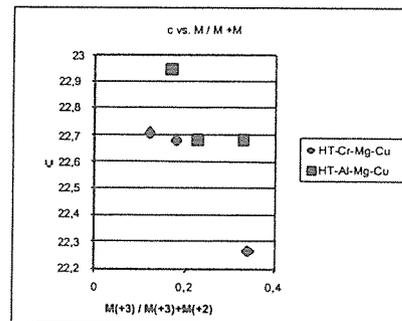


Figura 1 Parámetro de unidad de celda "c" en función de M⁺³/M⁺³+M⁺²

Si se comparan los valores de unidad de celda c, ver tabla 2, para valores similares de sustitución isomórfica, se ve que en el caso de las HT en las que se utilizó aluminio como catión +3, dicho valor es siempre superior con respecto a las HT de cromo. Esto puede ser debido a la diferencia de electronegatividades entre dichos cationes, lo que produce una mayor atracción en el caso del cromo.

Si se compara los valores de unidad de celda "a", para sustituciones isomórficas similares vemos que, en el caso

de las que tienen aluminio, dicho valor es siempre inferior que las que contienen cromo, esto es totalmente lógico si tenemos en cuenta que dicho parámetro de celda nos indica la naturaleza del catión, el radio iónico del aluminio es inferior al del cromo.

La fase detectada en todas las muestras fue HT, aunque en el caso de la A₄₅ se detectó fase malaquita, y en la A₄₉ se detectó otra fase no identificada, en ambos casos la relación M²⁺/M³⁺ es superior a 3, con exceso de Cu⁺² en el primer caso y de Mg⁺² en el segundo.

Tabla 2 Valores de "c", "a" y fases detectadas en las HT sintetizadas

HT	C	a	Fase detectada
A ₃₃	22,68	3,06	HT
C ₅₄	22,271	3,08	HT (bandas anchas)
A ₄₅	22,71	3,076	HT + malaquita
C ₃₅	22,68	3,08	HT (bandas anchas)
A ₄₉	22,95	3,07	HT + fases no determinadas
C ₃₈	22,71	3,078	HT (bandas anchas)

Calcinación de los precursores

Todos los precursores fueron calcinados en atmósfera de aire a 450 °C, luego se le realizaron RX, encontrándose las especies que se ven resumidas en la tabla 3.

En el caso de las HT de cromo que tenían baja cristalinidad en los precursores, una vez calcinados mejora considerablemente.

Tabla 3 Especies detectadas en algunas de las HT luego de su calcinación.

Catalizador	Catión	Esp. Detectada
A ₃₃	Al - Cu	CuO
A ₄₅	Al - Cu - Mg	CuO - trazas de MgO
C ₂₅	Cr - Cu	CuO - Espinela
C ₃₅	Cr - Cu - Mg	CuO - MgCrO ₄

Reducción

Previo a la utilización en la reacción de deshidrogenación del alcohol isoamílico los catalizadores fueron reducidos a 300 °C, analizando los RX se puede ver que todo el Cu⁺² pasa a Cu⁰, salvo en la C 25 y en las HT de bajo contenido de magnesio que parte del Cu que formaba la espinela queda sin reducir.

Regeneración

Después de calcar se pusieron los catalizadores en ambiente húmedo para luego realizarle ATD y RX, en ambos casos se vio que aquellos que contenían Mg eran capaces de regenerar su estructura original tipo hidrotalcita, mientras que aquellos que no contenían Mg se mantuvieron sin variación.

Área superficial

Los valores de área superficial aumentan de acuerdo al incremento de la cantidad de cationes Mg⁺² incorporados a la muestra. El aluminio también influye significativamente en el área superficial, ya que produce un marcado incremento comparándolas con las HT de cromo. Dichos valores oscilan entre 120-160 m²/g en el caso de las HT de aluminio y 35-95 m²/g en el caso de las HT de cromo.

Actividad Catalítica

En la figura 2 se muestra la conversión vs. tiempo de alimentación para la síntesis del 3-MetilButanal utilizando algunos de los catalizadores mostrados en la tabla 1.

De los resultados presentados se puede observar que la conversión está directamente relacionada con el catión Mg⁺², ya que el cambio del catión M³⁺ (Cr⁺³, Al⁺³) no provoca una gran variación en los resultados. Esto puede verse comparando los resultados obtenidos con la A₃₃ (Cu-Al) y la A₄₅ (Cu-Mg-Al), y la C₂₅ (Cr-Cu-Mg) con la C₃₅ (Cr-Cu). Con el agregado del catión Mg⁺² se logra una mayor estabilidad del catalizador (16-17) y se prolonga su vida útil; aunque, como ya se demostró la especie activa sea el Cu⁺² (18-19).

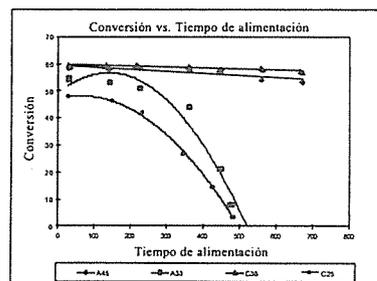


Figura 2. Conversión vs. Tiempo de alimentación

Conclusiones

Los catalizadores sintetizados producen una alta conversión y selectividad a 3MBAL, siendo más reactivos aquellos que contienen una adecuada relación de Cu⁺²/Mg⁺². La presencia de Mg⁺² prolonga la vida útil del catalizador, aumenta el área superficial y facilita su regeneración.

El cambio de catión Cr⁺³ por Al⁺³ no muestra diferencias marcadas en cuanto a su actividad, pero sí produce un aumento en el valor del área superficial.

Respecto a la estructura se observó que el Al⁺³ fue mejor promotor a la formación de fase HT que el Cr⁺³. La adición de un segundo elemento bivalente, como es en éste caso el Mg⁺², puede forzar al Cu⁺² a entrar en la

estructura de la fase (hidrotalcita), la cual fue obtenida sin otras fases para relaciones de Cu⁺²/Mg⁺² ≤ 1.

La disminución del parámetro de celda "c" con respecto a M³⁺/M³⁺+M²⁺, se considera que es debido al incremento en la atracción electrostática entre la capa positiva y la capa negativa. Dado que dicho parámetro de celda depende también del anión, este valor nos estaría indicando la facilidad de intercambio del mismo en algunas muestras con mayores posibilidades catalíticas. Por último se puede decir que la variación de los parámetros "a" y "c" entre las HT de Cr y las de Al se debe a la diferencia que existe entre los radios iónicos y electronegatividades de dichos cationes.

Referencias Bibliográficas

- Riechle, W.T.; J. Catal., 101,352 (1986).
- Miyata, S. Clays and Clay Miner.,23 (1975) 369.
- Miyata, S. and Okada, A. Clays and Clay Miner.,25 (1977) 14.
- Vaccari A. and Gazzano M. Preparation of catalysts VI. Elsevier Science (1995), 893.
- Miyata, S. Clays and Clay Miner.,31 (1983), 305.
- Trifiró F. and Vaccari A., in Atwood J.L.; Macviccol D.D.; Davies J.D.E and Vogfle (Editors), Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1995, Chapter 10.
- Reichle, W.T. J.Catal.,94 (1985) 547.
- Corma, A., Fornés, V. Martín Aranda, R.M. and Rey F.; J.Catal 134,(1992) 58.

- Corma, A., Martín Aranda, R.M. Appl. Cat., 105 (1993) 271.
- Velu, S., Swamy C.S.,Appl. Cat.A: Gen.119 (1994) 241.
- Cativiela, C.; Figueras, F.; Fraile, J.M.; García J.I. and Mayoral, J.A. Tetrahedrom letters, 36, 23,(1995) 4125.
- Crivello, M.E.; Pérez, C.F.; Verdú, S.S.; Fernández, J.D. y Orio, O.A.; Actas X Jornadas Argentinas de Catálisis, Buenos Aires (1997).
- Watanabe, Y. ; Yamamoto, K. And Tatsumi, T. J. of Mol. Cat A: Chem. 145 (1999) 281.
- David Raju, B.; Rama Rao, K.S.; Salvapathi, G.S.; Sai Prasad, P.S. and Kanta Rao, P. Appl. Cat A: Gen. 193 (2000) 123.
- Vaccari, A. Y col. ; Applied Clay Science 8, (1993) 169.
- Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., Catalysis Today. 11 (1991) 173-301
- Vaccari, A.; Applied Clay Science 14 (1999) 161-198.
- Crivello, M.; Pérez, C.; Orio, O. Gonella, D. and Verdú, S. Actas XI Jornadas Argentinas de Catálisis, San Luis (1999) 80.
- Crivello, M.E.; Pérez, C.F.; Orio, O.A.; Gonella, D.G. y Femandez, J.D. Actas XI Jornadas Argentinas de Catálisis, San Luis, (1999) 77.



Avaliação Catalítica de Magnetita Contendo Tório e Cobre na Reação de HTS

João Luís Rangel Costa¹, Paulo Sérgio Santana Nobre¹, Genira Carneiro de Araújo¹, Sérgio Gustavo Marchetti² e Maria do Carmo Rangel¹

¹ GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Federação. 40170-280 Salvador, Bahia, Brasil.

² Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
e-mail: mcarmov@ufba.br

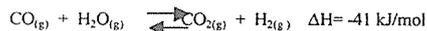
Resumo - Abstract

A oxidação de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (reação de HTS) é uma das principais etapas na obtenção industrial de hidrogênio de alta pureza. Os catalisadores comerciais empregados são óxidos de ferro (hematita) contendo óxido de cromo e de cobre. Estes materiais apresentam um decréscimo na área superficial específica durante sua vida útil e devem ser reduzidos numa etapa prévia à reação, para formar a fase ativa (magnetita). Neste trabalho estudou-se o efeito do tório e cobre sobre as propriedades dos catalisadores, a serem empregados na reação de HTS, obtidos na forma de magnetita, visando ao desenvolvimento de catalisadores com áreas elevadas e que não necessitem ser previamente reduzidos. Os resultados mostraram que o catalisador contendo tório e cobre é mais ativo e seletivo do que um catalisador comercial, possui área elevada e é resistente à desativação por diminuição de área e por redução da fase ativa (magnetita). Nestes sólidos, o tório atua como promotor textural e o cobre como promotor estrutural.

The oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide at high temperature (HTS reaction) is one of the main steps in the industrial production of high purity hydrogen. The commercial catalysts are iron oxides (hematite) containing chromium and copper oxides. These materials show a decrease in surface area during their life and must be reduced before the reaction to produce the active phase (magnetite). The effect of thorium and copper on the properties of HTS catalysts, obtained as magnetite, was studied in this work in order to develop catalysts with high surface areas which do not need to be previously reduced. The results showed that the thorium and copper-based catalyst is more active and selective than a commercial sample, it has high surface area and is resistant against deactivation by the decrease of surface area and by the reduction of the active phase (magnetite). In these solids, thorium acts as textural promoter and copper acts as structural promoter.

Introdução

A oxidação do monóxido de carbono, em presença de vapor d'água [1]:



é uma das principais etapas na produção industrial de hidrogênio de alta pureza [1, 2].

A reação é particularmente importante em plantas modernas de amônia, que produzem hidrogênio a partir da reforma de gás natural ou nafta de petróleo, em presença de vapor d'água. Neste caso, as reações produzem, além do hidrogênio, óxidos de carbono (monóxido e dióxido de carbono) que podem envenenar irreversivelmente o catalisador da síntese da amônia [2]. Para evitar este problema, o efluente do último reator de reforma

(reformador secundário) é alimentado em um outro reator, em que o monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono, sendo este último posteriormente retido em uma coluna de absorção [2]. Com esta unidade, também, se maximiza a produção de hidrogênio.

Para tornar a reação comercialmente viável, a oxidação do monóxido de carbono é conduzida em dois estágios, em plantas industriais. O primeiro ocorre a temperaturas típicas de 350-420°C, em condições cinéticas favoráveis e é conhecido como reação de HTS (*High Temperature Shift*). O estágio seguinte, denominado reação de LTS (*Low Temperature Shift*), é conduzido a temperaturas inferiores a 200°C, sob condições termodinâmicas favoráveis [1].

Diversos metais e óxidos metálicos são cataliticamente ativos na reação de HTS [1-3], mas os catalisadores à base

de óxido de ferro e de cromo são, sem dúvida, superiores a qualquer sistema conhecido [1]. Há cerca de cinco anos, esses sistemas foram otimizados pela adição de pequenas quantidades de cobre, que aumentaram sua atividade e seletividade. Entretanto, as informações sobre a preparação e as propriedades desses materiais são mantidas sob sigilo, existindo poucos trabalhos, em literatura de fácil acesso [4-6].

Os catalisadores de HTS são comercializados na forma de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e são reduzidos *in situ* para formar magnetita (Fe_3O_4) que é a fase ativa [1,2]. Em plantas de amônia, a redução é conduzida usando-se o gás de processo (mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e traços de metano). A reação de redução é altamente exotérmica e deve ser controlada para não danificar o reator e evitar a formação do ferro metálico, que pode catalisar reações indesejáveis, como a formação de hidrocarbonetos [1, 2]. Em processos industriais, a formação de ferro metálico é evitada pela adição de vapor d'água ao sistema o que leva, todavia, a um aumento dos custos de produção [2].

Os catalisadores à base de óxidos de ferro apresentam diversas vantagens como baixo custo, resistência a venenos e estabilidade na atividade e seletividade [1, 2]. Apesar disso, as suas atividades diminuem ao longo da vida útil, como resultado da redução de área superficial específica [7]. Dessa forma, se justifica a necessidade de desenvolver catalisadores com maior resistência à sinterização, sob as condições da reação e que não necessitem ser reduzidos, numa etapa prévia à reação.

Visando à obtenção de catalisadores preparados na fase ativa e que possuam áreas específicas elevadas e estáveis, sob as condições da reação de HTS, neste trabalho foi investigado o efeito do tório e do cobre, nas propriedades da magnetita.

Experimental

Foram obtidas quatro tipos de amostras, mantendo-se a relação molar ferro/metal dopante = 10: (i) com tório e cobre (Amostra TC); (ii) com tório (T); (iii) com cobre (C) e (iv) sem dopantes (M).

Os precursores foram preparados adicionando-se uma solução aquosa contendo nitrato de ferro (III) e nitrato de tório (IV), por meio de uma bomba peristáltica, a um béquer contendo água, simultaneamente com uma solução aquosa de hidróxido de amônio (25%), à temperatura ambiente, mantendo-se o sistema sob agitação magnética. Após a completa adição dos reagentes, o sistema permaneceu sob agitação por 30 min, ao final dos quais foi centrifugado. O gel obtido foi lavado com água deionizada a 60°C e centrifugado (três vezes), de modo a remover os íons nitrato, provenientes dos materiais de partida e os íons amônio residuais, que poderiam complexar o cobre formando compostos solúveis [8]. O gel foi, em seguida, disperso numa solução aquosa de nitrato de cobre e mantido sob agitação mecânica, por 24 h. Após esse

período, a solução coloidal foi centrifugada e o gel foi lavado com uma solução aquosa de acetato de amônio 5% (m/v). Em seguida, foi centrifugado e seco em estufa a 120°C, até se obter massa constante. Os catalisadores foram obtidos aquecendo-se os precursores por 2h, a 500°C, sob fluxo de nitrogênio.

O mesmo procedimento foi empregado para obter amostras contendo apenas tório, cobre ou sem dopantes. Nos materiais isentos de cobre, o gel foi disperso em água e mantido sob agitação, durante 24h.

O teor dos metais nos catalisadores foi determinado dissolvendo-se 0,1000g do sólido em ácido clorídrico concentrado (35%) e mantendo-se o sistema sob refluxo. O líquido obtido foi levado até quase à secura e, então, avolumado a 100mL com solução de ácido clorídrico 1%. As amostras foram analisadas num espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado Arl modelo 3410 (ICP/AES).

Os espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foram registrados na região de 4000-400 cm^{-1} , num aparelho Jasco modelo Valor III, usando-se pastilhas dos precursores em brometo de potássio. Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um equipamento Siemens, modelo D-5000, usando filtro de níquel e radiação de $\text{CuK}\alpha$, gerada a 40kV e 40 mA, na faixa de $2\theta = 10\text{-}90$ graus.

Na obtenção dos termogramas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) usou-se um aparelho Shimadzu modelo DSC-50, aquecendo-se os sólidos (0,05 g) a uma velocidade de 10 graus/min, sob fluxo de nitrogênio, desde a temperatura ambiente até 600°C. Os termogramas obtidos por termogravimetria (TG) foram registradas em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50, submetendo-se a amostra (0,050 g) a uma taxa de aquecimento de 10 graus/min, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de nitrogênio. Em ambos os casos (DSC e TG), os experimentos foram conduzidos com amostras dos precursores, para acompanhar o efeito dos metais dopantes sobre a formação da magnetita.

As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram medidas em um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,30g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160°C, por 1h. As medidas foram conduzidas com uma mistura 30% N_2/He , à temperatura do nitrogênio líquido, usando o método de BET (Brunnauer, Emmett e Teller).

Os perfis de redução foram obtidos com um aparelho Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Nos experimentos, utilizou-se cerca de 0,035g e acompanhou-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H_2/N_2 , numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro padrão de 512 canais com aceleração constante e geometria de transmissão. Foi utilizada uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh de 50 mCi nominais. A

calibração da velocidade foi realizada contra uma lâmina de α -Fe de 12 μm de espessura. Todos os deslocamentos isoméricos foram referidos a este padrão a 298K. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e foram ajustados com um programa de mínimos quadrados não lineares com restrições. Para cada componente do espectro, foram empregadas linhas Lorentzianas de mesma largura. Os espectros foram duplicados para minimizar os efeitos geométricos.

O desempenho dos catalisadores, em relação à reação de HTS, foi avaliado em um teste microcatalítico, constituído de um reator de leito fixo, contendo 0,15g do catalisador e operando a 1 atm e 370°C. Utilizou-se uma vazão de alimentação de 40 mL/min e razão molar vapor/gás de processo igual a 0,6. O gás de processo (10%CO, 10%CO₂, 20%N₂ e 60%H₂) foi borbulhado em um vaso saturador contendo água a 86°C e, em seguida, alimentado (juntamente com o vapor d'água arrastado) ao reator. Os efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo a gás CG-35, em linha com o reator. Usou-se um detector de condutividade térmica e duas colunas cromatográficas: Porapak Q e peneira molecular 13X.

A fim de elucidar a ação promotora do cobre e do tório, nesses catalisadores, foi medida a atividade catalítica de amostras, formadas pela mistura de magnetita e óxido de tório e/ou óxido de cobre, nas mesmas condições experimentais porém à temperatura de 200°C, para evitar a sinterização do cobre, que ocorreria a partir de 350°C [1]. Utilizou-se óxido de cobre comercial e óxido de tório produzido a partir da reação de nitrato de tório com hidróxido de amônio, à temperatura ambiente, seguido de secagem a 120°C e calcinação a 650°C, sob fluxo de ar sintético [9]. A formação de óxido de tório foi confirmada por difração de raios X.

Resultados e Discussão

Os resultados das análises químicas (Tabela 1) mostraram uma proximidade entre os teores metálicos obtidos e os de partida, indicando que o método de preparação, bem como as condições operacionais, foram adequadas à precipitação dos compostos de ferro dopados com cobre e/ou tório. Essas condições foram facilitadas pelo fato da precipitação dos compostos de ferro e de tório ocorrerem na mesma faixa de pH e possuírem constantes de hidrólise próximas entre si [10]. O cobre foi incorporado aos catalisadores, através de sorção pelo gel misto de ferro e tório; este processo não foi influenciado pela complexação dos íons amônio residuais, como observado em outros trabalhos [6], sugerindo que foram geradas forças de adsorção mais fortes que aquelas envolvidas na complexação. Através da lavagem do gel obtido com solução de acetato de amônio, o íon acetato substituiu alguns grupos hidroxila na estrutura, produzindo hidroacetatos mistos, responsáveis pela produção da magnetita, na etapa de calcinação [11].

A presença da espécie acetato nos precursores foi confirmada pelas bandas de absorção a 1558 e 1403 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do íon Tabela 1. Resultados das análises químicas. Amostra M: magnetita; Amostras C e T: com Cu e Th respectivamente; Amostra TC: com Th e Cu.

Amostra	%Fe (0,06)	%Th (0,06)	%Cu (0,04)
M	68,90	--	--
T	67,38	32,62	--
C	89,95	--	10,05
TC	62,45	30,68	6,87

acetato, respectivamente [12], nos espectros de FTIR. Os espectros mostraram ainda a presença da espécie nitrato, identificada pela banda de absorção em 1385 cm^{-1} [13]. A banda larga, registrada a 3392 cm^{-1} , foi atribuída à vibração de estiramento dos grupos hidroxila, presente na água [13]. As bandas observadas na região de 800 a 200 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações Fe-O em hidróxidos de ferro e aquela a 1026 cm^{-1} é característica da deformação dos grupos OH na superfície do hidróxido de ferro [14].

Os difratogramas dos catalisadores obtidos mostraram os picos característicos da magnetita, em todos os casos [15], não se identificando nenhuma outra fase. As distâncias interplanares não foram alteradas pela presença dos dopantes. Devido à facilidade com que a magnetita aceita íons estranhos em sua estrutura, é provável que as espécies Cu²⁺ tenham penetrado na rede desse óxido, ocupando os sítios octaédricos do Fe²⁺ [16]. Todavia, a similaridade dos raios iônicos do Cu²⁺ (0,73 Å) e Fe²⁺ (0,74 Å) não causou alteração das distâncias interplanares. Por outro lado, o raio iônico da espécie Th⁴⁺ (0,94 Å) gera uma expansão da célula unitária e, então, pode-se concluir que, nas amostras obtidas neste trabalho, o composto de tório permaneceu como uma fase isolada, coexistindo com a magnetita. Comparando os difratogramas das diferentes amostras, nota-se que o cobre não altera a cristalinidade do óxido de ferro, enquanto o tório dificulta a cristalização em presença, ou não, de cobre. Isto é evidenciado pelo alargamento dos picos de difração, caracterizando a diminuição do grau de cristalinidade. Os difratogramas dos catalisadores usados mostraram perfis similares (Figura 1). Neste caso, observou-se a presença de óxido de tório [17]. É provável que o óxido de tório esteja presente nos catalisadores novos como cristais pequenos (não detectáveis por difração de raios X) e que sinterizem durante a reação.

Os termogramas de DSC dos precursores (Figura 2) mostraram um pico endotérmico em temperaturas inferiores a 200°C, atribuído à perda de material volátil, como água, amônia ou ácido acético [11], confirmado pela

perda de massa nas curvas de TG. Este pico pode aparecer desdobrado como consequência das trocas térmicas, que dependem do tamanho de partícula,

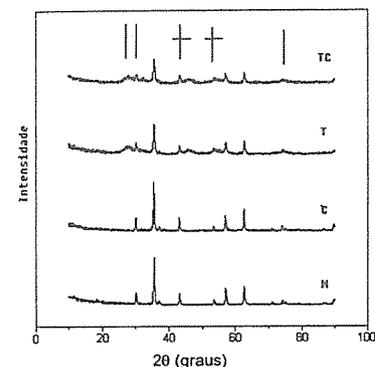


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras obtidas. Amostra M: magnetita; C e T: com Cu e Th respectivamente; TC: com Th e Cu. As barras verticais indicam os picos de reflexão do óxido de tório; as cortadas indicam as duas fases e os demais picos correspondem à magnetita.

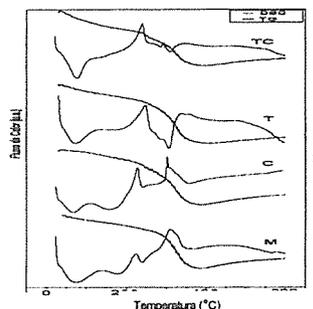


Figura 2. Termogramas de DSC e TG dos precursores dos catalisadores. Amostra M: magnetita; Amostras C e T: com Cu e Th respectivamente; Amostra TC: com Th e Cu.

empacotamento da amostra e outros fatores. Nas curvas das amostras isentas de dopantes, apareceram dois picos exotérmicos na região de 200-300°C e um endotérmico a 240°C. O primeiro deles, acompanhado de pouca perda de massa, pode ser atribuído à formação da hematita, que precede a formação da magnetita, devido ao não acesso do agente redutor (produtos da decomposição do acetato de amônio), como consequência da baixa mobilidade das espécies, no sólido, nessa temperatura. [11]. O outro pico, acompanhado de grande perda de massa, se deve à produção de magnetita. Nesta etapa, a perda de massa gera espaço suficiente para conferir mobilidade às espécies (volume livre) de modo que elas possam ter

acesso ao agente redutor) favorecendo a formação da magnetita. O pico endotérmico, que precede aquele correspondente à formação da magnetita, se deve à saída de material volátil fortemente adsorvido ou de produtos da reação de formação da hematita [11]. O termograma de DSC da amostra com cobre apresentou um perfil similar àquele do material sem dopantes, não havendo deslocamento significativo dos picos. Isto indica que o cobre não altera o processo de formação da magnetita, o que pode ser atribuído à facilidade da magnetita em aceitar esses íons, em sua estrutura [17]. Na curva das amostras com tório verifica-se que o pico, devido à hematita, foi deslocado para temperaturas mais elevadas, indicando que a presença desse dopante dificulta o processo. Como consequência, o pico devido à formação da magnetita foi deslocado para temperaturas mais altas e se apresentou mais alargado, quando comparado à curva do óxido de ferro puro, mostrando que a formação da magnetita ocorre numa faixa mais ampla de temperatura e indicando que o tório dificulta esse processo. Este efeito pode ser atribuído ao tamanho dos cátions Th⁴⁺, gerando tensões no sólido, tornando-o mais rígido e dificultando a mobilidade das espécies para reagir e cristalizar. Isto explica a atuação do tório em dificultar a cristalização e a formação do óxido de tório, durante o teste catalítico. Um perfil similar foi observado com as amostras contendo os dois dopantes.

Os experimentos de TPR produziram curvas com diferentes perfis, como mostra a Figura 3. O termograma da magnetita apresentou um pico a 350°C, atribuído à formação da wustita e um pico largo, na faixa de 400-780°C, associado à produção de ferro metálico [18]. Este pico pode aparecer desdobrado estando o ombro (a temperaturas mais baixas) devido à redução das camadas mais externas das partículas de óxidos de ferro. No caso do material contendo cobre, o pico a 220°C pode ser devido à formação do cobre metálico [19] e/ou da wustita [18]. Nesta curva, o pico associado ao ferro metálico apareceu deslocado para temperaturas mais baixas (400-800°C), em relação ao óxido de ferro puro, indicando que o cobre favorece a produção de ferro metálico. A amostra contendo tório produziu wustita, evidenciada pelo aparecimento de um pico a 250°C [18]. Esta temperatura é inferior àquela observada com o óxido puro (350°C), indicando que esse metal facilita a redução [18]. O pico devido à formação de ferro metálico, no entanto, foi deslocado para temperaturas mais altas (400-1000°C) mostrando que o tório dificulta esta reação. A presença simultânea de tório e cobre nos sólidos causou um deslocamento do pico, atribuído ao cobre e/ou wustita, para temperaturas mais baixas (200°C) em relação ao material contendo apenas cobre, Amostra C (220°C), indicando que o tório facilita esses processos. Por outro lado, o tório causa um alargamento no pico devido ao ferro metálico, em relação ao material contendo cobre, que se estende até temperaturas mais altas. Esses

resultados mostraram que a presença de cobre, em sólidos à base de magnetita favorece a formação do ferro metálico, mas não se pode concluir sobre a formação da wustita. Por outro lado, o tório facilita a formação da wustita e dificulta a produção de ferro metálico. A presença simultânea dos dois dopantes dificulta a formação de ferro metálico.

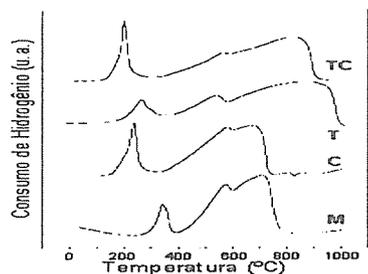


Figura 3. Perfis de redução de TPR. Amostra M: magnetita; C e T: com Cu e Th respectivamente; TC: com Th e Cu.

O efeito provocado pelos dopantes na área superficial específica da magnetita é mostrado na Tabela 2. Observa-se que o cobre pouco altera a área dos sólidos, enquanto o tório aumenta esses valores. Isto pode ser explicado pela introdução dos íons Cu^{2+} na rede, sem gerar tensões ou separações de fase. Por outro lado, o tório forma uma fase isolada, separando os cristais de magnetita, durante a sua formação e evitando a sinterização [20].

Tabela 2. Áreas superficiais específicas dos catalisadores novos (S_g) e usados (S_g^*) e atividade (a), atividade/área e seletividade (S) Amostra M: magnetita; C e T: com Cu e Th respectivamente; TC: com Th e Cu.

Amostr a	S_g (m^2/g)	S_g^* (m^2/g)	$a \times 10^4$ ($\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	$a/S_g \times 10^5$ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	S (%)
M	18	10	8,8	8,8	83
T	35	32	9,2	2,9	84
C	16	10	16,1	16,1	82
TC	32	26	28,9	11,0	85

Os resultados de atividade, atividade por área e seletividade dos catalisadores estão mostrados na Tabela 2. As atividades foram calculados pela média aritmética dos valores de conversão no estado estacionário e as seletividades foram calculadas em valores próximos a 10% de conversão. Observa-se que a presença de cobre aumenta a atividade da magnetita; o valor da atividade por área mostra que esse aumento se deve a uma ação estrutural. Por outro lado, o tório diminui a atividade por

área; esta diminuição é compensada por um aumento de área o que resulta num valor de atividade próximo ao da magnetita pura. Isto indica que o tório atua como promotor textural. A presença simultânea de tório e cobre aumenta ainda mais a atividade e a atividade por área, quando se compara esse sistema àquele contendo apenas cobre. Este valor foi superior ao de um catalisador comercial, com cromo e cobre ($24,2 \times 10^4 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). As seletividades não foram alteradas devido aos dopantes e foram próximas à do catalisador comercial (89%). As atividades das misturas, em forma de pó, da magnetita com óxido de cobre ($3,8 \times 10^4 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e com óxido de tório e de cobre ($2,9 \times 10^4 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) foram inferiores às das Amostras C e TC, respectivamente, sugerindo uma ação eletrônica do cobre.

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer (Figura 4) mostraram a presença de magnetita, como a única fase contendo ferro, nos catalisadores novos e usados, em concordância com os resultados de DRX. Esta técnica permitiu descartar a existência de wustita e/ou ferro metálico nas amostras, que poderiam não ter sido detectadas por DRX. Observou-se que a presença dos dopantes alterou o grau de oxidação da magnetita na ordem $M > C > T > TC$ nos catalisadores novos, como mostra a Figura 5. Nesta figura, X reflete o grau de oxidação da magnetita com fórmula $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; quanto mais alto o valor de X, mais oxidada está a magnetita. Esse parâmetro foi calculado a partir da seguinte expressão: $X = (2 - 1,1 R) / (6 + 4,945R)$. Após o teste catalítico, as Amostras M e C se apresentaram mais reduzidas e, portanto, se tornaram mais estequiométricas. A Amostra C é mais estequiométrica que a Amostra M e isto explica a sua maior atividade intrínseca [2]. Este aumento, na atividade intrínseca, devido à presença do cobre, pode ser explicado considerando-se os dois mecanismos aceitos para descrever a reação de HTS [2]. De acordo com o mecanismo regenerativo, a reação ocorre através de sucessivos ciclos de oxidação e redução, pela água e pelo monóxido de carbono, respectivamente, para formar hidrogênio e dióxido de carbono como produtos. Essas condições são mais favoráveis nas amostras mais reduzidas [2]. Pelo mecanismo de adsorção, os reagentes adsorvidos na superfície do catalisador reagem para formar os produtos que são posteriormente desorvidos. Nas amostras contendo cobre, a mobilidade do oxigênio de rede e das hidroxilas é maior, devido aos elétrons de valência do cobre, quando comparados aos do ferro, levando a um aumento da condutividade e da atividade catalítica. As amostras contendo tório, por outro lado, se tornaram menos estequiométricas, provavelmente devido à cristalização do óxido de tório. A Amostra TC mostrou um grau de redução próximo ao da Amostra C, o que justifica os valores próximos de atividade intrínseca dos dois catalisadores. O elevado valor de atividade da Amostra TC é também atribuído à ação textural do tório.

Comparando-se os resultados de espectroscopia Mössbauer e de difração de raios X com aqueles de TPR,

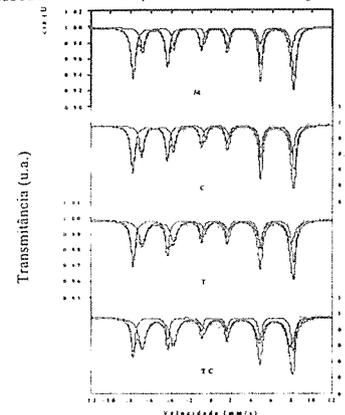


Figura 4. Espectros Mössbauer dos catalisadores obtidos. Amostra M: magnetita; Amostras C e T: com Cu e Th respectivamente; Amostra TC: com Th e Cu.

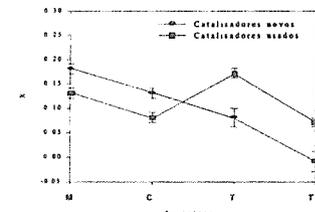


Figura 5. Grau de oxidação (X) dos catalisadores obtidos, calculados pelos espectros Mössbauer. Amostra M: magnetita; C e T: com Cu e Th respectivamente; TC: com Th e Cu

nota-se que os dois primeiros métodos não indicam a formação da wustita nos catalisadores, ao contrário do último método. Esta aparente contradição pode ser atribuída ao fato da wustita ser uma fase instável a temperaturas abaixo de 500°C e sofrer rápida oxidação ao ar. Dessa forma, essa fase pode ser apenas observada por TPR, de modo que essa técnica reflete a tendência de uma amostra ser mais redutível do que outra.

Conclusões

Catalisadores à base de óxidos de ferro, contendo tório e cobre, preparados na forma de magnetita, são ativos e seletivos na reação de HTS. Nestes sistemas, o tório atua como promotor textural aumentando a área específica e como promotor estrutural, mantendo a magnetita num estado reduzido, altamente ativo na reação. A presença simultânea dos dopantes, aumenta a estabilidade da fase ativa, dificultando a produção de ferro metálico. A amostra é mais ativa que um catalisador comercial, possuindo a

vantagem de ser preparada na forma ativa, evitando a redução, numa etapa prévia à reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento do CNPq e PADCT/FINEP. JLRC e PSSN agradecem ao CNPq e PADCT, pelas bolsas concedidas. Os autores agradecem ao Prof. González pelos difratogramas de raios X.

Referências Bibliográficas

- D. S. Newsome *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980, 21 275
- M. V. Twigg; L. Lloyd; D. E. Ridler, *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 1996.
- J. Ladebeck, K. Kochloef in *Preparation of Catalysts VI*, G. Poncelet; J. Martens; B. Delmon; P. A. Jacobs; P. Grange, Ed., Elsevier., 1995, 1079-83.
- V. Idakiev; D. Mihajlova; B. Kunev; A. Andreev *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988, 33, 119.
- E. B. Quadro; M. L. R. M. Dias; A.A.M. Amorim; M. C. Rangel, *J. Braz. Chem.Soc.* 1999, 51.
- M. O. G Souza, E. B. Quadro., M. C. Rangel *Química Nova* 1998, 21, 428.
- R. H. L. Chinchén; M. S. Spencer *Appl. Catal.*, 1984, 12, 69.
- C. F. Baes; R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- W. Stoll in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim. 1996; Vol. 27, 1-37.
- J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- M.C. Rangel, F.Galembeck, *J. Catal.* 1994, 145, 364.
- R. Silverstein; G. C. Basslerand; T. C. Morrill, *Spectrometry Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, New York. 1979.
- R. A. Niquist; R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Orland, 1971.
- U. Schwertmann; R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterization*. Ed. VCH, Weinheim, 1991.
- File PDFSM no 19-0629.
- P. S. Sidhu; R. J. Gilkes; A. M. Posner *Inorg.Nucl. Chem.* 1978, 40, 429.
- File PDFSM no 4-0556.
- I. Lima Júnior, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2001.
- S. Pinna; T. Fantinel; G. Strukul; A. Benedetti; N. Pernicone *Appl.Catal.* 1997, 49, 341.
- M. E. Dry; L. C. Ferreira. *J. Catal.* 1967, 7, 352.



Efeito da Dispersão de Cério nas Propriedades Oxidantes e Redutoras do Vanádio em Catalisadores Modelo

Carla Ramos Moreira¹, Martin Schmal², Marcelo Maciel Pereira¹

¹ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro,

² Núcleo de Catálise/ COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro

e-mail: caketter@email.iis.com.br

Resumo - Abstract

A capacidade de redução e oxidação do vanádio, bem como a interação vanádio-zeólita em sistemas $V_2O_5/HUSY$ e $CeO_2-V_2O_5/HUSY$ foram estudadas. Diferentes métodos para introdução de cério nos catalisadores foram empregados: precipitação a temperatura ambiente e a 90°C, impregnação a seco, assim como troca iônica. Todas as amostras foram submetidas a tratamento com 60% de vapor d'água, a 800°C por 3h. Resultados de análises de Redução a Temperatura Programada (TPR) mostraram que, quando cério e vanádio estão juntos no catalisador, um metal dificulta a redução do outro, indicando a existência de algum tipo de interação entre eles. Através dos resultados de Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS), foi possível observar que espécies reduzidas de vanádio são mantidas após oxidação a 550°C.

The reducing and oxidation properties of vanadium, as well as the interaction vanadium-zeolite on systems $V_2O_5/HUSY$ and $CeO_2-V_2O_5/HUSY$ has been assessed. Different methods aiming at the introduction of cerium in the catalysts have been used such as precipitation at environmental temperature and also at 90°C and wetness impregnation as well as ion exchange. All the samples were submitted to a treatment with 60% of water steam at 800°C for 3 h. The results of the analysis of Temperature Programmed Reduction (TPR) showed that when cerium and vanadium are together in a catalyst, a metal makes it difficult the reduction of the other, which indicates the existence of interaction between vanadium and cerium to a certain extent. In situ UV-vis Diffuse Reflectance experiments indicated that vanadium reduced species are still present after a treatment under oxidizing conditions at 550°C.

Introdução

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) apresenta destaque na indústria do Refino do petróleo [8], que permite transformar resíduo de vácuo em gasolina, diesel e GLP.

No entanto, atualmente há uma tendência geral em se processar cargas mais pesadas. Estas apresentam elevados teores metálicos, fazendo com que o catalisador empregado no processo sofra algumas modificações durante a sua vida útil: há formação de coque e deposição metálica na sua superfície.

No regenerador, parte do coque é queimado, e o estado químico das partículas metálicas depositadas no catalisador se altera, devido à elevadas temperaturas (em torno de 720°C), e à presença de compostos tais como SO_2 , NO_x , H_2O , O_2 , etc.

O vanádio é o maior problema para os catalisadores de FCC, pois é capaz de destruir a estrutura da zeólita, que é o seu componente ativo, exigindo uma alta taxa de reposição do catalisador na unidade. Além disso, o baixo

ponto de fusão do V_2O_5 (690°C) facilita a sua mobilidade e consequentemente aumenta o dano causado à zeólita. Para que ocorra esta migração, se faz necessária a presença de vapor d'água [1].

Para o entendimento deste mecanismo é importante que o estado de oxidação do vanádio seja conhecido. No riser, as espécies de vanádio observadas se encontram em menores estados de oxidação: +2, +3 e +4. Já no regenerador, o vanádio é observado em parte no estado de oxidação +5. Na literatura é sugerido que o vanádio no estado de oxidação +5 seja o responsável pela destruição da zeólita [5].

Wormsbecher et al. [9] propuseram a formação de espécies ácidas de vanádio ($V_2O_5 + H_2O$), como H_3VO_4 e $H_2V_2O_7$, que seriam capazes de quebrar as ligações Si-O-Al da zeólita, colapsando a sua estrutura [7]. Já Pompe et al., sugeriram que a destruição da zeólita resulta do ataque do V_2O_5 às terras-raras no interior da estrutura, formando vanadatos de terras-raras [11]. Portanto, apesar de muito

estudado, o mecanismo de destruição da zeólita ainda não está claro.

O envenenamento por vanádio pode ser controlado evitando-se a sua migração para o interior da zeólita. Isto se consegue através da utilização de "traps" metálicos. Entretanto, somente pequena parte do vanádio tem conseguido ser passivada pelos "traps" atuais. Portanto, é evidente a necessidade de serem desenvolvidos catalisadores mais resistentes ao vanádio.

Sendo assim, o presente trabalho deseja estudar a interação do cério na zeólita e a capacidade de oxidação/redução do vanádio em USY e em uma USY modificada com cério.

Experimental

Os catalisadores modelo foram preparados a partir de uma zeólita ultra-estável (USY), com área BET de 649m²/g, na qual foram realizadas duas trocas iônicas sucessivas a 70°C por 1 h, com solução aquosa de NH_4NO_3 2M. À zeólita assim tratada chamou-se de HUSY.

A HUSY foi calcinada em mufla a 600°C por 2h, e em seguida impregnada a seco com octanoato de vanadila para obtenção de 3000 ppm de vanádio. Em seguida, foi calcinada novamente a 600°C por 3h, de modo a obter V_2O_5 na superfície do catalisador.

O cério foi introduzido nos catalisadores no teor nominal de 5%, empregando duas metodologias: precipitação e impregnação a seco. Na primeira, $Ce(OH)_3$ é precipitado na superfície da HUSY, através do gotejamento simultâneo de NH_4OH 1M com uma solução de $CeCl_3$ 1,5M, em pH igual a oito. Duas temperaturas foram utilizadas, 25 e 90°C; na segunda metodologia, a quantidade necessária de $CeCl_3$ foi solubilizada em etanol e mantida a temperatura de -5°C, assim como a HUSY. Em seguida, a solução de $CeCl_3$ foi adicionada lentamente à HUSY sob constante agitação. Foi preparado ainda um catalisador que empregou o método da troca iônica de cério na rede da HUSY, com solução aquosa de $CeCl_3$ 0,6 M, a 80°C por 1h, para ser utilizado como referência.

Os catalisadores contendo cério foram calcinados em mufla a 600°C por 2h, de modo a obter-se CeO_2 . Em seguida, foram impregnados a seco com 3000 ppm de vanádio, e calcinados novamente a 600°C por 3h.

Todos os catalisadores modelo preparados, sofreram um posterior tratamento com 60% de vapor d'água a 800°C por 3h, de modo a simular as condições operacionais do regenerador.

Tabela 1. Nomenclaturas utilizadas para designar os catalisadores modelo estudados

Amostras	Teor V (ppm)	Teor Ce (%)	Método de introdução de Ce	Tratamento com vapor d'água
V3	2984	-	-	N
HUSYCeTI	-	0,9	Troca Iônica	N
5Ce8a	-	3	Precipitação pH=8; T=25°C	N
5Ce890	-	3,4	Precipitação pH=8; T=90°C	N
5CeV38a	3887	3	Precipitação pH=8; T=25°C	N
5CeV3890	2062	3,4	Precipitação pH=8; T=90°C	N
et5Cç	-	2	Impregnação a seco	N
et5CeV3	2973	2	Impregnação a seco	N
V3tv	2984	-	-	S
5Ce8atv	-	3	Precipitação pH=8; T=25°C	S
5Ce890tv	-	3,4	Precipitação pH=8; T=90°C	S
5CeV38atv	3887	3	Precipitação pH=8; T=25°C	S
5CeV3890tv	2062	3,4	Precipitação pH=8; T=90°C	S
et5Cetv	-	2	Impregnação a seco	S
et5CeV3tv	2973	2	Impregnação a seco	S

As notações utilizadas para identificar as amostras se encontram na Tabela 1.

A determinação dos teores metálicos foi realizada através de um Espectrômetro de Emissão de Plasma (ICP-AES), modelo 1000 da Perkin Elmer. A metodologia empregada na abertura das amostras constituiu na adição de 5 gotas de ácido nítrico (Merck) e 5 ml de ácido fluorídrico (Merck), sobre 100 mg de catalisador. Após a adição, o frasco foi lacrado e colocado em banho maria a 80°C por 30 min.

Análises de Redução a Temperatura Programada (TPR) foram realizadas em um equipamento em fluxo, que utiliza um microreator de quartzo em U. Antes do início da redução, o catalisador foi pré-tratado a 600°C por 2 h, sob fluxo de argônio. Em seguida, foi aquecido sob fluxo de 30 ml/min com uma mistura 1,53% H₂/Ar e taxa de aquecimento de 10°C/min, de 100°C até 1000°C. O consumo de H₂ foi monitorado contra a temperatura.

Análises de Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS) foram realizadas em um espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 5, equipado com acessório de reflectância difusa da HARRICK de geometria Praying Mantis, com câmara de tratamento *in situ*. Inicialmente foi tomado um espectro a temperatura ambiente do catalisador seco a 200°C por 1h. Em seguida, este foi submetido a uma atmosfera redutora, sob fluxo de 20% H₂/N₂ a 10°C/min até 550°C e mantido nesta temperatura por 1h. Depois o catalisador foi submetido a uma atmosfera oxidante, sob fluxo de 20% O₂/N₂ a 10°C/min até 550°C e também mantido nesta temperatura por 1h. Os espectros foram tomados a temperatura ambiente, após as etapas de redução e de oxidação, de 200 a 2000 nm [3], tendo sido usado como branco a zeólita HUSY.

Resultados e Discussão

Os perfis de redução das amostras preparadas por precipitação de cério, são apresentados na Figura 1 e após tratamento com vapor d'água, na Figura 2.

No catalisador V3 a redução tem início em 330°C, apresentando um ombro em 385°C e um pico com um máximo em 709°C. O que vai de acordo com a literatura, visto que para uma amostra com 5,3% de V₂O₅ sobre zeólita HY, tem-se um pico largo de redução que vai de 400-800°C [2].

O perfil de redução da amostra HUSYCeTi, onde o cério se apresenta totalmente trocado na rede da zeólita, apresentou uma larga banda de 300 até 700°C, com máximo em 513°C.

Para o catalisador 5Ce8a, preparado por precipitação a temperatura ambiente, observa-se um pico de redução com um máximo em 563°C. No entanto, para o caso da amostra precipitada a 90°C, é possível observar três regiões distintas de redução: um ombro em 414°C, um pico com

máximo centrado em 624°C e um pico em 786°C. A similaridade entre os espectros dos catalisadores HUSYCeTi e 5Ce8a sugerem que neste último, o cério estaria trocado na rede da zeólita. Já o catalisador 5Ce890 apresenta cério em um estado diferente, possivelmente disperso na zeólita.

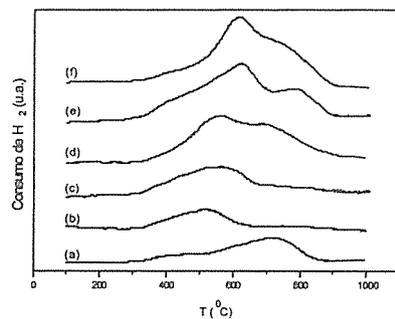


Figura 1. Perfis de redução das amostras: (a) V3; (b) HUSYCeTi; (c) 5Ce8a; (d) 5CeV38a; (e) 5Ce890; (f) 5CeV3890.

Na literatura, se observa para o óxido de cério(IV) um perfil com duas regiões de redução: uma abaixo de 600°C referente a redução superficial; e uma acima de 600°C, que caracteriza a redução de espécies no interior da partícula [6]. Portanto, não se pode descartar a possibilidade do pico em 786°C ser referente a fase de céria separada presente no catalisador 5Ce890.

Nos catalisadores contendo cério e vanádio, o perfil apresentado para a precipitação a temperatura ambiente, se caracteriza por um pico de redução com máximo em 560°C e outro em 686°C. Portanto, se observa que o perfil do sistema bimetalico (5CeV38a) se comporta como o dos sistemas monometálicos somados. Através da Tabela 2, tem-se que a quantidade de $\mu\text{moles H}_2/\mu\text{mol V e Ce}$, dado este obtido através da curva experimental para o catalisador bimetalico, é igual ao consumo de H₂ obtido teoricamente a partir das curvas de V3 e 5Ce8a isolas.

Já o perfil de redução do catalisador 5CeV3890, apresenta um ombro em 420°C e picos em 615°C e 716°C. Neste caso, o consumo de H₂ para o catalisador bimetalico se mostrou inferior ao consumo dos catalisadores monometálicos somados, Tabela 2. Sendo assim, é possível observar que quando em conjunto no catalisador, cério e vanádio inibem a redução um do outro, indicando a existência de interação metálica Ce-V.

É possível verificar ainda que, quando o cério se apresenta na superfície da zeólita (5CeV3890), a sua interação com vanádio é facilitada, diferente do que ocorre quando cério se apresenta trocado na rede (5CeV38a).

Observando-se agora a Figura 2, verifica-se todas as amostras analisadas anteriormente, só que tratadas com vapor. É possível constatar que os perfis se deslocaram para maiores temperaturas.

A exemplo da amostra 5Ce8a que anteriormente apresentava um único pico em 563°C, após o tratamento com vapor passou a mostrar um pico adicional, em 809°C. Supõe-se para este caso específico que, após o tratamento com vapor, ocorra a migração de alguns íons para a superfície, aumentando a capacidade de redução das espécies de cério.

Já para a amostra 5Ce890, o seu terceiro pico de redução se desloca de 786°C para 867°C e fica praticamente com a mesma intensidade que o segundo pico. A dificuldade de redução observada, pode ser explicada tanto pela formação de silicatos e/ou aluminatos de cério, como pela sua interação com alumínio extra rede existentes na USY [10].

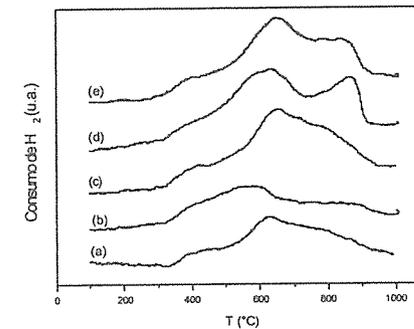


Figura 2. Perfis de redução das amostras após tratamento com vapor: (a) V3tv; (b) 5Ce8atv; (c) 5CeV38atv; (d) 5Ce890tv; (e) 5CeV3890tv.

Os catalisadores contendo cério e vanádio na sua composição, após tratamento com vapor, também apresentaram consumo de H₂ inferior aos seus correspondentes somados de cério e vanádio isolados, Tabela 2.

Tabela 2. Cálculo do consumo de H₂ por moles de V e Ce

Amostra	$\mu\text{mol V}$	$\mu\text{mol Ce}$	H ₂ consumido (μmoles)	$\mu\text{mol H}_2/\mu\text{mol V e Ce}$	$\mu\text{mol H}_2/\mu\text{mol V+Ce}^*$
V3	59,32	-	68,4	1,15	-
5Ce8a	-	219,5	50,12	0,23	-
5CeV38a	77,31	216,9	140,4	0,48	0,47
5Ce890	-	247,7	158,4	0,64	-
5CeV3890	41,26	246,7	150	0,58	0,71
et5Ce	-	90,61	72,4	0,8	-
et5CeV3	61,83	151,21	60,51	0,28	0,9
V3tv	41,67	-	61,7	1,48	-
5Ce8atv	150,2	-	49,1	0,33	-
5CeV38atv	57,24	160,6	79,1	0,36	0,63
5Ce890tv	-	172,9	76,8	0,44	-
5CeV3890tv	29,46	176,6	100,2	0,49	0,59
et5Cetv	118,43	-	73,2	0,62	-
et5CeV3tv	59,41	145,29	104,3	0,51	0,87

*Representa a quantidade de cada metal existente no catalisador bimetalico como estivesse se reduzindo isoladamente, considerando que a redução de um metal não esteja sendo alterada pela presença do outro metal.

Sendo assim, para o catalisador 5CeV38atv, percebe-se que a interação V-Ce aumenta muito após o tratamento com vapor, já que antes o catalisador 5CeV38a não era indicativo de interação metálica. Isto suporta a hipótese

de que com o tratamento a vapor ocorre a migração de espécies de cério trocadas na rede para a superfície, facilitando a interação com vanádio. Já para o catalisador 5CeV3890tv, a diferença no consumo de H₂ do catalisador

bimetálico, com relação ao consumo dos catalisadores monometálicos somados, se manteve em 10%.

Os perfis de TPR para as amostras preparadas por impregnação a seco de Ce se encontram na Figura 3.

A curva do catalisador que só contém cério, se mostra bem larga, com uma inclinação em torno de 541°C, referente à redução das espécies de cério trocadas. No entanto, devido ao fato da banda ser muito larga, é provável que existam também espécies de céria superficiais altamente dispersas. A maior facilidade de redução apresentada para o catalisador *et5Ce*, em comparação a apresentada pelos catalisadores preparados por precipitação, reforçam esta hipótese.

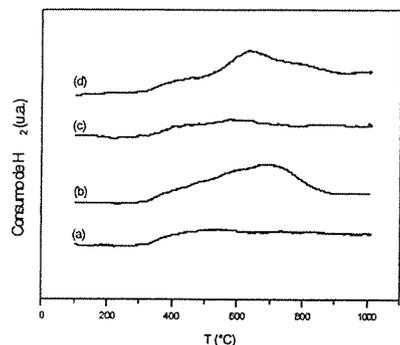


Figura 3. Perfis de redução das amostras: (a) *et5Ce*; (b) *et5CeV3*; (c) *et5CeVt*; (d) *et5CeV3tv*.

O catalisador que contém cério e vanádio juntos, apresentou um perfil muito similar à curva do vanádio isolado (*V3*). No entanto, o consumo de H_2 referente ao catalisador *et5CeV3*, é muito menor do que o consumo apresentado para a soma das curvas dos dois catalisadores monometálicos, *et5Ce* e *V3*. Isto significa que um metal está inibindo a redução do outro, pois juntos consomem muito menos H_2 do que realmente deveriam, Tabela 2.

Como é possível observar, estes catalisadores apresentaram perfis de redução completamente diferentes dos das amostras preparadas por precipitação. Além disso, a diferença apresentada entre consumo de H_2 teórico e experimental é muito maior para os catalisadores preparados através do método de impregnação a seco, do que para os catalisadores preparados por diferentes temperaturas de precipitação. Portanto, uma maior interação Ce-V pode ser proposta para estes catalisadores.

Após o tratamento com vapor destas amostras, também se observou um deslocamento dos picos para uma maior temperatura e ainda, ocorre o surgimento de um ombro próximo a 800°C para todos os catalisadores.

Sendo assim, mesmo utilizando um outro método de preparo, o comportamento de redução continua sendo semelhante; ou seja: o consumo de H_2 para o catalisador bimetalico é sempre menor que o consumo para os catalisadores monometálicos, com e sem tratamento a vapor.

A seguir são apresentados espectros de DRS dos catalisadores *V3*, *et5CeV3* e *et5CeV3tv*. Estes mostram a capacidade de redução com posterior oxidação das espécies de vanádio, na presença ou não de cério, simulando o ciclo redox ao qual o catalisador é submetido no processo de FCC.

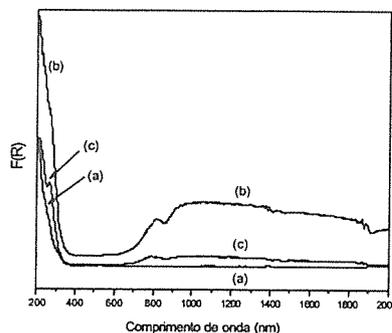


Figura 4. Espectro de DRS do catalisador *V3*: (a) seco a 220°C por 1h, (b) reduzido a 550°C por 1h e depois (c) oxidado a 550°C por 1h.

A linha (a) representa a transição por transferência de carga do oxigênio para o vanádio da espécie de V_2O_5 , obtida após a calcinação a 600°C por 3 h.

Para o catalisador *V3*, Figura 4, é possível verificar a formação de espécies reduzidas de vanádio, devido a intensa banda apresentada na região do visível, caracterizando transferências d-d.

O mais interessante, é que parte das espécies reduzidas formadas são mantidas após oxidação a 550°C por 1h.

No entanto, para o catalisador *et5CeV3*, Figura 5, verifica-se que na região de 400-2000 nm não se observam espécies de vanádio reduzidas. Isto vai de acordo com os resultados de TPR, pois este catalisador foi o que apresentou maior interação VCe, dificultando assim a redução do vanádio.

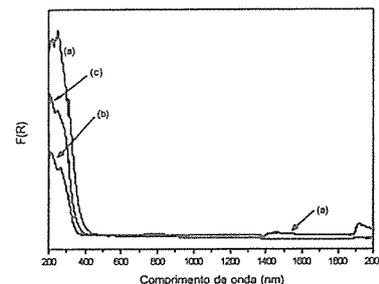


Figura 5. Espectro de DRS do catalisador *et5CeV3*: (a) seco a 220°C por 1h, (b) reduzido a 550°C por 1h e depois (c) oxidado a 550°C por 1h.

Já para o catalisador *et5CeV3tv*, Figura 6, é possível observar espécies reduzidas de vanádio na região do visível. Isto se deve ao fato de que, após tratamento com vapor, supõem-se que as espécies de cério dispersas na superfície migrem para dentro da estrutura, diminuindo a interação VCe. Sendo assim, o vanádio se reduz com maior facilidade.

Não é possível realizar uma análise detalhada das espécies de vanádio formadas e nem do seu grau de polimerização, pois através desta técnica só é possível estudar a primeira esfera de coordenação do vanádio [4]. Sendo assim, com auxílio da literatura é possível supor que o pico que aparece em torno de 800nm na Figura 4, seja referente a V^{4+} octaédrico [4].

Tem-se ainda que os picos que aparecem em comprimentos de onda menores que 300 nm, se devem a espécies monoméricas [7]. Espécies oligoméricas apresentam absorções deslocadas para comprimentos de onda ligeiramente acima de 300 nm. Por outro lado, espécies poliméricas já apresentam uma absorção que se estende até 400 nm.

Conclusões

A metodologia de introdução influencia fortemente a capacidade de redução do cério nos catalisadores.

Tanto a redução do vanádio, como a do cério são prejudicadas quando em conjunto no catalisador. Este efeito foi mais pronunciado no catalisador preparado por impregnação a seco.

A interação VCe apresenta a seguinte tendência: foi nula no catalisador precipitado a temperatura ambiente, aumentou no catalisador precipitado a 90°C, e foi maior no catalisador impregnado. Desta forma, é proposto que a dispersão do cério fora da rede seja maior no catalisador impregnado, que o cério estaria trocado na rede da HUSY no catalisador precipitado a temperatura ambiente, e que o

catalisador precipitado a 90°C conduziria a um sistema intermediário, com parte do cério trocado na rede e parte disperso na superfície da HUSY.

Um tratamento de oxidação a 550°C não é suficiente para oxidar todas as espécies reduzidas de vanádio à V^{5+} .

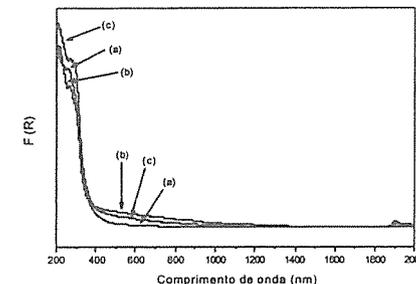


Figura 6. Espectro de DRS do catalisador *et5CeV3tv*: (a) seco a 220°C por 1h, (b) reduzido a 550°C por 1h e depois (c) oxidado a 550°C por 1h.

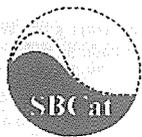
Agradecimentos

À Profa. Maria Isabel Pais, por permitir que as análises de TPR fossem realizadas em seu laboratório na PUC-Rio.

À ANP pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

- M.W. Anderson; M.L. Occelli; S.L. Suib *J. Catal.* **1990**, 122, 374.
- F. Arena; F. Frusteri; A. Parmaliana *Appl. Catal. A: General* **1999**, 176, 189.
- M.A. Banares; M. Martinez-Huerta; X. Gao; I.E. Wachs; J.L.G. Fierro *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 3125.
- G. Catana; R.R. Rao; B.M. Weckhuysen; P.V.D. Voort; E. Vansant; R.A. Schoonheydt *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8005.
- R.H. Nielsen; P.K. Doolin *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 76, 339.
- A. Piras; A. Trovarelli; G. Dolcetti *Appl. Catal. B: Environmental* **2000**, 28, L77.
- C.A. Trujillo; U.N. Uribe; P.-P. Knops-Gerrits; L.A.O. Aguiar; P.A. Jacobs *J. Catal.* **1997**, 168, 1.
- C.A. Trujillo; U.N. Uribe; L.A.O. Aguiar in *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia*, 1997, Vol. 2, 291.
- R.F. Wormsbecher; A.W. Peters; J.M. Maselli *J. Catal.* **1986**, 100 (1), 130.
- S.-J. Yang; Y.W. Chen; C. Li *Zeolites* **1995**, 15, 77.
- R. Pompe; S. Jaras; N.G. Vannerberg *Appl. Catal.*, **1984**, 13 (1), 171.



Cinética de Ativação do Catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃

Márcio Nele[†], Heloysa M. C. Andrade^{*}

Instituto de Química da UFBA
Campus Universitário de Ondina, s/n
40.170-290 Salvador BA Brasil
e-mail: handrade@ufba.br

Resumo - Abstract

A cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ por hidrogênio foi investigada isotermicamente e por redução termoprogramada (TPR). Observou-se a presença de duas espécies de Cu²⁺ redutíveis por hidrogênio identificadas como provenientes do óxido de cobre livre ou "bulk", e do cobre em forte interação com a alumina, possivelmente na forma de aluminato de cobre. As energias de ativação para a redução destas espécies, determinadas por TPR e redução isotérmica, foram aproximadamente 60 e 90 kJ/mol com ordem de reação unitária em relação ao hidrogênio. Os resultados de redução isotérmica demonstraram que a cinética de redução destas duas espécies é melhor descrita pelo modelo do crescimento isotrópico do cristal.

The kinetics of reduction of the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst by hydrogen was investigated isothermally and by temperature programmed reduction (TPR). Two reducible Cu²⁺ species were detected, the first one was identified as CuO bulk and the other as Cu²⁺ strongly interacting with alumina, possibly in the form of copper aluminato. The activation energies for the reduction of these two species, obtained from TPR and isothermal measurements, were 60 and 90 kJ/mol, respectively, and the reaction order in relation to hydrogen was one. The isothermal reduction data showed that the isotropic growth model is the most appropriate to describe the reaction rate data for both Cu²⁺ species.

Introdução

Catalisadores do tipo CuO/ZnO/M₂O₃ (M=Al, Cr) são usados em importantes processos industriais tais como síntese de metanol, e produção de hidrogênio [1]. Este sistema tem atraído um grande interesse acadêmico na elucidação da etapa de preparação [1-3], entretanto poucos artigos tratam da etapa de ativação deste catalisador.

Naidu *et alii* [4] estudou, isotermicamente em aparato termogravimétrico, a cinética de redução de um catalisador comercial (CuO/ZnO/Fe₂O₃). A equação de Prout-Tompkins foi a que melhor descreveu a cinética de redução e uma energia de ativação de 49 kJ/mol foi encontrada para a redução por H₂.

Sistemas modelo CuO, CuO/ZnO e CuO/Al₂O₃ foram utilizados para estudar a cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃. Naumov *et alii* [8] obteve curvas sigmoidais, atribuída a processos autocatalíticos, para a redução isotérmica com ordem de reação um para a pressão parcial de H₂. Ele concluiu que o óxido de zinco e a alumina retardam a redução do óxido de cobre, no entanto o óxido de zinco acelera a

última etapa da redução. Contrariamente a Ruggeri *et alii* [5] que afirma que a alumina aumenta a reatividade do CuO, frente a redução, pelo aumento da dispersão do óxido de cobre e que, apesar de aumentar a dispersão o óxido de zinco retarda a redução. Bueno *et alii* [9] estudou a redução de catalisadores CuO/ZnO/Al₂O₃ e CuO/ZnO/Cr₂O₃. Nestes sistemas o processo de redução apresentou uma energia de ativação de até 107 kJ/mol, maior do que a normalmente encontrada para o CuO, sugerindo a formação de espécies Cu²⁺ estáveis.

Este trabalho tem por objetivo investigar a redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ por redução termoprogramada e isotermicamente de modo a obter a expressão da taxa mais apropriada e a energia de ativação da redução.

Experimental

Os experimentos para a determinação da cinética de redução foram realizados em um aparato experimental padrão para realização de experimentos de redução termoprogramada [6] que permite a coleta de dados de consumo de hidrogênio durante a redução isotérmica ou

não isotérmica da amostra. A fração de hidrogênio na mistura redutora foi 3% v/v.

Para estudar o processo de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃, escolheu-se uma amostra de razão atômica Cu/Zn/Al=40/45/15 altamente ativa para a reação de shift e ponto central do planejamento de mistura. Esta amostra foi preparada pela OXITENO, segundo o método apresentado em Lima *et alii* [7]. Amostras de sistemas modelo CuO, CuO/ZnO (1:1), CuO/Al₂O₃ (3:1), foram preparadas pelo mesmo método.

Resultados e Discussão

Estudo isotérmico

O consumo de hidrogênio corresponde à etapa na qual as ligações Cu-O são rompidas formando átomos de cobre. A Figura 1 mostra as curvas de redução obtidas, admitindo-se o gás durante o aquecimento. Este procedimento resulta em um catalisador parcialmente reduzido (grau de redução $\alpha = \alpha_0$ em $t=0$) quando atinge-se a temperatura desejada para o estudo da reação.

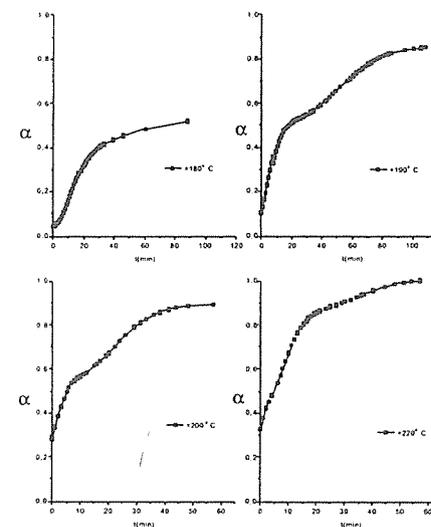


Figura 1: Reduções Isotérmicas a Diferentes Temperaturas (α = grau de redução)

A 180°C a curva de redução apresenta a forma sigmoidal típica para reações topoquímicas [8] ou autocatalíticas [4], especialmente para a redução do CuO; os três estágios do processo (indução: $0 < \alpha < 0,1$, aceleração: $0,1 < \alpha < 0,65$ e atenuação: $0,65 < \alpha < 1$) podem ser visualizados.

A 180°C apenas a primeira espécie de cobre, identificada através de TPR como sendo CuO livre [6], é reduzida. A partir de 190°C a redução ocorre em dois estágios, caracterizados por diferentes coeficientes

angulares das etapas de aceleração. No primeiro estágio a espécie identificada CuO livre é reduzida, e no segundo estágio uma espécie de Cu²⁺, identificada como hipoteticamente CuAl₂O₄ [9] é lentamente reduzida. A partir desta temperatura perdeu-se totalmente a informação relativa ao período de indução, pois a conversão inicial α_0 já era muito alta.

As reações topoquímicas são caracterizadas pela formação de núcleos do produto sólido (cobre metálico) na superfície. Arbitariamente estes processos podem ser divididos em dois tipos: reação com formação de núcleos na superfície do sólido e reações com formação de núcleos no seio do sólido. Baseando-se apenas em dados de conversão é extremamente difícil determinar-se a localização dos núcleos, o que traz como conseqüências equações cinéticas baseadas em hipóteses contraditórias em relação à formação dos núcleos serem capazes de descrever a taxa de reação com o tempo.

Uma descrição simplificada da cinética química de um sistema é baseada em uma equação definindo a relação entre a taxa de conversão α e o tempo [10]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T, b) f(\alpha, d) \quad \text{eq. 1}$$

O termo correspondente ao modelo de Arrhenius $k(T, b)$ é dependente apenas da temperatura e os parâmetros do modelo (b) são características termodinâmicas do sistema investigado.

O termo cinético $f(\alpha, d)$ depende somente do grau de conversão (α). Os parâmetros do modelo (d) são determinados pelo modelo cinético escolhido para descrever a reação.

Várias são as equações cinéticas que podem descrever uma curva α versus t tipo sigmoidal (Tabela 1) [11]:

Tabela 1: Equações Capazes de Descrever uma Curva α -t Tipo Sigmoidal

Equação	$g(\alpha, d) = k(T, b)t$	$f(\alpha, d) = 1/k(T, b)(d\alpha/dt)$
Avrami	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/n}$
Prout-Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$	$\alpha(1-\alpha)$

A equação de Avrami foi derivada assumindo-se núcleos aleatoriamente distribuídos, criados a uma taxa constante durante a reação e cujas interfaces crescem a uma taxa constante. O parâmetro n é determinado pela forma do núcleo, ou seja pela direção preferencial de crescimento. Quando $n=2$ o núcleo tem crescimento unidimensional (aculeiforme), quando $n=3$ o núcleo cresce bidimensionalmente (núcleo planiforme) e quando $n=4$ o núcleo cresce nas três dimensões (núcleo esferiforme) [11].

A equação de Prout-Tompkins foi derivada para reações de decomposição de sólidos de primeira ordem e autocatalíticas que ocorrem via formação e crescimento de núcleos na superfície e seio do material.

[†] Endereço atual: Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRRJ

As principais hipóteses envolvidas no desenvolvimento do modelo são: todos os núcleos estão presentes no início da reação e o crescimento dos núcleos é bidimensional [11]. Bond *et alii* [12] e Vogt *et alii* [13] utilizaram com sucesso esta equação para descrever a redução do óxido de cobre.

Outras equações baseadas em modelos geométricos ou de processo controlado pelo crescimento da interface [14] podem ser utilizadas para descrever a cinética de redução. Neste tipo de modelo, assume-se que a nucleação ocorre rapidamente e o processo é governado pelo crescimento da interface. No modelo de crescimento reativo interfacial ("reactive interfacial growth model") [15] pode-se obter as seguintes relações para casos particulares:

1. Crescimento isotrópico do cristal (modelo cúbico ou esférico):

$$\frac{k_i t}{a_c} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad \text{eq. 2}$$

2. Crescimento unidimensional (modelo cilíndrico ou do paralelepípedo):

$$\frac{k_i t}{a_c} = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \quad \text{eq. 3}$$

3. Crescimento bidimensional (quando as dimensões laterais são muito maiores que a espessura do cristal):

$$\frac{k_i t}{a_c} = \alpha \quad \text{eq. 4}$$

onde k_i é a constante da taxa de crescimento interfacial, a_c é a menor dimensão do cristal e t é o tempo.

Estas equações podem descrever satisfatoriamente a redução do óxido de cobre em termos fenomenológicos.

Neste trabalho, escolheu-se o modelo que melhor descreve os dados experimentais a partir da melhor equação obtida por regressão linear (critério dos mínimos quadrados).

A análise cinética será feita inicialmente pelo método da constante de taxa empírica (k_r) [15]. O maior coeficiente angular da curva sigmoideal (ξ_r), é uma complexa função da constante da taxa de germinação (k_g) e da constante da taxa de crescimento interfacial (k_i), além da pressão (concentração de agente redutor) e temperatura do sistema:

$$k_r = f(P, T, k_g, k_i) \quad \text{eq. 5}$$

Inicialmente, estudou-se o processo de redução para o gás admitido durante o aquecimento. O resultado obtido a 220°C não foi utilizado, pois ao atingir esta temperatura a redução da primeira espécie de Cu^{2+} já está em período desaceleratório, não sendo possível calcular a velocidade empírica.

Utilizando o método da constante empírica da taxa de reação, a energia de ativação obtida por regressão linear foi de 71 kJ/mol para a redução do óxido de cobre. Para a segunda espécie redutível presente no catalisador, a energia de ativação calculada foi de 102 kJ/mol, significativamente maior do que a energia de ativação do CuO livre, confirmando a estabilização de parte dos

íons Cu^{2+} presentes no catalisador, possivelmente por íons aluminato oriundos da espécie hipotética CuAl_2O_4 .

A escolha de um modelo mecanístico dentro de um conjunto de modelos passíveis de descrever o sistema é uma parte específica da estatística aplicada à experimentação, conhecida como discriminação de modelos, que conta com métodos próprios para seleção do modelo mais apropriado. Neste trabalho optou-se pela utilização da abordagem tradicional em virtude da magnitude do erro experimental na determinação da cinética isotérmica.

Serão mostradas detalhadamente a escolha do modelo para as reduções a 180°C e 190°C, com o hidrogênio adicionado durante o aquecimento. Nos outros casos serão apresentados apenas os resultados finais. Por motivos operacionais, o primeiro estágio da redução (indução) não será analisado, pois não foi possível obter pontos experimentais suficientes nos primeiros instantes da reação.

A Figura 2 apresenta a curva de redução a 180°C. O segundo estágio (aceleração) foi analisado utilizando as equações descritas anteriormente para as duas espécies de Cu^{2+} . São apresentados a seguir alguns resultados da regressão (o coeficiente angular - constante da taxa - e o somatório dos quadrados dos resíduos - SS_{res}) para cada uma destas equações e para as duas espécies de cobre redutíveis (Tabela 2 e Tabela 3).

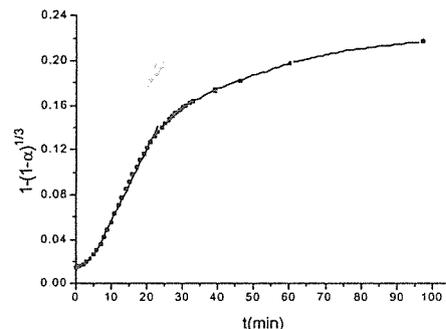


Figura 2: Comparação Entre o Modelo Escolhido e os Dados Experimentais

As equações que melhor descreveram os dados experimentais foram as equações correspondentes aos modelos de crescimento interfacial, especialmente a Equação 2 que apresentou menor somatório do quadrado dos resíduos. O ajuste deste modelo aos dados experimentais pode ser avaliado na Figura 2. A parte da curva não descrita pelo modelo está relacionado a transformações físicas do sistema, como recristalização e aglomeração, de elevada complexidade e que não foram tratadas neste trabalho.

Tabela 2: Resultados da Discriminação de Modelos para a Redução Isotérmica do Óxido de Cobre

$g(\alpha, t) = k(T, b)t$	$k(T, b)$	SS_{res}
α	0,01628	0,00098
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	0,02135	0,00375
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	0,01810	0,00416
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	0,01532	0,00361
$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0,00929	0,00019
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0,00647	0,00008
$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$	0,09981	0,20501

Tabela 3: Resultados da Discriminação de Modelos para a Redução Isotérmica do Aluminato de Cobre

$g(\alpha, t) = k(T, b)t$	$k(T, b)$	SS_{res}
α	0,00398	0,00033
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	0,00464	0,00045
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	0,00344	0,00026
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	0,00272	0,00017
$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0,00259	0,00012
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0,00189	0,00006
$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$	0,01646	0,00627

Este mesmo procedimento foi repetido para a curva obtida a 190°C, com o gás admitido durante o aquecimento. Para a redução da espécie identificada como óxido de cobre, o modelo isotrópico de crescimento do cristal também descreveu satisfatoriamente os dados experimentais. Para a espécie identificada como Cu^{2+} em forte interação com a alumina os mesmos modelos foram testados. Novamente a equação obtida do modelo isotrópico de crescimento do cristal foi a que resultou em menor soma dos quadrados dos resíduos, indicando uma boa aderência dos pontos experimentais ao modelo. A equação de Avrami com $n=4$ e a equação baseada no crescimento bidimensional do cristal também descreveram satisfatoriamente os dados experimentais, porém escolheu-se o modelo isotrópico para descrever os dados experimentais pois este apresentou menor soma dos quadrados dos resíduos (SS_{res}) e já foi utilizada com sucesso para descrever a redução desta mesma espécie [16].

O ajuste do modelo aos dados experimentais pode ser avaliado na Figura 3.

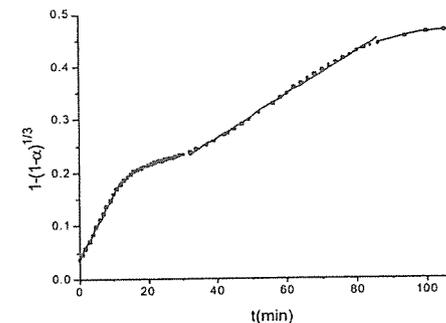


Figura 3: Comparação Entre o Modelo Escolhido e os Dados Experimentais

As energias de ativação obtidas utilizando o modelo do crescimento isotrópico do cristal foram 65 kJ/mol para a espécie identificada como CuO livre e 92 kJ/mol para a espécie CuAl_2O_4 .

Estes valores de energia de ativação estão em boa concordância com a faixa de valores obtidos na literatura para a redução destas duas espécies [9, 16, 17] e com os valores obtidos por redução termoprogramada.

Estudo Não-isotérmico

Se a temperatura do reator aumentar linearmente com o tempo e a equação da taxa for escrita na forma padrão de Arrhenius, no ponto onde a taxa de redução é máxima tem-se:

$$\ln \frac{T_m^2 C_p^*}{\beta} + \ln q S_m^{q-1} = \frac{E}{RT_m} + \ln \frac{E}{RA} \quad \text{eq. 6}$$

onde o subscrito m refere-se ao ponto de máxima taxa de reação, E é a energia de ativação, T é a temperatura, A é o fator pré-exponencial, p a ordem de reação em relação ao hidrogênio, q a ordem de reação em relação ao sólido e R a constante universal dos gases.

Conhecendo-se os valores de p e q , um gráfico linear do lado esquerdo da equação versus $1/T_m$ terá como coeficiente angular E/R e coeficiente linear $\ln(E/RA)$. Desta forma pode-se obter os valores numéricos da energia de ativação (E) e do fator pré-exponencial (A).

Se for assumido que $q=1$ e $p=1$, obtém-se [6]:

$$\ln \frac{T_m^2 C_p^*}{\beta} = \frac{E}{RT_m} + \ln \frac{E}{RA} \quad \text{eq. 7}$$

A análise cinética só foi realizada para as duas principais espécies de Cu^{2+} presentes no catalisador, representadas por dois picos bem definidos.

O gráfico apresentando a regressão linear dos dados obtidos a diferentes taxas de aquecimento segundo a Equação (9) é apresentado na Figura 4 e os parâmetros cinéticos estimados na Tabela 4.

A análise dos gráficos dos resíduos mostra que não há nenhuma tendência aparente nos resíduos. Este resultado indica que não há nenhuma violação da

hipótese de normalidade do erro experimental e que o modelo descreve satisfatoriamente os dados experimentais.

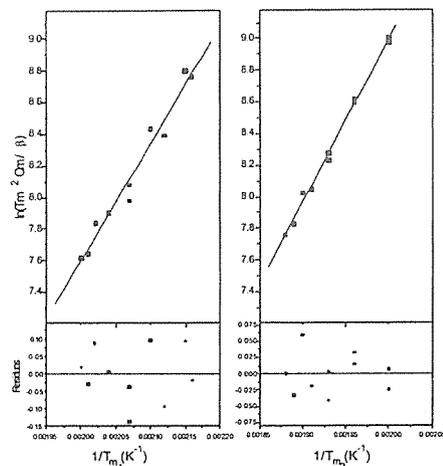


Figura 4: Gráfico da Curva de Obtenção da Energia de Ativação pelo Método da Variação da Taxa de Aquecimento

Tabela 4: Parâmetros Cinéticos Estimados

Parâmetro cinético	Primeira espécie de Cu ²⁺	Segunda espécie de Cu ²⁺
Energia de ativação (E) [‡]	61±9 kJ/mol	86±5 kJ/mol
Fator pré-exponencial (A)	10 ⁹ l/(mol/s)	10 ⁹ l/(mol/s)

Comparando-se os dados obtidos com os da literatura, pode-se afirmar que o primeiro pico de redução (E=61±9kJ/mol) corresponde à redução do CuO livre (*bulk*), cuja energia de ativação varia na literatura de 40 a 68 kJ/mol. A energia de ativação da redução da segunda espécie de Cu²⁺ (E=86±5kJ/mol) corresponde à energia de ativação da redução de íons cobre estáveis. Bueno *et alii* [9] atribuem esta estabilização à formação de uma espécie hipotética CuAl₂O₄, na qual o Cu²⁺ está em forte interação com o íon aluminato.

Para verificar-se a hipótese da taxa de redução ser de primeira ordem em relação ao hidrogênio, realizou-se experimentos adicionais com uma corrente redutora H₂/N₂ a 5% de H₂ (v/v). A equação utilizada para determinar a energia de ativação global do processo de redução do óxido de cobre mássico, representada por uma reta, foi capaz de descrever o efeito da variação da

[‡] Com 95% de confiança.

concentração de hidrogênio. Na redução do Cu²⁺ estabilizado, a equação utilizada também é capaz de descrever o efeito da variação da concentração de hidrogênio na corrente de alimentação na faixa estudada, indicando que a reação é de primeira ordem em relação ao hidrogênio para as duas espécies de Cu²⁺.

Comparando-se estes resultados com a literatura observa-se que a maioria dos autores [9, 19] obtiveram ordem de reação em relação ao hidrogênio, na redução do óxido de cobre livre (ou puro). Por outro lado, nenhum trabalho determina a ordem de reação da redução do Cu²⁺ estabilizado.

Conclusões

O processo de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ é melhor descrito pela equação derivada do modelo do crescimento interfacial isotrópico. São identificáveis duas espécies de Cu²⁺, uma de mais fácil redução identificada como óxido de cobre livre e outra de redução mais lenta, sugerindo uma estabilização do Cu²⁺ por uma outra espécie, identificada como sendo a alumina.

A energia de ativação calculada por reduções termoprogramadas e reduções isotérmicas apresentou ótima concordância para as duas espécies de óxido de cobre presentes no catalisador (aproximadamente 60 e 90 kJ/mol). A ordem de reação em relação hidrogênio foi unitária. Os resultados de redução isotérmica demonstraram que a cinética de redução é melhor descrita pelo modelo do crescimento isotrópico do cristal para as duas espécies de Cu²⁺.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq e FAFEN pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- G.C. Chinchén, L. Davies, R.J. Oldman, S.J. Andrews, in: Proceedings of the Sixth International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain la Neuve, Belgium, 1994, vol. 1, p. 49.
- S. Fujita, A.M. Satrujo, G.C. Shen, N. Takezawa, *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 85.
- M. J. L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apestequia, *Appl. Catal.* **1995**, *131*, 283.
- S. R. Naidu *Technology* **1972**, *9* (2&3), 123.
- O. Ruggeri, F. Trifirò, A. Vaccari, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, *42*, 120.
- A. Jones, B. McNicol, *Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*. New York, Marcel Decker Inc., 1986.
- A. A. G. Lima, M. Nele, E. L. Moreno, H. M. C. Andrade, *Appl. Catal.* **1998**, *171*, 31.
- Y. B. Naumov *et alii*, *Kinet. I Katal.* **1986**, *27*(4), 818.
- J. M. C. Bueno, M. Gazzano, M. G. Coelho, A. Vaccari, *Appl. Catal.* **1993**, *103*, 69.

- J. Militiký, J. Sesták, *Thermochimica Acta* **1992**, *203*, 31.
- D. Dollimore, *Thermochimica Acta* **1992**, *203*, 7.
- W. D. Bond, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1573.
- H. H. Vague, *J. Catal.* **1962**, *1*, 171.
- J. Sesták, *et al*, *Thermochimica Acta* **1971**, *3*, 78.
- B. Delmon, *Introduction a la Cinétique Hétérogène*. Paris, Technoprint 1969.

- S. Gusi, F. Trifirò, A. Vaccari, *React. of Solids* **1986**, *2*, 59.
- M. T. Pouchot *et alii*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 911.
- S. J. Gentry, N. W. Hurst, A. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **1981**, *77*, 603.
- H. Schoepp *et alii*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1970**, *1271*, 1283.



Oxidação de Monóxido de Carbono em Presença das Magnetitas $Ni_xFe_{3-x}O_4$ e $Co_xFe_{3-x}O_4$.

Maria de Fátima Fontes Leles[†], Rachel V. R. A. Rios, Rochel M. Lago, José Domingos Fabris e Wagner N. Mussel

Departamento de Química – ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG

*mffontes@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo - Abstract

Investigou-se a atividade catalítica das magnetitas $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x_{Ni} = 0; 0,10; 0,28; 0,54$) e cobalto $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x_{Co} = 0; 0,19; 0,38; 0,75$) na oxidação de CO. As magnetitas foram caracterizadas por análise química, medidas de magnetização, DRX e espectroscopia Mössbauer à temperatura do ambiente. Os testes mostram que a presença de Ni^{2+} ou Co^{2+} na estrutura do material têm forte efeito na atividade catalítica, promovendo a oxidação de CO a temperaturas muito inferiores, se comparada à magnetita não substituída. Análises por DRX e Mössbauer dos catalisadores após reação de oxidação de CO indicam que enquanto a magnetita pura é convertida completamente a hematita, as magnetitas substituídas são convertidas para uma mistura de maghemita e hematita. Estes resultados indicam que a presença de Ni^{2+} e Co^{2+} na magnetita estabilizam a estrutura do tipo espinélio, desfavorecendo assim a formação da hematita

The activity of nickel- $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x_{Ni} = 0; 0,10; 0,28; 0,54$) and cobalt- $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x_{Co} = 0; 0,19; 0,38; 0,75$) doped magnetites on the oxidation of CO was investigated. The samples were characterized by conventional chemical analyses, saturation magnetization measurements, XRD and by room temperature Mössbauer spectroscopy. The catalytic experiments showed the influence of structural Ni^{2+} or Co^{2+} in promoting the oxidation of CO at lower temperatures, compared to the pure magnetite. XRD and Mössbauer analyses after the oxidation of CO indicate that pure magnetite is fully converted to hematite. The doped magnetites were converted to a mixture of maghemite and hematite. These results suggest that the spinel structure is thermally stabilized if it contains Ni^{2+} or Co^{2+} , occurring its conversion to hematite at significantly higher temperatures.

Introdução

Óxidos de ferro tais como magnetita (Fe_3O_4) e hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) têm sido usados como catalisadores, em vários processos. Esses óxidos apresentam características semicondutoras, que são adequadas para reações em que estejam envolvidos processos de oxidação ou de redução.^{1,2,3,4,5}

Magnetitas podem ser obtidas em extensa faixa de composição química, com a adição de um terceiro metal ($M_xFe_{3-x}O_4$, M = metal, em que x varia de 0 a 1). A alteração de estequiometria acarreta mudanças significativas nas propriedades de oxidação-redução desses óxidos, efeito de grande importância em catálise, pois permite

preestabelecer as propriedades catalíticas, de acordo com a reação de interesse.

Neste trabalho, magnetitas substituídas com Ni^{2+} ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) ou Co^{2+} ($Co_xFe_{3-x}O_4$) foram preparadas, caracterizadas e estudadas como catalisadores na oxidação de monóxido de carbono. Essas magnetitas apresentam sistema de cristalização cúbico do tipo espinélio invertido, estando os íons Fe^{2+} no sítio octaédrico e os íons Fe^{3+} distribuídos em igual proporção entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Ni^{2+} e Co^{2+} tendem a ocupar preferencialmente os sítios octaédricos.⁶

[†]Endereço atual: Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 29060-900, Vitória (ES)

Experimental

As amostras foram sintetizadas segundo o método proposto por Abreu Filho et al.⁷, baseado na síntese do precursor, hidróxido-acetato férrico, e conversão a magnetita, por aquecimento em atmosfera de N_2 , a 430 °C. As magnetitas foram caracterizadas por análise de Fe^{2+} e Fe total, por dicromatometria, absorção atômica (Carl Zeiss Jena AAS), medidas de magnetização de saturação⁸, difração de raios-X (DRX; Rigaku Geigerflex) e espectroscopia Mössbauer à temperatura do ambiente.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo, com 20 mg das amostras de magnetita em fluxo de 55 mL/min de CO/O_2 (2:1). As análises dos produtos de reação foram feitas em um cromatógrafo gasoso SHIMADZU 17A.

Resultados

As fórmulas químicas obtidas para as magnetitas, com base nos dados da análise química, e os valores de magnetização são mostrados na Tabela 1. Verifica-se que a magnetização de saturação diminui, à medida que a concentração do íon dopante na estrutura cristalina aumenta. As análises químicas mostram um conteúdo de Fe^{3+} constante, enquanto o de Fe^{2+} diminui, na medida em que o teor de Ni^{2+} ou Co^{2+} aumenta. Estes resultados mostram ainda que o Co^{2+} e o Ni^{2+} substituem preferencialmente o íon Fe^{2+} , no sítio octaédrico.

Tabela 1. Medidas de magnetização e composição química das magnetitas dopadas com níquel e com cobalto.

Amostras	$\sigma J kg^{-1} T^{-1}$	Fórmula
Mag00	92,5	$Fe^{3+}_{2,03}Fe^{2+}_{0,95}O_4$
Co019	66,6	$Fe^{3+}_{2,07}Fe^{2+}_{0,71}Co_{0,19}O_4$
Co038	50,0	$Fe^{3+}_{2,04}Fe^{2+}_{0,56}Co_{0,38}O_4$
Co075	39,9	$Fe^{3+}_{2,02}Fe^{2+}_{0,22}Co_{0,75}O_4$
Ni010	76,6	$Fe^{3+}_{2,08}Fe^{2+}_{0,77}Ni_{0,10}O_4$
Ni028	70,1	$Fe^{3+}_{2,05}Fe^{2+}_{0,64}Ni_{0,28}O_4$
Ni054	66,3	$Fe^{3+}_{2,03}Fe^{2+}_{0,41}Ni_{0,54}O_4$

= vacância

a) Oxidação de CO por Magnetitas Dopadas com Níquel.

A Figura 1 mostra o efeito da temperatura, na oxidação de CO, em presença das magnetitas $Ni_xFe_{3-x}O_4$.

Observa-se que a magnetita com maior proporção de níquel (Ni054) mostra atividade catalítica a partir de 100 °C, chegando a conversões de CO de 55 %, a 200 °C.

Por outro lado, os catalisadores Mag00, Ni010, Ni028 e Ni054 mostram atividade catalítica somente a temperaturas superiores a 200 °C. Acima de 300 °C, o comportamento é semelhante, para todas as amostras.

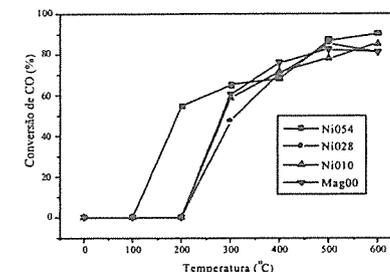


Figura 1. Efeito da temperatura na oxidação de CO em presença de $Ni_xFe_{3-x}O_4$.

A Figura 2 mostra as análises por DRX, dos catalisadores $Ni_xFe_{3-x}O_4$, antes e depois da oxidação de CO. Os difratogramas, antes da oxidação de CO apresentam reflexões intensas, relativas aos planos (311), (440), (220), (221), (400) e (422), mostrando a presença da fase espinélio bem cristalizada, para todas as amostras.

Após a oxidação de CO, os difratogramas para as amostras Mag00 e Ni010 mostram reflexões características de hematita, sugerindo a oxidação das magnetitas durante a reação. Por outro lado, os DRX dos catalisadores Ni028 e Ni054 mostram a presença de ambas as fases, hematita e espinélio (magnetita ou maghemita).

Os espectros Mössbauer das amostras, obtidos à temperatura do ambiente, antes e após oxidação de CO, são mostrados na Figura 3. O da magnetita antes da oxidação de CO é constituído por dois sextetos. O sexteto mais externo é devido a Fe^{3+} no sítio tetraédrico da estrutura do óxido, enquanto o mais interno é devido aos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , no sítio octaédrico. Observam-se mudanças nas intensidade da linha de ressonância dos sítios tetraédricos e octaédricos, de coordenação do ferro, devido à incorporação progressiva do níquel à rede cristalina das magnetitas, ao longo da série. A partir dos ajustes dos espectros, foram calculados os parâmetros Mössbauer, mostrados nas Tabelas 2 e 3, que permitem identificar as fases óxido de ferro presentes.

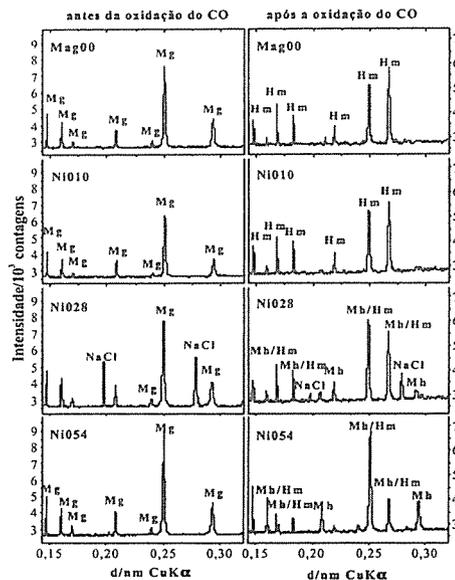


Figura 2. Difratomogramas de raios X das amostras de magnetita, $Ni_xFe_{3-x}O_4$, antes e após oxidação de CO (Padrão interno = NaCl, Mg = magnetita, Mh = Maghemita, Hm = hematita).

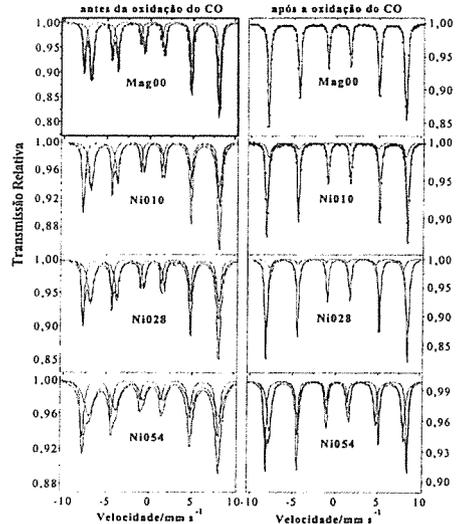


Figura 3. Espectros Mössbauer, à temperatura do ambiente, das amostras de magnetitas, $Ni_xFe_{3-x}O_4$, antes e após oxidação de CO.

Os valores dos parâmetros Mössbauer deduzidos destes espectros, especificamente, campo hiperfino, deslocamento isomérico e deslocamento quadrupolar, antes da oxidação de CO, corroboram os resultados de DRX, confirmando a presença de apenas uma fase, a magnetita.

Os espectros Mössbauer das amostras, após a oxidação de CO, indicam que apenas a magnetita pura é totalmente convertida para hematita, ao passo que as amostras dopadas com níquel Ni010, Ni028 e Ni054 são convertidas para maghemita/hematita, nas proporções 89/11, 79/21 e 48/52, respectivamente (Tabela 3).

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer para as magnetitas dopadas, $Ni_xFe_{3-x}O_4$, à temperatura do ambiente, antes da oxidação de CO.

Amostra	Sítio	B_{hf}/T	$\delta/mm\ s^{-1}$	$2\epsilon_Q/mm\ s^{-1}$	AR
Mag00	$[Fe^{3+}]$	49,2	0,28	-0,01	36
	$\{Fe^{3+/2+}\}$	46,2	0,66	0,01	64
Ni010	$[Fe^{3+}]$	49,2	0,26	-0,03	47
	$\{Fe^{3+/2+}\}$	46,5	0,69	0,01	53
Ni028	$[Fe^{3+}]$	49,3	0,28	-0,02	52
	$\{Fe^{3+/2+}\}$	47,1	0,70	0,01	48
Ni054	$[Fe^{3+}]$	49,3	0,28	-0,02	53
	$\{Fe^{3+/2+}\}$	47,2	0,69	0,02	47

Parâmetros Mössbauer (298 K); δ = deslocamento isomérico, relativo ao αFe ; $2\epsilon_Q$ = deslocamento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área relativa; [] e { }, sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

A distinção entre maghemita e hematita, pela espectroscopia Mössbauer, é possível através da análise dos subspectros de Fe^{3+} . No caso da maghemita pura, o Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos são praticamente coincidentes, à temperatura do ambiente, dando origem assim a espectros Mössbauer aparentemente de um único sexteto, com raíes largas. O espectro Mössbauer da hematita também apresenta um único sexteto de Fe^{3+} , porém com campo hiperfino maior (51,6 tesla) que o equivalente, da maghemita (49,0 tesla)⁶.

Tabela 3. Parâmetros Mössbauer para as magnetitas dopadas com $Ni_xFe_{3-x}O_4$, à temperatura do ambiente, após a oxidação de CO.

Amostr a	Sítio	B_{hf}/T	$\delta/mm\ s^{-1}$	$2\epsilon_Q/mm\ s^{-1}$	AR
Mag00	Hm	51,5	0,37	-0,20	100
Ni010	Hm	51,5	0,37	-0,21	89
	Mh	49,1	0,33	-0,01	11
Ni028	Hm	51,6	0,37	-0,19	79
	Mh	49,0	0,31	-0,01	21
Ni054	Hm	51,6	0,37	-0,18	48
	Mh	49,0	0,30	-0,01	52

b) Oxidação de CO em presença de Magnetitas dopadas com Cobalto.

Os resultados encontrados para as magnetitas $Co_xFe_{3-x}O_4$ foram semelhantes aos encontrados para as $Ni_xFe_{3-x}O_4$. A Figura 4 mostra o efeito da temperatura na oxidação de CO, em presença de $Co_xFe_{3-x}O_4$. Para a magnetita com maior proporção de cobalto (Co075), observa-se aumento significativo na oxidação de CO, a temperaturas superiores a 100 °C, enquanto que para amostras Co019, Co038 e Co075, a conversão de CO inicia-se apenas a temperaturas superiores a 200 °C. Acima de 300 °C, o comportamento é semelhante, para todas as amostras.

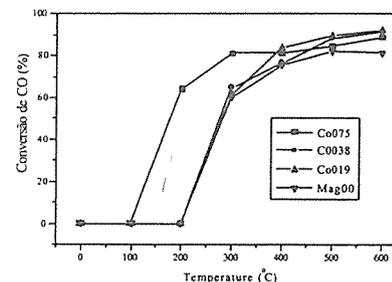


Figura 4. Efeito da temperatura na oxidação de CO em presença de $Co_xFe_{3-x}O_4$.

A Figura 5 mostra os DRX dos catalisadores $Co_xFe_{3-x}O_4$ antes e depois da oxidação de CO. Os difratogramas, antes da oxidação de CO, revelaram a existência de reflexões intensas devidas à fase espinélio em todas as amostras. Após a oxidação de CO, os difratogramas mostraram reflexões características de hematita, para a amostra pura

(Mag00) e menos dopada com cobalto (Co010), enquanto que para as amostras Ni028 e Ni054, além da hematita a existência de uma fase espinélio podendo ser a maghemita ou magnetita.

Os espectros (Figura 6) e os parâmetros Mössbauer (Tabela 4) evidenciaram que as amostras, antes da oxidação de CO, têm apenas uma fase, a magnetita. Observa-se mudanças nas intensidades das linhas de ressonância dos sítios tetraédricos e octaédricos, de coordenação do ferro, devidas à incorporação do cobalto à rede cristalina das magnetitas ao longo da série.

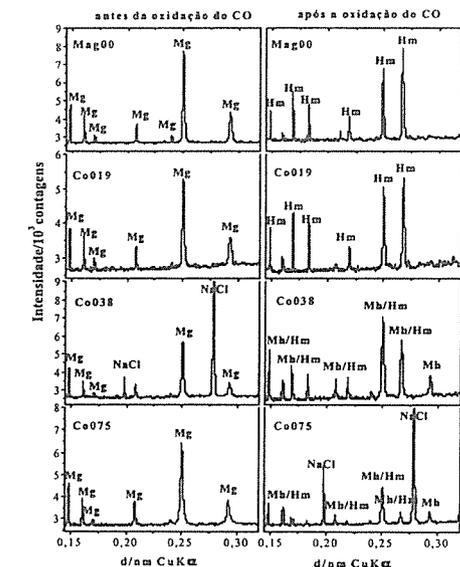


Figura 5. Difratomogramas de raios X das amostras de magnetitas $Co_xFe_{3-x}O_4$, após oxidação de CO (Padrão interno = NaCl, Mg = magnetita, mh = Maghemita, Hm = hematita).

Os espectros Mössbauer das amostras, após a oxidação de CO, indicam que apenas a magnetita pura foi totalmente convertida para hematita, ao passo que as dopadas cobalto Co019, Co038 e Co075, foram convertidas para maghemita/hematita nas proporções 87/13, 59/41 e 40/60, respectivamente (Tabela 5).

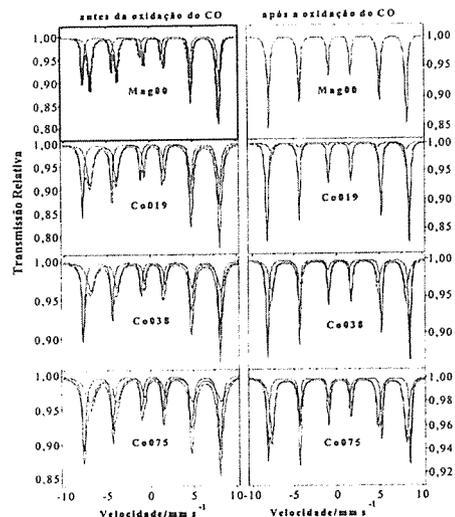


Figura 6. Espectros Mössbauer das amostras de magnetitas $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, antes e após oxidação de CO.

Tabela 4. Parâmetros Mössbauer para a magnetita dopada, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, à temperatura do ambiente, antes da oxidação de CO.

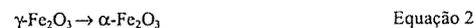
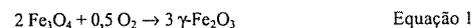
Amostr a	Sítio	B_H/T	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\epsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$	AR
Mag00	$[\text{Fe}^{3+}]$	49,2	0,28	0,00	36
	$\{\text{Fe}^{3+/2+}\}$	46,2	0,66	0,01	64
Co019	$[\text{Fe}^{3+}]$	49,3	0,24	-0,04	45
	$\{\text{Fe}^{3+/2+}\}$	47,1	0,68	0,01	54
Co038	$[\text{Fe}^{3+}]$	49,3	0,26	-0,03	50
	$\{\text{Fe}^{3+/2+}\}$	47,2	0,70	0,02	50
Co075	$[\text{Fe}^{3+}]$	49,1	0,27	-0,02	53
	$\{\text{Fe}^{3+/2+}\}$	47,4	0,69	0,03	47

Tabela 5. Parâmetros Mössbauer para a magnetita dopada, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, à temperatura do ambiente, após a oxidação de CO.

Amostr a	Sítio	B_H/T	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\epsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$	AR
Mag00	Hm	51,5	0,37	-0,20	100
	Mh	49,0	0,32	-0,01	13
Co038	Hm	51,6	0,37	-0,20	59
	Mh	49,0	0,32	-0,02	41
Co075	Hm	51,5	0,37	-0,17	40
	Mh	49,0	0,30	-0,01	60

Discussão

Os resultados de DRX e de espectroscopia Mössbauer das amostras, antes da oxidação de CO, sugerem a presença da fase cristalina pura de magnetita onde os íons Ni^{2+} e Co^{2+} estão substituindo exclusivamente os íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos. Os testes catalíticos mostram que a presença de Ni^{2+} e de Co^{2+} na estrutura do material têm forte efeito na atividade catalítica, promovendo a oxidação de CO a temperaturas muito inferiores, comparadas à magnetita não substituída. Análises por DRX e Mössbauer dos catalisadores após reação de oxidação de CO indicam que durante a reação as magnetitas são oxidadas a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que é posteriormente convertida a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de acordo com o seguintes processos:



Estes dados mostram ainda que, enquanto a magnetita pura é convertida completamente a hematita, as magnetitas substituídas são convertidas a uma mistura de maghemita e hematita e que a presença de Ni^{2+} e Co^{2+} estabiliza termicamente a estrutura espinélio, desfavorecendo a formação da hematita. Estudos com a magnetita $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ mostram que, no processo de oxidação, a magnetita é convertida para maghemita, com o manganês ainda na estrutura espinélio. A temperaturas maiores a maghemita é convertida a hematita, com a expulsão do manganês da estrutura do óxido⁶.

Resultados de análises TG (termogravimetria) e DSC (calorimetria diferencial de varredura) (não apresentados neste trabalho) mostram que a oxidação das magnetitas Mg00, Ni010, Ni028, Co019 e Co038 para maghemitas começa a ocorrer na temperatura de 100°C. Por outro lado, as magnetitas mais ativas para a oxidação de CO, Ni054 e Co075, somente são oxidadas a maghemitas a temperaturas superiores a 200°C. Estes resultados sugerem que a fase ativa a baixas temperaturas ($T < 200^\circ\text{C}$) para a oxidação de CO é a magnetita, que existe apenas para as amostras Ni054 e Co075. As outras amostras, não mostram conversão de CO a temperaturas abaixo de 200°C, provavelmente porque nesta faixa de temperatura está ocorrendo oxidação da magnetita, que leva a um consumo de oxigênio preferencial, desfavorecendo a oxidação do monóxido de carbono. Além disso, resultados da literatura⁹ mostram a seguinte ordem de atividade catalítica na oxidação de CO para os óxidos de ferro magnetita > maghemita \cong hematita.

Conclusões

A presença de níquel ou cobalto na estrutura da magnetita aumenta significativamente a oxidação de CO, especialmente a baixas temperaturas. Esse aumento de atividade catalítica está relacionado com a estabilização térmica da magnetita, em presença de Ni^{2+} ou Co^{2+} estrutural, que é a fase mais ativa para a oxidação de monóxido de carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPEMIG e CAPES/PICDT, pelos auxílios financeiros e bolsas concedidos.

Referências Bibliográficas

1. A. Andreev; I. Mitov; V. Idakiev; T. Tmomev; S. Asenov Proceeding of the International Congress on Catalysis, Budapest, Hungary, 1992., 19-24 July.
2. C. Zhang, S. Li, L. Wang, T. Wu, S. Peng *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 62:1:52.
3. G. Doppler; A.X. Trautwein; H.M. Zithen; E. Ambach; R. Lehnert; M. Soraguc; U. Gonser *Applied catalysis*. 1988, 40, 119.
4. K. Sreekumar, T. Raja, B. P. Kiran, S. Sugunan, B. S. Rao *Applied catalysis A. General*, 1999, 182: 2: 327.
5. Y. Wang; B. H. Davis *Applied catalysis A. General*, 1999, 180: 1-2, 277.
6. E. Murad; J. H. Johnston *Iron Oxides and oxyhydroxides*. In: *Mössbauer Spectroscopy applied to inorganic chemistry*. G. L Long. Ed; Plenum Press, New York, 1987, 507-582.
7. P.P. De Abreu Filho; E.A. Pinheiro; F. Galembeck *Reactivity of solids*. 1987, 3, 241.
8. J.M.D. Coey; O. Cugat; J. McCauley; J. D. Fabris *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 1992, 7, 25.
9. L. C. A. Oliveira; R. M. Lago; R. V. R. A. Rios; P. P. Souza, W. N. Mussel; J. D. Fabris. *Anais do 12º Congresso Internacional de Catálise*, Granada, Espanha. 2000 V. 3, 347.



Oxidação total do benzeno em catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 e $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$.

Renata S.G. Ferreira¹, Paulo G.Pries de Oliveira¹ e Fábio B.Noronha^{1*}

¹Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia.
email: bellot@int.gov.br

Resumo - Abstract

A oxidação total do benzeno foi realizada em catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 e $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$ contendo diferentes teores de óxido de vanádio. No caso dos precursores V_2O_5/Al_2O_3 , análises de DRS dos precursores calcinados e após a reação revelaram a presença de diferentes espécies de vanádio. As amostras calcinadas apresentaram espécies de V^{IV} em coordenação tetraédrica e octaédrica. Após a reação, o precursor 5% V/Al_2O_3 exibiu apenas espécies de V^{IV} enquanto que o precursor 20% V/Al_2O_3 apresentava, também, espécies de V^{IV} em simetria octaédrica. Os catalisadores contendo uma maior fração de V^{IV} foram os mais ativos na reação de oxidação do benzeno. Nos sistemas $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$, os catalisadores contendo maiores teores de vanádio apresentaram menores valores de dispersão do paládio e maiores valores de taxa de reação de oxidação do benzeno. Neste caso, dois efeitos influenciam a reação: (i) a adição do Pd promove a redução do óxido de vanádio, favorecendo a presença de uma maior fração de espécies de V^{IV} nos catalisadores contendo maiores teores de vanádio; (ii) um efeito do tamanho de partícula do paládio na reação de oxidação do benzeno.

The complete benzene oxidation was studied on V_2O_5/Al_2O_3 and $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$ catalysts containing different vanadium oxide content. In the case of V_2O_5/Al_2O_3 samples, DRS analyses of both the calcined precursors and the samples after reaction showed the presence of different vanadium species. The calcined samples exhibited V^{IV} in tetrahedral and octahedral symmetries. After reaction, 5% V/Al_2O_3 catalyst showed only V^{IV} species whereas an important fraction of vanadium was present as V^{IV} on the 20% V/Al_2O_3 catalyst. The catalysts containing high vanadium content were more active suggesting that a high amount of V^{IV} is responsible for the higher activity on the total benzene oxidation. The $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$ catalysts containing high vanadium content presented lower palladium dispersion and higher benzene oxidation reaction rates. Two effects played a role on the reaction: (i) the palladium addition promoted the vanadium oxide reduction, which favored the presence of a higher fraction of V^{IV} species on the samples with high vanadium content; (ii) the palladium particle size effect.

Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) constituem um dos principais contribuintes para a poluição atmosférica¹. As legislações ambientais cada vez mais rigorosas têm levado a uma necessidade do controle das emissões de VOCs^{2,3}. A oxidação catalítica é uma das tecnologias de controle das emissões de VOCs. A oxidação total oferece várias vantagens tais como mais baixas temperaturas de operação e menor formação de NO_x ⁴.

O benzeno é um composto orgânico volátil (VOC) bastante utilizado em indústrias químicas e petroquímicas. Diferentes catalisadores têm sido usados na oxidação total do benzeno tais como óxidos de metais, metais nobres suportados e combinações dos dois^{5,6,7,8}.

Lahousse et al.⁶ compararam a performance dos catalisadores MnO_2 e $PuTiO_2$ na oxidação total de diferentes VOCs. O benzeno foi oxidado em mais baixas temperaturas no catalisador a base de metal nobre suportado em óxido de titânio. Pinto⁷ realizou a reação de oxidação do benzeno em catalisadores de Pd/Al_2O_3 com diferentes tamanhos de partícula. O comportamento catalítico observado foi atribuído a presença de diferentes espécies de óxido de paládio. O catalisador com menor dispersão apresentou maior atividade devido a existência de partículas de PdO mássico. Vassileva et al.⁸ estudaram o comportamento de catalisadores 0,5% Pd/Al_2O_3 , 30% V_2O_5/Al_2O_3 e 0,5% $Pd/30\%V_2O_5/Al_2O_3$ na oxidação total do benzeno. Enquanto os catalisadores monometálicos apresentavam baixas conversões a 250°C,

o catalisador $Pd/30\%V_2O_5/Al_2O_3$ mostrou conversões bem superiores. O mesmo comportamento foi observado durante a reação a 400°C. Estes resultados foram atribuídos ao efeito do paládio na modificação do estado de oxidação dos átomos de vanádio. Os autores propuseram um mecanismo redox para explicar os resultados observados.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição do paládio em catalisadores de V_2O_5/Al_2O_3 , contendo diferentes teores de vanádio, na reação de oxidação total do benzeno. Ele permitirá determinar, de forma clara, o papel do paládio e do óxido de vanádio nesta reação.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

A alumina (Engelhard AL-3916P) foi previamente calcinada a 823K, por 16 h. Os catalisadores contendo vanádio foram preparados pela impregnação úmida da alumina com uma solução aquosa contendo o teor adequado do sal precursor (metavanadato de amônia, Baker Analyzed). Depois, foi realizada a secagem a vácuo, em rotavapor, a 353K e em estufa, a 373K, por 16h, seguida de calcinação sob fluxo de ar, a 773K (taxa de 5K/min), por 2h. Os catalisadores Pd/Al_2O_3 e $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$ foram preparados através da impregnação seca da Al_2O_3 e dos precursores V_2O_5/Al_2O_3 com uma solução ácida contendo o cloreto de paládio ($PdCl_2$) como sal precursor. Após a secagem a 373K, por 16h, foi realizada a calcinação sob fluxo de ar a 773K, por 2h. Foram preparados catalisadores contendo 1% em peso de paládio e diferentes teores de vanádio (5, 10 e 20% em peso de vanádio).

Caracterização dos Catalisadores

DRS

As análises de espectroscopia por reflectância difusa (DRS) das amostras de vanádio suportado foram realizadas na faixa de 200-2000 nm, em um aparelho Cary 5E, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick). A alumina foi utilizada como referência. Análises de DRS dos catalisadores 5% V/Al_2O_3 e 20% V/Al_2O_3 após a reação também foram realizadas. Neste caso, a amostra foi reduzida sob hidrogênio puro a 773K, por 1h, e a reação foi realizada a 573K, por 3h, utilizando uma mistura contendo ar e benzeno (AGA, 482 ppm de benzeno). Em seguida, os catalisadores foram expostos ao ar antes das medidas de DRS.

Quimissorção de H_2

As medidas de quimissorção de H_2 foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). Antes da redução, os catalisadores eram secos a 423K, por 30 min. e, em seguida, foram reduzidos a 773K (5K/min), sob fluxo de hidrogênio puro (30 cm^3/min). Após a redução, era

realizado vácuo na temperatura de redução, por 1h, e resfriamento até a temperatura de adsorção. A adsorção irreversível era determinada através do método da dupla isoterma para hidrogênio (a 423K) de acordo com o método de Benson et al.⁹.

Oxidação do Benzeno

A oxidação do benzeno foi realizada em um micro reator de vidro, a pressão atmosférica. Foi utilizada uma mistura contendo 482 ppm de benzeno em ar (AGA) e uma velocidade espacial de 30000h⁻¹. Após redução com H_2 puro a 773 K (10 K/min), a mistura reacional era, então, introduzida no reator a partir de 300 K, obtendo-se pontos até conversão completa. A análise da mistura efluente foi feita, em linha, em um cromatógrafo de ionização de chama equipado com uma coluna Carbowax 20M sobre Chromosorb W e em um cromatógrafo de condutividade térmica contendo uma peneira molecular e uma coluna Porapak QS.

Resultados

Na Figura 1 são apresentados os espectros de DRS dos precursores 5% V/Al_2O_3 e 20% V/Al_2O_3 calcinados e após a reação.

O espectro do precursor 5% V/Al_2O_3 calcinado mostrou uma banda de transferência de carga em torno de 294 nm e um ombro em 371nm. O aumento do teor de vanádio provocou um deslocamento destas bandas para maiores comprimentos de onda. Assim, o precursor 20% V/Al_2O_3 apresentou uma banda em 329 nm e um ombro em 429 nm. O espectro de DRS do catalisador 5% V/Al_2O_3 sob condições de reação é muito semelhante ao da amostra calcinada, mostrando uma banda de transferência de carga em 300 nm. Já o espectro do catalisador 20% V/Al_2O_3 após a reação apresentou, além da banda de transferência de carga a 327nm, uma nova banda larga, em torno de 800nm.

Os resultados de conversão do benzeno em função da temperatura de reação das amostras V/Al_2O_3 são apresentadas na Figura 2. Pode-se notar que a amostra 20% V/Al_2O_3 foi a mais ativa em todas as faixas de temperaturas, alcançando conversão completa em 673K.

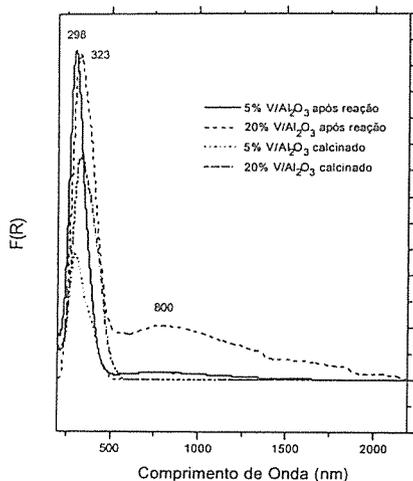


Figura 1. Espectros de DRS dos precursores 5%V/Al₂O₃ e 20%V/Al₂O₃ após a reação a 573K por 3h.

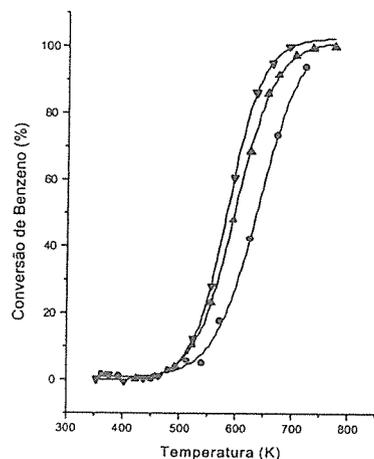


Figura 2. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação nos catalisadores (●) 5%V/Al₂O₃; (▲) 10%V/Al₂O₃; (▼) 20%V/Al₂O₃.

A seguinte ordem de atividade foi observada: 20%V/Al₂O₃ > 10%V/Al₂O₃ > 5%V/Al₂O₃. É importante ressaltar que CO₂ foi o único produto formado. Visando uma comparação do comportamento catalítico dos diferentes catalisadores, as taxas de reação foram calculadas a baixas conversões (525K) (Tabela 1). O aumento do teor de vanádio levou a um aumento da taxa da reação.

Tabela 1. Conversão e taxa da reação de oxidação total do benzeno a 525K das amostras V/Al₂O₃ contendo diferentes teores de vanádio.

Catalisadores	Conversão (%)	Taxa x 10 ⁻⁶ (gmol/g _v /min)
5%V/Al ₂ O ₃	6	2,9
10%V/Al ₂ O ₃	10	4,2
20%V/Al ₂ O ₃	12	5,8

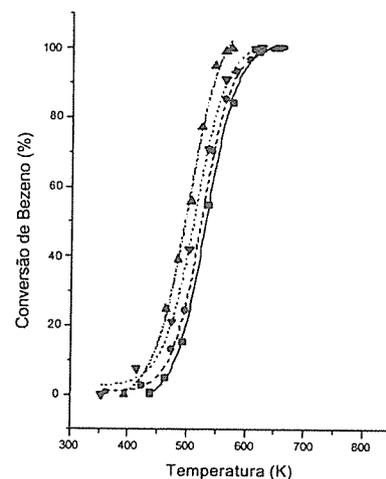


Figura 3. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação nos catalisadores (■) Pd/Al₂O₃; (●) Pd/5%V/Al₂O₃; (▲) Pd/10%V/Al₂O₃; (▼) Pd/20%V/Al₂O₃.

A Figura 3 apresenta as curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação dos catalisadores Pd/V/Al₂O₃. A adição de V provocou um aumento da conversão. Além disso, os catalisadores a base de paládio

foram bem mais ativos do que os catalisadores contendo apenas vanádio. A Tabela 2 apresenta os dados de taxa da reação de oxidação do benzeno calculada a 450K. Esta temperatura foi escolhida por corresponder a uma região de baixa conversão, permitindo considerar o reator diferencial. Além disto, na literatura existem dados de taxa da reação de oxidação do benzeno nesta temperatura, o que permite comparar os nossos resultados. Os catalisadores contendo altos teores de vanádio apresentaram maiores valores de taxa da reação.

Tabela 2. Dispersão calculada a partir da quimissorção de H₂, taxa da reação e TOF da oxidação total do benzeno a 449K em catalisadores Pd/V/Al₂O₃.

Catalisadores	Dispersão (%)	Taxa x 10 ⁻⁵ (gmol/g _{pd} /min)	TOF x 10 ⁻⁴ (s ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃ -773	40	2,0	0,9
Pd/5%V/Al ₂ O ₃	25	5,7	5,8
Pd/10%V/Al ₂ O ₃	18	13,2	13,1
Pd/20%V/Al ₂ O ₃	11	10,5	16,6

A Tabela 2 apresenta, também, a dispersão, calculada a partir das medidas de quimissorção de H₂ dos catalisadores a base de paládio, e a atividade intrínseca (TOF). O aumento do teor de vanádio levou a uma diminuição da dispersão e a um aumento do TOF.

Discussão

Catalisadores V/Al₂O₃

De acordo com a literatura¹⁰, a banda em torno de 300 nm é característica de espécies V³⁺ com estrutura tetraédrica enquanto que a banda em torno de 420-480 nm corresponde a espécies V⁵⁺ policondensadas em configuração octaédrica. As transições dd do V⁵⁺ em simetria octaédrica distorcida dariam duas bandas largas em 625 e 770 nm. Portanto, os resultados de DRS das amostras V/Al₂O₃ calcinadas revelam a presença de espécies de V⁵⁺ com diferentes graus de condensação em configuração tetraédrica e octaédrica. O aumento do teor de vanádio levou ao aparecimento de estruturas octaédricas de V⁵⁺. Na amostra 20%V/Al₂O₃, a banda em 429 nm indicaria a formação de partículas de V₂O₅ cristalino.

O deslocamento da posição das bandas estaria relacionado a fatores como o grau de condensação ou a dispersão das espécies^{11,12,13}. Ferreira et al.¹⁴ determinaram o grau de condensação do vanádio destas amostras V/Al₂O₃. Foi observado um aumento do grau de condensação com o aumento do teor de vanádio, o que

está de acordo com resultados da literatura¹³. Logo, o deslocamento observado das bandas poderia ser atribuído a um aumento do grau de polimerização das espécies de vanádio suportadas. No catalisador 5%V/Al₂O₃ já seria notado um início de polimerização, através da presença de vanadatos lineares. O aumento do teor de vanádio levaria a formação de cristálitos de V₂O₅, como pode ser constatado pelo elevado grau de condensação no precursor 20%V/Al₂O₃. Estes resultados estão de acordo com as análises de RMN e de DRX¹⁴.

Após o teste catalítico, uma fração significativa do vanádio se encontra presente como V⁴⁺ no catalisador contendo 20% de vanádio, como pode ser visto pelo aparecimento da banda em torno de 800 nm. Por outro lado, a banda correspondente ao V⁴⁺ não foi mais observada no catalisador 5%V/Al₂O₃. É importante ressaltar que o catalisador com maior quantidade de V⁴⁺ apresentou a maior atividade na oxidação do benzeno.

Eon et al.¹⁰ estudaram a influência do grau de condensação do vanádio nas propriedades catalíticas de óxidos de vanádio suportados em alumina na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Os resultados catalíticos revelaram que a diminuição do teor de vanádio levou a um aumento da seletividade para formação de C₃H₆ e uma diminuição da seletividade para CO₂. Análises de DRS dos catalisadores após a reação mostraram uma maior fração de V⁴⁺ nos catalisadores contendo altos teores de vanádio. Portanto, pode-se estabelecer uma correlação entre a seletividade para formação de CO₂ e a natureza das espécies de vanádio. Ou seja, o catalisador mais seletivo para a formação de CO₂ foi aquele que apresentou uma maior fração de espécies de V⁴⁺.

Logo, podemos sugerir que o mesmo tipo de sítio ativo para a formação de CO₂ esteja presente em nossos catalisadores para a oxidação total do benzeno. Na realidade, nossos resultados de DRS e de teste catalítico estão de acordo com esta proposta. Os catalisadores contendo maior fração de espécies V⁴⁺ foram os mais ativos para a oxidação do benzeno a CO₂. Esta maior quantidade de espécies V⁴⁺ seria devido a presença de uma espécie polimérica semelhante ao V₂O₅ mássico, que seria mais difícil de ser reduzido a V³⁺.

Catalisadores Pd/V/Al₂O₃

A partir da comparação dos dados de atividade das Tabelas 1 e 2, nota-se que os catalisadores a base de Pd são muito mais ativos do que os catalisadores V/Al₂O₃, sendo esta diferença mais significativa nos catalisadores contendo mais altos teores de vanádio. Além disto, observa-se que as taxas dos catalisadores Pd/V/Al₂O₃ não correspondem a simples adição das taxas dos catalisadores monometálicos.

Na realidade, a adição do paládio provocou uma forte modificação na distribuição das espécies de vanádio presentes no precursor V/Al₂O₃ contendo baixo teor de

vanádio, levando ao aparecimento de espécies poliméricas octaédricas¹⁵. No precursor contendo maior teor de vanádio, a presença do paládio não alterou a natureza das espécies de vanádio, verificando-se, também, apenas a existência de espécies poliméricas superficiais ou espécies octaédricas do tipo V_2O_5 mássico.

Além disso, a presença do paládio nos precursores V/Al_2O_3 também promoveu bastante a redução do óxido de vanádio, como observado através das análises de TPR¹⁵. Logo, os resultados de RMN e de TPR sugerem a existência de uma forte interação entre o paládio e o vanádio nestes catalisadores $Pd/V/Al_2O_3$ ¹⁵.

Cálculos do grau de redução a partir dos perfis de TPR revelaram a presença de uma maior quantidade de espécies V^{4+} nos catalisadores $Pd/V/Al_2O_3$, contendo 10 e 20% em peso de vanádio¹⁵. Como visto anteriormente nos sistemas V/Al_2O_3 , a atividade estaria relacionada a presença de uma maior fração de espécies V^{4+} . Logo, a maior atividade dos catalisadores $Pd/V/Al_2O_3$ contendo maior teor de vanádio poderia ser atribuída a maior quantidade de espécies V^{4+} .

Vassileva et al.⁸ reportaram um efeito promotor da adição de 0,5% de Pd a um catalisador 30% V_2O_5/Al_2O_3 . Estes resultados foram atribuídos a modificação do estado de oxidação dos átomos de vanádio pelo paládio. Os autores propuseram um mecanismo redox para explicar os resultados observados. Este mecanismo envolveria (i) a oxidação do V^{3+} a V^{4+} e do Pd^0 a Pd^{2+} pelo oxigênio; (ii) redução de V^{4+} a V^{3+} e do Pd^{2+} a Pd^0 pelo hidrocarboneto. O íon V^{3+} é relativamente estável e dificilmente participaria do processo catalítico.

Entretanto, é importante considerar, também, o papel do próprio paládio na reação. Na literatura, existe uma controvérsia com relação a existência de um efeito do tamanho de partícula do paládio na conversão do benzeno^{5,7}. Papafthimiou et al.³ estudaram o efeito da dispersão metálica na atividade intrínseca da oxidação do benzeno em catalisadores de Pt/Al_2O_3 e Pd/Al_2O_3 . No caso dos catalisadores Pt/Al_2O_3 , o TOF da oxidação do benzeno aumentou significativamente com o crescimento do tamanho de partícula, variando de $1,5 \times 10^{-3} s^{-1}$ (D=100%) até $5,0 \times 10^{-2} s^{-1}$ (D=2%). Por outro lado, o TOF da oxidação do benzeno a 453K foi independente da dispersão nos catalisadores Pd/Al_2O_3 , ficando entre $1-2 \times 10^{-3} s^{-1}$ (D entre 4 e 100%).

Pinto et al.⁷ observaram um aumento da atividade intrínseca com a diminuição da dispersão dos catalisadores Pd/Al_2O_3 calcinados a diferentes temperaturas. Este efeito do tamanho de partícula na oxidação do benzeno estaria relacionado a natureza das espécies de óxido de paládio presentes e a força da ligação Pd-O. Análises de DRS e de XPS revelaram a presença de uma maior quantidade de espécies PdO nos catalisadores menos dispersos que seriam mais ativas na oxidação total do benzeno.

Desde que na faixa entre 300-500K a atividade dos catalisadores V/Al_2O_3 foi praticamente nula, foram calculadas a taxa da reação de oxidação do benzeno e o TOF a 450K dos catalisadores $Pd/V/Al_2O_3$, levando em conta os resultados de dispersão obtidos a partir da quimissorção de hidrogênio (Tabela 2). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. Nota-se que o aumento da dispersão provocou uma diminuição do TOF. Na Figura 4 são comparados os resultados de TOF da oxidação do benzeno deste trabalho e de dados da literatura⁷.

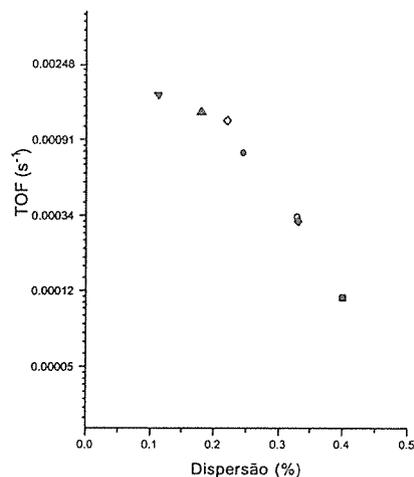


Figura 4..Atividade intrínseca (TOF) da reação de oxidação total do benzeno dos catalisadores deste trabalho:(■) Pd/Al_2O_3 ; (●) $Pd/5\%V/Al_2O_3$; (▲) $Pd/10\%V/Al_2O_3$; (▼) $Pd/20\%V/Al_2O_3$; e da referência 7: (○) Pd/Al_2O_3 (Alumina Engelhard) calcinado 873K; (◐) Pd/Al_2O_3 (Alumina Degussa) calcinado 773K; (◑) Pd/Al_2O_3 (Alumina Engelhard) calcinado 1073K.

Os valores do TOF dos catalisadores $Pd/V/Al_2O_3$ estão de acordo com o comportamento dos catalisadores de Pd puro suportados em alumina na reação de oxidação total do benzeno. Logo, os resultados obtidos sugerem, também, a existência de um efeito do tamanho de partícula do paládio na oxidação completa do benzeno nestes catalisad G. Parkinson, *Chemical Eng.*, 1991, julho, 37.ores.

Conclusões

Os resultados da oxidação total do benzeno em catalisadores V/Al_2O_3 sugerem que a atividade catalítica está correlacionada com o teor de vanádio. Os catalisadores contendo mais alta concentração de vanádio foram mais ativos indicando que uma maior fração de V^{4+} seja responsável pela maior atividade catalítica na oxidação total do benzeno.

No caso do sistema $Pd/V/Al_2O_3$, a adição do paládio promove a redução do óxido de vanádio. Uma maior quantidade de V^{4+} foi observada nos catalisadores contendo maiores teores de vanádio, que foram os mais ativos. Além disto, também é observado um efeito do tamanho de partícula do paládio. Os catalisadores contendo maiores concentrações de vanádio apresentaram maiores tamanhos de partículas do paládio o que também colaborou para a maior atividade na oxidação do benzeno.

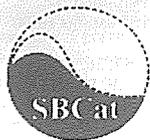
Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Ricardo Aderne (NUCAT) pelas análises de DRS e Leila (NUCAT) pelas medidas de quimissorção. F.B.Noronha e R.G.S.Ferreira agradecem o CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. J.N. Armor, *Appl.Catal. B*, 1992, 1, 221.

2. G. Parkinson, *Chemical Eng.*, 1991, julho, 37.
3. I.D. Dobson, *Progress in Organic Coatings* 1994, 24, 55.
4. J.J. Spivey, *Ind.Eng.Chem.Res.* 1987, 26, 2165.
5. P. Papafthimiou, T. Ioannides e X.E. Verykios, *Appl.Catal. B: Environmental* 1997, 13, 175.
6. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papafthimiou, T. Ioannides and X. Verykios, *J.Catal.* 1998, 178, 214
7. M.F.C., Pinto, Tese Mestrado IME, 2000.
8. M. Vassileva, A. Andreev, S. Dancheva e N. Kotsev, *Appl.Catal.* 1989, 49, 125.
9. J.E. Benson, H.S. Hwang e M. Boudart, *J.Catal.* 1973, 30, 46.
10. J.G.Eon, R. Olier e J.C.Volta, *J.Catal.* 1994, 145, 318.
11. M.Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin e D.Masure, *J.Catal.* 1989, 119, 400.
12. R.S.Weber, *J.Catal.* 1994, 151, 318.
13. A.M.A Cruz e J.G. Eon, *Appl.Catal. A:General* 1998, 167, 203.
14. R.G.S.Ferreira, P.G.P.de Oliveira e F.B.Noronha, *Anais do 10o Congresso Brasileiro de Catalis e*, 1999, vol 1, p41.
15. R.G.S.Ferreira, P.G.P.de Oliveira e F.B.Noronha, *Anais do XVII Simpósio Iberoamericano de Catalise*, 2000, cd rom C133.



Avaliação do Emprego do Álcool Polivinílico na Obtenção de Catalisadores de HTS

Fernanda S. Peixoto, Maria do Carmo Rangel, Paulo S. Nobre, Jaime S. Boaventura

GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40155-290 Salvador, Bahia

e-mail: mcarmov@ufba.br

Resumo - Abstract

Os óxidos de ferro são amplamente empregados como catalisadores industriais, como resultado das suas propriedades químicas e seu baixo custo. Neste trabalho, foi avaliado o emprego do álcool polivinílico (PVOH) na preparação de óxidos de ferro, visando à obtenção de catalisadores para a conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (reação de HTS, *High Temperature Shift*). Esta reação é uma importante etapa na produção industrial de hidrogênio de alta pureza e na purificação de correntes gasosas. Observou-se que a presença do polímero leva à produção de sólidos mais porosos e com menores áreas específicas, sugerindo um crescimento de partículas, como consequência do calor liberado na queima do polímero. Em concentrações acima de 1% de PVOH, há um decréscimo na atividade por área, indicando que esse composto causa uma modificação na natureza dos sítios ativos. A presença do polímero aumenta a resistência do material à redução e a estabilidade da área nas condições da reação. Combinando-se esses dois efeitos, pode-se evitar a desativação do catalisador por sinterização ou redução da fase ativa (magnetita), observada nos processos industriais.

Iron oxides are widely used as industrial catalysts, as a result of their chemical properties and low cost. The use of polyvinyl alcohol (PVOH) in the preparation of iron oxides was studied in this work in order to obtain catalysts to the conversion of carbon monoxide to carbon dioxide at high temperatures (HTS reaction, *High Temperature Shift*). This reaction is an important step in the industrial production of high purity hydrogen and in the purification of gaseous streams. It was observed that the presence of the polymer leads to the production of more porous solids with lower surface areas, suggesting a growing of the particles, as a consequence of the heat evolved in the polymer burning. In concentrations above 1% of PVOH, there is a decrease in the activity per area, indicating that this compound causes a change in the nature of the active sites. The presence of the polymer increases the resistance of the material against reduction and increases the stability of the area in the reaction conditions. By combining these effects one can avoid the catalyst deactivation by sintering or the reduction of the active phase (magnetite) noted in industrial processes.

Introdução

Devido às suas propriedades químicas, assim como ao seu baixo custo, os óxidos de ferro são amplamente empregados como catalisadores industriais. Eles são utilizados comercialmente numa grande variedade de reações químicas tais como: síntese da amônia, conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas [1], reação de Fischer-Tropsch [2], desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno, desidrogenação do etilbenzeno a estireno e amoxidação do propeno a acrilonitrila [3]. Fora do âmbito industrial, existem registros de atividade catalítica dos óxidos de ferro em reações como a isomerização do ciclopropano e a conversão de etanol a acetona [4].

A conversão de monóxido a dióxido de carbono, em presença de vapor d'água [5], é usada para maximizar a produção de hidrogênio e diminuir o nível de monóxido de carbono, em correntes gasosas resultantes de reforma do gás natural. A reação constitui uma importante etapa de muitos processos industriais, tais como a síntese da amônia e a geração de hidrogênio de alta pureza [6].

Nas plantas modernas de síntese da amônia, o hidrogênio é produzido a partir da reforma de hidrocarbonetos. Entretanto, os óxidos de carbono formados nesses processos podem desativar o catalisador da síntese da amônia [5], o que justifica a existência de uma outra unidade, na planta industrial, em que o monóxido de carbono é convertido a dióxido de carbono,

numa reação de deslocamento em duas etapas, sendo esse produto posteriormente retido numa coluna de absorção [6].

A conversão de monóxido a dióxido de carbono é reversível e moderadamente exotérmica, sendo favorecida por baixas temperaturas e excesso de vapor. Entretanto, para se obter velocidades de reação economicamente viáveis, são necessárias altas temperaturas. Por isso, na maior parte das plantas industriais, esse processo é conduzido em dois estágios: o primeiro deles exige temperaturas superiores a 350°C (*high temperature shift* ou reação de HTS) enquanto o segundo é conduzido a temperaturas inferiores a 200°C (*low temperature shift*, ou reação de LTS) [1, 5, 6].

Os catalisadores convencionais, usados em plantas industriais de HTS, são óxidos de ferro dopados com óxidos de cromo (Cr_2O_3 ou CrO) [5,6]. Esses materiais são comercializados na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e são reduzidos a magnetita (Fe_3O_4) in situ. Em plantas de síntese de amônia, a redução é conduzida usando-se o gás de processo, uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, metano e argônio.

Os catalisadores de HTS apresentam alta estabilidade no desempenho, sendo resistentes à sinterização e a vários venenos [5, 6]. Apesar dessas vantagens, esses sólidos perdem atividade ao longo da sua vida útil, como resultado da perda de área específica [7]. Isto gera a necessidade de desenvolver catalisadores com maior resistência à sinterização, sob as condições da reação.

Dentro deste contexto, este trabalho trata do uso do álcool polivinílico na obtenção de catalisadores de HTS, visando à obtenção de sólidos que apresentem áreas estáveis durante a reação. Os polímeros orgânicos têm sido amplamente usados para controlar as propriedades texturais dos materiais finais, podendo gerar sólidos densos ou porosos. Diversos pesquisadores [8, 9] utilizaram polietileno glicol, polipropileno glicol, álcool polivinílico (PVOH) e poliácridamida para controlar a estrutura porosa e a área superficial de óxidos mistos de titânio e alumínio. e da alumina. Este estudo servirá como base para o desenvolvimento de sólidos contendo dopantes, tais como cromo, alumínio ou cobre. É conhecido [5, 9-12] que os catalisadores de HTS, obtidos na forma de hematita ou magnetita, apresentam maior desempenho quando contêm metais dopantes.

Experimental

Reagentes

O nitrato de ferro e o hidróxido de amônio foram fornecidos pela Vetec e Quimex respectivamente, todos de grau P.A. O álcool polivinílico (PVOH), marca comercial Airvol 523, foi fornecido pela Air Products.

Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por técnicas de precipitação, em presença de PVOH a diversas concentrações: 1; 1,5; 3 e 6%, produzindo as Amostras FA1; FA1,5; FA3 e FA6 respectivamente. Para efeito de comparação, foi também obtida uma amostra do óxido de ferro sem o uso de controladores texturais (Amostra F).

Inicialmente, preparou-se uma solução do composto orgânico em água, na percentagem mássica desejada. À 250 mL dessa solução, adicionou-se 101 g de nitrato de ferro. Por meio de bomba peristáltica essa solução, juntamente com 200 mL de uma solução de hidróxido de amônio 25%, foi transferida para um bécquer contendo 50 ml da solução de hidróxido de amônio, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após completada a transferência das soluções, o material foi mantido sob agitação por mais 30 min, ajustando-se o pH da mistura para um valor entre 11 a 12. O gel assim obtido foi lavado com água a 60°C, centrifugado e seco a 120°C e, em seguida, moído e peneirado em 100 mesh. O pó resultante foi calcinado sob fluxo de ar a 500°C, por 2h, após aquecimento a uma taxa de 2°C por minuto.

Caracterização dos Catalisadores

Na obtenção dos espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), na região de 4000-400 cm^{-1} , utilizou-se um aparelho Jasco modelo Valor III e pastilhas dos precursores em brometo de potássio. Os difratogramas de raios X (DRX) foram registrados em um equipamento Siemens, modelo D5000, usando filtro de níquel e radiação de $\text{CuK}\alpha$, gerada a 40kV e 40 mA.

Os termogramas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo DSC-50, aquecendo-se os sólidos (0,05 g) a uma velocidade de 10 °C/min, sob fluxo de ar, desde a temperatura ambiente até 600°C. As curvas térmicas, obtidas por termogravimetria (TG) foram registradas em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50, submetendo-se a amostra (0,050 g) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de nitrogênio. Em ambos os casos, os experimentos foram conduzidos com amostras dos precursores, para acompanhar o efeito do PVOH sobre a formação da hematita.

Os perfis de redução foram obtidos com um aparelho Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Nos experimentos, utilizou-se cerca de 0,035g e acompanhou-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H_2/N_2 , numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C.

A estrutura textural dos catalisadores sintetizados foi determinada por meio da obtenção de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento Autosorb 1-C da Quantachrome.

Avaliação dos Catalisadores

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de monóxido de carbono e água a dióxido de carbono e

hidrogênio (reação de HTS) em um teste microcatalítico. O sistema era constituído de um reator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e temperatura de 370°C, usando-se 0,15 g de catalisador. Vapor d'água era adicionado à corrente gasosa, por meio de um saturador, mantendo-se uma relação molar vapor/gás de processo em torno de 0,6. A composição molar do gás alimentado ao saturador era 10% de monóxido de carbono, 10 % de dióxido de carbono, 20% de nitrogênio e 60% de hidrogênio, a uma vazão em torno de 40 mL/min, medidos na CNTP.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR obtidos com os precursores dos catalisadores apresentaram bandas típicas do PVOH, em torno de 1300 e 1050 cm^{-1} , atribuídos à vibração de estiramento da ligação C-O e de deformação da ligação C-H, respectivamente [13,14]. Ambas as bandas aumentaram com a concentração do PVOH adicionado. A Figura 1 mostra este comportamento.

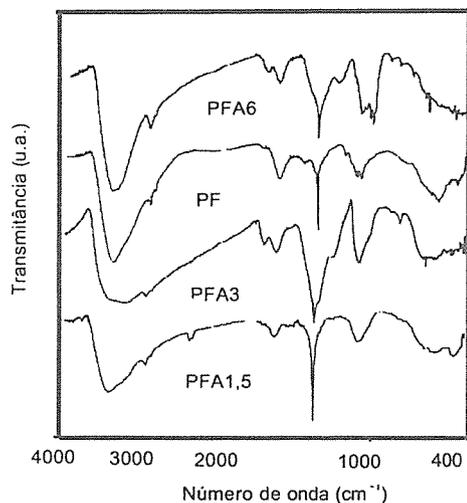


Figura 1. Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores. Amostra PF: preparada sem PVOH; Amostras PFA1,5, PFA3 e PFA6: com 1,5, 3 e 6% de PVOH respectivamente

Após a calcinação, as amostras mostraram espectros de FTIR semelhantes entre si, independentemente do modo de preparo do material. Em todos os casos, verificou-se o desaparecimento das bandas típicas do PVOH, indicando a sua decomposição com o aquecimento, e uma banda em torno de 540 cm^{-1} , característica da ligação Fe-O em óxidos de ferro [15,16]. A Figura 2 ilustra este comportamento.

Os experimentos de difração de raios X dos catalisadores mostraram a formação de hematita, no material obtido sem o uso do PVOH. Em presença deste álcool, entretanto, foram produzidas diferentes fases em

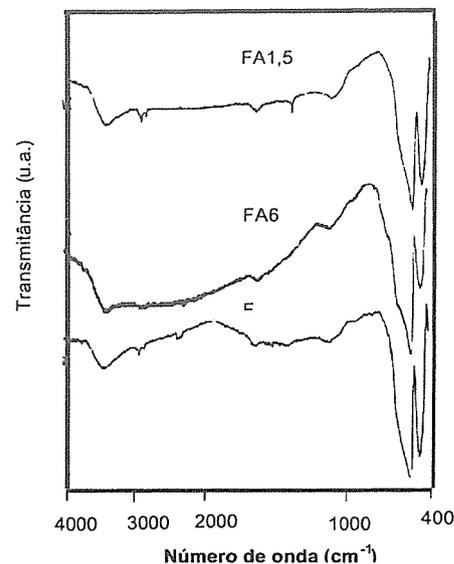


Figura 2. Espectros de FTIR dos catalisadores. Amostra F: preparada sem PVOH; Amostras FA1,5 e FA6: com 1,5 e 6% de PVOH respectivamente

função da concentração. No sólido obtido com 1 e 1,5% de PVOH, foi detectada a presença de hematita e goetita, enquanto naquele preparado com 3% se formou adicionalmente a maghemita. Após o teste catalítico, essas fases desapareceram para dar origem à magnetita (Fe_3O_4), fase ativa dos catalisadores de HTS [5,6].

Os termogramas de TG (Figura 3) mostraram que o PVOH precipitou significativamente com o hidróxido metálico, em concordância com os resultados obtidos por FTIR. A Amostra FA6 perdeu 36% (cerca de metade de sua massa) quando aquecida a 600°C em ar; nas mesmas condições, uma amostra obtida sem o polímero (Amostra F) perdeu apenas 13% de massa.

Resultados consistentes foram obtidos nos experimentos de DSC, como mostra a Figura 4. A queima do material preparado com 1% e 6% de PVOH (Amostras FA1 e FA6) liberou, respectivamente, em torno de 500 e 1500 cal/g. No material preparado sem PVOH, foi observado um pequeno pico a 250°C (em torno de 5 cal/g) e outro a 427°C (43 cal/g), ambos referentes à formação de óxidos de ferro (hematita) [17]. As análises de DSC indicaram também que a formação da hematita foi facilitada pela presença do polímero, ocorrendo a temperaturas

abaixo de 427°C. No caso, da Amostra FA6, este processo ocorreu paralelamente à queima do polímero, abaixo de 400°C. Em todas as curvas, observou-se um pico endotérmico a temperaturas em

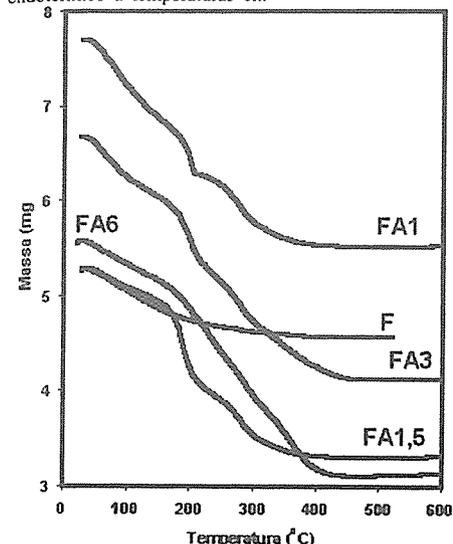


Figura 3. Termogramas de TG dos catalisadores obtidos: amostra F, preparada sem PVOH; amostras FA1, FA1,5 FA3 e FA6, com 1; 1,5; 3 e 6% de PVOH respectivamente.

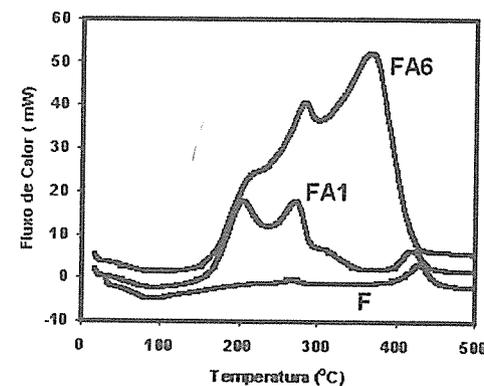


Figura 4. Termogramas de DSC dos catalisadores obtido; para melhor visualização os termogramas das Amostras FA1 e FA6 foram deslocadas verticalmente por 2 e 5,5 mW, respectivamente.

catalisador preparado com PVOH a 3% (Amostra FA3), por outro lado, apresentou uma área semelhante ao sólido obtido sem polímero (Amostra F). Os volumes de microporos, calculados pelo método de Saito-Foley, também diminuíram devido à presença do PVOH. Essa diminuição pode ser atribuída à presença dos produtos da combustão do polímero (carbono). Nota-se que o material obtido com maior concentração de PVOH mostrou o menor valor de volume. O diâmetro médio dos poros, obtido pelo método de Dubinin-Astakhov, foi independente do método de preparação do catalisador.

Tabela 1. Área específica (S_g), volume de microporos (V_m) e diâmetro médio de poros (dp) dos catalisadores obtidos. Amostra F: preparada sem PVOH; Amostras FA1,5; FA3 e PFA6: com 1,5; 3 e 6% de PVOH respectivamente

Amostra	S_g^a (m^2g^{-1})	$V_m^b \times 10^2$ (cm^3g^{-1})	dp^c (nm)
F	33	1,0	1,9
FA1,5	17	0,7	1,8
FA3	28	0,9	1,8
FA6	17	0,5	1,9

^amétodo BET, multipontos; ^bmétodo Saito-Foley; ^cmétodo Dubini-Astakhov

tomado de 100°C, atribuído à perda de material volátil [18].

A Tabela 1 mostra um resumo das propriedades texturais dos catalisadores sintetizados nesse trabalho. Observa-se que a área diminuiu aproximadamente 40% com a utilização do PVOH (Amostras FA1,5 e 6). O

A Figura 5 mostra as curvas de distribuição do volume de poros em função do diâmetro dos poros do material obtido com 3% de PVOH (Amostra FA3) e sem álcool (Amostra F). A Amostra FA3 apresentou um aumento da fração de poros com diâmetro inferiores a 250 nm, mas uma redução na fração de poros de maior diâmetro, causando consequentemente uma redução do volume poroso total. Observou-se também que a concentração do PVOH na solução não alterou o perfil de distribuição do volume poroso (Amostras FA0,5 e FA1,5).

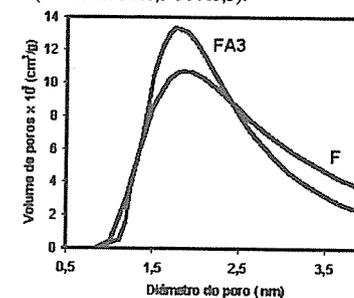


Figura 5. Curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros.

Esses resultados sugerem que a presença de PVOH causa o aumento da porosidade, gerada pela saída das moléculas do polímero, e a sinterização das partículas, causada pelo calor gerado na queima desse composto, durante a calcinação.

As curvas de TPR mostraram perfis similares, com um pico a temperaturas inferiores a 400°C, referente à redução da hematita à magnetita, e dois picos a temperaturas mais elevadas, referentes à formação do ferro metálico [19]. Nota-se que o uso do PVOH deslocou o pico, correspondente à formação da magnetita, para temperaturas mais altas e este efeito aumentou com a concentração do álcool utilizado. Um comportamento similar foi observado com os picos atribuídos ao ferro metálico. Esses resultados indicam que o uso de PVOH leva à produção de sólidos com maior resistência à redução. A Figura 6 mostra as curvas de redução obtidas.

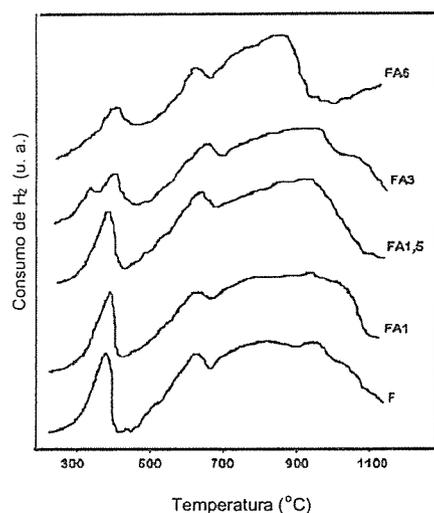


Figura 6. Perfis de TPR dos catalisadores obtidos. Amostra F: preparada sem PVOH; Amostras FA1; FA1,5; FA3 e FA6: com 1; 1,5; 3 e 6% de PVOH respectivamente

Todos os catalisadores foram ativos na reação de HTS, como mostra a Figura 7. Nota-se que o material obtido sem PVOH, e aquele preparado com 1% desse polímero, apresentaram um declínio da atividade catalítica, no início da reação, atingindo valores estacionários após 100 min. Por outro lado, os demais catalisadores apresentaram valores estáveis desde o início da reação. Esses resultados sugerem que a introdução de PVOH, numa concentração superior a 1%, gera sólidos cataliticamente mais estáveis.

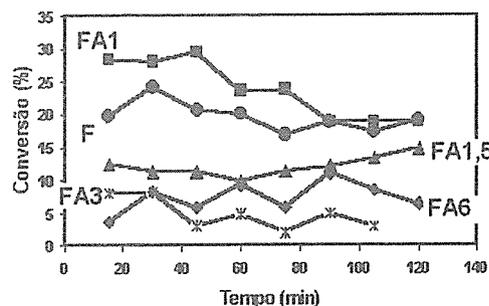


Figura 7. Curvas de conversão em função do tempo obtidas com os catalisadores na reação de HTS.

A Tabela 2 mostra os valores estacionários médios de conversão, atingidos por cada amostra, após 100 min de reação, assim como valores de atividade específica e atividade por área. A tabela mostra também as áreas específicas dos catalisadores usados. Nota-se que o emprego do PVOH, em concentrações superiores a 1%, leva à produção de catalisadores menos ativos, e esse efeito aumenta com a concentração do polímero. A mesma tendência foi observada com a atividade por área. Este último resultado indica que a presença do PVOH leva a uma modificação na natureza dos sítios ativos.

Tabela 2. Conversão (%), atividade (a) e seletividade dos catalisadores obtidos na reação de HTS. Amostra F: preparada sem PVOH; Amostras FA1; FA1,5; FA3 e FA6: com 1; 1,5; 3 e 6% de PVOH respectivamente

Amostra	C (%)	$a \times 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	S_g^* ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$a/S_g^* \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
F	20	13	8	16
FA1	20	15	8	16
FA1,5	12	8,2	10	8,2
FA3	4	3,2	27	1,8

As áreas específicas variaram após a reação, como mostra a Tabela 2. Observa-se que os materiais obtidos com PVOH apresentam uma perda de área menos acentuada que aquele preparado sem o polímero (Amostra F) e este efeito se torna mais intenso com o aumento do teor do controlador textural. A amostra preparada com 3% de PVOH não apresentou perda de área durante a reação, indicando que esse teor é o mais indicado para estabilizar as áreas dos catalisadores.

A partir desses resultados, pode-se concluir que existe um compromisso entre a ação textural do PVOH e o seu efeito sobre a atividade catalítica. Altas concentrações desse álcool levam a um aumento na estabilidade da área, durante o teste catalítico, mas causam uma diminuição da

atividade específica e da atividade por área, sugerindo uma alteração na natureza dos sítios ativos. Por outro lado, baixas concentrações do polímero causa uma queda maior da área, mas levam a um decréscimo menos acentuado da atividade. A concentração de 1% de PVOH é a mais indicada para se preparar óxidos de ferro com áreas estáveis, sem haver perda na atividade catalítica.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o PVOH pode ser empregado para o controle textural de óxidos de ferro. Na presença deste polímero, se formam sólidos mais porosos e com áreas específicas mais baixas, sugerindo que há um crescimento do tamanho de partícula. Esta sinterização é provavelmente causada pelo calor gerado na queima do polímero, durante a calcinação. Com o aumento do teor do polímero, há uma diminuição da área e da atividade catalítica específica e por área, indicando que o PVOH leva à modificação dos sítios ativos para a reação de HTS. Todavia, esse álcool produz sólidos com áreas específicas mais estáveis, durante a reação. A presença desse polímero também aumenta a resistência do material à redução. Este fato, combinado com a estabilidade da área durante a reação, pode contribuir para reduzir a desativação desses catalisadores por sinterização e por redução da fase ativa, frequentemente observada nos processos industriais.

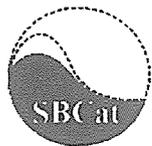
Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP, CNPq e PADCT. FSP agradece ao RHAEC/CNPq pela bolsa de iniciação científica e PSSN agradece ao RHAEC/CNPq pela bolsa de DTI. Os autores agradecem às Profas. S.T. Brandão e M. L. Corrêa pela ajuda na obtenção dos difratogramas de raios X.

Referências Bibliográficas

1. C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill Book Company New York, 1980.
2. M. E. Dry in *Applied Industrial Catalysis*, B. E. Leach, Ed.; Academic Press. New York. 1983. Vol. 2., 177-81.
3. H.H. Kung; M. C Kung, *Advances in Catalysis* **1985**, *13*, 159.
4. R.S. Murthy; P. Patnak; P. Sidheeswaran; M. Jayamani *J. Catal.* **1987**, *103*, 1.
5. D. S. Newsome *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, *21* 275.
6. M. V. Twigg; L. Lloyd; D. E. Ridler, *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 1996.
7. G. C. Chinchén; R. H. Logan; Spencer, M.S *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 89.

8. T. Klimova, J. Ramirez, E. Carmona, V. Castaño in *Anais do XV Simposio Iberoamericano de Catalisis*, Córdoba, 1996, vol. 3, 1721.
9. D. L. Trimm; A. Stanislaus. *Appl. Catal.* **1986**, *21*, 215.
10. G. C. Araújo; M. C. Rangel *Catalysis Today* **2000**, *62*, 201.
11. E. B. Quadro; M. L. R. M. Dias; A.A.M. Amorim; M. C. Rangel, *J. Braz. Chem.Soc.* **1999**, 51.
12. G. C. Araújo; M. C. Rangel in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Croma, F. V. Melo; S. Mendioroz; J. L. G. Fierro, Eds., Elsevier, Amsterdam, **2000**, Vol. 130, 1601-6.
13. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Boston, 1990
14. J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy* John Wiley & Sons, New York, 1996
15. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1997
16. J. Lee; T. Isobe; M. Senna *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 490.
17. R. Furuichi, M. Hachia.T. Ishii; *Termochim. Acta*, **1988**, *133*, 101.
18. M.C. Rangel, F.Galembeck, *J. Catal.* **1994**, *145*, 364.
19. J. C. Gonzalez, M. G. González, M. A. Laborde, N. Moreno *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 3.



Complexo Amoniacal e Nióbio: um Novo Precursor para o Preparo de Catalisadores Nb₂O₅/Al₂O₃

Fabiana M. T. Mendes¹, Fábio Bellot Noronha², Carlos André Peréz³ e Martin Schmal*^{1 e 4}

¹NUCAT/PEQ/COPPE-UFRJ.[†]

²Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

³NUCAT/PEQ/COPPE-UFRJ

⁴Escola de Química- UFRJ e NUCAT/PEQ/COPPE-UFRJ. Cidade Universitária- Centro de Tecnologia Bloco G-128. CEP 21945-970

e-mail: Schmal@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

Foram preparados catalisadores x% Nb₂O₅/Al₂O₃ (x=5, 10, 20 e 30% em peso) utilizando como sal precursor o complexo amoniacal de nióbio. As espécies superficiais formadas foram caracterizadas por DRX, DRS, XPS e TPR e comparadas com sistemas similares preparados a partir do precursor oxalato de nióbio. Os resultados mostraram que o precursor utilizado influencia o tipo de crescimento das espécies superficiais apresentando comportamento diferenciado quanto à redutibilidade, o que foi confirmado pela análise de TPR. A técnica de DRS confirmou a tendência de crescimento polimérico das espécies de nióbia superficial e a monocamada foi obtida em torno de 20-30% em peso de Nb₂O₅.

Several Nb₂O₅/Al₂O₃ with different loading of niobia (5, 10, 20 and 30% wt) were prepared and compared with the catalysts prepared by niobium oxalate precursor. The results obtained by DRX, DRS, XPS and TPR techniques shows that the nature of precursor influences the kind of species growing and that they exhibit different behavior towards reducibility. The monolayer was determined at 20-30% wt Nb₂O₅ range.

Introdução

Atualmente, o projeto de novos catalisadores busca alterar as propriedades dos catalisadores existentes por meio da utilização de diferentes suportes. A influência do suporte na taxa e na distribuição dos produtos de determinada reação tem sido ponto de crescente interesse¹.

Os óxidos de metais de transição tais como Ti ou V têm sido industrialmente utilizados como promotores em catalisadores metálicos suportados para a obtenção de altas seletividades para olefinas leves^{2, 3}. Além disso, óxidos do tipo TiO₂, TaO₅ e NbO₅ foram estudados como promotores em catalisadores empregados na reação de hidrogenação do CO. O sistema Nb₂O₅/Al₂O₃ foi bastante estudado por Jehng e Wachts⁴ e, mais recentemente por Aranda e colaboradores⁵, que utilizaram como precursor o

sal oxalato de nióbio. O oxalato de nióbio (Nb(HC₂O₄)₃) possui baixa solubilidade em soluções aquosas, sendo necessária a adição de ácido oxálico para aumentar sua solubilidade. Altas concentrações de ácido oxálico, entretanto, provocam a precipitação do Nb₂O₅. Deste modo, o preparo utilizando o sal oxalato requer um controle rigoroso das condições de solubilização e do pH da solução. Recentemente, Pereira⁶ estudou catalisadores contendo nióbia suportada em sílicas de diferentes áreas. Foram utilizados como precursores o etóxido de nióbio e o complexo amoniacal de nióbio. Foi observado que o precursor influenciou as espécies superficiais formadas. A interação do óxido de nióbio com a superfície do suporte ocorre por meio da interação entre os íons de nióbio e as hidroxilas superficiais do suporte. Deste modo, tanto o tipo de óxido utilizado, o suporte e a química do precursor

de nióbio em solução devem ser parâmetros que influenciam na formação das espécies superficiais.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o sistema Nb₂O₅/Al₂O₃ por meio da utilização das técnicas DRS, XPS, DRX, TPR e IV de piridina, procurando evidenciar as diferenças nas espécies superficiais obtidas quando um precursor como o complexo amoniacal de nióbio é utilizado, em comparação com o oxalato de nióbio, cujos resultados estão disponíveis na literatura^{4, 5}.

Experimental

Preparo

O suporte Nb₂O₅ foi obtido a partir da calcinação do complexo amoniacal de nióbio (CBMM, AD 1264) em mufla aerada (50 ml/min) a 873K, por 4 h, com uma taxa de aquecimento de 2 K/min. A alumina foi pré-tratada em mufla aerada (50 ml/min) a 823K, por 16h.

O sistema x% Nb₂O₅/Al₂O₃ (x = 5, 10, 20 e 30% em peso de Nb₂O₅) foi preparado através da impregnação úmida da alumina com uma solução aquosa do complexo amoniacal de nióbio, em rotavapor, por 16 h. Após secagem a 353K, sob vácuo, o sistema foi deixado em estufa a 373K, por 16 h, e, posteriormente, calcinado sob fluxo de ar a 823K (2 K/min), por 16 h.

Área BET

As superfícies específicas dos suportes e catalisadores foram determinadas pelo método BET. As amostras (280mg) foram previamente tratadas "in situ" através do aquecimento sob vácuo a 573K, por 3h. As medidas de adsorção e de dessorção de N₂ foram feitas a 77K em um equipamento ASAP modelo 2000 (Micromeritics).

Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento modelo "Freiberger Prazisionsmechanik", utilizando radiação CuKα (1,540 Å). O tubo de raios X foi operado a 40kV e 30mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos usando um passo de 2θ = 0,05 ° (1 passo por segundo) entre 2θ = 10 a 80 °.

Espectroscopia por Reflectância Difusa na região UV-visível (DRS)

As análises de DRS foram realizadas na faixa do UV-visível-NIR em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5E, equipado com um acessório de reflectância difusa Harrick. O equipamento também contém uma câmara de pré-tratamento (modelo HVC-DR2) onde as amostras foram secas sob fluxo de He com aquecimento de 5 K/min até 423K, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Logo após, foram resfriadas à temperatura ambiente para a obtenção do espectro.

O suporte alumina recebeu o mesmo tratamento térmico das amostras e foi utilizado como referência nas análises das amostras sem tratamento e tratadas.

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

As amostras foram analisadas em um equipamento da Perkin-Elmer 1257, usando a radiação MgKα (anodo operado a uma potência de 200 W e 13 kV), energia de passagem de 46,95 eV e passos de 0,2 eV, nas regiões específicas e 1,0 eV, no espectro geral.

Foram realizadas varreduras nas regiões correspondentes ao O1s, C1s, Al2p e Nb3d. A energia de ligação (E.L.) do C1s (284,6 eV) foi usada como referência. Os espectros analisados foram obtidos após correção do efeito de carga com relação à linha C1s (E.L.=284,6 eV).

As razões atômicas foram obtidas a partir da integração dos picos relativos ao Nb3d e ao Al2p, levando-se em conta os fatores de sensibilidade em relação ao equipamento e a secção de choque de fotoemissão.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises foram realizadas em um unidade tradicional acoplada a um detector de condutividade térmica. Após secagem sob fluxo de Ar a 423K, durante 30 min, as amostras foram reduzidas a taxa de 10 K/min até 1273K, sob fluxo de uma mistura redutora contendo 1,65% H₂/Ar (30 ml/min).

Espectroscopia no Infravermelho de Piridina quimissorvida (IV-Py)

As análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da piridina quimissorvida (IV-Py) foram realizadas com um aparelho Perkin-Elmer modelo System 2000. Foram preparadas pastilhas com 25mg de catalisador. Para as análises de IV da piridina adsorvida no sistema x%Nb₂O₅/Al₂O₃ as amostras foram tratadas segundo a metodologia a seguir: i) Vácuo a 698K, por 1h; ii) resfriamento à temperatura ambiente e obtenção do espectro; iii) injeção de 5 torr (1 torr = 133,3N/m²) de piridina a 423K e contato por 30 s; iv) vácuo a 423 K, por 1h, seguido de espectro a temperatura ambiente.

A presença dos sítios ácidos de Lewis foi estimada através da área integrada da banda a 1451cm⁻¹ (PyL) que é proporcional a absorvidade da piridina em cada amostra.

Resultados

Os teores dos precursores, determinados por espectroscopia de absorção atômica, e os valores de área BET são apresentados na Tabela 1.

Observa-se, na Tabela 1, que os teores reais estão próximos dos valores nominais. A presença de 10% de Nb₂O₅ não provocou uma alteração da área BET da Al₂O₃. Contudo, a adição de maiores teores de nióbia levou a uma queda significativa na área superficial. Este efeito pode estar relacionado ao bloqueio de alguns poros da alumina pelo Nb₂O₅.

[†] Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da UFRGS.

Tabela 1. Áreas superficiais BET e teores de Nb₂O₅ obtidos por absorção atômica.

suporte	Teor nominal	Teor de Nb ₂ O ₅ (%)	Área superficial I BET (m ² /gcat)
Al ₂ O ₃	-	-	196,92
5%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	5	4,3	201,14
10%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	10	9,45	195,88
20%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	20	19,9	178,35
30%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	30	31,3	149,62

DRX

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos suportes Al₂O₃ e Nb₂O₅ e dos sistemas x% Nb₂O₅/Al₂O₃ estudados. O difratograma do precursor 20%Nb₂O₅/Al₂O₃ apresenta, basicamente, as linhas características da alumina (Figura 1-C). Apenas em presença de um teor de 30% de Nb₂O₅ é que as linhas características da fase Nb₂O₅ são observadas (2θ = 22,6°, 28,5° e 36,6°).

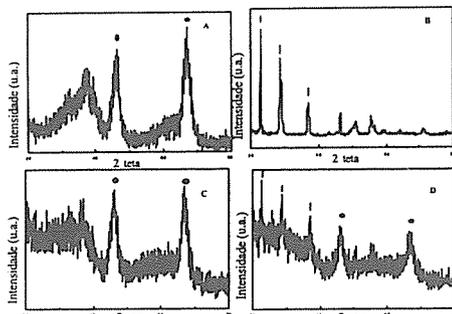


Figura 1. Difratogramas de raios X (A) Al₂O₃, (B) Nb₂O₅, (C) 20% Nb₂O₅/Al₂O₃ e (D) 30% Nb₂O₅/Al₂O₃. Pontos e barras verticais indicam a posição das bandas características da Al₂O₃ e do Nb₂O₅, respectivamente.

DRS

A Figura 2 mostra os espectros de DRS do Nb₂O₅ mássico e das amostras x%Nb₂O₅/Al₂O₃. O precursor 5%Nb₂O₅/Al₂O₃ apresenta uma banda de transferência de carga ligante-metal em 253 nm. O aumento do teor de Nb₂O₅ provocou um deslocamento desta banda para maiores comprimento de onda, na direção da banda do Nb₂O₅ mássico. O precursor 10%Nb₂O₅/Al₂O₃ apresenta uma banda em 265nm enquanto que os precursores 20%Nb₂O₅/Al₂O₃ e 30%Nb₂O₅/Al₂O₃ exibem uma banda em 280nm e 291nm, respectivamente.

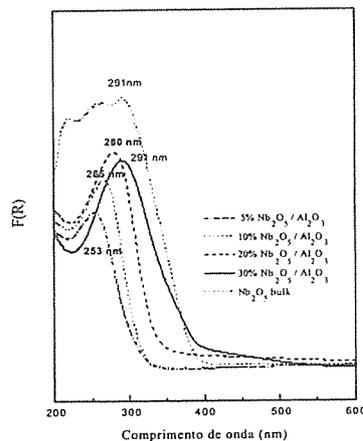


Figura 2. Espectros de DRS dos sistemas x%Nb₂O₅/Al₂O₃

XPS

A Tabela 2 apresenta os valores das energias de ligação dos níveis Al2p, O1s e Nb3d e as razões atômicas (Nb/Al) calculadas dos diferentes precursores x% Nb₂O₅/Al₂O₃.

Tabela 2. Energia de ligação dos níveis Al2p, O1s e Nb3d e razão atômica dos diferentes precursores x%Nb₂O₅/Al₂O₃.

Amostra	Energia de ligação (eV)			Razão atômica	
	Al2p	O1s	Nb3d _{5/2}	(Nb/Al) _{mássico}	(Nb/Al) _{superf}
Al ₂ O ₃	74,0	531,1	-	-	-
5%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	74,0	530,8	206,8	0,020	0,1841
10%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	74,0	530,8	206,8	0,043	0,1376
20%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	73,8	530,6	206,8	0,096	0,2076
30%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	74,0	530,8	207,0	0,164	0,5477
Nb ₂ O ₅	-	530,0	207,0	-	-

Os precursores x%Nb₂O₅/Al₂O₃ possuem a energia de ligação do nível O1s semelhante ao do suporte Al₂O₃ (531,1 eV). Entretanto, o Nb₂O₅ exibe um valor significativamente menor (530,0 eV). A adição do óxido de nióbio não provocou nenhuma alteração nos espectros de XPS do nível Nb3d (Figura 3), com os precursores x%Nb₂O₅/Al₂O₃ apresentando a mesma energia de ligação do Nb₂O₅ mássico (207,0 ± 0,5 eV).

As razões atômicas (Nb/Al) superficiais são bem maiores do que as razões atômicas mássicas calculadas

(Tabela 2). A Figura 4 apresenta a curva da razão Nb/Al superficial versus Nb/Al mássico. Observa-se que nos precursores contendo baixos teores de nióbio (5 a 20%) o valor da razão (Nb/Al) superficial, é praticamente constante. O aumento dos teores do óxido de nióbio provoca um crescimento assintótico na razão (Nb/Al) superficial.

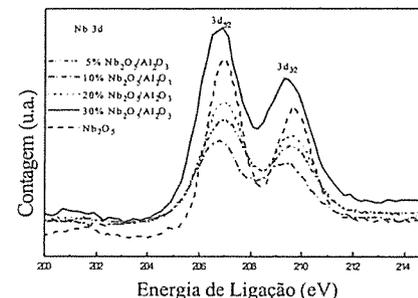


Figura 3. Espectros de XPS relativos às linhas Nb 3d_{5/2} e Nb 3d_{3/2} do Nb₂O₅ mássico e dos diferentes precursores Nb₂O₅/Al₂O₃.

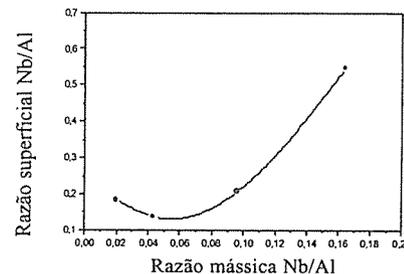


Figura 4. Razão atômica Nb/Al mássica e superficial obtidas por XPS

TPR
A Figura 5 mostra os perfis de redução dos sistemas x%Nb₂O₅/Al₂O₃. Pode-se observar que apenas o precursor contendo 30% de Nb₂O₅ apresentou um consumo significativo de H₂. A redução tem início somente acima de 800K, sendo observada a presença de dois picos em 996K e 1163K. O precursor 30%Nb₂O₅/Al₂O₃ mostra um perfil de redução semelhante ao Nb₂O₅ mássico, que apresenta picos em torno de 934K e 1172K.

Os consumos de H₂ podem ser vistos na Tabela 3. Observa-se que somente o precursor 30%Nb₂O₅/Al₂O₃ apresenta um consumo significativo de H₂. Os valores obtidos experimentalmente são sempre menores do que os valores teóricos para a redução completa de Nb⁺⁵ à Nb⁺⁴.

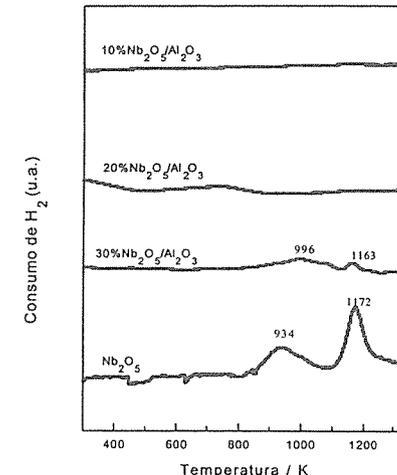


Figura 5. Perfis de TPR dos sistemas Nb₂O₅/Al₂O₃

Tabela 3. Consumos de H₂ durante análise de TPR.

Amostra	Consumo de H ₂ teórico ^a (μmoles/mgcat)	Consumo de H ₂ (μmoles/mgcat)
10% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,38	0,00
20% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,75	0,01
30% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	1,12	0,55
Nb ₂ O ₅	3,76	0,58

Espectroscopia no Infravermelho de piridina adsorvida (IV-Py):

Os espectros da piridina quimissorvida nos sistemas x%Nb₂O₅/Al₂O₃ podem ser vistos na Figura 6. A alumina apresenta as bandas características dos sítios ácidos de Lewis (SAL), na faixa de 1440-1460 cm⁻¹ e 1600-1635cm⁻¹ e não apresenta os sítios ácidos de Brønsted (SAB). A adição de Nb₂O₅ provoca uma diminuição na intensidade e um deslocamento da banda a 1451cm⁻¹ para menores comprimentos de onda (1448 cm⁻¹), além do surgimento de nova banda característica dos SAB (1544cm⁻¹). As concentrações dos sítios de Lewis foram estimadas a partir da área integrada da banda a 1451 cm⁻¹ e encontram-se na Tabela 4. Embora a presença da banda característica dos sítios ácidos de Brønsted (ion piridíneo 1540 cm⁻¹) seja observada, sua intensidade é fraca e, portanto, a presença dos sítios ácidos de Brønsted foi estimada tomando-se como base a relação das áreas integradas dos picos a 1451 cm⁻¹ e 1494 cm⁻¹. Esta banda a 1494 cm⁻¹

corresponde aos modos de vibração tanto de SAL como de SAB.

Observa-se que a adição da nióbia leva a uma diminuição na concentração dos sítios ácidos de Lewis (SAL) e um decréscimo na razão SAL/(SAL+SAB). Este decréscimo traduz um aumento dos sítios ácidos de Brønsted (SAB).

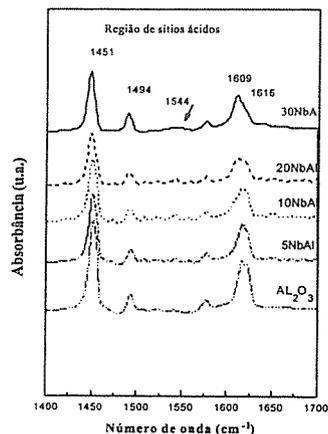


Figura 6. Espectros de piridina quimissorvida a 423K

Tabela 4. Concentração dos sítios ácidos de Lewis e razão entre as intensidades das bandas a 1451 cm⁻¹ e 1494 cm⁻¹.

Amostra	quantidade de SAL (μmol/g)	SAL ^a	SAI/(SAB+SAL) ^b
Al ₂ O ₃	546	5,94	8,03
5NbAl	367,7	4,00	6,90
10NbAl	342,9	3,73	6,22
20NbAl	350,2	3,81	5,86
30NbAl	292,3	3,18	3,74

^a SAL (sítios ácidos de Lewis) obtido pela integração da banda a 1451 cm⁻¹.

^b SAI (sítios ácidos de Brønsted) obtido pela relação entre as áreas integradas dos picos a 1451 cm⁻¹ (SAL) e a 1494 cm⁻¹ (SAL + SAB).

Discussão

O perfil da razão de intensidades (Nb/Al)_{superficial} x (Nb/Al)_{mássico} (Figura 4) é bastante diferente dos perfis obtidos por Jehng e Wachs⁴ e Aranda e colaboradores⁵.

Jehng e Wachs⁴ verificaram um aumento linear da razão entre as intensidades até um determinado valor de Nb₂O₅ (19%), permanecendo constante com o aumento do teor de nióbia, enquanto que Aranda e colaboradores⁵ observaram um máximo em torno de 10% de nióbia suportada.

Segundo a literatura⁷, existem três tipos de crescimento de camadas óxidas suportadas: i) o primeiro modelo (modelo de crescimento de Frank-Van der Merwe), refere-se a um crescimento de camadas sobre camadas e fornece um perfil assintótico quando são relacionadas as razões de intensidades entre o óxido e o suporte e o aumento do teor da fase óxida suportada; ii) o segundo tipo de crescimento (modelo de Stranski-Krastanov), refere-se a um crescimento de uma camada seguida pela formação de "ilhas" da fase óxida e é representado por um crescimento linear da razão de intensidade com o aumento do teor da fase óxida até atingir um ponto de saturação indicado por um patamar no perfil, iii) o terceiro tipo de crescimento, refere-se ao crescimento de "ilhas" isoladas do material óxido suportado, sem haver a formação de camadas. Com base nestes modelos podemos verificar que o sistema x%Nb₂O₅/Al₂O₃ aqui estudado apresenta uma forma de crescimento distinta dos trabalhos de Jehng e Wachs⁴ e de Aranda e colaboradores⁵.

A curva da razão de intensidades (Nb/Al)_{superficial} x (Nb/Al)_{mássico} deste trabalho indica uma forma de crescimento do tipo camadas sobre camadas. Já o comportamento observado nos trabalhos de Jehng e Wachs⁴ e Aranda e colaboradores⁵ poderia ser representado pela presença de uma camada seguida da formação de ilhas do óxido de nióbio. Estas diferenças poderiam ser atribuídas ao tipo do precursor utilizado nos dois trabalhos. Jehng e Wachs⁴ e Aranda e colaboradores⁵ utilizaram o oxalato de nióbio em presença de ácido oxálico (pH=0,5). A presença de um excesso de ácido oxálico poderia estar afetando a superfície da alumina modificando, deste modo, o tipo de crescimento.

Os valores das razões Nb/Al superficiais são maiores do que os da razão Nb/Al mássica (Tabela 1), o que indica o enriquecimento superficial da nióbia com o aumento do teor da fase óxida. Não foram observadas mudanças nas energias de ligação do Nb3d, indicando não haver mudanças no estado de oxidação das espécies superficiais de nióbio. O valor da E.L. do nível O1s do Nb₂O₅ mássico é bem mais baixo do que nos outros sistemas, que se aproximam dos valores encontrados para a alumina. O Nb₂O₅ mássico apresenta um ambiente químico diferente da alumina e por isso exibe um valor de E.L. mais baixo. Entretanto, mesmo a adição de 30% de Nb₂O₅ não é suficiente para alterar o valor da energia do nível O1s da alumina pois devido a profundidade de análise (cerca de 20Å), a contribuição do O1s da alumina sempre será preponderante.

Os perfis de redução apresentados pelo sistema x%Nb₂O₅/Al₂O₃ (Figura 5) também foram diferentes

daqueles encontrados por Aranda e colaboradores⁵, que observaram um consumo de H₂ em todos os teores de Nb₂O₅. Isto pode ser explicado com base nos resultados de XPS que revelaram um tipo de crescimento de "camadas sobre camadas" enquanto que o sistema apresentado por Aranda⁵ mostrou um tipo de crescimento com formação de "camadas mais ilhas". O sistema crescendo em camadas sobre camadas possui uma maior interação com o suporte e só apresenta alguma redução quando fases de Nb₂O₅ cristalinas começam a ser formadas. Este é o caso do sistema 30%Nb₂O₅/Al₂O₃ onde a presença de uma fase cristalina de Nb₂O₅ foi confirmada por DRX. Este resultado confirma as análises de XPS e de TPR e revela que em teores de 30% de Nb₂O₅ a monocamada já foi excedida.

As análises de DRS também estão de acordo com o modelo proposto. Os resultados de DRS mostraram um deslocamento da banda de transferência de carga ligante-metal para maiores comprimentos de onda com o aumento do teor de Nb₂O₅. De acordo com a literatura⁵, o deslocamento da banda em torno de 253 nm para a região de maior comprimento de onda, observado nos espectros de UV-visível, pode ser atribuído ao aumento do grau de polimerização das espécies NbOx a medida que aumenta a concentração de óxido de nióbio na superfície do catalisador. Deste modo, pode-se considerar que o grau de polimerização destas espécies estaria aumentando com a adição da nióbia e que estruturas precursoras do Nb₂O₅ mássico estariam sendo formadas, levando a banda de transferência de carga próxima a do Nb₂O₅ mássico. Isto foi observado no sistema 30%Nb₂O₅/Al₂O₃ e está de acordo com o resultado de DRX, que comprovou a presença do Nb₂O₅ cristalino.

As propriedades ácidas dos sistemas x%Nb₂O₅/Al₂O₃ foram avaliadas pela técnica de espectroscopia no Infravermelho de piridina adsorvida. A adição de nióbia provocou uma queda na concentração dos sítios ácidos de Lewis e um aumento na quantidade relativa dos sítios de Brønsted (Tabela 4). Estes resultados estão coerentes com os de Datka e Piowowska⁸ que observaram um aumento na concentração dos sítios ácidos de Lewis para teores de Nb₂O₅ até 5%, seguido de um decréscimo para teores acima deste valor. Os autores explicaram este comportamento devido a processos concorrentes e opostos: desaparecimento dos sítios ácidos de Lewis na alumina e criação dos novos sítios ácidos de Lewis na nióbia. Em altos teores de nióbia estariam desaparecendo mais sítios ácidos de Lewis do que seriam formados e, deste modo, apresentando um comportamento global de queda. Este comportamento pode ser acompanhado pelo decréscimo da banda originalmente a 1451 cm⁻¹ para a alumina pura. Segundo Datka e Piowowska⁸, os sítios ácidos do Nb seriam mais fracos do que os sítios ácidos do Al.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que:

A utilização do precursor complexo amoniacal de nióbia leva a formação de espécies superficiais suportadas em alumina diferentes daquelas observadas a partir do precursor oxalato de nióbio.

Os resultados de XPS revelaram que os sistemas x%Nb₂O₅/Al₂O₃, preparados a partir do complexo amoniacal de nióbio, podem ser representados pelo crescimento do tipo camada sobre camada, enquanto que o crescimento dos sistemas Nb₂O₅/Al₂O₃, preparados via oxalato de nióbio, ocorre com a formação de monocamadas mais "ilhas". Portanto, estas espécies interagem mais fortemente com a alumina do que nos sistemas a partir de oxalato de nióbio, como observado através de TPR.

A dispersão do nióbio sobre a alumina ocorre no sentido da formação de uma monocamada que tem seu valor máximo no precursor 20%Nb₂O₅/Al₂O₃. Acima deste valor, uma fase segregada de Nb₂O₅ cristalino já é observada. Estes resultados foram confirmados por XPS e DRX.

A técnica de DRS confirma a tendência de crescimento polimérico das espécies de nióbia superficial, indicado pelo deslocamento da banda de transferência de carga ligante-metal para maiores comprimentos de onda.

A adição da nióbia sobre a alumina provoca alterações na acidez superficial havendo uma queda na quantidade de sítios ácidos de Lewis e formação de sítios ácidos de Brønsted. Estes resultados foram confirmados por infravermelho de piridina quimissorvida.

Referências Bibliográficas

1. Y. Borodko; G.A. Somorjai, *Appl. Catal. A: General*. 1999, 186, 355.
2. S. T. Sie (Shell Canada Ltda), Canadian Patent, 1.243.047, Outubro, 11, 1998.
3. C. H. Bartholomew, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1991, 64, 158
4. J. M. Jehng; I. E. Wachs in: Symp. New Catalytic Materials and Thecnics, presented before the division of Petroleum Chemistry, Inc. ASC, Miami Beach. 1989, Setembro, 546.
5. D. A. G., Aranda; F. B. Noronha; A. P. Ordine; R. R. Soares; M. Schmal, 10^o Congresso Brasileiro de Catalise, Salvador, Bahia, 1999, 2, 44
6. M. M. Pereira, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/ PEQ, 1997.
7. L. C. Feldman; J. W. Mayer in: Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Elsevier Science Publishing Co, Inc, New York, 1986.
8. J. Datka, Z. Piowowska, *J. of Catal.* 1989, 185, 47.



Caracterização do Sistema Mo-Sn Através de Medidas de Condutividade Elétrica e Espectroscopia Raman.

Jean M. Herrmann¹, Françoise Villain², Lucia G. Appel^{3*}

¹ Laboratoire de Photocatalyse, Catalyse et Environnement, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, França

² Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires Université de Paris VI, Paris, França

³ Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82 / sala 503B, CEP 20081-310, Centro, Rio de Janeiro, Brasil, appel@uol.com.br

Resumo - Abstract

Foram preparados catalisadores à base de Mo-Sn em quatro níveis de concentração de Mo, empregando-se procedimento de precipitação do SnCl₄ por amônia na presença de (NH₄)₂Mo₇O₂₄. As amostras obtidas foram caracterizadas por medidas de espectroscopia Raman e condutividade elétrica. Os resultados obtidos através da espectroscopia Raman indicam a ausência de espécies MoO₃ e a presença de molibdato tetraédrico isolado e polimolibdatos, sendo os últimos predominantes a altas concentrações de Mo. As medidas de condutividade elétrica propiciaram a confirmação do modelo proposto anteriormente onde cristais de SnO₂ são recobertos pelas citadas espécies de Mo.

Mo-Sn systems were characterized by Raman spectroscopy and electrical conductivity. The catalysts were obtained from precipitation of SnCl₄ by ammonia in the presence of (NH₄)₂Mo₇O₂₄ using four different levels of Mo concentration. Raman spectroscopy showed that four-coordinated molybdates were preferentially formed on the surface of co-precipitated catalysts at low molybdenum loading, while six-coordinated polymolybdates were obtained in other cases. Bulk MoO₃ oxide was not observed even at very high loading. The conductivity results show that SnO₂ crystals were covered by polymolybdates and Mo tetrahedral isolate species. These results confirm the model previously proposed.

Introdução

O sistema Mo-Sn tem sido estudado tendo em vista sua alta atividade na desidrogenação oxidativa do etanol e também, alta seletividade na obtenção de ácido acético a partir do etanol em uma única etapa. Algumas técnicas tem sido aplicadas visando correlacionar estas propriedades com as características dos sólidos obtidos. Espectroscopias na região do IV e UV-Vis, temo redução programada, medida de Mo superficial através da adsorção de O₂ por técnica de pulsos, difração de raio-X, tem sido as técnicas mais utilizadas¹.

Os resultados obtidos indicam que a espécie ativa seria o Mo tetraédrico isolado, o qual em concentrações até 10%p seria a espécie superficial predominante. As espécies polimolibdatos também estariam presentes

nesses sistemas Mo-Sn, mas seriam internas as particuladas, sendo pouco ativas na desidrogenação do etanol. Em sistemas apresentando concentrações elevadas de Mo os molibdatos ocorreriam também na superfície, resultando numa diminuição da atividade catalítica. O modelo proposto para esse catalisador consiste em particuladas formadas por aglomerados ou agregados de cristais de SnO₂, os quais seriam recobertos por espécies polimolibdatos e espécies dispersas tetraédricas.

Apesar do exposto algumas questões encontram-se ainda pendentes. Pode-se citar como exemplo, o fato de que as técnicas de caracterização empregadas não garantem a ausência de pequenos cristais de MoO₃ nos sistemas em questão, os quais poderiam apresentar atividade catalítica. Outro fato a ser considerado é a possibilidade da dissolução do Mo na rede cristalina do

SnO₂, que segundo alguns autores teria influência sobre a atividade catalítica do sistema². Por outro lado, a identificação inequívoca das espécies ativas e da morfologia do sistema é sem dúvida bastante desejável.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é complementar a caracterização do sistema Mo-Sn de modo a obter um modelo confiável para o sistema em pauta.

Experimental

Preparação

Foram preparados por coprecipitação sistemas contendo 3,2; 6,1; 11,6; 20,6 %p de Mo os quais foram denominados respectivamente de A1, A2 A3 e A4. Todas as preparações foram baseadas no procedimento que envolve a adição lenta de duas soluções uma de SnCl₄ e outra de NH₄OH a uma solução de heptamolibdato de amônio (HMA), cujo pH foi fixado, previamente, em 10 sendo esse valor mantido constante durante toda a precipitação. O tratamento térmico adotado para todas as amostras consistiu inicialmente na secagem em rotavapor (70°C), seguida de estufa a 110°C por 48 horas e calcinação a 500°C em mufla aerada por 16 horas. Durante a calcinação foi empregada uma taxa de 0,5°C/min. Foi sintetizada, também, amostra de SnO₂ empregando o mesmo procedimento adotado no caso dos catalisadores

Caracterização

As amostras estudadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, medidas de condutividade elétrica e EXAFS.

Espectroscopia Raman.

Foi utilizado um espectrometro Jobin-Yvon U 1000 com duplo monocromador equipado de fotomultiplicador RCA C31034 (AsGa fotocodado). A fonte utilizada foi Laser argônio, com comprimento de onda de excitação de 514,5 nm e fenda de 200µm. Foi empregado um filtro, de forma a eliminar as raias de plasma do laser, tendo sido aplicada uma potência de 100mW sobre as amostras. O espectro foi obtido entre 100 e 1200 cm⁻¹, com passo de 1cm⁻¹ e tempo de contagem 1s por ponto. As amostras foram utilizadas na forma de pó, as quais foram trituradas em almofariz e comprimidas em um porta amostra giratório, empregando a velocidade de 10 rps.

Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em célula projetada especificamente para esse fim, descrita por Herrmann³. A temperatura em cada eletrodo e a pressão na célula foram monitorados continuamente. Os

valores de condutividade elétrica foram obtidos a partir da medida de resistência elétrica empregando-se dois tipos de ohmímetros (Kontron multimeter, modelo DMN 4021 e teraohmmeter digital, Guildline Instruments modelo 9520) os quais foram utilizados segundo o intervalo de medida. Os valores de condutividade elétrica dos materiais foram obtidos através da seguinte equação:

$$\sigma = t/R.S \quad [1]$$

Onde σ , R, t e S representam respectivamente a condutividade elétrica, resistência elétrica, espessura da camada de catalisador e área da seção dos eletrodos. Deve-se salientar que de modo geral, as medidas de condutividade obtidas através de pós, conforme a descrita acima, não fornecem valores intrínsecos aos materiais. No entanto, ela pode estimar a concentração dos principais condutores de carga.

Nas medidas de condutividade foi utilizado o catalisador A3 e o suporte SnO₂ em temperaturas na faixa de 270°C. A utilização desse catalisador se deve ao fato desse material apresentar a maior taxa de reação relativa a oxidação do etanol do conjunto de materiais sintetizados⁴, enquanto que essa temperatura proporciona maior rendimento em ácido acético⁵. As medidas de condutividade foram realizadas expondo o catalisador a condições oxidantes e redutoras. Como agente redutor empregou-se o etanol em pressões de 22,8 Torr e como oxidante o oxigênio nas seguintes pressões: 160, 99, 49, 11Torr.

Resultados e discussão

Na tabela I são apresentados os valores referentes a condutividade elétrica do catalisador A3 e de SnO₂. Como pode-se observar o SnO₂ apresenta valor de condutividade elétrica bastante superior a do sistema Mo-Sn. É possível notar também que o catalisador e o SnO₂ apresentam áreas específicas e tamanho de cristal bastante diferenciados. No entanto, nessa faixa de valores a condutividade (σ) não é afetada por essas características⁶. Nessa mesma tabela são mostrados os valores da condutividade elétrica após contato com etanol a 270°C. Verifica-se que a redução propicia o aumento de condutividade para ambas as amostras, sendo que no caso do SnO₂ essa alteração é muito mais significativa. Na mesma tabela observa-se os valores de condutividade após o processo de reoxidação (C3). Pode-se notar que o catalisador retoma o valor anterior a redução com etanol enquanto que o SnO₂ apresenta condutividade um pouco superior a observada antes da redução.

Tabela I. Valores de área específica (m^2/g), condutividade elétrica ($ohm^{-1}.cm^{-1}$) obtidos a $270^\circ C$ após os seguintes procedimentos: contato com O_2 a 100 Torr (σ_1), contato com etanol a 22,8 Torr (σ_2) e reoxidação ou seja exposição a 100Torr de O_2 . (σ_3).

Amostras	Área específica m^2/g	Tamanho do cristal nm	σ_1 $ohm^{-1}.cm^{-1}$	σ_2 $ohm^{-1}.cm^{-1}$	σ_3 $ohm^{-1}.cm^{-1}$
A3	100	3,6	3,54E-08	6,12E-07	3,79E-08
SnO_2	34	9,0	1,56E-06	1,76E-03	4,03E-06

A literatura pertinente⁶ considera que o SnO_2 é um semicondutor do tipo n, no qual os principais defeitos são as vacâncias ionizadas. Essa característica pode ser quantificada através da seguinte equação:

$$\sigma \propto p_{O_2}^{-1/n} \quad [2]$$

O símbolo p_{O_2} representa a pressão de oxigênio no meio, sendo o valor teórico de n para esse tipo de semicondutor igual a 4.⁶

Na figura I pode-se observar a variação da condutividade das amostras em função da pressão parcial de O_2 . Observando-se a figura em questão nota-se a importante diferença nos valores de condutividade das duas amostras, a qual se mantém para toda a faixa de concentrações de O_2 considerada.

Aplicando-se a equação [2] aos valores apresentados na figura I para o SnO_2 , obtém-se para n o valor de 3,5. Esse pode ser considerado como próximo do valor teórico citado acima, indicando dessa forma que o material preparado apresenta as características descritas pela literatura.

Com relação ao catalisador, os valores relativos a condutividade elétrica em função da pressão de O_2 (figura I) não se ajustam a equação [2]. Evidencia-se claramente, que o comportamento elétrico do Mo-Sn apresenta características diferenciadas do SnO_2 , apesar da presença de cristais de SnO_2 na sua estrutura, conforme descrito anteriormente.²

Estudos relativos ao sistema Sb-Sn na reação de oxidação seletiva do propeno mostraram que o Sb pode se dissolver com facilidade na estrutura do SnO_2 . Volta e col.⁷ propuseram que a fase ativa desse sistema seriam cristais de Sb_2O_3 suportados na solução sólida $Sn(Sb)O_2$. A dissolução do Sb⁵⁺ no SnO_2 resulta num aumento significativo da condutividade elétrica para concentrações na faixa de 1,5-40 átomos Sb %. Isso ocorre devido aos elétrons extras gerados pela dissolução do Sb, os quais são localizados na banda de condução.

No caso do Mo, Okamoto e col.² postularam que o comportamento catalítico do sistema face a reação de oxidação do álcool sec-butílico no caso de concentrações $Mo/Mo+Sn < 0,5$ envolveria, como fase ativa, a própria solução sólida de Mo no SnO_2 .

Na tabela I, através do aumento de condutividade das amostras, verifica-se que o etanol é capaz de reduzir o SnO_2 e também o Mo-Sn. Com relação ao catalisador esse era um resultado esperado, uma vez que o mecanismo envolvido na reação de oxidação do etanol é o de Mars e Van Krevelen. As espécies ativas seriam as espécies de Mo tetraédricas isoladas superficiais, as quais são facilmente redutíveis⁴. No entanto, com relação ao SnO_2 dados obtidos anteriormente através de procedimentos de TPR¹⁴ indicaram que na temperatura em estudo isto é a $270^\circ C$, o H_2 não reduz o SnO_2 . Os resultados obtidos mostram, então, que o etanol é um agente redutor mais eficiente do que o H_2 para o caso do SnO_2 . Outro aspecto a ser considerado é o grande aumento de condutividade do SnO_2 observado, devido a sua redução. Esse fato deve estar associado a formação de SnO , óxido que tem um comportamento elétrico de um condutor quase-metálico⁶.

Um outro dado relevante é que o aumento da condutividade devido a redução do sistema Mo-Sn é muito menos significativo que a do SnO_2 . Como o Mo-Sn é composto por cristais de SnO_2 e espécies de Mo, pode-se supor que as últimas impediriam ou dificultariam a redução do SnO_2 .

Dessa forma, os resultados sugerem que são as espécies de Mo que determinam o comportamento quanto a condutividade do sistema Mo-Sn. De fato, pode-se notar (figura I, tabela I) que o comportamento face a concentração de oxigênio do Mo-Sn é totalmente diversa da observada para SnO_2 , indicando que o sistema não pode ser associado a um semicondutor do tipo n onde os defeitos seriam as vacâncias ionizadas a semelhança do SnO_2 .

Os resultados de condutividade elétrica sugerem que os cristais de SnO_2 parecem completamente recobertos de espécies de Mo, as quais alterariam completamente o comportamento elétrico do sistema em pauta, funcionando como isolantes, dificultando o contato dos diversos

cristais de SnO_2 . Esse resultado confirma o modelo proposto anteriormente para o sistema Mo-Sn². Por outro lado, os resultados de condutividade elétrica obtidos, tendo em vista as questões apresentadas acima, não permitem avaliar se ocorre ou não dissolução de Mo na matriz de SnO_2 , uma vez que a condutividade dos cristais de SnO_2 no catalisador não está sendo medida devido as questões discutidas acima. Entretanto, dados de difração de raios-X, publicados anteriormente², não evidenciam nenhum deslocamento de raios, como é esperado nos sistemas onde ocorre este tipo de fenômeno, sugerindo que, de fato, não ocorre a dissolução do Mo na rede do SnO_2 .

estruturas cristalinas⁹. De fato, Chan e col.¹⁰ estudando esse fenômeno empregando o sistema WO_3/Al_2O_3 mostraram que a intensidade do sinal de Raman do WO_3 mássico é 160 vezes maior que do óxido superficial por unidade de WO_3 . Assim, devido as características da espectroscopia Raman pode-se afirmar que os espectros dos catalisadores (figuras II c, d e, f) indicam claramente a ausência de espécies MoO_3 , confirmando, dessa forma com maior segurança, observações anteriores^{2,4}.

Com relação ao SnO_2 , (figura IIb), cujo sinal foi também atenuado, são basicamente identificadas duas bandas, uma a 640 cm^{-1} de maior intensidade e outra menor em 780 cm^{-1} . Esses sinais são consistentes com observações de anteriores^{9,11}.

No caso dos catalisadores observa-se que A1 (figura IIc) apresenta basicamente três bandas, em 640 e 780 cm^{-1} referentes ao SnO_2 e uma banda muito larga cujo máximo encontra-se em 943 cm^{-1} certamente associada a espécies de Mo. Com o aumento da concentração de Mo verifica-se o desaparecimento das bandas relativas ao SnO_2 e um aumento de intensidade da banda em 943 cm^{-1} , a qual se divide em duas outras, uma na região de 960 e outra em 868 cm^{-1} . De fato, se acompanharmos a banda de maior intensidade, pode-se notar que a medida que a concentração de Mo aumenta esta se desloca para maiores números de onda ($943, 948, 958$ até 965 cm^{-1}).

Sem dúvida, a literatura referente a aplicação de espectroscopia Raman a catalisadores à base de Mo é extremamente vasta. No entanto, com respeito ao sistema Mo-Sn as informações são bastante mais restritas. Lakshmi e col.¹¹ utilizando catalisadores preparados por deposição em fase vapor do Mo sobre o SnO_2 observaram para sistemas com baixa concentração de Mo, bandas a $950, 995$ e 818 cm^{-1} . A primeira foi associada a espécies dispersa de Mo sobre o SnO_2 , enquanto que as duas últimas ao MoO_3 . Em concentrações mais elevadas de Mo os sinais relativos ao SnO_2 desaparecem, a semelhança das observações referentes a figura II, sendo nessas condições o espectro do MoO_3 dominante. Sem dúvida, as diferenças nos resultados relatados por Lakshmi e col.¹¹ e os obtidos nesse trabalho estão vinculados a própria técnica de preparação e, em especial, as condições de síntese empregadas por esses pesquisadores, que não permitiram o espalhamento térmico do MoO_3 e a conseqüente interação com o suporte e a formação de espécies dispersas.

Stampfl e col.⁹ estudando especificamente o "spreading" ou seja, espalhamento do Mo sobre o SnO_2 através da espectroscopia Raman, observaram para amostras de misturas físicas de 1,9% de MoO_3 em SnO_2 , após tratamento térmico, bandas em 849 e 950 cm^{-1} . Após submeter as mesmas amostras a secagem "in situ" surgiram bandas a $1001, 976, 890, 799\text{ cm}^{-1}$. Esses autores consideram que o deslocamento da banda $Mo=O$ como uma prova de espalhamento térmico, uma vez que só óxidos superficiais seriam sensíveis ao grau de hidratação.

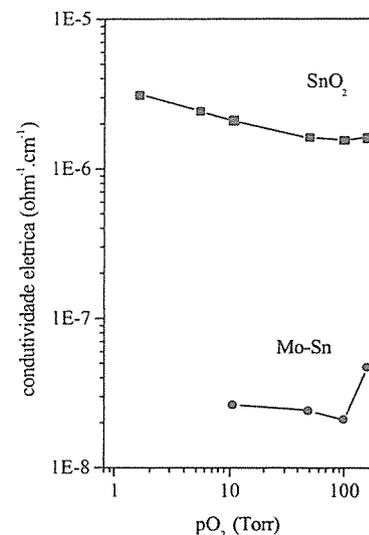


Figura I. Valores de condutividade elétrica em função da pressão de O_2 .

Na figura II são mostrados os espectros Raman relativos aos catalisadores sintetizados e as amostras de SnO_2 e de MoO_3 . Conforme pode-se observar o espectro do MoO_3 mássico é caracterizado pela banda a 994 cm^{-1} associada ao estiramento dos grupos $Mo=O$, por vibrações 819 e 665 cm^{-1} correspondentes a ligação em ponte $Mo-O-Mo$ e ainda pelo dublet a $280-290\text{ cm}^{-1}$ relativo aos modos oscilatórios de $Mo=O$. Na figura II, o sinal relativo ao MoO_3 foi atenuado de forma a tornar factível a sua apresentação junto aos demais. Isto ocorre pois a espectroscopia Raman apresenta grande sensibilidade a

Por outro lado, Desikan e col.¹² mostraram para o sistema Mo/Al₂O₃, bandas na região de 940-970 cm⁻¹ que se deslocam para 1000 cm⁻¹, após processo de secagem. Essas foram associadas a espécies de Mo tetraédricas isoladas.

Appel e col.¹³ empregando espectroscopia na região do IV, verificaram, após secagem da amostra Al, o mesmo fenômeno de deslocamento da vibração referente a ligação Mo=O. Desta forma, pode-se associar as bandas observadas em Al como referentes a espécies tetraédricas isoladas de Mo, onde a banda 943cm⁻¹ estaria ligada a vibrações referentes ao estiramento da ligação Mo=O, enquanto que o ombro em torno de 860cm⁻¹ a ligações Mo-O-Sn.

Para as amostras apresentando maior concentração de Mo, observa-se absorções na mesma região que Al notando-se para as vibrações referentes a ligação Mo=O, no entanto, deslocamentos com o aumento da concentração Mo, conforme já relatado. Essa observação foi citada também para sistemas Mo/Al₂O₃ por outros autores. Sombret e col.¹⁴ verificaram variações de 930 a 966cm⁻¹ quando a concentração de Mo aumentava de 4 a 24 %p. De forma similar, Thomas e col.¹⁵ reportam deslocamentos de 940 até 975cm⁻¹ com o crescimento da concentração de Mo de 2 a 20 %p. Desikan e col.¹² verificaram também um aumento do número de onda na vibração referente a Mo=O, com o aumento da concentração de Mo. Os valores observados foram 937, 943 e 965 cm⁻¹, e os autores sugerem a associação destas vibrações com as seguintes espécies condensadas: Mo₂O₇²⁻, Mo₇O₂₄²⁻, Mo₈O₂₆⁴⁻ respectivamente. Vale salientar que a banda a 868cm⁻¹ deve ser vinculada às ligações Mo-O-Mo¹², características de polimolibdatos.

Desta forma, pode-se propor que a medida que a concentração de Mo aumenta ocorre a condensação de espécies Mo com a formação de polimolibdatos. Esse resultado é coerente com dados de TPR e espectroscopia na região UV-vis anteriormente publicados¹.

Assim, os resultados de espectroscopia Raman confirmam observações anteriores que indicam a ausência de espécies MoO₃ e a presença de molibdeno tetraédrico isolado e polimolibdatos, sendo os últimos predominantes à alta concentração de Mo.

Conclusões

Os resultados obtidos com os ensaios de condutividade elétrica e espectroscopia Raman confirmam o modelo proposto para o sistema Mo-Sn onde cristais de SnO₂ são recobertos por espécies tetraédricas isoladas e polimolibdatos, os quais são agregados formando partículas de Mo-Sn.

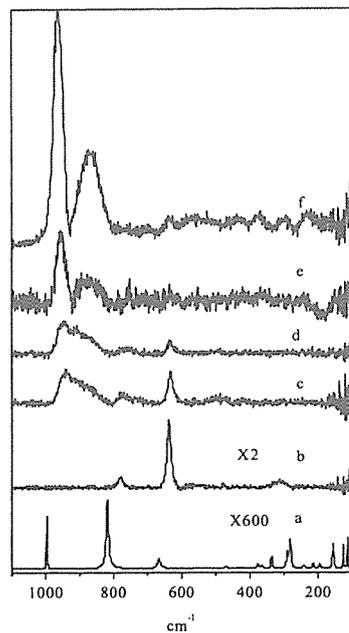


Figura II. Espectros Raman relativos a MoO₃ (a), SnO₂ (b), Al (c), Al₂ (d), Al₃ (e), Al₄ (f).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, ao CNRS, bem como aos Drs. Jean Claude Volta e Jean G. Eon coordenadores do projeto de cooperação científica Brasil - França "Aplicação de Técnicas Físicas ao Estudo de Catalisadores de Oxidação em Fase Gasosa" que possibilitaram a execução desse trabalho. Os autores agradecem também ao Instituto Militar de Engenharia pelas medidas de área específica e a química Vera Camorim pelos ensaios exploratórios de espectroscopia Raman.

Referências Bibliográficas

1. F. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, J.G. Eon, L.G. Appel, *Appl. Catal A* **2000**, *193*, 1-2, 195.
2. Y. Okamoto, K. E. Oh-Hiraki, S.Teranishi, *J. Catal.* **1981**, *71*, 99.

3. J.M. Herrmann in *Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs*, (B.Imelik and J.C. Védrine, eds), Ed Technip, Paris, **1988**, 753.
4. F. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, L.G. Appel, in *Anais XVII Simpósio Ibero Americano de Catálise*, Porto, 2000.
5. P.R.S. Medeiros, J.G. Eon, L.G. Appel, *Catal. Letters* **2000**, *69*, 1-2, out.
6. J.-M. Herrmann, J. Disdier, A Fernández, V.M. Jiménez, J.C. Sánchez-López, *NanoStructured Materials* **1997**, *8*, 6, 675.
7. J.C. Volta, P. Bussiere, G. Coudurier, J.M. Herrmann, J.C. Vedrine, *Applied Catalysis* **1985**, *16*, 315.
8. G. Mestl, T.K.K. Srinivasan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, *40*, 451.

9. S.R. Stampfl, Y. Chen, J.A. Dumesic, C. Niu, C.G Hill Jr., *J. Catal.* **1987**, *105*, 445.
10. S. S.Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, *J. Catal.* **1984**, *90*, 150.
11. L.J. Lakshmi, E.C. Alyea, *Catal. Letters* **1999**, *59* 73.
12. A N. Desikan, L. Huang, S.T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 22, 3357.
13. L.G. Appel, M. Daturi, in *Anais do 11o Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves, 2001.
14. B. Sombret, P. Dhamelincourt, F. Wallart, A.C. Muller, M. Bouquet, J. Grosmanjin, *J. Ramam Spectrosc.* **1980**, *9*, 291.
15. R. Thomas, M.C. Mitelmeyer-Hazeleger, F.P.J.M. Kerkhof, J.A Mouljijn, J. Medena, V.H. J. de Beer, in *Proc 3rd International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum*, Michigan, 1979, 85.



Sorción de ^{131}I en Compuestos Tipo Hidrotalcita Sintetizados por Irradiación de Microondas.

Silvia P. Paredes,^{1*} Geolar Fetter,² Pedro Bosch³ y Silvia Bulbulian⁴

¹ Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, SEPI UPALM Edif. 8, 3^{er} piso, Zacatenco, C. P. 07738, México D.F., México. e-mail: Bueno_Patty@hotmail.com

² Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria Puebla, C.P. 72570, Puebla, México.

³ Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Michoacán y Purísima, A.P. 55-532, Iztapalapa, C.P. 09340, México D.F., México.

⁴ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México D.F., México.

Resumen - Abstract

Resumen: Se prepararon compuestos tipo hidrotalcita por el método sol-gel usando irradiación de microondas. Los componentes interlaminares fueron acetilacetato y la combinación etóxido-acetilacetato. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión. Los compuestos tipo hidrotalcita se probaron en la sorción de ^{131}I de soluciones acuosas, encontrándose que el ^{131}I no sólo se sorbe en los sitios de intercambio disponibles. En cuanto a los precursores, la sorción se favorece con la combinación de aniones etóxido-acetilacetato. La cantidad de radionúclido sorbido, fue determinada por espectrometría γ y se utilizó difracción de rayos X para determinar los parámetros de celda después de la sorción.

Abstract: Hydrotalcite like compounds were prepared by the sol-gel method using microwaves irradiation. The interlayer compounds were acetilacetate and the combination etoxide-acetilacetate. The solids were characterized by X-ray diffraction, nitrogen physisorption and transmission electron microscopy. The obtained hydrotalcite like compounds were tested in ^{131}I sorption retention for water solutions, the removal is favored by the anion combination etoxide-acetilacetate. The amount of sorbed radionuclide was determined by γ spectrometry and X-ray diffraction was used to determine the cell parameters after sorption.

Introducción

En años recientes (80's) los compuestos tipo hidrotalcita (CTH) de la familia de las arcillas aniónicas, han tenido gran aplicación en las áreas catalíticas, médicas, industriales y como sorbentes.¹⁻⁴ Estos compuestos como tales son muy poco frecuentes en la naturaleza, de ahí la necesidad de emplear nuevos y mejores procedimientos de síntesis como la técnica de irradiación con microondas, que reduce en gran medida el tiempo de reacción y mejora algunas propiedades estructurales y texturales como el área específica, por lo que sugiere una mayor aplicación en el área de sorción y catálisis.⁵⁻⁷

Por otra parte, es difícil tratar las aguas residuales contaminadas con aniones o cationes indeseables y/o compuestos radiactivos. El tratamiento de dichas aguas

con zeolitas o arcillas permite remover cationes en forma eficiente, pero estos compuestos no son capaces de remover, especies como el yodo ^{131}I , el cromo hexavalente ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$) o el fenol,⁸⁻¹¹ por mencionar algunas especies. Para este fin se han ensayado materiales en su mayoría geológicos como las arcillas, el carbón activado y los CTH con componentes interlaminares carbonatos, nitratos, sulfatos, etc., para sorber grupos aniónicos. Los rendimientos, sin embargo, han sido bajos.⁸⁻¹³ El yoduro se sublima fácilmente y con ello se incrementa el riesgo en el manejo y control de las aguas contaminadas. Se propone para este fin el uso de CTH Al/Mg con grupos interlaminares del tipo etóxido y acetilacetato, que son grupos aniónicos de mayor tamaño que los carbonatos y los nitratos ensayados con relativo éxito. Además la síntesis de estos compuestos se efectuará empleando el

método de irradiación de microondas tanto en la etapa de formación del gel como en la cristalización, esperando así obtener CTH con propiedades adecuadas para la sorción de ^{131}I .

Experimental

Síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita

1) Serie etóxido-acetilacetato (EAL)

Para la obtención de 5 gramos de CTH con una relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3, con aniones de compensación etóxido y acetilacetato, se siguió el siguiente procedimiento:

1) Se preparó una solución con 150 mL de etanol y 4 mL de ácido clorhídrico (al 35% en agua). Esta solución se dejó en agitación constante durante 1 minuto y con una corriente de nitrógeno, la cual se mantuvo durante todo el proceso.

2) Sin dejar de agitar, a la solución anterior se le adicionó 4.52 g de etóxido de magnesio y 4.32 g de acetilacetato de aluminio; se midió el pH de la mezcla que resultó ser 5.68.

3) La solución anterior fue irradiada con microondas en un reactor de microondas (Sistemas y Equipos de Vidrio) durante 20 minutos con una potencia 120 W, temperatura 120 °C y una presión de 600 kPa, manteniendo una agitación de 100 rpm.

4) Transcurrido este tiempo, se ajustó el pH con hidróxido de amonio a un valor de 11.5 y se adicionó 4 mL de agua desionizada, manteniendo la agitación.

5) La solución resultante, se sometió nuevamente a irradiación de microondas, durante 10 ó 30 minutos según la muestra controlando la presión, la temperatura y la agitación. Se adicionó 200 mL de etanol y se agitó la solución 5 minutos, dejándola reposar hasta observar la separación de los sólidos. Estos fueron separados por decantación y se adicionó nuevamente 200 mL de etanol, repitiendo los lavados con etanol hasta obtener un pH de 8.

8) Los sólidos se secaron a 70 °C, por 3 horas.

La muestra irradiada en el segundo tratamiento con microondas durante 10 minutos se designó EAL10 y la de 30 minutos EAL30.

II) Serie acetilacetato-acetilacetato (AAL)

Para la obtención de 5 gramos de CTH, con anión de compensación acetilacetato y una relación molar de $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3, se siguió prácticamente el procedimiento, seguido en la síntesis anterior, con las siguientes variantes.

En el paso 2 a la solución, se le adicionó 10.43 g de acetilacetato de magnesio y 4.32 g de acetilacetato de aluminio; se midió el pH de la mezcla, el cual tuvo un valor de 6.25 y el primer tratamiento con microondas se llevó a cabo a 10 min.

De igual manera, se sintetizaron mediante este procedimiento 2 muestras, que difieren entre sí, por el tiempo de irradiación de 10 ó 30 min, para el segundo tratamiento con microondas, con las claves: AAL10 y AAL30 respectivamente.

III) Muestra nitrada (HTNO₃)

Como referencia se sintetizó una muestra con anión de compensación nitrato y una relación molar de $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3, la síntesis se efectuó por el método de coprecipitación con irradiación de microondas durante 10 minutos y a una potencia de 120 W, siguiendo el procedimiento de Fetter y col.(1999).⁹ Estas condiciones se eligieron por ser similares a las de los compuestos preparados en este trabajo.

Técnicas de caracterización

I) Difracción de rayos X (DRX)

Por difracción de rayos X, se identificaron las fases formadas en los diferentes experimentos, la cristalinidad y los parámetros de red.

Para estas determinaciones se empleó un Difractómetro Siemens D-500, con ánodo de cobre y monocromador de haz difractado. Los compuestos obtenidos se identificaron según tarjeta del JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

II) Fisisorción de nitrógeno (Área superficial BET)

Mediante esta técnica, empleando el método BET, se determinaron las áreas específicas de las muestras. El pretratamiento se efectuó a 200 °C por 2 horas en atmósfera de nitrógeno. El equipo utilizado fue un Micrometrics Gemini 2360.

III) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Los CTH fueron previamente pulverizados, mezclados con alcohol isopropílico e introducidos en una cámara de ultrasonido Cole Permer 889 durante 20 minutos a temperatura ambiente. Una pequeña alícuota de la mezcla se dispersa en una rejilla de cobre de 300 mesh, recubierta por colodión y carbono.

Las muestras se estudiaron en un MET, Jeo 1020, con detector de Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (microanálisis EDXS), con filamento de hexaboruro de lantano a un voltaje de aceleración de 200 KeV y una longitud de la cámara de 100 cm.

Evaluación de los compuestos tipo hidrotalcita en la sorción de ^{131}I

Procedimiento:

1) Se preparó una solución de 500 mL de NaI 0.1 N con 7.49 g de NaI aforando con agua desionizada. A esta solución se le adicionó una gota de solución radiactiva de ^{131}I , la cual fue preparada con una actividad de 1 mCi en 100 mL de agua desionizada. Esta solución se identificó como solución radiactiva de yodo de NaI 0.1 N. El pH de la solución fue de 7.3.

2) A la solución radiactiva de yodo se le extrajo una alícuota de 5 mL y se midió su actividad γ en un detector monocanal Nuclear Picker. La alícuota medida se utilizó como blanco durante todo el procedimiento.

3) Para cada medida de sorción se pesaron en tubos de cultivo 0.1 g de compuesto tipo hidrotalcita por duplicado y a cada tubo se le adicionó 10 mL de solución radiactiva de yodo. Los tubos se mantuvieron con agitación constante durante periodos 0.5, 3, 6, 16, 24 y 48 horas. El valor del pH de la solución radiactiva de yodo varía al adicionar la hidrotalcita a un valor aproximado de 10.3.

4) Transcurrido el tiempo de contacto, los tubos se centrifugaron por 10 minutos, con la finalidad de separar la hidrotalcita de la solución radiactiva. Concluida la separación, se extrajo una alícuota de 5 mL y se determinó su actividad. Por diferencia con el blanco se determinó la cantidad de yodo sorbida en la muestra.

Resultados y Discusión

Los patrones de difracción de rayos X de la Figura 1 corresponden a las muestras AAL10, AAL30, EAL10 y EAL30, sintetizadas por el método sol-gel con irradiación de microondas, cuyos picos en todos los casos pueden identificarse como CTH según la tarjeta 22-0700 del JCPDS.

La intensidad de los picos aumenta a medida que el tiempo de irradiación se incrementa, lo que indica que el tratamiento térmico con microondas favorece la cristalización. Por otro lado el ancho de los picos 003 disminuye con el aumento del tratamiento con microondas, lo cual muestra que el espécimen más irradiado, presenta un mayor tamaño de cristal.

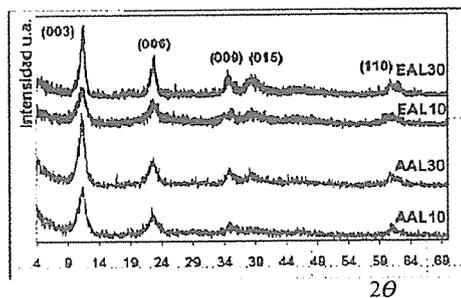


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los CTH AAL10, AAL30, EAL10 y EAL30.

Al comparar con la tarjeta 22-0700, correspondiente a hidrotalcitas con componente interlamilar carbonato, se observa en las muestras sintetizadas un ligero corrimiento de los picos 001 hacia ángulos menores correspondiendo a un aumento en la distancia interplanar que pasa de 7.60 Å a 7.88 Å para las muestras EAL y de 7.89 Å para las AAL. Esto indica que efectivamente los

iones etóxido y acetilacetato son los aniones de compensación de carga de los CTH sintetizados y en base a su tamaño, están posicionados paralelamente en las láminas.

Por microanálisis EDXS, se determinó la composición química de Mg^{2+} y Al^{3+} contenidos en la estructura del CTH. Las relaciones molares de Mg^{2+}/Al^{3+} obtenidas para todas las muestras fueron muy cercanas a 3.

En la Tabla 1 se reportan las áreas obtenidas por la teoría BET multipunto, para las muestras sintetizadas. Se observa para las dos series (EAL y AAL), que siguen el mismo comportamiento y a 10 minutos de irradiación de microondas, se obtiene en los dos casos (muestras EAL10 y AAL10) mayor área superficial.

Tabla 1. Valores de área específica de los CTH EAL y AAL.

Muestra	Área m^2/g
EAL10	288
EAL30	183
AAL10	204
AAL30	172

Cuando el tiempo de irradiación con microondas es de 10 minutos, los sólidos presentan mayor área superficial debida a que la contribución del área externa (tamaño de partícula menor) es mayor que la contribución del área interna. Para las muestras EAL30 y AAL30 irradiadas 30 minutos a medida que aumenta el tamaño de partícula el área externa ejerce menor contribución que la interna.

Para un mismo tiempo de irradiación la serie EAL, al compararse con su similar AAL, presenta en todos los casos áreas superiores, por la presencia del ión etóxido en el espacio interlamilar, que al ser de menor tamaño que el ión acetilacetato, deja una mayor área interna disponible.

En la figura 2 se muestra la micrografía electrónica de transmisión de la muestra EAL10, tomada a un aumento de $\times 800,000$. Se observa una región con resolución de red, en la que puede apreciarse claramente la estructura laminar del CTH, orientada en varias direcciones. En el centro, a manera de relieve, puede advertirse un apilamiento de átomos, siguiendo siempre la estructura laminar.

Con lo anterior podemos corroborar que a 10 minutos de irradiación se obtiene una estructura laminar perfectamente ordenada, que al incrementar el tiempo de irradiación provoca el aumento del tamaño de partícula, manteniendo el orden estructural.

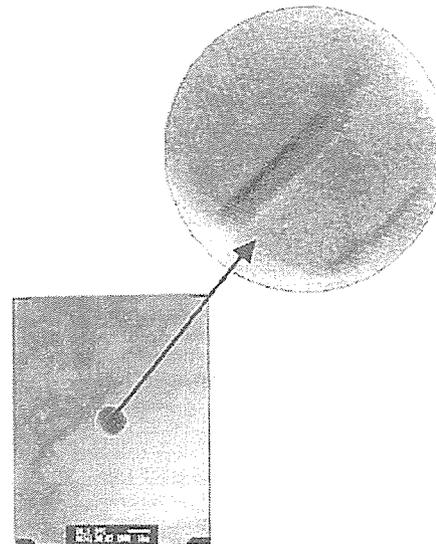


Figura 2. Micrografía electrónica de transmisión de la muestra EAL10.

En la Figura 3 se muestran las cantidades de ^{131}I sorbidas en función del tiempo de contacto para las muestras EAL y $HTNO_3$. Se puede apreciar que la muestra EAL10 es la que presenta mayor sorción de ^{131}I , con 2.17 miliequivalentes de ^{131}I por gramo de compuesto tipo hidrotalcita (meq/g CTH) a un tiempo de contacto de 24 horas; seguido por la muestra EAL30 con 1.21 meq/g CTH, también a 24 horas. En cuanto a la nitrada, ésta se encuentra por debajo con 0.57 meq/g CTH, aunque hay que señalar que en trabajos anteriores⁶ se reporta, para una muestra nitrada un valor de 0.38 meq/g CTH, que se sintetizó por el método de coprecipitación y de 0.23 meq/g CTH, para una muestra preparada por el método sol-gel, ambas con una relación molar de Mg^{2+}/Al^{3+} de 3.

En la Figura 4 se reportan las cantidades de ^{131}I sorbidas en función del tiempo de contacto, correspondiente a los compuestos AAL10 y AAL30 y de manera comparativa el compuesto tipo hidrotalcita nitrado. Se observa un comportamiento similar al de los compuestos EAL. La que presenta mayor capacidad de sorción es la muestra AAL10 con 1.51 meq/g CTH, seguida de la hidrotalcita AAL30 con 1.05 meq/g CTH. El CTH nitrado está por debajo de estos valores con 0.57 meq/g CTH.

Al comparar las muestras EAL y AAL, la que presenta mayor área superficial en cada una de las series, es la que está sintetizada a 10 minutos de irradiación de microondas y es la que presenta mayor capacidad de sorción. En

cuanto a los precursores, la sorción se favorece con la combinación de acetilacetato con etóxido.

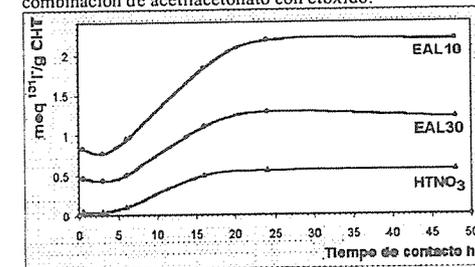


Figura 3. Cantidad de ^{131}I sorbido en función del tiempo para las muestras EAL10, EAL30 y $HTNO_3$.

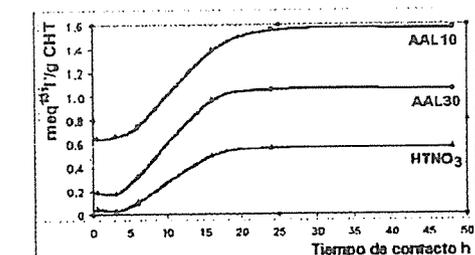
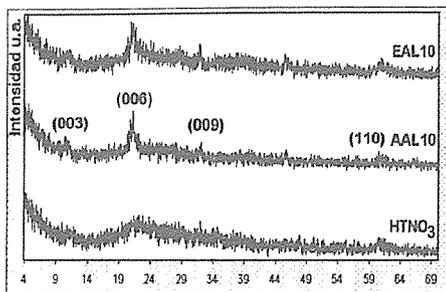


Figura 4. Cantidad de ^{131}I sorbido en función del tiempo para las muestras AAL10, AAL30 y $HTNO_3$.

La capacidad de retención del ^{131}I puede correlacionarse con el área específica, ya que las muestras sintetizadas a 10 minutos presentan las áreas mayores (288 y 204 m^2/g) comparada con el área de 62 m^2/g para la muestra nitrada, lo que sugiere que el ^{131}I , no solamente ocupa sitios de intercambio.

Si se comparan los valores máximos obtenidos, de sorción de ^{131}I del presente trabajo (EAL10 con 2.17 meq/g CTH y AAL10 con 1.51 meq/g CTH) con los obtenidos para CTH con componente interlamilar carbonato calcinados a diferentes temperaturas, publicados por Olguin y col. (1998)¹⁴ reportan, un valor máximo de sorción de 2.08 meq/g CTH, para una temperatura de calcinación de 773 K durante un tiempo de 18 h, encontrando que los valores máximos obtenidos para las muestras EAL10 y AAL10 son muy similares a los hallados para muestras calcinadas.

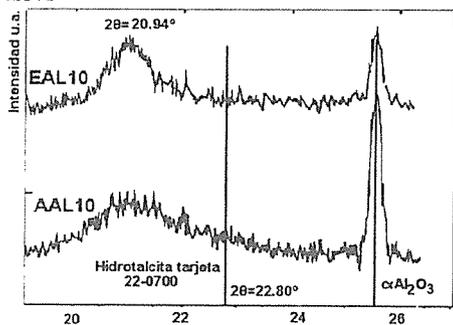
En la Figura 5 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras $HTNO_3$, AAL10 y EAL10 después de la sorción con yodo. Con base en la intensidad y anchura de los picos característicos de los compuestos, observamos que después de la sorción se cuenta con una estructura laminar menos organizada por la presencia tanto del yoduro como de los aniones iniciales.



20

Figura 5. Difractogramas de rayos X de los compuestos HTNO₃, EAL10 y AAL10 después de la sorción con ¹³¹I.

En la Figura 6 se muestra la reflexión 006 con el pico del patrón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $2\theta = 25.57$ de las muestras AAL10 y EAL10, después de la sorción con yodo para el cálculo del parámetro c. En este caso se observa claramente que el pico 006 se desplaza hacia la izquierda con respecto a estos mismos compuestos antes de la sorción. Lo que indica que después de la sorción la distancia interplanar aumenta, de 7.88 Å para EAL10 y de 7.89 Å para AAL10 a 8.53 Å.



20

Figura 6. Reflexión 006 con el patrón de corrección $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para las muestras EAL10 y AAL10 después de la sorción con ¹³¹I.

También se determinó el parámetro de red a antes y después de la sorción con yodo, resultando que el valor de este (3.06 Å) permanece constante. Por lo tanto el proceso de sorción no modifica el orden atómico en las láminas de los CTH. Se confirma la existencia del yoduro en los sitios de no intercambio debido a que el área superficial reportada después de la sorción es mínima (25 m²/g) comparada con la muestra original.

Conclusiones

Compuestos tipo hidrotalcita libres de impurezas fueron preparados por el método sol-gel empleando irradiación de

microondas. Se favorece la cristalinidad con el incremento del tiempo de irradiación, donde a 30 min se obtienen cristales de mayor tamaño que a 10 min. A este tiempo de irradiación la estructura laminar está bien definida como se corroboró por MET.

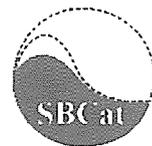
La cantidad de ¹³¹I sorbida disminuye con el aumento del tiempo de irradiación, pero a un mismo tiempo la combinación de aniones de compensación etóxido/acetilacetato (serie EAL) comparada con la acetilacetato/acetilacetato (serie AAL) y la nitrida (Muestra HTNO₃) resultó en sólidos con mayor capacidad de sorción del radionúclido. Esta capacidad de sorción se relaciona con el área específica y el tipo de aniones de compensación. Con base en DRX se concluye que el ¹³¹I se sorbe en la superficie interna de la estructura de los CTH, obteniéndose sólidos de estructura laminar menos organizada por la presencia del ¹³¹I que no se sorbe exclusivamente en sitios intercambiables.

Agradecimientos

Al CONACYT se le agradece el apoyo financiero para la realización de este trabajo (proyecto 31277-U).

Referencias Bibliográficas

1. T. Cavani; E. Trifiro; A. Vaccari. *Catal. Today* 1991, 2, 173.
2. S. Miyata. *Clays Clay. Miner.* 1983, 31, 305.
3. M. Belloto; R. Rebours; D. Clause; J. Lynch; D. Bazin; E. Elkim. *Phys. Chem.* 1996, 100, 8577.
4. T. López; P. Bosch; E. Ramos; E. Gómez; O. Novaro; D. Acosta; F. Figueras. *Langmuir* 1996, 12, 189.
5. G. Fetter; P. Bosch; F. Fernández. *MRS Proc.* 1996, 454, 235.
6. G. Fetter; F. Fernández; V.H. Lara; P. Bosch. *J. Porous Mater.* 1997, 4, 27.
7. G. Fetter; M.T. Olguín; P. Bosch; S. Bulbulian. *J. Porous Mater.* 2000, 7, 469.
8. G. Fetter; E. Ramos; M.T. Olguín; P. Bosch; S. Bulbulian. *J. Nucl. Mater.* 1997, 221, 63.
9. G. Fetter; M.T. Olguín; P. Bosch; V.H. Lara; S. Bulbulian. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999, 241, 595.
10. G. Friedlander; J.W. Kennedy; J. Malcolm. *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1964.
11. N. Nesmeyanov; A. Beknazarov. *Radiochemistry*, Mir Publishers Moscow, 1974
12. M.J. Hernández; M.A. Ulibarri; J.L. Rendón; C.J. Serna. *Phys. Chem. Miner.* 1985, 12, 34.
13. A. Mendiboure; R. Schollhorn. *Rev. Chim. Miner.* 1986, 23, 819.
14. M.T. Olguín; P. Bosch; D. Acosta; S. Bulbulian. *Clays Clay Miner.* 1998, 46, 567.



Caracterização do Sistema Mo-Sn Através do Emprego de Moléculas Sonda E Espectroscopia na Região do IV.

Marco Daturi¹, Lucia Gorenstin Appel^{2*},

¹Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, UMR 6506, URA CNRS 414, ISMRA Université, 6, Boulevard du Marechal Juin, 14050, Caen Cedex, France.

²Laboratório de Catalise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82 / sala 503, CEP 20081-310, Centro, Rio de Janeiro, Brasil, appel@uol.com.br.

Resumo - Abstract

Mo-Sn e SnO₂ foram caracterizados por FTIR empregando como moléculas sonda a piridina, o monóxido de carbono e o metanol. Esses materiais foram também avaliados na reação de oxidação do etanol. Foi verificado que a presença de Mo não interfere no tipo de acidez do SnO₂, mas promove a diminuição do número de sítios ácidos presentes. Através do comportamento das espécies de Mo durante o processo de secagem do catalisador pode-se confirmar a presença de espécies de Mo tetraédricas isoladas, as quais são ancoradas sobre o SnO₂ através da reação do Mo₇O₂₄²⁻ com as hidroxilas superficiais básicas e talvez também nos sítios ácidos de Lewis. Foi possível observar ainda a presença de pelo menos dois tipos de alcoóxidos os quais são adsorvidos na hidroxilas superficiais do SnO₂ e no oxigênio da ligação Mo=O. Os dados de atividade catalítica associados aos obtidos por FTIR sugerem que o etóxido adsorvido na espécie de Mo é ativo na oxidação do etanol e que a presença de etóxidos no suporte gera subprodutos tais como acetato de etila, éter etílico e eteno.

Mo-Sn and SnO₂ were characterized by FTIR using as probe molecules pyridine, carbon monoxide and methanol. These systems were used for the catalytic oxidation of ethanol. It was observed that presence of Mo does not change the acidity of SnO₂, but the number of acid centers is reduced. It was possible to confirm the presence of Mo isolated tetrahedral species on the surface of SnO₂ owing to the behavior of Mo-Sn during the drying process. The results showed that these species were formed by the reaction of Mo₇O₂₄²⁻ with basic hydroxy species and might be also with Lewis acid sites. It was possible to observe at least two kinds of alcooxides. One of them is adsorbed on hydroxy species and the other on O of Mo=O bond. The former is active for ethanol oxidation and the latter allows the side reactions that produce ethyl acetate, ethyl ether and ethylene.

Introdução

Catalisadores do tipo Mo-Sn têm se destacado como sistemas promissores para a oxidação de álcoois. Esses apresentam atividade catalítica bastante elevada na reação de desidrogenação de metanol quando comparados com outros sistemas tais como o Mo/Al₂O₃, Mo/TiO₂, Mo/ZrO₂¹ etc. Além disso, alguns trabalhos têm demonstrado que esse sistema possibilita a obtenção de ácido acético a partir do etanol em uma única etapa, com rendimentos bastante satisfatórios^{2,3}. Conforme descrito a seguir, esse comportamento catalítico frente às reações de oxidação seletiva tem sido interpretado segundo diferentes concepções.

Okamoto e col.⁴ estudando a desidrogenação oxidativa do álcool sec-butírico para sistemas cuja concentração do

Mo é baixa, ou seja Mo/Mo+Sn<0,5, sugeriram que a atividade catalítica do sistema Mo-Sn, estaria vinculada a dissolução do Mo na rede cristalina do SnO₂.

Os primeiros trabalhos relativos ao sistema Mo-Sn associavam a performance catalítica desses catalisadores nas reações de oxidação seletiva às suas propriedades ácidas, conforme relatado por Y. Moro-oka⁵. Recentemente Niwa M e col.⁶ afirmaram que a acidez teria um papel relevante na desidrogenação oxidativa do metanol. Esses autores correlacionaram o comportamento catalítico do sistema Mo-Sn com a presença de sítios ácidos, possivelmente de Brønsted, localizados sobre o óxido de molibdênio suportado sobre o óxido de estanho.

Por outro lado, Zhang e col.⁷ verificaram que na reação de desidrogenação oxidativa de álcoois a atividade catalítica de catalisadores de Mo suportado se

correlacionava diretamente com a disponibilidade de estados eletrônicos vazios, propriedade que foi associada com a redutibilidade dos suportes. Nesse contexto, Gonçalves e col.² propuseram que a destacada atividade catalítica do sistema Mo-Sn deveria estar ligada a maior redutibilidade do SnO₂ em comparação com os demais suportes citados acima.

Gonçalves e col.² através da síntese, caracterização e teste de diferentes preparações de Mo-Sn propuseram também que a atividade catalítica desse sistema na oxidação do etanol está associada à presença de espécies isoladas de Mo de coordenação tetraédrica. Eles observaram também que espécies condensadas como os molibdatos e o MoO₃ seriam pouco ativas para a reação em questão.

Apesar dos esforços até o momento empreendidos pode-se verificar que não há consenso com relação a questão da atuação catalítica do sistema Mo-Sn. Certamente esse fato pode ser creditado a não disponibilidade de dados relativos a uma caracterização ampla dos sistemas Mo-Sn. Desta forma, o objetivo deste trabalho consiste em contribuir na identificação das principais características ou propriedades do sistema Mo-Sn que determinem o seu comportamento catalítico frente a reação de desidrogenação oxidativa dos álcoois.

Experimental

Preparação de catalisadores

Os sistemas Mo-Sn foram obtidos a partir da precipitação, em solução aquosa, do SnO₂·xH₂O na presença de (NH₄)₂Mo₇O₂₄ (HMA). Essa precipitação foi resultado da adição lenta de soluções de NH₄OH e de SnCl₄ a uma solução de HMA. Durante a precipitação o pH do meio foi mantido fixo e igual a 10. Os materiais obtidos foram submetidos a secagem em rotavapor (70°C) e em estufa a 110°C por 48 horas, sendo posteriormente calcinados a 500°C em mufla aerada por 16 horas. A preparação do SnO₂ seguiu os mesmos procedimentos utilizados no caso do catalisador excluindo-se somente a presença do sal de Mo durante a precipitação. Optou-se por sintetizar sistema com baixa concentração de Mo de forma a minimizar o número de espécies de Mo presentes.

Caracterização

Análises de infra-vermelho foram realizadas num aparelho Magna 750-Nicolet empregando pastilhas auto-suportadas e célula de quartzo com janelas de KBr. Foram utilizadas como moléculas sondas as seguintes substâncias: monóxido de carbono, piridina e metanol. O pré-tratamento das amostras seguiu o seguinte procedimento: inicialmente as amostras eram aquecidas a 500°C por 20 min na presença de 100 Torr de O₂, a seguir submetidas a alto vácuo (10⁻⁸ Torr) por 30 min a 500°C e finalmente resfriadas até temperatura ambiente, onde eram expostas às moléculas sonda. Os sinais obtidos foram corrigidos tendo em vista a massa das pastilhas empregadas. Em alguns espectros foram adotados

procedimentos de deconvolução, os quais são disponíveis no próprio "software" do equipamento.

A escolha do metanol como molécula sonda está associada à experiências anteriores que indicam que ela é adequada para a determinação dos diferentes sítios metálicos presentes nos catalisadores⁸. Os resultados obtidos nesse contexto serão também utilizados na interpretação dos dados relativos a reação oxidação do etanol tendo em vista a grande semelhança química entre as duas substâncias.

Medidas de área específica e análise química foram realizados através de técnica BET, utilizando o equipamento Micromeritics, ASAP 2000 e por espectroscopia de fluorescência de raios-X utilizando equipamento Philips PW2400 respectivamente.

Teste catalítico

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de desidrogenação oxidativa do etanol em condições diferenciais. Os testes catalíticos foram efetuados em sistema convencional com reator de leito fixo, monitorado por cromatografia gasosa em linha, com detectores de ionização de chama e condutividade. Foi utilizada concentração de 3% molar de etanol na mistura gasosa, velocidades especiais de 19000h⁻¹ e temperatura reacional igual 150°C.

Resultados

Na tabela I são apresentados os valores referentes a área específica e taxa de reação do catalisador Mo-Sn e do suporte SnO₂. Conforme pode-se observar, a presença de Mo aumenta a área do SnO₂, ou seja, interfere na textura do citado óxido, conforme já descrito anteriormente².

O Mo-Sn apresentou na reação de oxidação do etanol seletividade em relação ao acetaldeído de aproximadamente 70%. Foram também detectados como subprodutos da reação o acetato de etila, o éter etílico e o eteno.

Apesar da utilização de massas 15 vezes maiores que as do Mo-Sn, não foi possível efetuar a medida da taxa reação relativa ao SnO₂. Isto ocorreu pois nas condições empregadas o valor em questão se encontrava abaixo do nível de sensibilidade da aparelhagem. Esse resultado indica que nessas condições é o Mo que confere atividade catalítica ao sistema Mo-Sn.

Na figura I pode-se observar os resultados relativos a adsorção da piridina nas amostras de catalisador e de SnO₂. Pode-se notar que os espectros relativos ao SnO₂ e ao Mo-Sn apresentam bandas na região de 1450 cm⁻¹ indicando que ambos os materiais apresentam sítios ácidos do tipo Lewis. Por outro lado, esses espectros não evidenciaram absorções em torno de 1540 cm⁻¹, sugerindo dessa forma a ausência de sítios ácidos de Brønsted nesses materiais.

Tabela I. Valores relativos a área específica das amostras (S), a taxa de consumo de etanol a 150°C (R) e a concentração do Mo.

amostras	Mo (p %)	S (m ² /g)	R (μmoles etanol/m ² .h)
SnO ₂	-	34	-
Mo-Sn	3.2	65	50,1

As frequências relativas aos modos vibracionais do anel da piridina são afetadas pela interação desse composto com os sítios ácidos de Lewis presentes nos sólidos. A vibração mais sensível é o modo 8a, que é referente a vibração no anel, o qual no caso da piridina fisisorvida (equivalente a piridina líquida) corresponde a absorção localizada em 1580cm⁻¹. Esse número de onda se desloca para valores mais elevados com o aumento da força ácida dos sítios envolvidos^{8,9}.

No caso da amostra de catalisador e de SnO₂ observa-se deslocamentos em relação ao número de onda referente a piridina fisisorvida idênticos e iguais a 35 cm⁻¹. Esse resultado sugere que a presença de Mo não altera as características dos sítios ácidos presentes no SnO₂. Por outro lado, a literatura relata que o CeO₂, TiO₂ e o ZrO₂ apresentam deslocamentos de 15, 30 e 27 cm⁻¹ respectivamente⁸. A partir desses valores, pode-se inferir que os sítios de Lewis presentes no SnO₂ e no Mo-Sn apresentam força ácida superior a dos citados óxidos.

Na figura I verifica-se para ambas as amostras que os espectros obtidos após aquecimento a 100°C são bastante semelhantes aos obtidos a 25°C. Esse fato é coerente com as observações apresentadas acima relativas a força ácida dos sítios envolvidos.

Conforme pode-se observar, comparando-se os espectros Ia e Ic ou mesmo Ib e Id, a quantidade de piridina absorvida em ambas as amostras consideradas apresentam valores próximos. De fato, a razão entre as áreas do pico em 1615cm⁻¹ entre o catalisador e o SnO₂ é de 1,3. No entanto, quando se normaliza esses valores em relação a área específica pode-se inferir que o catalisador apresenta uma população de sítios ácidos 33% menor que a do SnO₂.

A quimissorção do CO acompanhada por espectroscopia na região do IV pode ser também utilizada como um procedimento para avaliação das características ácidas dos catalisadores. O CO tem a possibilidade de atuar como uma base, pois pode doar elétrons σ através do orbital 5σ localizado no átomo de C. Desta forma, ele evidencia a presença de sítios ácidos de Lewis no catalisador. Nesse contexto, é possível obter também uma avaliação da força ácida dos sítios envolvidos. Isso é obtido através da avaliação do deslocamento da frequência relativa a vibração ν(CO) quando essa molécula encontra-se

adsorvida em relação ao valor de 2143cm⁻¹ referente ao CO na fase gasosa^{8,9}.

As indicações relativas ao Mo-Sn na quimissorção do CO corroboram com os resultados apresentados pela quimissorção da piridina. De fato, observou-se para os dois materiais vibrações relativas a ν(CO) em torno de 2200cm⁻¹ indicando a presença de sítios ácidos de Lewis de igual força. Esses resultados evidenciam também que o Mo não altera a força ácida dos sítios presentes no SnO₂.

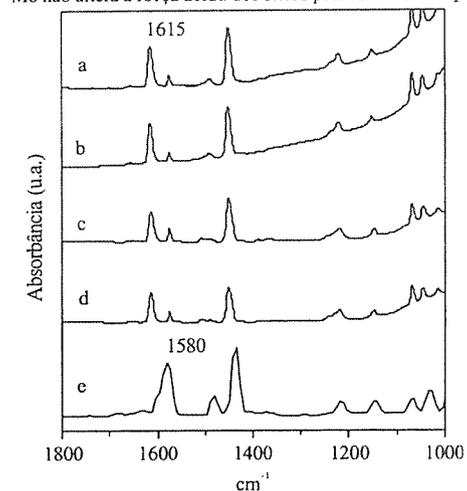


Figura I. Espectro na região do infravermelho após adsorção de piridina e vácuo primário sobre Mo-Sn a 25°C (a); após aquecimento a 100°C (b); após adsorção de piridina e vácuo primário sobre SnO₂ a 25°C (c); após aquecimento a 100°C (d) e piridina (líquida) (e).

Na figura II são apresentados os espectros na região de 1200-800cm⁻¹ relativos ao catalisador Mo-Sn. Pode-se observar no espectro IIa, correspondente ao catalisador sem qualquer tratamento, basicamente duas bandas largas uma a 960 e outra a 860cm⁻¹. De fato, as absorções na região de 920 a 1010cm⁻¹ são associadas a vibrações da ligação Mo=O a qual tem sido, no caso dos catalisadores de Mo suportados, amplamente estudadas^{10,11}. Absorções em 990cm⁻¹ são características do MoO₃ cristalino. Espécies dispersas de Mo, ou seja polimolibdatos e espécies tetraédricas isoladas hidratadas do tipo dióxido apresentam absorções relativas ao Mo=O em torno de 960cm⁻¹. Apesar dessas espécies serem intrinsecamente diferentes, a ligação Mo=O e a coordenação de ambas é a mesma, o que resulta em absorções na mesma região. Por outro lado, a vibração 860cm⁻¹ pode ser associada a ligações do tipo Mo-O-Mo ou ainda a ligações do tipo Mo-O-Sn. Sendo essa última baseada na proposta de Kasztelan e col.¹² que propõe para sistemas Mo/Al₂O₃ com baixas concentrações de Mo

ligações Mo-O-Al nessa região. Vale salientar que o Mo-O-Mo está associado a polimolibdatos, enquanto que Mo-O-Sn a espécies tetraédricas isoladas. Considerando o exposto, pode-se verificar que em condições hidratadas a espectroscopia na região do IV não possibilita a diferenciação entre as espécies polimolibdato e tetraédrica isolada.

Na figura II os espectros b, c, d e observa-se o comportamento da vibração Mo=O durante procedimento de secagem. A medida que a água é retirada a vibração se desloca na direção de mais altos números de onda, ou seja de 964cm^{-1} a 1005cm^{-1} . Esse deslocamento foi anteriormente observado em catalisadores contendo Mo suportado em diferentes óxidos^{11,13}, tendo sido associado a alterações estruturais nas espécies Mo. Segundo Desikam e col.¹¹, esse fenômeno seria indicativo da presença de espécies Mo isoladas tetraédricas as quais apresentam coordenação octaédrica na presença de água. Esse resultado é coerente com observações anteriores as quais empregaram espectrometria na região do UV e medida de área de Mo superficial². É interessante notar que a vibração 860cm^{-1} , que deve então estar associada a vibrações Mo-O-Sn, diminui a sua intensidade durante o processo de secagem.

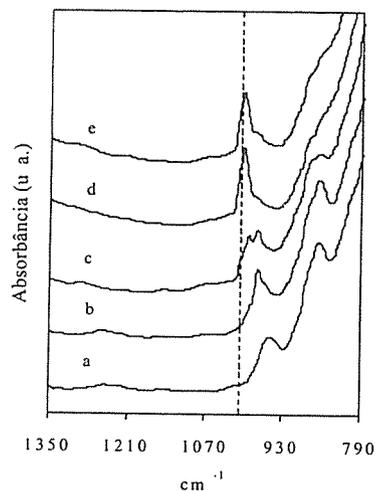


Figura II. Mo-Sn sem nenhum tipo de tratamento (a), depois de vácuo primário (b), depois de vácuo primário a 500°C durante 20 min (c), após vácuo (10^{-8} Torr) a 500°C durante 25 min (d), depois de 100 Torr O_2 a 25°C durante 5 min.

Na figura III são apresentados os espectros relativos ao catalisador e ao SnO_2 na região compreendida entre $4000\text{--}3000\text{cm}^{-1}$.

Conforme pode-se observar, o SnO_2 apresenta três bandas principais localizadas em 3716 , 3668 e 3208cm^{-1} . As duas primeiras podem ser associadas a hidroxilas superficiais enquanto que a última é característica de vibrações N-H. Essa deve estar ligada a resíduos de compostos nitrogenados oriundos da preparação. O espectro referente ao catalisador evidencia a presença de duas bandas principais uma em 3719 e outra em 3646cm^{-1} . Essa última um pouco deslocada em relação a de 3668cm^{-1} observada no SnO_2 . A absorção em 3719cm^{-1} para o catalisador é menos intensa que a relativa ao SnO_2 , apesar da área específica do primeiro ser duas vezes superior. Realizando a normalização relativa a massa da pastilha e área a específica, verifica-se que no caso da vibração a 3719cm^{-1} a razão entre as absorções do SnO_2 e do catalisador é de 2,40. No caso do segundo pico (3646cm^{-1}), a citada razão apresenta um valor aproximadamente igual a 1, indicando que a presença de Mo não interfere na intensidade dessa absorção. Considerando essas questões, pode-se sugerir que a ancoragem do Mo na superfície do SnO_2 ocorre na hidroxila cuja vibração da ligação $\nu(\text{O-H})$ encontra-se em 3719cm^{-1} . A maior reatividade frente ao Mo das hidroxilas de maior número de onda ou seja básicas já foi relatada anteriormente para o caso da alumina¹⁴. Resultados obtidos como o sistema Mo-Sn¹⁵ relativos a quimissorção do CO_2 , mostraram também evidências desta interação.

No caso da amostra de catalisador observa-se também a ausência da banda relativa a ligação N-H. Como os tratamentos térmicos foram idênticos para ambas as amostras pode-se inferir que durante a preparação o Mo compete pelos mesmos sítios que os compostos de N deslocando-os. A presença destas espécies na superfície do SnO_2 deve estar ligada a existência de sítios ácidos de Lewis.

Na figura III e IV são apresentados os espectros relativos a adsorção de metanol sobre o SnO_2 e o Mo-Sn.

Na figura IIIc pode-se observar que a adsorção do metanol ocorre na hidroxila a 3646cm^{-1} do SnO_2 . De fato, a formação do metóxido nesse sítio é previsível devido ao maior caráter ácido dessa espécie. Sem dúvida, verifica-se também um consumo das hidroxilas referentes a banda 3721cm^{-1} mas esse é menos significativo do que o citado anteriormente. Pode-se também notar que a adsorção do metanol gera uma banda larga em torno de 3200cm^{-1} relativa a formação de água. Esses dados indicam a presença de dois diferentes sítios metálicos na superfície do SnO_2 .

A adsorção de metanol sobre o catalisador, figura III d, resulta no consumo quase total das hidroxilas e o aparecimento de uma banda larga referente a água conforme já descrito anteriormente para o SnO_2 .

Pode-se observar na figura IVb relativa a região $1200\text{--}800\text{cm}^{-1}$, que adsorção do metanol sobre o SnO_2 , resulta numa banda larga situada em 1067cm^{-1} , relativa a espécie metóxi $\nu(\text{OC})$.

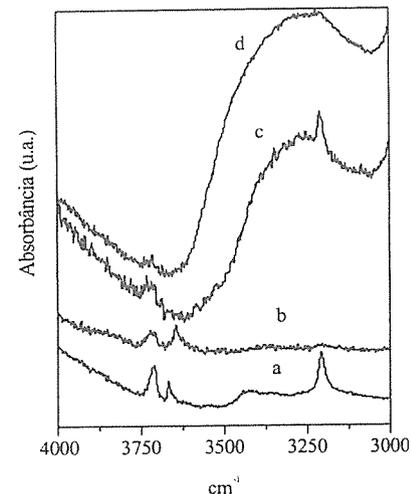


Figura III. Espectro (a) referente a amostra SnO_2 após o seguinte tratamento: 500°C por 20 min na presença de 100 Torr de O_2 , seguidos de vácuo (10^{-8} Torr) por 30 min a 500°C e resfriamento até temperatura ambiente. Espectro (b) é relativo a amostra de catalisador após tratamento semelhante ao do espectro (a). Espectro (c) é referente a amostra de SnO_2 após de adsorção de 1 torr de metanol por 15 min e purga com vácuo primário. Espectros (d) é relativo a deconvolução do espectro (c) sobre o catalisador nas mesmas condições do espectro (c).

No caso do catalisador observa-se absorções (figura IVd) segundo bandas também muito largas apresentando máximos em 1054 e 970cm^{-1} . A figura IVe é referente a deconvolução do espectro apresentado na figura IVd. Pode-se então observar 5 picos. O primeiro a 1066cm^{-1} poderia ser associado, numa primeira avaliação, ao metóxi adsorvido no Mo, tendo em vista observações anteriores relatadas por Groff¹⁶. Esse autor verificou banda referente ao metóxi adsorvido no MoO_3 em 1065cm^{-1} . A segunda banda a 1052cm^{-1} poderia então ser referente a adsorção do metanol sobre o SnO_2 . No entanto, a deconvolução do sinal referente a adsorção do metanol no SnO_2 , figura IVb, apresenta uma banda importante em torno de 1070cm^{-1} e outras de menor intensidade. Considerando essas questões talvez seja possível sugerir que o primeiro sinal observado na deconvolução (IVe), ou seja o de maior número de onda esteja associado a adsorção do metanol no SnO_2 (1066cm^{-1}) e o segundo à espécie de Mo (1052cm^{-1}). Esse deslocamento em relação as observações de Groff¹⁶ deve estar ligado as diferenças entre a espécie dispersa de Mo e o MoO_3 .

Com relação as demais bandas da figura IVe pode-se sugerir que a absorção a 1019cm^{-1} é relativa a vibrações das ligações Sn-O, as quais podem ser observadas também na figura IVa, enquanto que os picos que ocorrem em 996 e 969cm^{-1} são referentes às vibrações da ligação

Mo=O seca e hidratada respectivamente. Comparando-se as figuras c e d pode-se inferir as seguintes observações: a adsorção do metanol ocorre na ligação Mo=O, que alguns sítios remanescentes de Mo foram hidratados pela água gerada na adsorção do metanol ocasionando deslocamento na banda relativa ao Mo=O.

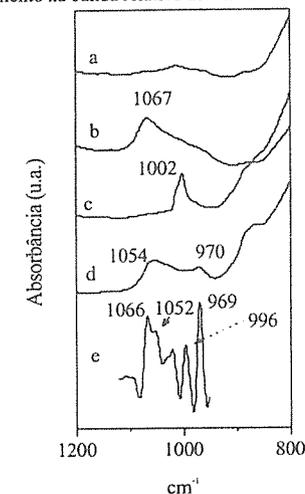


Figura IV. Espectro (a) é referente a amostra SnO_2 após o seguinte tratamento: 500°C por 20 min na presença de 100 Torr de O_2 , seguidos de vácuo (10^{-8} Torr) por 30 min a 500°C e resfriamento até temperatura ambiente. Espectro (b) é referente a amostra de SnO_2 após de adsorção de 1 Torr de metanol por 15 min e purga com vácuo primário. Espectro (c) corresponde a amostra de catalisador após tratamento semelhante a do espectro (a). Espectros (d) é referente a adsorção do metanol sobre o catalisador nas mesmas condições do espectro (b). Espectro (c) se refere a deconvolução do espectro IV(d).

Discussão

A. Davidov¹⁷ observou que em baixos teores o Mo praticamente não altera a acidez do sistemas Mo-Sn. Esse mesmo autor sugere que a acidez de Brønsted observada nos sistemas Mo-Sn com teor elevado de Mo pode ser ligada à presença de MoO_3 . Por outro lado, dados obtidos anteriormente indicam que a atividade do sistema Mo-Sn não pode ser creditada ao MoO_3 , pois esta espécie apresenta baixa atividade catalítica na oxidação do etanol², em relação a espécies dispersas. Além desse aspecto, as amostras de Mo-Sn em estudo apresentam atividade significativa na reação em pauta, apesar do baixo teor de Mo, sendo que os resultados de espectroscopia na região do IV indicam a ausência de MoO_3 . Desta forma, os resultados obtidos discordam daqueles publicados recentemente por M. Niwa e col.⁶ que propõe a presença de sítios ácidos possivelmente de Brønsted, situados no MoO_3 e que seriam responsáveis pela atividade catalítica

do sistema Mo-Sn. De fato, o aumento de atividade conferido pelo Mo ao SnO₂ não pode ser associado a introdução de características ácidas.

Os resultados apresentados confirmam a presença de espécies Mo tetraédricas isoladas. Tendo em vista as condições de preparação empregadas essa espécie parece a única presente no sistema Mo-Sn¹. Desta forma, pode-se creditar a atividade catalítica observada na oxidação do etanol à essa espécie.

A formação de espécies Mo tetraédricas isoladas exige a geração de duas ligações do tipo Sn-O-Mo. Segawa e col¹⁴ estudando o sistema Mo/Al₂O₃ sugerem que a formação destas espécies estaria associada a reação com hidroxilas básicas e neutras do suporte. Nesse estudo, foi possível observar também na formação das espécies tetraédricas o consumo de duas diferentes espécies. No entanto, nesse caso os resultados experimentais sugerem que as espécies envolvidas são hidroxilas básicas e sítios ácidos de Lewis presentes na superfície do SnO₂.

De fato, a desidrogenação oxidativa do etanol envolve duas etapas a adsorção do etanol e a abstração do próton gerando o acetaldeído. A primeira etapa atinge rapidamente o equilíbrio, enquanto que a segunda é a etapa limitante da reação, a qual envolve trocas de prótons e elétrons. De fato, o cátion metálico envolvido na adsorção do etóxido deve ser capaz de receber elétrons, ou seja, se reduzir¹⁸.

Os resultados obtidos indicam a presença de pelo menos dois tipos de sítios de adsorção de metanol. São eles as hidroxilas superficiais e espécies tetraédricas isoladas, associadas ao Sn e ao Mo respectivamente. Considerando os resultados de teste catalítico e de TPR anteriormente obtidos² pode-se afirmar que o Mo superficial (espécies dispersas tetraédricas isoladas) se reduz muito mais facilmente que o Sn (SnO₂). Desta forma, ambos os etóxidos são capazes de gerar acetaldeído sendo o catalisador mais ativo devido a presença do Mo. Os resultados catalíticos observados naturalmente são coerentes com essas observações. Por outro lado, a presença de ácidos de Lewis no suporte e a adsorção dos alcóxidos promovem reações secundárias gerando subprodutos tais como acetato de etila, éter etílico e eteno, os quais diminuem a seletividade da reação para o acetaldeído.

Conclusões

Através do estudo do sistema Mo-Sn empregando espectroscopia na região do IV pode-se confirmar a presença de espécies de Mo tetraédricas. Essas são ancoradas sobre o SnO₂ através da reação do sal de Mo com as hidroxilas superficiais e possivelmente com os sítios ácidos de Lewis. Os resultados mostram a presença de pelo menos dois tipos de alcóxido adsorvidos os

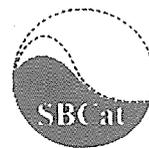
quais estão situados no suporte e na espécie de Mo. Os sítios ácidos de Lewis presentes no suporte promovem as reações que interferem na seletividade do catalisador para a reação de desidrogenação seletiva do etanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CNRS, bem como aos Drs Jean Claude Volta e Jean G. Eon coordenadores do projeto de cooperação científica Brasil - França "Aplicação de Técnicas Físicas ao Estudo de Catalisadores de Oxidação em fase Gasosa" que possibilitaram a execução desse trabalho. Os autores agradecem também ao técnico João Luis de Sá Melo pela síntese de catalisadores e ao Instituto Militar de Engenharia pelas medidas de área específica.

Referências Bibliográficas

1. M. Niwa, M. Sano, H. Yamada, Y. Murakami *J. Catal.* **1995**, *151*, 285.
2. F. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, J.G. Eon., L.G. Appel, *Appl. Catal. A* **2000**, *193*, 1-2, 195.
3. N.Kh. Allakhverdova, K.Yu. Adzharnov, T.G. Alkhazov, *Kinetika i Kataliz* **1992**, *33*, 586.
4. Y. Okamoto, K. E. Oh-Hiraki, S.Teranishi, *J. Catal.* **1981**, *71*, 99.
5. Y. Moro-oka, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 323.
6. M. Niwa, J. Igarashi, *Catal. Today* **1999**, *52*, 71.
7. W. Zhang, A. Desikan, S.T. Oyama., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14468.
8. C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catalysis Today* **1999**, *50*, 207.
9. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Ed; Wiley-VCH, **1997**, Vol. 2, 707-7324.
10. H. Hangchun, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10897.
11. A. N. Desikan, L. Huang, S.T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 22, 3357.
12. S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot J.P. Bonnelle, *Polyhedron* **1986**, *5*, 157.
13. H. Hangchun, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10911.
14. K. Segawa, W.K. Hall, *J. Catal.* **1982**, *76*, 133
15. P.R.S. Medeiros, L.G. Appel, in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves, 2001.
16. R.P. Groff, *J. Catal.* **1984**, *86*, 215.
17. A. A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, *19*, 3-4, 377.
18. J.M. Tatibouët, *Appl. Catal. A: General* **1997**, *148*, 213.



Molibdênio Suportado em Alumina Recoberta por Coque como Catalisador de Hidrodessulfurização.

Victor Guimarães Marques¹, Carlos Alexandre Miglioli¹, Victor Teixeira da Silva^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química - IME
Praça General Tibúrcio, 80
Praia Vermelha - 22290 270 - Rio de Janeiro

e-mail: dasilva@aquarius.ime.ub.br

Resumo - Abstract

A impregnação de diferentes teores de molibdênio a uma Alumina Recoberta por Coque (ARC), conduziu a catalisadores xMo/ARC (onde x = 1, 2, 3 ou 4 átomos de Mo por nm² de suporte) que tiveram a sua atividade avaliada e comparada à de catalisadores de referência xMo/Al₂O₃ na reação de hidrodessulfurização do tiofeno. Os resultados de atividade mostram que os catalisadores xMo/ARC são, em todas as temperaturas de reação estudadas, menos ativos do que os suportados em alumina, xMo/Al₂O₃. Análises de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Ultra-Violeta Visível por Reflectância Difusa (DRS-UV vis) e Absorção de Raios-X Perto da Estrutura da Borda (XANES) permitem inferir que a interação entre o óxido precursor do sulfeto de molibdênio e a ARC é bastante fraca o que conduz, mesmo antes da etapa de sulfetação, à formação de grandes partículas, explicando assim a baixa performance obtida para os catalisadores xMo/ARC.

Addition of different molybdenum contents to a Coke-Covered Alumina (CCA) lead to xMo/ARC catalysts (where x = 1, 2, 3, or 4 molybdenum atoms per nm² of support) which had their activity evaluated and compared to those of reference xMo/Al₂O₃ catalysts employing the thiophene hydrodesulfurization reaction. The activity results show that the xMo/ARC catalysts are less active than the alumina supported ones, xMo/Al₂O₃. X-Ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) analysis show that the interaction between the molybdenum oxide species and the CCA is very weak conducting, even before the sulfiding step, to big particles thus explaining the poor performance obtained by the xMo/ARC catalysts.

Introdução

O interesse no desenvolvimento de novos catalisadores de hidroprocessamento tem sido incentivado pela necessidade de cumprir os limites impostos pelas leis de controle ambiental que têm, de ano para ano, se tornado mais rigorosas em todo o mundo, principalmente no que se refere aos teores máximos de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes em diesel e gasolina. Em função desse aumento na rigidez nas leis de controle ambiental, novos catalisadores têm sido sistematicamente estudados sendo que a abordagem efetuada consiste em pesquisar: a) novos suportes, b) catalisadores à base de metais nobres, c) combinações de fases ativas em zeólitas e d) novas fases ativas^{1,2}.

Quando suportado em carvão ativo, o sulfeto de molibdênio apresenta não só uma atividade superior à obtida quando se usa alumina como suporte, mas também uma menor tendência à formação de coque e um aumento

da resistência ao envenenamento por nitrogênio³⁻⁵. Apesar dessa e de outras vantagens, o carvão ativo apresenta baixa resistência mecânica o que inviabiliza a sua aplicação industrialmente como suporte de catalisadores de hidrotreatamento (HDT).

De modo a associar as vantagens apresentadas tanto pelo carvão quanto pela alumina, alguns estudos foram realizados⁶⁻⁸ e, através da deposição de uma camada de coque sobre a superfície de alumina foram obtidas Aluminas Recobertas por Coque (ARC), as quais foram empregadas como suporte de catalisadores de HDT.

Lomba e Teixeira da Silva⁸ sintetizaram, a partir da pirólise da acetona a 773 K, ARC's contendo teores de coque variando entre 13 e 23% (p/p). A essas ARC's foi impregnado um teor de 3 átomos de molibdênio por nm² de suporte e, os catalisadores assim obtidos (3Mo/ARC), tiveram a sua atividade comparada a um de referência suportado em alumina contendo o mesmo teor de metal,

i.e., $3\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os autores observaram que, independentemente do teor de coque, os catalisadores $3\text{Mo}/\text{ARC}$ apresentaram atividades inferiores às do catalisador $3\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de referência. A baixa atividade apresentada pelos catalisadores Mo/ARC foi atribuída, por esses autores, a uma baixa dispersão do molibdênio já que, enquanto que o difratograma de raios-X do catalisador $3\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ somente apresentou as difrações características da alumina, os difratogramas dos catalisadores $3\text{Mo}/\text{ARC}$ apresentaram uma difração adicional e associada ao MoO_3 . Concluíram então ou que um teor de 3 átomos de molibdênio por nm^2 é excessivo para as ARC ou que devido à natureza do coque formado na pirólise da acetona há uma fraca interação entre a fase ativa e o suporte acarretando, mesmo antes da etapa de sulfetação, na formação de partículas pouco dispersas conduzindo assim aos baixos valores de atividade obtidos.

O principal objetivo deste trabalho foi o de comparar a atividade de catalisadores contendo diferentes teores de molibdênio depositado em ARC e em Al_2O_3 (1, 2, 3 e 4 átomos de Mo por nm^2 de suporte). As diversas amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Ultra-Violeta Visível por Reflectância Difusa (DRS) e Absorção de Raios-X Próximo da Estrutura da Borda (XANES).

Experimental

Preparação das ARC

A preparação das ARC consistia, sucintamente, em depositar 1,0 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ENGLHARD AL3916P) em um micro-reator em U de quartzo o qual tinha a sua temperatura elevada linearmente desde a ambiente até 773 K a uma taxa (β) de 10 K min^{-1} . Alcançada essa temperatura, uma corrente 30%(v/v) acetona / N_2 era enviada ao reator (50 mL min^{-1}), permanecendo o sistema nessa configuração por uma hora. Terminado o período de pirólise da acetona, o reator era então resfriado até à temperatura ambiente sob fluxo de N_2 puro (50 mL min^{-1}). A ARC assim preparada apresentou um teor de carbono medido por termogravimetria igual a 17,55 % (p/p).

Preparação dos Catalisadores

Os diversos catalisadores $x\text{Mo}/\text{ARC}$ bem como os de referência $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados por impregnação ao ponto úmido com uma solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cujo pH foi ajustado em 10 por adição de NH_4OH . A quantidade de sal de molibdênio utilizada em cada uma das impregnações foi calculada de modo a que os catalisadores apresentassem teores de 1, 2, 3 e 4 átomos de molibdênio por nm^2 do suporte. Após a impregnação, as amostras foram secas em mufla segundo uma programação que consistiu em elevar linearmente a temperatura ($\beta = 5\text{ K min}^{-1}$) desde a ambiente até 383 K aí permanecendo por um período de 20 horas. Após a etapa de secagem, as amostras $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram calcinadas a

773 K por duas horas. Já os catalisadores $x\text{Mo}/\text{ARC}$ não foram submetidos à etapa de calcinação para não se oxidar o coque.

Ativação e Teste Catalítico

Como teste de avaliação catalítica empregou-se a reação de hidrodesulfurização (HDS) do tiofeno a cinco diferentes temperaturas de reação: 533, 553, 573 e 593 K. A reação foi conduzida em um micro reator diferencial de quartzo em U e as condições operacionais utilizadas foram escolhidas de maneira a se obter baixas conversões de tiofeno (< 10%) e ausência de efeitos difusivos. Maiores detalhes podem ser encontrados em Lomba e Teixeira da Silva⁸.

Caracterização

A análise textural das diversas amostras foi estudada por adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em um equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. A área específica (S_g) das diversas amostras foi calculada usando-se a equação BET. Anteriormente à medida as amostras foram pré-tratadas a 423 K / 16,0 h sob vácuo de $1,7 \times 10^{-3}$ Pa.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex. A radiação empregada foi $\text{CuK}\alpha$ com um filtro de níquel e a aquisição dos dados foi feita com o passo de $0,05^\circ$ e velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para todas as amostras manteve-se um valor de 2° para o ângulo inicial e de 90° para o final.

As análises de DRS foram realizadas em um espectrômetro Varian, modelo Cary 5, com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. O comprimento de onda foi variado de 200 a 800 nm durante a análise. Para o processamento dos espectros foi utilizada a função de Schuster-Kubelka-Munk (SKM).

Os espectros de XANES foram obtidos na linha SXS (Espectroscopia de Absorção de Raios-X Moles) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras foram preparadas por deposição com espátula em fita condutora de carbono de dupla face previamente aderida em uma barra de alumínio com dimensões (largura x altura) de 5 cm x 10 cm. A barra de alumínio com as amostras a serem analisadas foi então introduzida na câmara de análise onde se fez vácuo ($1,6 \times 10^{-8}$ Torr). Após a câmara de análise ter sido evacuada, os espectros foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se um detector de rendimento total de elétrons e um monocromador constituído por duplo cristal de $\text{Si}(111)$ que possibilitam varreduras em energia na faixa de 2050 a 4000 eV com resolução de 0,2 eV. O elemento focalizante empregado foi um espelho toroidal (Zerodor com camada de ouro) que possibilita que o tamanho do feixe na amostra seja de 2,0 x 3,0 mm.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização textural dos catalisadores e, para comparação, os valores dos suportes empregados são listados.

Tabela 1. Resultados de Área Específica (S_g), Área Específica Corrigida (S_g^*), Volume de Poros (V_p) e Diâmetro de Poros (DP) dos Catalisadores.

Catalisador	S_g ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_g^* ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_p (mL g^{-1})	D_p (Å)
Al_2O_3	227	—	0,460	79,78
$1\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	213	219	0,420	78,65
$2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	216	212	0,389	71,87
$3\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	192	206	0,355	73,78
$4\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	182	200	0,336	73,61
ARC	169	—	0,274	64,95
$1\text{Mo}/\text{ARC}$	158	165	0,251	63,47
$2\text{Mo}/\text{ARC}$	145	160	0,247	68,09
$3\text{Mo}/\text{ARC}$	139	155	0,207	59,41
$4\text{Mo}/\text{ARC}$	133	153	0,216	64,78

A Tabela 1 mostra que a adição de molibdênio não conduz a alterações significativas no valor de S_g dos suportes já que, ao se descontar a massa do MoO_3 não poroso, o seu valor não é afetado conforme se pode observar na coluna que apresenta o valor de S_g corrigido. Tal resultado indica que a adição de diferentes teores de molibdênio aos suportes não causou o bloqueio dos poros. Porém, os valores de V_p dos catalisadores $3\text{Mo}/\text{ARC}$ e $4\text{Mo}/\text{ARC}$ apresentam, em relação à ARC, diminuições de respectivamente 24 e 21% indicando que, nessas amostras, houve um entupimento parcial dos poros.

Os resultados de atividade obtidos na avaliação dos diversos catalisadores estudados são apresentados na Tabela 2. A análise dos resultados dessa Tabela revela que, independentemente do teor de molibdênio, os catalisadores da série $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam valores de atividade específica praticamente iguais, o que indica que a dispersão da fase ativa MoS_2 deve ser, nesses catalisadores, semelhante. Desde que os catalisadores $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na forma sulfetada não foram caracterizados, a análise dos precursores na forma óxido poderá esclarecer se essa hipótese de igual dispersão para o MoS_2 é verdadeira ou não pois, segundo Grange⁹, existe uma estreita relação entre a estrutura dos óxidos precursores e seus respectivos sulfetos.

Tabela 2. Taxa de Reação a Diferentes Temperaturas para os Catalisadores Estudados.

Catalisador	Taxa $\times 10^5$ (mol de tiofeno $\text{min}^{-1}\text{ gMo}^{-1}$)			
	533 K	553 K	573 K	593 K
$1\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,70	6,77	12,4	20,6
$2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,43	6,91	13,1	22,5
$3\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,39	6,63	12,5	21,1
$4\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,17	6,42	12,5	21,8
$1\text{Mo}/\text{ARC}$	2,27	3,64	6,00	9,38
$2\text{Mo}/\text{ARC}$	1,74	2,89	4,87	7,77
$3\text{Mo}/\text{ARC}$	1,12	1,95	3,47	5,94
$4\text{Mo}/\text{ARC}$	1,04	1,82	3,16	5,11

A Figura 1 mostra que os difratogramas de raios-X das amostras $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam somente as difrações características da alumina e, portanto, pode-se supor que as espécies óxidas de molibdênio se encontram bem dispersas sobre o suporte. Pelo fato de a temperatura de sulfetação empregada (673 K) não ser muito elevada, pode-se admitir que, após a etapa de sulfetação, a dispersão é mantida, explicando assim os resultados da atividade específica obtidos.

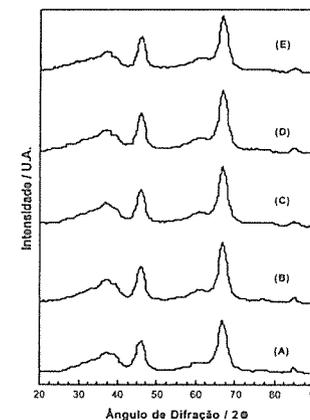


Figura 1. Difratogramas de Raios-X de Al_2O_3 (A), $1\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), $2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C), $3\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (D) e $4\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (E).

A real natureza das espécies de molibdênio depositadas sobre a alumina pode ser parcialmente determinada empregando os resultados de DRS apresentados na Figura 2. Observa-se, nessa figura, que todos os espectros apresentam uma única banda de absorção que corresponde ao íon Mo^{6+} com configuração eletrônica d^0 . Essa banda origina-se da transição do nível de valência para o nível de condução e é atribuída à transferência de carga ligante – metal (LMCT) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ sendo geralmente observada entre 200 e 400 nm. A banda de valência é gerada por um orbital $2p\pi$ do oxigênio, enquanto que a banda de condução é gerada pela sobreposição dos orbitais $4d$ e $5s$ do metal.

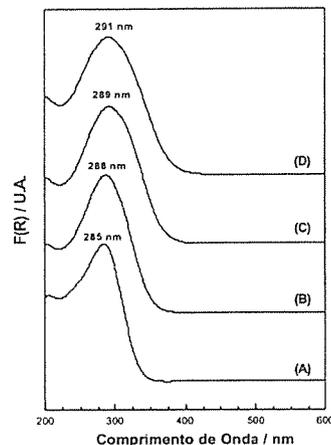


Figura 2. Espectros de DRS de 1Mo/Al₂O₃ (A), 2Mo/Al₂O₃ (B), 3Mo/Al₂O₃ (C) e 4Mo/Al₂O₃ (D).

Weber¹⁰ propôs uma correlação empírica entre a energia da borda de absorção da banda do espectro de DRS e o número médio de íons de molibdênio adjacentes em óxidos constituídos por "clusters". Nesse método, o espectro de DRS é transformado de $F(R) \times \lambda$ para $[F(R) \times hv]^2 \times hv$ (onde $F(R)$ é a função Kubelka-Munk e hv é a energia do fóton incidente em eV) e, a partir do valor de energia obtido pela reta tangente ao ponto de inflexão da região de menor energia dessa nova curva, é possível inferir não só a natureza das espécies de molibdênio predominantes no sistema, mas também o número de átomos vizinhos. De acordo com Weber¹⁰, quanto maior for o valor de energia de borda obtida, menor é o número médio de íons Mo vizinhos e, pelo contrário, menores valores para a energia de borda estão associados a um maior número de vizinhos. Assim, valores de energia de borda de 2,7; 3,0; 3,3; 3,9 e 4,3 eV

estão associados às espécies do tipo $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ e $[\text{MoO}_4]^{2-}$, respectivamente, com o grau de condensação diminuindo nesta seqüência.

Quando os espectros de DRS dos catalisadores $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são lançados em um gráfico do tipo $[F(R) \times hv]^2 \times hv$ encontram-se valores da borda de absorção iguais a 3,9; 3,7; 3,6 e 3,5 para os catalisadores 1Mo/Al₂O₃, 2Mo/Al₂O₃, 3Mo/Al₂O₃ e 4Mo/Al₂O₃, respectivamente.

Assim, a borda de absorção do catalisador 1Mo/Al₂O₃ é de 3,9 eV que, de acordo com Weber¹⁰, corresponde aos dímeros $[\text{MoO}_4]^{2-}$, onde o molibdênio se encontra em coordenação tetraédrica. O aumento do teor de molibdênio causa uma diminuição no valor de energia da borda, indicando um aumento do tamanho de partícula. É importante observar que a menor energia obtida, i.e., 3,5 eV para o catalisador 4Mo/Al₂O₃, é cerca de 6% maior do que a energia atribuída por Weber¹⁰ a poliânions $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (3,3 eV) onde o molibdênio se encontra em coordenação octaédrica. No entanto, admitindo que o erro experimental das medidas obtidas neste trabalho seja $\pm 0,1$ eV, então pode-se considerar que o valor de 3,5 eV obtido para o catalisador 4Mo/Al₂O₃ corresponde a poliânions do tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Assim, conclui-se que, quando o teor de molibdênio é aumentado de 1 para 4 átomos por nm² de suporte os dímeros $[\text{MoO}_4]^{2-}$ sofrem polimerização com a conseqüente formação de ânions do tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Desde que os valores de energia da borda de absorção dos catalisadores 2Mo/Al₂O₃ e 3Mo/Al₂O₃ estão situados na faixa 3,9 – 3,3 eV é possível que nesses catalisadores as espécies de molibdênio presentes sejam uma mistura de espécies tetraédricas e octaédricas.

A Figura 3 apresenta a derivada segunda da borda de absorção L_{III} do molibdênio dos catalisadores $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo, para fins comparativos, incluídos os resultados correspondentes ao molibdênio metálico e MoO_3 incluídos para comparação.

Segundo Evans e Mosselmann¹¹, a separação da borda de absorção L_{III} do molibdênio está associada a transições dos orbitais do tipo e_g e t_{2g} , sendo que, quanto maior for a coordenação do átomo de molibdênio, maior será a separação. Assim, os resultados da Figura 3 mostram, em concordância com os obtidos por DRS que o aumento do teor de molibdênio nos catalisadores $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduz a um aumento da separação de 2,8 para 3,2 eV indicando que, ao se aumentar o teor de molibdênio de 1 para 4 átomos de molibdênio por nm², a coordenação do metal muda de tetraédrica para octaédrica.

Assim, a associação dos resultados de DRX, DRS e XANES permite concluir que a hipótese anteriormente levantada de que as espécies oxidadas de molibdênio se encontram bem dispersas quando o suporte é a alumina é confirmada.

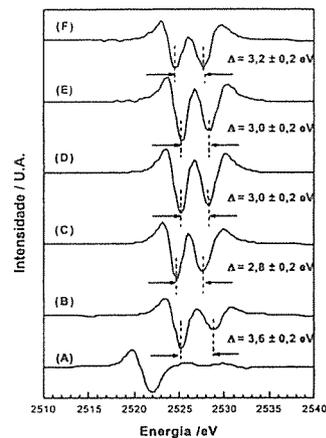


Figura 3. Derivada Segunda da Borda de Absorção L_{III} do Molibdênio de Mo Metálico (A), MoO_3 (B), 1Mo/ARC (C), 2Mo/ARC (D), 3Mo/ARC (E) e 4Mo/ARC (F).

Quando se analisam os difratogramas de raios-X das amostras $x\text{Mo}/\text{ARC}$ (Figura 4) observa-se a presença de uma pequena difração em $2\theta = 29,3^\circ$, difração essa inexistente nos difratogramas de Al_2O_3 , ARC e catalisadores $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Uma vez que a ARC somente apresenta as difrações características da alumina e uma vez que a única diferença entre os catalisadores $x\text{Mo}/\text{ARC}$ e o suporte foi a etapa de impregnação de molibdênio, então pode-se concluir que o pico de difração localizado em $2\theta = 29,3^\circ$ esteja associado a algum composto de molibdênio, composto esse com tamanho de partícula superior a 2 nm. Com efeito, o difratograma de raios-X do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ revela que o pico de intensidade máxima está localizado em $2\theta = 29,3^\circ$ permitindo então concluir que, muito provavelmente, e independentemente do teor de molibdênio, cristais desse composto estão presentes na superfície das amostras $x\text{Mo}/\text{ARC}$.

O fato dos difratogramas de raios-X dos catalisadores $x\text{Mo}/\text{ARC}$ mostrarem a presença de partículas associadas ao $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ explica o porquê dessas amostras apresentarem, relativamente aos catalisadores $x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, uma menor atividade: após a sulfetação há a formação de partículas de MoS_2 com baixa dispersão. Além disso, a Tabela 2 mostra que o aumento do teor de molibdênio conduz a uma diminuição da atividade específica sugerindo que quanto maior o teor de molibdênio, menor a sua dispersão e, portanto, menor a atividade.

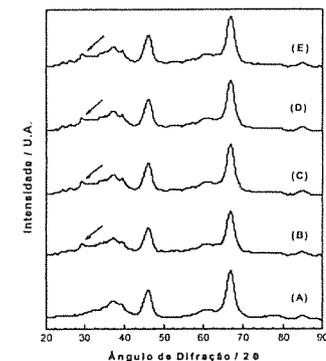


Figura 4. Difratogramas de Raios-X de ARC (A), 1Mo/ARC (B), 2Mo/ARC (C), 3Mo/ARC (D) e 4Mo/ARC (E).

Com efeito, quando aos espectros de DRS apresentados na Figura 5, é aplicada a transformação de Weber¹⁰ obtêm-se valores da borda de absorção iguais a 3,4; 3,3; 3,1 e 3,0 eV para os catalisadores 1Mo/ARC, 2Mo/ARC, 3Mo/ARC e 4Mo/ARC, respectivamente. Tais valores indicam que enquanto que as espécies predominantes nos catalisadores 1Mo/ARC e 2Mo/ARC são poliânions do tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, nos catalisadores 3Mo/ARC e 4Mo/ARC tem-se a presença de MoO_3 mássico.

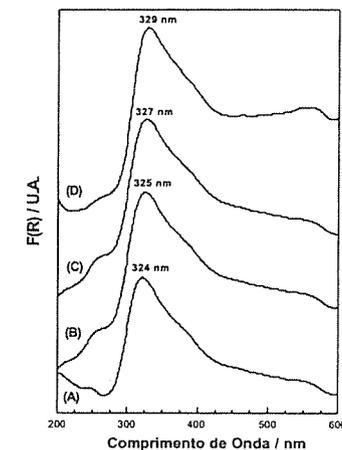


Figura 5. Espectros de DRS de 1Mo/ARC (A), 2Mo/ARC (B), 3Mo/ARC (C) e 4Mo/ARC (D).

As conclusões inferidas a partir dos resultados de DRS, i.e. de que nas amostras 1Mo/ARC e 2Mo/ARC há a presença de espécies de molibdênio constituídas por polianions do tipo $[Mo_2O_7]^{6-}$ e de que nos catalisadores 3Mo/ARC e 4Mo/ARC há a presença de MoO_3 mássico são confirmadas pelos resultados de XANES¹².

O porquê das espécies de molibdênio apresentarem baixas dispersões quando suportadas em ARC pode ser atribuído a uma fraca interação entre o sal de molibdênio e o coque da ARC. Com efeito, ao se prepararem os catalisadores da série Mo/ARC foi observado que, ao se adicionar as primeiras gotas de solução de heptamolíbato à ARC, as mesmas não penetravam no pó, conforme pode ser observado na Figura 6.

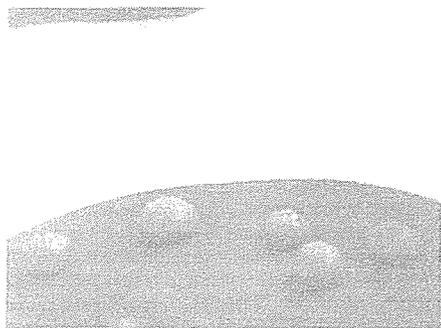


Figura 6. Formação de Gotas de Solução sobre a ARC Durante a Etapa de Impregnação.

O fato das gotas da solução de heptamolíbato de amônio não penetrarem nos poros da ARC da mesma forma que em, por exemplo, alumina, evidencia a natureza hidrofóbica do suporte. Assim, na preparação dos catalisadores era necessário "estourar" as gotas de solução e é possível que a baixa dispersão observada esteja relacionada a esse procedimento.

Com efeito, ao se preparar uma ARC usando metano como fonte de carbono, obteve um suporte onde não só a impregnação ocorria sem formação das gotas observadas na Figura 6, como os catalisadores obtidos foram mais ativos do que os xMo/Al_2O_3 de referência¹².

Conclusões

As espécies de molibdênio presentes nos catalisadores suportados em alumina dependem do teor de fase ativa impregnado. Para o teor mais baixo (1átomo de Mo por nm^2) há uma predominância de espécies tetraédricas enquanto que para o teor mais alto (4 átomos de Mo por nm^2) há uma predominância de espécies octaédricas. Já para os teores intermediários (2 e 3 átomos de Mo por nm^2) existe uma mistura de ambas as espécies.

Os catalisadores suportados em ARC possuem, independentemente do teor de molibdênio, uma mistura de

espécies de molibdênio relacionadas ao heptamolíbato de amônio e ao MoO_3 .

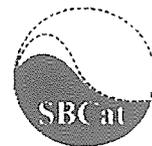
Para os quatro teores de molibdênio estudados, a ARC apresenta atividade inferior aos valores obtidos para os catalisadores de referência suportados em alumina, indicando que, devido à sua natureza, a ARC obtida por pirólise da acetona não é um bom suporte para molibdênio visando a obtenção de novos catalisadores de HDT.

Agradecimentos

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo uso da linha SXS, Projeto SXS 719/00, ao Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ, pelas medidas de DRS e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido através do processo 300523/97-1(NV).

Referências Bibliográficas

1. B. Delmon in Proceedings of the XIV Iberoamerican Symposium on Catalysis, 1994, Vol.1, 1.
2. S. Eijsbouts *Appl. Catal.* **1997**, 158, 33.
3. F. Rodríguez-Reinos in *Porosity in Carbons*, J. W. Patrick. Ed.; Halsted Press, New York, **1995**, 253.
4. J. C. Duchet; E. M. van Oers, V. H. de Beer; R. Prins *J. Catal.* **1983**, 80, 386.
5. J. L Brito; F. Severino; N. N. Delgado; J. Laine *Appl. Catal.* **1998**, 138, 386.
6. J. P. R. Vissers; F. P. Mercx; S. M. A. Bouwens; V. H. J. de Beer; R. Prins *J. Catal.* **1988**, 114, 291.
7. P. M. Boorman; K. Chong; R. A. Kydd; J. M. Lewis *J. Catal.* **1991** 128, 537.
8. A. C. S. Lomba; V. Teixeira da Silva in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 1, 009.
9. P. Grange *Catal. Ver. Sci. Eng.* **1983**, 21-1, 135.
10. R. S. Weber *J. Catal.* **1995**, 151, 170.
11. J. Evans; J. F. W. Mosselms *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9673.
12. V. G. Marques, Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2001.



Estudo por XPS da dispersão e distribuição do óxido de zircônio suportado sobre γ -alumina

Kátia Regina de Souza¹, Mauri J. B. Cardoso² e Arnaldo C. Faro Jr.*

¹ Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ; ² PETROBRAS, CENPES, Tecnologia em Hidrorefino e Processos Especiais, mauri@cenpes.petrobras.com.br;

* Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, Bloco A, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900, e-mail: farojr@iq.ufrj.br.

Resumo - Abstract

Catalisadores de óxido de zircônio suportados sobre γ - Al_2O_3 , contendo desde 3,75 até 25 % p/p de ZrO_2 , foram preparados empregando-se o acetilacetato de zircônio $[Zr(acac)_4]$ como precursor. Devido a limitações de solubilidade do precursor no solvente, benzeno, teve-se que utilizar um método envolvendo múltiplos ciclos de impregnação-secagem-calcinação para que pudessem ser obtidos os teores de zircônio desejados. Duas séries de catalisadores foram preparadas. Na primeira, cada etapa de impregnação consistia de quatro impregnações ao ponto úmido entremeadas por secagens a vácuo a 52-56°C. Na segunda série, as quatro impregnações de cada etapa eram substituídas por uma única impregnação com excesso de solvente. Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, análise química elementar, difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons XPS. Na primeira série, os resultados indicaram que o óxido de zircônio encontrava-se em estado de alta dispersão sobre a alumina, pelo menos até teores equivalentes a 66% da monocamada teórica. Na segunda série, a dispersão foi pior, devido à deposição preferencial do zircônio na superfície externa dos grãos de suporte.

Alumina-supported zirconium oxide catalysts, containing 3.75 – 25% weight ZrO_2 , were prepared with zirconium acetylacetonate $[Zr(acac)_4]$ as the precursor. Due to limitations in the solubility of the precursor in the solvent, benzene, a method using multiple impregnation-drying-calcination cycles had to be used in order to attain the desired zirconium contents. Two series of catalysts were prepared. In the first series, each impregnation step actually consisted of four wet-point impregnations, with intermediate evacuation at 52-56°C for solvent removal. In the second series, the four impregnations in each step were replaced by a single impregnation with excess solvent. The materials were characterized by nitrogen adsorption, elemental analysis, X – ray diffraction and XPS. With the first series, it was found that the zirconium was highly dispersed on the alumina surface, at least up to a loading equivalent to 66% of the theoretical monolayer. With the second series the dispersion was worse due to preferential deposition of the zirconium on the external surface of the support grains.

Introdução

O óxido de zircônio apresenta propriedades catalíticas interessantes, o que se deve, em parte, à presença simultânea de sítios ácidos e básicos em sua superfície [1]. Por exemplo, ele produz seletivamente o 1-buteno, na desidratação do 1-butanol [2], ao contrário de óxidos de natureza ácida, que são seletivos para os 2-butenos ou produzem mistura equilibrada de olefinas na desidratação deste álcool. Ele apresenta, também, excepcional seletividade na hidrogenação do ácido benzóico a benzaldeído [3]. Catalisadores à base de sulfeto de molibdênio suportados em óxido de zircônio apresentaram maior atividade em hidrossulfurização (HDS) de

compostos sulfurados do que os convencionais suportados em alumina [4]. Por outro lado o óxido de zircônio é material de preço relativamente elevado e apresenta propriedades texturais de difícil controle e baixa estabilidade hidrotérmica [1,2], o que dificulta seu possível aproveitamento industrial em catálise.

Como em casos similares, uma solução para estes problemas é suportar o óxido sob forma de uma fina camada na superfície de um suporte adequado, levando-se em conta, porém, que as propriedades do óxido suportado podem ser consideravelmente diversas daquelas do mesmo óxido em estado mássico.

Recentemente, relatou-se, na literatura, o preparo de óxido de zircônio suportado em alumina por impregnação com uma solução de n-propóxido de zircônio em n-propanol [5]. A formação de óxido de zircônio mássico foi observada já a partir de 12,5% p/p de ZrO_2 numa alumina com 210 m^2/g .

O presente trabalho faz parte de um projeto destinado a investigar as propriedades do óxido de zircônio suportado em γ -alumina, como catalisador e como suporte para catalisadores de hidrotretamento. Apresentam-se os resultados de um estudo, fundamentalmente baseado em XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X), sobre a dispersão e distribuição das espécies suportadas, em catalisadores preparados empregando-se o acetilacetato de zircônio, dissolvido em benzeno, como precursor.

Experimental

Preparo do óxido de zircônio suportado

A alumina empregada como suporte foi obtida por calcinação de uma boehmita Pural SB (Condea Chemie) a 550 °C por 3 h. A alumina foi moída e a faixa usada no preparo dos catalisadores foi de 0,088 – 0,21 mm.

Em todas as preparações, empregou-se, como precursor, o acetilacetato de zircônio [$Zr(acac)_4$], dissolvido em benzeno. Foram preparados materiais contendo teor de zircônio equivalente a, desde 15%, até 100% de uma monocamada teórica de óxido de zircônio sobre a alumina, o que corresponde a uma faixa nominal de 3,75 a 25% em peso de ZrO_2 . O teor de zircônio correspondente a uma monocamada foi estimado a partir da estrutura da célula unitária da zircônia – fase monoclinica, e de sua densidade e o valor obtido concorda com o recentemente reportado na literatura [5].

Devido à limitada solubilidade do acetilacetato em alumina (170 g/dm^3) e à pequena proporção do metal em sua molécula (15,8 % p/p), não era possível obterem-se os teores de zircônio desejados numa única etapa de impregnação ao ponto úmido. Teve-se, portanto, que introduzir o zircônio em múltiplas etapas de impregnação, separadas por etapas de secagem a vácuo, a 52-56 °C, no próprio equipamento onde se efetuava a impregnação (Rotavapor). Ainda assim, o número de impregnações ao ponto úmido sucessivas limitava-se a quatro, devido a problemas relativos à remoção de solvente. Para obterem-se teores de zircônio superiores ao máximo obtido nestas quatro impregnações (8,2 % p/p de ZrO_2), o material era removido do Rotavapor, secado a 120 °C sob corrente de nitrogênio por 2 h, exposto a corrente de nitrogênio saturado com vapor d'água, a 110 °C, por 4 h, e finalmente calcinado em mufla a 550 °C por 6h. Este ciclo de impregnações-secagem-hidrólise-calcinação era repetido tantas vezes quanto necessário para a obtenção do teor de zircônio desejado (3 ciclos, para o material com maior teor de zircônio). Os materiais preparados segundo a

descrição acima serão denominados de "série IU", no presente trabalho.

Visando simplificar o procedimento, uma segunda série foi preparada, na qual, ao invés das quatro impregnações ao ponto úmido sucessivas, efetuava-se somente uma etapa de impregnação com excesso de solução, na qual introduzia-se teor de zircônio igual ao total das quatro impregnações sucessivas. Nestas impregnações com excesso de solução, empregavam-se 5 cm^3 de solução de acetilacetato por grama de alumina. As etapas de secagem-hidrólise-calcinação eram idênticas ao descrito para a série IU. Os materiais preparados empregando-se a impregnação com excesso de solvente serão denominados "série IE", neste trabalho.

A nomenclatura adotada para as amostras consiste dos prefixos IU ou IE, seguidos por um número que corresponde ao teor de zircônio, em termos de percentagem relativa à monocamada teórica.

Caracterização

Os teores de zircônio das amostras foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em um equipamento Perkin Elmer, modelo Elan 6000.

As áreas específicas e volumes de poros foram determinados por adsorção de nitrogênio à temperatura de 77K, numa aparelhagem ASAP 2010 V4.00, da Micromeritics, empregando-se o método BET.

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro Phillips DW 1710, com tubo de cobre e monocromador de grafite.

Os espectros de XPS foram obtidos num Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados por Raios X, modelo Escalab MKII, fabricado pela VG Scientific. As amostras foram excitadas com radiação Al K α com energia de 1482,6 eV. Foram analisadas as linhas Zr3d, Zr3p, Al2s, Al2p, O1s e C1s além de um espectro geral da superfície da amostra. A análise quantitativa foi efetuada a partir da área de cada um dos picos de alta resolução, após extração de linhas satélites e correção da linha de base pelo método de Shirley [6]. As áreas dos picos de fotoelétrons assim determinadas foram corrigidas pela seção de choque de Scofield [7], pelo livre caminho médio dos fotoelétrons admitido proporcional a $E_k^{1/2}$. As energias de ligação e larguras de linha foram medidas após correção do carregamento superficial, extração de linhas interferentes e subtração da linha de base. Adotou-se, como referência interna para correção do carregamento superficial, a linha do Al2p, com energia de ligação fixa em 74,5 eV, presente em todas as amostras como suporte do catalisador

Resultados e Discussão

A tabela I fornece os resultados de análise química e textural das diversas amostras.

Os resultados de área específica estão normalizados em relação à massa do suporte de alumina em cada amostra

(exceto, é claro, para a zircônia pura) e demonstram a inexistência de diferenças, dentro do erro experimental da técnica, entre os materiais de ambas as séries, o que é confirmado pelos valores de diâmetro médio de poros obtidos. Isto indica que, mesmo para os maiores teores de zircônio, não houve entupimento significativo dos poros do suporte. Entretanto, uma discreta diminuição de área e aumento do diâmetro médio de poros foram observados para todos os materiais, em relação ao suporte de alumina, o que sugere a ocorrência de um pequeno grau de sinterização, ocorrida em função dos tratamentos térmicos sofridos.

Tabela I. Teores de zircônia determinados por plasma e parâmetros texturais das amostras.

AMOSTRA	% ZrO_2 p/p	A. E. ¹ ($m^2 g^{-1}$)	D_p ² (nm)
ALUMINA	-	224	10,9
IU15	2,1	212	11,7
IU33	9,4	208	11,4
IU50	10,3	205	11,9
IU66	13,4	209	11,6
IU100	20,1	203	11,9
IE15	2,5	209	11,9
IE33	7,7	210	11,4
IE50	13,4	206	11,4
IE66	16,1	202	11,6
IE100	21,4	200	11,6
ZIRCÔNIA	100	44	9,3

¹Área específica BET, expressa por unidade de massa de alumina nos materiais

²Diâmetro médio de poros, calculado a partir de 4V/A.

Considerando-se que o teor correspondente à monocamada teórica foi estimado em 25% em peso de zircônia, para uma alumina com 220 m^2/g de área, observa-se que os resultados de análise química mostrados na tabela I encontram-se dentro da expectativa. Note-se que alguma perda de zircônio é esperada, durante os tratamentos térmicos, devido à volatilidade do acetilacetato, especialmente para os materiais contendo maior teor de zircônio, onde se espera menor interação do precursor com o suporte.

As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas de raios X das amostras das séries IU e IE, respectivamente.

Nos materiais contendo teor de zircônio equivalente a até 50% de uma monocamada teórica, observam-se apenas as reflexões características do suporte de γ -alumina. Na série IU, apenas o catalisador com maior teor de zircônia

apresentou um pico largo a $2\theta = 30^\circ$, característico do óxido de zircônio [8].

Nos difratogramas da série IE, mostrados na figura 2, observa-se o pico a $2\theta = 30^\circ$ já a partir de teor de zircônio equivalente a 50% da monocamada teórica, e com maior intensidade do que no caso da série IU. Isto demonstra maior dispersão da zircônia nos materiais da série IU do que naqueles da série IE e início de formação de fase ZrO_2 , nos materiais com alto teor de zircônio.

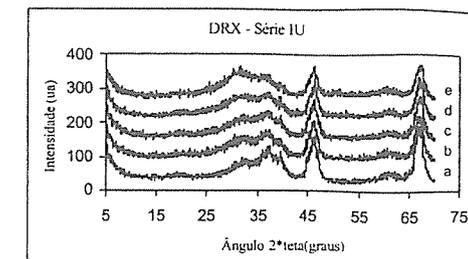


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores da série IU. (a)15, (b)33, (c)50, (d)66 e (e)100.

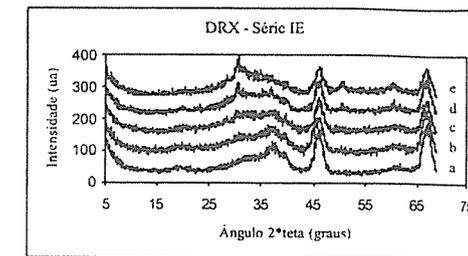


Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores da série IE. (a)15, (b)33, (c)50, (d)66 e (e)100.

A tabela II mostra as energias de ligação dos elétrons do zircônio ($Zr 3d5/2$) nos espectros de XPS dos materiais estudados, corrigidas pelo pico do Al 2p. Observa-se, em ambas as séries, um decréscimo na energia de ligação dos elétrons 3d do zircônio à medida que aumenta o teor deste elemento, que é visivelmente mais acentuado na série IE.

Para os maiores teores de zircônio, em ambas as séries, a energia de ligação é próxima à observada com o óxido de zircônio mássico. Estes resultados indicam que, na série IE, espécies suportadas semelhantes ao óxido de zircônio mássico são formadas em menores teores deste elemento, o que está de acordo com os resultados de difração de raios X. Para baixos teores de zircônio, os resultados evidenciam a existência de interação entre a zircônia e a

alumina, com alguma transferência eletrônica da fase suportada para o suporte. Este efeito está em acordo com o observado em outros trabalhos [5] e pode ser explicado por uma interação entre os átomos de Zr e Al devido a formação de espécies Zr-O-Al.

Tabela II. Energias de ligação dos elétrons Zr 3d5/2 nos espectros de XPS.

Teor de Zr ¹	SÉRIE IU	SÉRIE IE
15	183,0	183,3
33	183,1	182,8
50	183,1	182,5
66	182,8	182,5
100	182,6	182,5
ZIRCÔNIA	182,3	

¹ Expresso em termos de percentagem em relação à monocamada teórica

Apesar de haver uma diferença de 1 eV entre as energias de ligação dos elétrons 1s do oxigênio na alumina e na zircônia (531,1 e 530,1 eV, respectivamente), estes valores se mostraram pouco sensíveis à composição dos materiais suportados e iguais, dentro do erro experimental, ao observado com a alumina pura, exceto para o material com maior teor de zircônio na série IE, no qual a energia de ligação foi de 530,7 eV, deslocando-se, portanto, na direção do óxido de zircônio mássico.

Os resultados de análise elementar quantitativa obtida por XPS fornece resultados interessantes, conforme mostrado na tabela III.

A segunda coluna da tabela III mostra as relações atômicas O/Al para a alumina e amostras suportadas. Verifica-se que esta relação é constante para as amostras da série IU, e igual, dentro do erro experimental, à relação O/Al observada com a alumina pura, exceto com o material contendo maior teor de zircônio. Isto é surpreendente, uma vez que, caso o zircônio estivesse sendo depositado na superfície da alumina sob a forma de ZrO₂, ou mesmo por substituição isomórfica do alumínio na rede cristalina do suporte, seria esperado um aumento na relação O/Al, seja pela maior relação O/metálico na zircônia, comparativamente à alumina, seja pela simples substituição do alumínio pelo zircônio. Os resultados obtidos sugerem que, na maior parte da série IU, os íons Zr⁴⁺ incorporam-se à alumina sem carrear consigo os íons oxido correspondentes.

Tabela III. Relações atômicas determinadas por XPS e zircônio associado a ZrO₂.

	(O/Al) _{XPS} ¹	(Zr/Al) _{XPS} ¹	Zr(ZrO ₂) ²	ZrO ₂ /Zr _{tot} ³
Al ₂ O ₃	1,4	-	-	-
IU15	1,4	0,01	0,00	0,00
IU33	1,4	0,04	0,00	0,00
IU50	1,4	0,05	0,00	0,00
IU66	1,4	0,07	0,00	0,00
IU100	1,5	0,16	0,07	0,45
IE15	1,4	0,01	0,00	0,00
IE33	1,5	0,09	0,05	0,50
IE50	1,5	0,10	0,05	0,51
IE66	1,7	0,20	0,16	0,80
IE100	1,7	0,30	0,10	0,67

¹ Relações atômicas medidas por XPS; ² Zircônio associado a ZrO₂;

³ Fração do zircônio como ZrO₂.

Pode-se supor que os íons Zr⁴⁺ ocupem interstícios vazios na estrutura tipo espinélio defeituosa da γ -alumina. Como não houve evidência, nos espectros de XPS, para a presença de espécies de zircônio reduzidas, o excesso de carga positiva deve ter sido compensado por remoção de prótons da superfície. Resultados de espectroscopia na região do infravermelho, não mostrados no presente trabalho por questões de espaço, demonstram que, de fato, o grau de hidroxilação das superfícies decresce com o teor de zircônio.

Já na série IE, observa-se o esperado aumento da relação O/Al na mesma direção que o teor de zircônio. Supondo-se que este aumento é devido à deposição de zircônio na forma de ZrO₂, ele representa, na realidade, o número de átomos de oxigênio associados ao ZrO₂, por átomo de alumínio na superfície. Sabendo-se que a relação O/Zr medida por XPS no óxido de zircônio mássico foi de ~1,7, dividindo-se o excesso de oxigênio por este valor, obtém-se uma estimativa para o número de átomos de zircônio associados ao ZrO₂, por átomo de alumínio na superfície. Estes valores são mostrados na quarta coluna da tabela III. Finalmente, dividindo-se os valores da quarta coluna, pelas relações atômicas Zr/Al, mostradas na terceira, obtém-se uma estimativa para a fração dos átomos de zircônio presente nas amostras sob forma de ZrO₂, mostrados na quinta coluna da tabela.

Os resultados demonstram que, na série IE, a fração do Zr⁴⁺ presente na forma de ZrO₂ é maior do que na série IU e aumenta com o teor de zircônio. Na série IU, somente a amostra IU100 apresentou Zr⁴⁺ na forma de ZrO₂, segundo esta estimativa. Estes resultados estão de pleno acordo

com os obtidos por difração de raios X e com a variação da energia de ligação dos elétrons 3d do zircônio em função do teor da fase suportada.

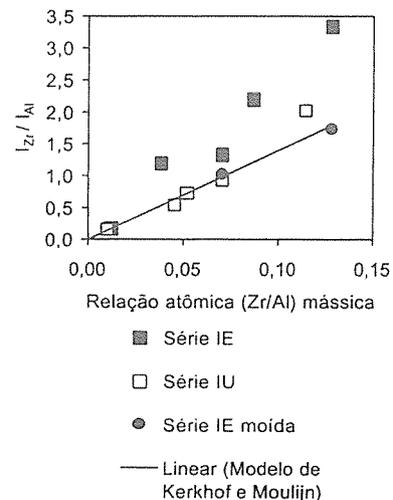


Figura 3. Relação de intensidade Zr/Al no XPS vs. a relação atômica na massa do sólido.

A figura 3 mostra as relações de intensidades entre os picos do zircônio e do alumínio, nos espectros de XPS, em função da relação atômica entre os mesmos elementos na massa do sólido. A reta incluída na figura representa a previsão do modelo proposto por Kerkhof e Moulijn [9] para o caso de dispersão em monocamada da zircônia sobre a alumina. No cálculo desta reta, os seguintes parâmetros foram utilizados:

Massa específica do ZrO₂ (ρ_p) = 5,6 g/cm³ [10]

Massa específica da alumina (ρ_s) = 3,7 g/cm³ [10]

A razão entre as funções de transmissão instrumentais para os elétrons do zircônio 3d e do alumínio 2p foi tomada como unitária, devido à pequena diferença entre as respectivas energias cinéticas. As seções de choque para o Zr 3d e Al 2p foram obtidas somando-se os valores fornecidos por Scofield [9] para os componentes dos respectivos dubletos (Zr 3d_{3/2,5/2} e Al 2p_{1/2,3/2}). Utilizou-se, como caminho livre médio para os elétrons Al 2p, o valor de 1,30 nm, determinado experimentalmente para estes elétrons em alumina [11].

Conhecendo-se o caminho livre médio para os elétrons Al 2p, estimou-se, então, o caminho livre médio dos

elétrons 3d do zircônio, através da expressão a seguir, sugerida por Kerkhof e Moulijn [11]:

$$\frac{\lambda(E_{K_1})}{\lambda(E_{K_2})} = \frac{E_{K_1} (\ln E_{K_2} - 2,3)}{E_{K_2} (\ln E_{K_1} - 2,3)}$$

onde E_i representa a energia cinética de um elétron do elemento i e $\lambda(E_{K_i})$ é o respectivo caminho livre médio.

A espessura de uma monocamada de ZrO₂ foi estimada a partir da densidade do óxido, também como proposto por Kerkhof e Moulijn.

Observa-se, primeiramente, que as relações de intensidades são maiores nos materiais da série IE do que nos da série IU. À primeira vista, isto parece contrariar as evidências apresentadas anteriormente, que apontam, todas, para maior dispersão da zircônia na série IU. Entretanto, as relações de intensidade obtidas com a série IE são consideravelmente maiores do que o previsto pelo modelo de Kerkhof e Moulijn para dispersão da zircônia em monocamada. Isto sugere a possibilidade de que, na série IE, o zircônio não se tenha distribuído uniformemente na superfície interna dos grãos de suporte, concentrando-se preferencialmente em sua superfície externa. De fato, ao se medirem os espectros de XPS após moagem das amostras da série IE, expondo assim à radiação maior fração da superfície interna dos grãos, observou-se, conforme mostrado na figura 3, um forte decréscimo na relação de intensidades I_{Zr}/I_{Al} .

No caso da série IU, todos os pontos, exceto o referente ao maior teor de zircônio, caem sobre a reta correspondente à dispersão em monocamada. Com a amostra IU100, pode ter ocorrido uma modesta deposição preferencial do zircônio na superfície externa dos grãos.

As diferenças observadas entre as duas séries são coerentes com a diferença entre os respectivos métodos de preparo. Na série IU, todas as impregnações foram ao ponto úmido, enquanto a série IE envolveu etapas de impregnação com excesso de solução. Neste último caso, principalmente para os maiores teores de zircônio, parte do acetilacetonato deve ter permanecido em solução externamente aos grãos de suporte, depositando-se em sua superfície externa durante as etapas de secagem.

Conclusões

Prepararam-se catalisadores de óxido de zircônio depositado em estado de alta dispersão sobre a superfície de γ -alumina, empregando-se o Zr(acac)₃, dissolvido em benzeno, como precursor. Os resultados de XPS demonstraram que a espécie de zircônio suportada nos materiais da série IU, e naqueles com baixo teor de zircônio em ambas as séries, é distinta do óxido de zircônio mássico, revelando forte interação da fase suportada com o suporte, possivelmente devido a formação de espécies Zr-O-Al.

Devido às limitações de solubilidade do precursor em benzeno, solvente empregado nos experimentos, e à baixa proporção de zircônio na molécula do precursor, foi necessário utilizar-se múltiplos ciclos de impregnação-secação-calceinação, na obtenção de materiais contendo teores de zircônio próximos ao correspondente à monocamada teórica. Tentativa de simplificar o procedimento de preparo, substituindo-se grupos de etapas de impregnação ao ponto úmido por uma impregnação com excesso de solvente, conduziu a perda de dispersão da fase suportada, devido à deposição preferencial do zircônio na superfície externa dos grãos de suporte.

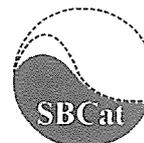
Embora o método de preparo empregado, especialmente na série IU, seja de alguma complexidade, os resultados obtidos, em termos da dispersão das espécies suportadas, foram substancialmente melhores do que os reportados anteriormente na literatura, utilizando outros precursores (n-propóxido de zircônio em solução de propanol¹, nitrato de zircônio em solução aquosa¹²) e métodos de deposição mais simples.

Agradecimentos

Agradecemos ao CENPES / PETROBRAS, pelo apoio na caracterização das amostras; ao CNPq, pela bolsa de doutorado concedida a KRS; à FINEP e FAPERJ pelo apoio financeiro concedido através do programa RECOPE-RJ à Rede de Catalise Aplicada ao Refino, RECAR, da qual faz parte o presente projeto.

Referências Bibliográficas

1. T. Yamaguchi *Catalysis Today* 1994, 20, 199.
2. K. Tanabe; T. Yamaguchi *Catalysis Today* 1994, 20, 185.
3. T. Yokoyama; T. Setoyama; N. Fujita; M. Nakajima. T. Maki *Applied Catalysis A General* 1992, 88, 149.
4. J.C. Duchet; M.J. Tilliette; D. Cornet; L. Vivier; G. Perot; L. Bekakra; C. Moreu; G. Szabo *Catalysis Today* 1991, 10, 579.
5. S. Damyanova; P. Grange; B. Delmon *J. Catal.* 1997, 168, 421.
6. D. Briggs; M.P. Seah in *Practical Surface Analysis*: John Wiley & Sons, New York, 1985.
7. J.H. Scofield *J. Electron Spectrosc.* 1976, 8, 129.
8. A.C.B. Santos Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.
9. F.P.J.M. Kerkhof; J.A. Mouljij *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 1612.
10. Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition
11. A.C.B. Santos Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.
12. A.C.Q.M. Meijers, A.M. de Jong, L.M.P. van Gruijthuisen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.* 1990, 70, 53.



Desidrogenação de Isobutano em Catalisadores de Cromo Suportados em SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃

Alexandre B. Gaspar, Bruno N. de Oliveira e Lídia C. Dieguez

Núcleo de Catalise, Programa de Engenharia Química, COPPE/UF RJ, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

e-mail: lidia@peq.coppe.ufrj.br, FAX: (55-21-5628300)

Resumo - Abstract

Catalisadores de cromo (2-3% Cr) suportados em SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃ foram caracterizados e avaliados na desidrogenação de isobutano. Os sais precursores empregados foram Cr(NO₃)₃.9H₂O ou K₂CrO₄. Em função do sal de cromo e do suporte empregado, foram observadas as espécies CrO₃, Cr₂O₃ amorfo, α-Cr₂O₃ e K₂CrO₄ nos catalisadores calcinados. Os catalisadores apresentaram alta seletividade a isobuteno e a atividade na desidrogenação de isobutano foi influenciada pelo suporte e presença de potássio. O catalisador de cromo suportado em ZrO₂/Al₂O₃ mostrou-se promissor em relação aos catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/ZrO₂.

Chromium catalysts (2-3%wt. Cr) supported on SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ and ZrO₂/Al₂O₃ were characterized and tested in the isobutane dehydrogenation. The precursor salts used were Cr(NO₃)₃.9H₂O or K₂CrO₄. In function of the chromium salt and of the support, the species CrO₃, Cr₂O₃ amorphous, α-Cr₂O₃ and crystalline K₂CrO₄ were observed in the calcined catalysts. The catalysts presented high selectivity to isobutene and the activity in the isobutane dehydrogenation was influenced by the support and potassium presence. The catalyst of chromium supported in ZrO₂/Al₂O₃ was shown promising in relation to the catalysts Cr/Al₂O₃ and Cr/ZrO₂.

Introdução

Catalisadores à base de cromo suportados em alumina ou sílica são empregados industrialmente em reações de desidrogenação e polimerização, respectivamente [1, 2]. Dentre as aplicações de catalisadores Cr/Al₂O₃, destaca-se a desidrogenação de isobutano para a produção de metil-tert-butil-éter (MTBE). Cerca de 25% da produção mundial de MTBE se dá através dessa rota [1]. Para aumentar a atividade e seletividade a isobuteno são empregados dopantes como o potássio, que reduz a acidez superficial do catalisador [3]. Além disso, outros suportes como SiO₂ e ZrO₂ têm sido empregados. Catalisadores Cr/ZrO₂ têm apresentado maior atividade que os catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/SiO₂. Entretanto, apesar de apresentar maior estabilidade térmica e menor acidez superficial, a zircônia apresenta superfície específica menor que os suportes usuais.

Os estudos mais recentes visam caracterizar as espécies de cromo na superfície dos diferentes suportes e relacioná-las com a atividade para desidrogenação [3-6]. O sítio de maior atividade para essa reação é a espécie Cr³⁺ mononuclear com duas vacâncias coordenativas

ligada a um íon O⁻ do suporte [7]. Entretanto, a atividade do sítio Cr³⁺ também tem sido relatada [6].

Em trabalho anterior, catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/SiO₂ com diferentes sais de cromo foram caracterizados e submetidos à desidrogenação de isobutano [8]. No presente trabalho serão preparados e caracterizados catalisadores Cr/Al₂O₃, Cr/SiO₂ e Cr/ZrO₂ com sais de cromo com e sem potássio. Também serão preparados catalisadores de cromo suportado em ZrO₂/Al₂O₃, visando conjugar as propriedades da zircônia num suporte de área mais elevada. Finalmente, esses catalisadores serão submetidos à desidrogenação de isobutano, correlacionando as espécies de cromo observadas com a atividade e seletividade.

Experimental

Os catalisadores foram preparados por impregnação de soluções aquosas de Cr(NO₃)₃.9H₂O ou K₂CrO₄ em γ-Al₂O₃ (212m²/g), SiO₂ (299m²/g), ZrO₂ (10m²/g) e ZrO₂/Al₂O₃ (214m²/g). O suporte ZrO₂ foi preparado por calcinação de Zr(C₂H₃O₂)_{1,4}.(OH)_{2,6} em mufla a 1123K por 4 horas. O suporte ZrO₂/Al₂O₃ foi preparado por impregnação, em rota-vapor, de solução do acetato de

zircônio em γ - Al_2O_3 , seguido de secagem e calcinação sob fluxo de ar comprimido a 823K por 1 hora. Após impregnação, os catalisadores foram secos em estufa a 393K por 18 horas e calcinados em mufla a 773K por 1 hora, resultando em teores entre 2-3% Cr e entre 3-4% K nas amostras oriundas de cromato de potássio. As amostras foram designadas pela sigla CrXY, onde X representa o sal precursor (N: nitrato ou C: cromato) e Y representa o suporte (Si: SiO_2 , Zr: ZrO_2 , Al: Al_2O_3 e ZrAl: $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

As amostras foram caracterizadas por espectroscopias de absorção atômica e fotoeletrônica de raios-X (XPS), fluorescência e difração de raios-X (FRX/DRX), análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/ATD), redução à temperatura programada (TPR), quimissorção de O_2 a 193K e desidrogenação de isobutano a 773K. As análises de quimissorção de O_2 e reação foram precedidas de secagem do catalisador com fluxo de gás inerte a 473K por 30 min e redução com fluxo de H_2 a 773K por 1h. A análise de TPR foi realizada com mistura 10% H_2/Ar aquecendo a amostra até 1173K. Na desidrogenação foi utilizada uma mistura de 5% isobutano/ N_2 e as condições foram ajustadas para obter

conversão em torno de 10%. A análise dos produtos foi feita num cromatógrafo Varian 3400 com detector de ionização de chama e coluna de $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Chrompack - 50 m e 0,53 mm).

Resultados e Discussão

Os suportes ZrO_2 e $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram caracterizados por análises de ATG/ATD, FRX, XPS e DRX. A análise térmica mostrou a decomposição completa do acetato a óxido de zircônio, nas condições de calcinação empregadas. O suporte $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou 6,8% ZrO_2 por análise de Fluorescência de raio-X. Este suporte também foi submetido à análise de XPS, tendo sido obtida razão atômica $(\text{Zr}/\text{Al})_{\text{aparental}}=0,35$, bastante superior à razão $(\text{Zr}/\text{Al})_{\text{massas}}=0,03$, indicando a presença do óxido de zircônio preferencialmente na superfície da alumina.

Na Tabela I são apresentados os catalisadores com os teores de cromo e potássio, obtidos por espectroscopia de absorção atômica, bem como as fases cristalinas presentes nos catalisadores obtidas por DRX. Os espectros de DRX dos suportes e dos catalisadores são apresentados na Figura I. A alumina utilizada como

suporte apresenta-se na forma γ - Al_2O_3 , enquanto a sílica é amorfa. O suporte ZrO_2 , preparado por calcinação do acetato de zircônio, apresentou a forma ZrO_2 monoclinico, fase termicamente estável [9]. No entanto, não foi identificada a fase cristalina de ZrO_2 no suporte $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Damyanova e col. [10] observaram formação de cristaltos de ZrO_2 apenas com teores em torno de 12,9-17,1% ZrO_2 em γ - Al_2O_3 .

Tabela I. Resultados de análise química e DRX

Catalisador	Cr (%)	K (%)	Fase Cristalina
CrNAI	2,7	-	γ - Al_2O_3
CrCAI	2,1	2,9	γ - Al_2O_3
CrNSi	3,0	-	α - Cr_2O_3
CrCSI	2,4	3,6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, α - Cr_2O_3
CrNZr	2,1	-	ZrO_2 , α - Cr_2O_3
CrCZr	2,1	4,2	ZrO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
CrNZrAl	2,1	-	γ - Al_2O_3
CrCZrAl	2,2	3,6	γ - Al_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Verifica-se que o suporte influencia na formação das fases cristalinas. Nas amostras preparadas com cromato de potássio foi identificada a fase cristalina de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, com exceção do catalisador suportado em Al_2O_3 (CrCAI). Nas amostras à base de nitrato, foi observada α - Cr_2O_3 nos catalisadores suportados em sílica e zircônia, enquanto em alumina esta fase cristalina não foi detectada. Em função do teor de cromo utilizado, estes resultados estão de acordo com a literatura [6, 11], que sugere a formação de fase cristalina α - Cr_2O_3 a partir de 1,5%, 6% e 0,17% de Cr em sílica, alumina e zircônia, respectivamente,

utilizando suportes com características texturais semelhantes aos empregados neste trabalho.

A Figura II apresenta os perfis de consumo de H_2 no TPR. Não foi observado consumo de H_2 nos suportes utilizados, bem como no padrão de α - Cr_2O_3 , como reportado por Zaki e col. [12]. Todos os catalisadores, com exceção do CrCZr, apresentaram pico de redução em torno de 700K que, de acordo com a literatura, corresponde à redução de CrO_3 a Cr_2O_3 [5, 13-16]. De fato, uma mistura física de CrO_3 (3% Cr) em SiO_2 apresentou pico de redução único a 714K, com consumo de H_2 equivalente à redução completa do Cr^{6+} a Cr^{3+} . A variação observada dentro dessa faixa de temperatura está associada aos diferentes suportes empregados. Józwiak e Dalla Lana [13] e Kim e Woo [14] observaram consumo de H_2 para catalisadores Cr/SiO_2 , em temperaturas entre 743-763K, enquanto em catalisadores $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ os picos de redução foram verificados em menores temperaturas, na faixa de 623-723K [15, 16]. As menores temperaturas de redução foram observadas para os suportes contendo zircônia. No catalisador CrNZr o pico de redução do CrO_3 suportado em ZrO_2 é verificado a 656K, enquanto nos catalisadores CrNZrAl e CrCZrAl ocorrem picos a 654 e 688K. Assim, é possível supor que essas frações sejam referentes à CrO_3 suportado na zircônia no sistema $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, uma vez que os resultados de XPS mostraram a distribuição do ZrO_2 preferencialmente na superfície desse suporte. No catalisador CrCZrAl ainda aparece um pico de redução a 735K, menor que o pico a 688K, permitindo supor que seja referente ao CrO_3 suportado diretamente na alumina.

Todos os catalisadores preparados com cromato de potássio (CrCSI, CrCZr e CrCZrAl), com exceção do CrCAI, apresentaram picos de redução em temperaturas na região de 800-900K, relativos, possivelmente, à redução da fração de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ presente, de acordo com os resultados de DRX. Cavani e col. [3] observaram que a presença de potássio estabiliza o Cr^{6+} pela formação de espécies de cromato ou dicromato, portanto, reduzidos a

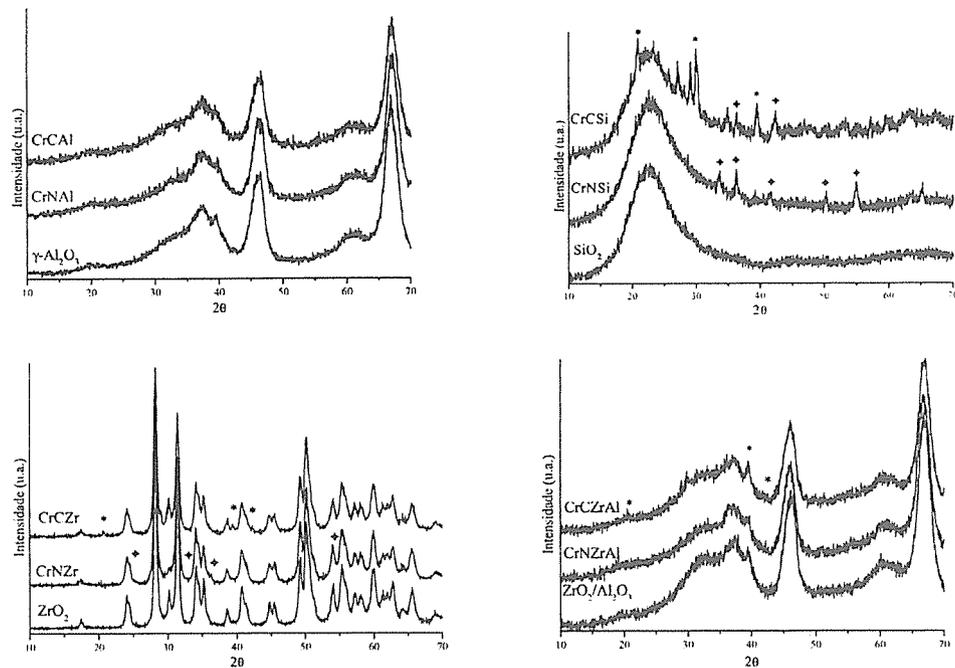


Figura I - Espectros de DRX dos catalisadores e suportes (*: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e \times : α - Cr_2O_3)

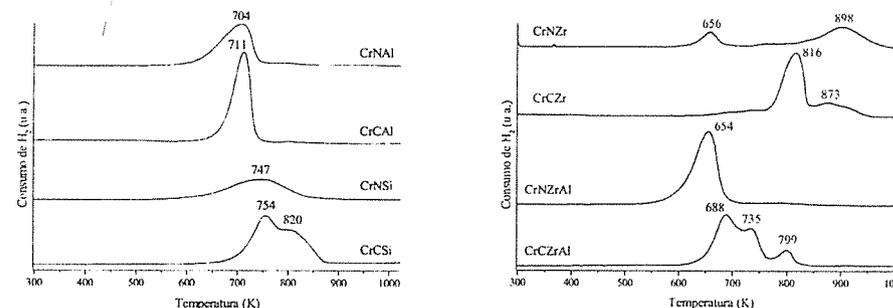


Figura II. Perfis de TPR dos catalisadores

temperaturas maiores. Amostras de mistura física de $K_2Cr_2O_7$ (3% Cr) diluído nos diferentes suportes utilizados neste trabalho apresentaram pico de redução único em torno de 850K.

O catalisador CrNzr, embora tenha sido preparado com $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, também apresentou pico de redução na região de 800-900K. Sohn e col. [17] observaram a formação da espécie cromato sobre zircônia em catalisadores Cr/ZrO₂ a partir de 1%Cr, resultando sítios de grande acidez. Desta forma, o pico de redução a 898K observado no TPR pode ser proveniente do Cr⁶⁺ com maior interação com o suporte, correspondente à espécie cromato.

Na Tabela II são apresentados os consumos de H₂ no TPR dividido por regiões de temperatura, de acordo com a Figura II. Assim, nas regiões de 654-754K e 799-898K representam-se as reduções de CrO₃ e cromato, respectivamente. Também é estimada a porcentagem relativa à espécie CrO₂, em relação ao total do cromo presente, considerando que sua redutibilidade é completa (28,9 μmols/mgCr). Os catalisadores CrNAI, CrCAI, CrNSi e CrNZrAl apresentam apenas redução de CrO₃ e os catalisadores CrCSi e CrCZrAl apresentaram predomínio dessa espécie, embora também apresentem consumo de H₂ relativo à redução de cromato. Por outro lado, os catalisadores suportados em ZrO₂ (CrNZr e CrCZr), apresentaram consumo de H₂ predominante da espécie cromato.

Tabela II. Resultados de TPR

Cat.	Consumo H ₂ (μmols/mgCr)			CrO ₂ (%)	NOX*
	654-754 K	799-898 K	total		
CrNAI	23,1	-	23,1	80	5,4
CrCAI	20,8	-	20,8	72	5,2
CrNSi	11,3	-	11,3	39	4,2
CrCSi	16,6	10,6	27,2	57	5,8
CrNZr	5,3	15,3	20,6	18	5,1
CrCZr	-	28,0	28,0	0	6,0
CrNZrAl	27,0	-	27,0	97	5,8
CrCZrAl	23,9	1,9	25,8	83	5,7

*: Estado de oxidação inicial do cromo

O estado de oxidação dos precursores calcinados (NOX), apresentado na Tabela II, foi calculado por uma combinação linear das espécies Cr⁶⁺ e Cr³⁺, levando em conta os consumos de H₂ experimental e estequiométrico pela equação $2 CrO_3 + 3 H_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3 H_2O$. O cálculo

também é válido para os catalisadores com predomínio de cromato, admitindo a equação $2 K_2Cr_2O_7 + 3 H_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 2 K_2O + 3 H_2O$. Os catalisadores suportados em γ-Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃, CrCSi e CrCZr apresentaram consumo de H₂ próximo ao valor equivalente à redução de Cr⁶⁺ (CrO₃ ou K₂Cr₂O₇) a Cr₂O₃ (28,9 μmols/mgCr). Assim, apresentam predomínio de Cr⁶⁺, enquanto o catalisador CrNSi apresentou um consumo de H₂ de apenas 11,3 μmols/mgCr, equivalente ao menor NOX (4,2), devido à presença de α-Cr₂O₃, conforme observado pela análise de DRX. O catalisador CrNzr, embora também tenha a espécie α-Cr₂O₃, resultou maior consumo total de H₂ no TPR em relação ao CrNSi, em função da provável formação de cromato. Finalmente, nos catalisadores suportados em Al₂O₃, o consumo de H₂ menor que o estequiométrico e a ausência de α-Cr₂O₃ permitem sugerir a presença da espécie Cr₂O₃ amorfo, que não consome H₂. Cavani e col. [3] sugeriram a formação dessa espécie a partir de 2% Cr/Al₂O₃ e atribuem-na maior atividade na reação de desidrogenação do que ao Cr³⁺ amorfo obtido da redução de Cr⁶⁺.

Com os resultados de DRX e TPR, foi possível estimar a distribuição das espécies de cromo presentes nos catalisadores. Assim, nas amostras preparadas em alumina (CrNAI e CrCAI) observou-se predominantemente Cr⁶⁺, na forma de CrO₃, e também cerca de 20 a 30% de Cr₂O₃ amorfo. Nas amostras preparadas com cromato de potássio em sílica e zircônia-alumina (CrCSi e CrCZrAl) detectou-se CrO₃ e K₂Cr₂O₇, sendo que no CrCZrAl o perfil de TPR sugere que o CrO₃ interage tanto com Al₂O₃, quanto com ZrO₂. Com o precursor nitrato, no catalisador CrNZrAl somente foi detectado CrO₃, no CrNSi verifica-se α-Cr₂O₃ e CrO₃, enquanto no CrNZr três espécies de cromo estão presentes, ou seja, α-Cr₂O₃, CrO₃ e K₂Cr₂O₇.

Na Tabela III são apresentados os resultados de quimissorção de O₂ a 193K nos catalisadores. Não foi observada quimissorção nos suportes, bem como no α-Cr₂O₃. O procedimento e a seletividade do método para Cr³⁺ amorfo, sítio ativo da desidrogenação, foram estabelecidos e reportados em trabalhos anteriores [8, 18]. Observam-se os efeitos do suporte e do sal de cromo na quimissorção de O₂. Nas amostras sem potássio, a ordem de quimissorção relativa ao suporte foi: ZrO₂/Al₂O₃ > Al₂O₃ > SiO₂ > ZrO₂. A menor quimissorção de O₂ nos catalisadores CrNSi e CrNZr pode ser atribuída à presença de α-Cr₂O₃, que não adsorve O₂. O catalisador CrNZrAl apresentou quimissorção de O₂ cerca de 30% maior que o catalisador CrNAI.

Nos catalisadores preparados com cromato de potássio, a ordem de quimissorção de O₂ manteve-se praticamente inalterada em relação aos suportes, comparando com o precursor de nitrato de cromo. No entanto, verificou-se queda na quimissorção para os catalisadores com potássio para todos os suportes. Nos catalisadores suportados em Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃, tal queda foi semelhante, 3,6 e 4

vezes, respectivamente. Essa redução foi maior em sílica, 7,6 vezes, e menor em zircônia, 1,5 vezes. Padrões de misturas físicas de CrO₃ e K₂Cr₂O₇ com 3%Cr em Al₂O₃ adsorvem, após redução, 2918 e 1594 μmolsO₂/gCr, respectivamente, com variação de 1,8 vezes. No entanto, a presença de K₂Cr₂O₇ não deve ser o único fator para o comportamento observado, já que nos catalisadores CrCSi e CrCZrAl, ambos contendo K₂Cr₂O₇ cristalino, a variação é maior do que 1,8 vezes em relação aos precursores com nitrato de cromo.

O efeito da presença de potássio nas espécies de cromo em catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/ZrO₂ é diferenciado, segundo a literatura. Em catalisadores suportados em alumina, a adição de potássio estabiliza o cromo no estado Cr⁶⁺, evitando a formação de α-Cr₂O₃. Esse mecanismo aumenta o número de sítios ativos Cr⁶⁺ amorfo mononuclear [3]. Em catalisadores Cr/ZrO₂, o efeito é contrário, diminuindo as espécies ativas por interação do potássio com os grupos O⁻ do suporte adjacentes ao cromo e que formam o sítio ativo [7]. Assim, a queda na quimissorção das amostras com potássio pode ser atribuída à interação do potássio com os grupos O⁻ do suporte. Na sílica, esse efeito é mais importante já que o cromo é impregnado sobre grupos de hidroxilas isoladas e o teor ultrapassou o limite para formação de monocamada [11].

Tabela III. Resultados de quimissorção de O₂ e de desidrogenação de isobutano

Cat.	Quim. O ₂ (μmols O ₂ /gCr)	X iB (%)	S iB (%)	-(r _a) (mmols iButano/gCr.h)	TON (1/h)
CrNAI	3520	16,0	95,7	49,4	0,12
CrNSi	2650	14,4	97,7	38,2	0,12
CrNZr	744	12,8	98,4	21,9	0,24
CrNZrAl	4620	14,8	97,6	107,2	0,19
CrCAI	960	10,6	99,8	114,6	0,99
CrCSi	347	4,5	91,8	2,2	0,05
CrCZr	509	2,9	84,3	0,9	0,02
CrCZrAl	1150	11,1	99,8	56,6	0,41

Os catalisadores foram testados na reação de desidrogenação de isobutano a 773K em condições ajustadas para conversão em torno de 10%, conforme observado na Tabela III. Todas as amostras foram secas com N₂ a 473K e reduzidas a 773K com H₂. Alguns autores [6, 7, 19] utilizam o procedimento de redução com CO. Tal procedimento resulta em mais sítios Cr³⁺ do que Cr⁶⁺ em suportes como Al₂O₃ e SiO₂ [20], não sendo

apropriado nesse caso. Dos suportes submetidos à reação, apenas o ZrO₂/Al₂O₃ apresentou atividade, mas seletividade voltada para produtos de craqueamento, metano (14%) e propeno (44%), principalmente. Os catalisadores apresentaram alta seletividade a isobuteno, com os mesmos sub-produtos, de acordo com a literatura [5, 7, 21], formação esta atribuída à acidez superficial. Não foi observada desativação apreciável no período de 4h. Tal estabilidade dos catalisadores é atribuída ao uso de mistura diluída do reagente e temperatura cerca de 200K menor que a industrial [3].

A Tabela III apresenta os resultados de taxa de reação calculada sob a hipótese de reator diferencial. Entre os catalisadores à base de Cr(NO₃)₃·9H₂O, a ordem de atividade foi a mesma observada na quimissorção de O₂: CrNZrAl >> CrNAI > CrNSi > CrNZr. A presença da espécie α-Cr₂O₃ reduziu a atividade nos catalisadores suportados em SiO₂ e ZrO₂. Nas mesmas condições de reação, a taxa para o α-Cr₂O₃ mássico foi de, apenas, 9,8 mmols iButano/gCr.h. Nos catalisadores com cromato de potássio, a ordem de atividade em relação aos suportes foi semelhante aos com nitrato, invertendo-se os catalisadores em Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃. No entanto, o cromato de potássio apresentou uma queda na atividade em todos os catalisadores, com exceção do suportado em Al₂O₃. A interação do potássio com os grupos O⁻ superficiais do suporte [7], participantes do sítio ativo reduzem a atividade dos catalisadores suportados em SiO₂, ZrO₂ e ZrO₂/Al₂O₃. Esse efeito é justificadamente maior na SiO₂ e ZrO₂, já que a concentração de hidroxilas superficiais nesses materiais é menor do que na alumina [8]. No suporte ZrO₂/Al₂O₃, os sítios de cromo devem estar interagindo com a zircônia, levando em conta o comportamento das amostras suportadas em ZrO₂ ou Al₂O₃.

Os resultados de frequência de reação (TON), apresentados na Tabela III, foram calculados com os resultados de quimissorção de O₂, levando em conta uma estequiometria dissociativa O₂:Cr = 1:2 [22]. Desse modo, obteve-se, nos catalisadores sem potássio, a ordem CrNZr > CrNZrAl > CrNSi = CrNAI. Os catalisadores com zircônia apresentaram maior atividade por sítio, conforme observado também por De Rossi e col. [7]. Esses autores calcularam a frequência de reação supondo que todos os sítios de cromo são ativos para a reação. Isso resulta em subestimar o TON. No entanto, a razão entre o TON dos catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/ZrO₂ obtida por eles foi a mesma deste trabalho.

Entre os catalisadores com potássio, observam-se dois grupos de catalisadores, evidenciando a influência do suporte. Nas amostras suportadas em SiO₂ e ZrO₂ houve queda significativa na frequência de reação por interação do potássio com os grupos O⁻ superficiais, conforme já mencionado. Nas amostras suportadas em ZrO₂/Al₂O₃ e Al₂O₃ observou-se aumento significativo da atividade por

sítio, pela estabilização do cromo na superfície do suporte como Cr⁴⁺ após calcinação.

Finalmente, a Tabela III apresenta a seletividade para isobuteno (S^{IB}). Em todos os catalisadores sem adição de potássio, foi verificada alta seletividade, acima de 95%. Este valor está de acordo com o reportado na literatura [7, 19, 21]. Não foi notada variação expressiva entre as amostras com diferentes suportes. Entretanto, na presença de potássio, observou-se queda na seletividade nos catalisadores CrCSI e CrCZr, que também apresentaram queda na atividade. Nos catalisadores CrCAI e CrCZrAl foi notado pequeno aumento de seletividade, em relação ao precursor de nitrato. Esses efeitos são relacionados à interação do potássio com os grupos O⁻ na SiO₂ e ZrO₂ e à diminuição da acidez superficial na Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃.

Conclusões

Observou-se a influência do suporte e da presença de potássio nas espécies de cromo superficiais. Foram determinadas as frações das espécies CrO₂, Cr₂O₃, amorfo e cristalino, e K₂CrO₄ de acordo com o suporte empregado e o sal precursor de cromo.

O sítio ativo para a desidrogenação, Cr³⁺ amorfo mononuclear com um grupo O⁻ do suporte adjacente, também é influenciado pelo suporte e presença de potássio. A seletividade a isobuteno foi sempre elevada, mas também foi influenciada pela presença de potássio.

Nas amostras sem o álcali, os catalisadores mais ativos foram CrNZr e CrNZrAl, com ZrO₂ no suporte. As amostras com potássio suportadas em Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃ foram as que apresentaram maior atividade por sítio e seletividade completa a isobuteno.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa de iniciação científica a Bruno N. Oliveira.

Referências Bibliográficas

1. B. M. Weckhuysen e R. A. Schoonheydt, *Catal. Today*, **1999**, *51*, 223.
2. B. M. Weckhuysen e R. A. Schoonheydt, *Catal. Today*, **1999**, *51*, 215.

3. F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci e G. Del Piero, *J. Catal.*, **1996**, *158*, 236.
4. B. M. Weckhuysen, A. Bensalem e R. A. Schoonheydt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, *94*(14), 2011.
5. A. Hakuli, M. E. Harlin, L. B. Backman e O. I. Krause, *J. Catal.*, **1999**, *184*, 349.
6. S. de Rossi, M. P. Casaletto, G. Ferraris, A. Cimino e G. Minelli, *Appl. Catal.*, **1998**, *167*, 257.
7. S. De Rossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, V. Indovina e A. Cimino, *Appl. Catal.*, **1993**, *106*, 125.
8. A. B. Gaspar, J. L. F. Brito, R. Aderne e L. C. Dieguez in *Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise*, Porto, 2000, artigo em CD-ROM.
9. J. P. Coughlin e E. G. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 2262.
10. S. Danyanova, P. Grange e B. Delmon, *J. Catal.*, **1997**, *168*, 421.
11. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens e A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *80*, 209.
12. M. I. Zaki, N. E. Fouad, G. C. Bond e S. F. Tahir, *Thermochim. Acta*, **1996**, *285*, 167.
13. W. K. Józwiak e I. G. Dalla Lana, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*(15), 2583.
14. C. S. Kim e S. I. Woo, *J. Mol. Catal.*, **1992**, *73*, 249.
15. L. R. Mentasty, O. F. Gorrioz e L. E. Cadus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 396.
16. B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Weislo, A. Kozłowska, J. Stoch e J. Zielinski, *J. Catal.*, **1998**, *178*, 687.
17. J. R. Sohn, S. G. Ryu e H. W. Kim, *J. Mol. Catal.*, **1998**, *135*, 99.
18. J. L. F. Brito, A. B. Gaspar, e L. C. Dieguez in *Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Catálise*, 1999, Vol. 1, 153.
19. F. Prinetto, G. Ghiotti, S. De Rossi e G. Di Modica, *Appl. Catal. B*, **1997**, *14*, 225.
20. H. L. Kraus e H. Stach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1968**, *4*, 393.
21. S. Udamsak e R. G. Anthony, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*, 47.
22. D. A. King e D. P. Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysts: Chemisorption Systems*, part A, Elsevier, 1990.



Metátese de Olefinas Catalisada por Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃ Empregando Alquil silanos ou Alquilgermanos como Promotores

Regina Buffon,^{1*} Ivan J. Marochio,¹ Ron Barendregt,² Johannes C. Mol²

¹Instituto de Química – Unicamp, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas – SP, Brasil.

rbuffon@iqm.unicamp.br

²Institute of Molecular Chemistry, Faculty of Science, Universiteit van Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018VW Amsterdam - Holanda

Resumo - Abstract

Utilizando Hexeno como substrato, foram avaliados os efeitos da substituição do promotor tradicional (SnR₄) por derivados de germânio e de silício sobre a atividade e seletividade do sistema Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃. Os novos promotores reagem mais lentamente com o óxido de rênio, necessitando de um tempo de ativação (~15 minutos) a temperaturas variando de 50 a 75°C. Os melhores sistemas, nas melhores condições encontradas, foram testados na metátese do oleato de metila, levando a números de turnover bem menores (por um fator 4) do que os obtidos com SnBu₄.

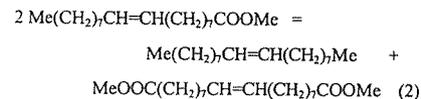
The effect of the replacement of SnR₄ by germane and silane derivatives as the promoter for the catalyst system Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃ in metathesis of 1-hexene was studied. The new promoters react slowly with rhenium oxide; an activation time (~15 min) at temperatures varying from 50 to 75°C is needed for obtaining a good catalytic activity. The best systems were tested in metathesis of methyl oleate in the optimal conditions. The best turnover numbers were 4 times lower than those obtained using SnBu₄.

Introdução

A reação catalítica de metátese de olefinas consiste num intercâmbio de fragmentos alquilídenos entre duas olefinas, de acordo com a equação 1:



Há uma grande variedade de substratos olefinicos que podem sofrer a reação de metátese em presença de um catalisador adequado. Uma aplicação sintética promissora para esta reação é a metátese de olefinas acíclicas funcionalizadas, em particular, ésteres olefinicos derivados de óleos vegetais, o que permitiria a síntese de vários derivados mono- e difuncionais de hidrocarbonetos com estruturas bem definidas, muitas vezes difíceis de serem sintetizados por outras rotas.¹ Um exemplo típico é a reação de metátese do oleto de metila, que fornece quantidades equimolares de 9-octadeceno e do correspondente diéster (eq. 2).



Diésteres insaturados podem ser utilizados na produção de compostos macrocíclicos, enquanto que o octadeceno pode ser dimerizado e hidrogenado para ser empregado na síntese de lubrificantes.¹

Os catalisadores mais adequados para esse tipo de reação são baseados em óxido de rênio suportado em alumina e modificado com um promotor do tipo SnR₄ (R = alquil). A maior vantagem desses sistemas é o fato de poderem ser regenerados por calcinação e empregados em novas reações catalíticas. O promotor, entretanto, é muito tóxico, justificando estudos que visem sua substituição sem comprometer excessivamente a atividade do catalisador. Neste trabalho, foram testados alguns derivados alquilados de silício e de germânio.

Experimental

Os catalisadores foram preparados por impregnação a seco do suporte SiO₂-Al₂O₃ (Akzo, 24,3% Al₂O₃; 347 m²/g; volume poroso: 0,88 cm³/g) com uma solução aquosa de NH₄ReO₄ (Aldrich) na proporção adequada para um teor de 2% ou 3% em Re₂O₇. O suporte modificado com B₂O₃ foi preparado por impregnação a seco com uma solução aquosa de ácido bórico (Merck) na proporção adequada

para um teor de 5 % em peso de B_2O_3 . Após cada impregnação, o suporte (ou o catalisador) foi seco em estufa a 100°C durante 1 h. Imediatamente antes dos testes catalíticos, o catalisador foi calcinado sob fluxo de ar sintético a 530°C (ou 500°C no caso do suporte borado) durante 2h, seguido de purga sob nitrogênio, na mesma temperatura, por 5 min. Após esfriamento à temperatura ambiente, o catalisador (150 a 200 mg) foi transferido para um Schlenk munido de septo para coleta de amostra, e a ele foi adicionada uma solução do promotor (Aldrich) em n-heptano (Merck). Após ativação nos tempos e temperaturas desejados, o substrato foi adicionado através do septo, seguido ou não (no caso da metátese do oleato de metila) pela adição de solvente (n-heptano). As reações foram monitoradas através de análise cromatográfica (cromatógrafo HP 5890, FID, coluna capilar HP 5) da fase líquida. Todos os experimentos foram realizados ao menos em duplicata, com um erro sempre inferior a 5%.

Os gases liberados durante a reação entre catalisador e promotor foram determinados pela análise cromatográfica da fase gasosa, usando uma coluna capilar em sílica fundida de fase móvel $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$. Para esses experimentos, foram utilizadas quantidades maiores de catalisador (~1 g).

Resultados e Discussão

A fim de avaliar os diferentes promotores, e determinar as melhores condições experimentais, 1-hexeno foi escolhido como substrato teste. Sendo uma olefina terminal, a reação de metátese improdutiva (*i. e.*, conduzindo aos próprios reagentes) é favorecida em relação à reação produtiva (que produz eteno e 5-deceno). Isso permite que se trabalhe com menores relações molares [olefina]/[Re] do que no caso de uma olefina interna. Por outro lado, como o catalisador é ácido, reações de isomerização por migração da ligação dupla são esperadas, o que permite que se avalie a seletividade do sistema catalítico para os produtos primários de metátese.

Embora o papel do promotor ainda não esteja claro, é provável que ele atue como agente alquilante.² Assim, espera-se que germanos e silanos sejam menos reativos do que derivados do estanho, o que poderia implicar na necessidade de se aquecer o sistema para promover a reação catalisador/promotor. Dessa maneira, utilizando-se GeBu_4 como promotor, estudou-se o efeito da temperatura de ativação sobre a atividade e seletividade do sistema $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GeBu}_4$ na metátese do 1-hexeno. Os resultados, apresentados na tabela 1, mostram que é necessário um aquecimento a 50°C para que se obtenham atividade e seletividade razoáveis. Um tempo de ativação entre 5 e 15 minutos parece necessário para garantir o sucesso da reação, apesar de que a mudança de coloração do catalisador (de branco para marrom claro) é praticamente instantânea. Embora os resultados obtidos

na quantificação dos gases liberados sugira que, inicialmente, haja uma relação entre atividade e quantidade de butano liberado, as quantidades liberadas acima de 50°C parecem não estar mais relacionadas com atividade catalítica. Há um efeito, entretanto, sobre a seletividade, o que pode ser explicado pela promoção de uma reação entre o promotor e grupos OH da superfície. A diminuição na concentração desses grupos diminuiria a isomerização e conseqüentes reações de metátese cruzada.

Tabela 1. Efeito da temperatura de ativação sobre a atividade e seletividade do sistema $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GeBu}_4$ na metátese do 1-hexeno^a

Temperatura	Conversão %	Seletividade %	[butano]/[Re] ^b
Sem promotor	38,0	8,6	--
25°C	56,7	30,7	< 0,02
50°C	71,4	41,8	~ 0,12
75°C	72,7	49,9	~ 0,18
100°C	70,6	53,5	~ 0,35

a) [olefina]/[Re]/[promotor] = 250/1/0,55; temperatura da reação: 23-24°C; 5 min;
b) Mol de butano liberado por mol de Re após 15 min de reação entre GeBu_4 e o catalisador.

Na etapa seguinte, avaliou-se o efeito da relação molar [Ge]/[Re] na atividade e seletividade do catalisador. Os resultados obtidos (Tabela 2) são curiosos e ainda não estão bem explicados: mesmo quando se emprega a menor relação molar, a presença do promotor sempre é observada na fase líquida. O valor inicial de 0,55 havia sido escolhido de acordo com a literatura³ e, em vista dos resultados observados, decidiu-se manter essa razão molar nos experimentos seguintes.

Tabela 2. Efeito da relação molar [Ge]/[Re] sobre a atividade e seletividade do sistema $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GeBu}_4$ na metátese do 1-hexeno^a

Relação molar	Conversão %	Seletividade %
Sem promotor	38,0	8,6
0,4	59,4	37,2
0,55	71,4	41,8
0,7	70,5	40,0

a) [olefina]/[Re] = 250/1; temperatura da reação: 23-24°C; 5 min. Tempo de ativação: 15 min, a 50°C.

Os efeitos dos substituintes R no promotor também foram avaliados. Analogamente ao que já havia sido relatado para SnR_4 ,³ observa-se que $\text{R} = \text{CH}_3$ conduz a uma menor atividade catalítica, apesar de se observar uma

maior liberação de gás do que nos casos em que $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ou C_4H_9 (Tabela 3).

Quando se utilizam co-catalisadores à base de germânio, qualquer que seja R, tanto a conversão como a seletividade são aumentadas em relação ao sistema sem promotor. Resultados paralelos obtidos utilizando SnBu_4 como promotor sugerem que, ao menos no que se refere à metátese de olefinas simples (*i. e.*, que não contém grupos funcionais), GeEt_4 e GeBu_4 levam a conversões e seletividades comparáveis.

Tabela 3. Efeito do grupo R em GeR_4 sobre a atividade e seletividade do sistema $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GeR}_4$ na metátese do 1-hexeno^a

Promotor	Conversão %	Seletividade %	[RH]/[Re] ^b
Sem promotor	38,0	8,6	--
GeMe_4	53,8	29,5	~ 0,53
HGeBu_3	66,1	36,2	< 0,01
GeEt_4	71,5	40,7	~ 0,23
GeBu_4	71,4	41,8	~ 0,12

a) [olefina]/[Re]/[promotor] = 250/1/0,55; temperatura da reação: 23-24°C; 5 min. Tempo de ativação: 15 min, a 50°C.
b) mol de alceno liberado por mol de Re após 15 min de reação entre catalisador e promotor, a 50°C.

Tomando por base algumas das melhores condições obtidas para os derivados de germânio (relação molar e tempo de ativação), estudou-se o efeito da temperatura de ativação na atividade e seletividade promovidas pelo promotor SiEt_4 (Tabela 4). Observa-se que, neste caso, é necessário uma maior temperatura de ativação (ao menos 75°C) para se obter um claro efeito do promotor. Entretanto, nota-se também que esse sistema é menos efetivo do que os obtidos com derivados de germânio.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos com outros derivados de silício. Enquanto que HSiBu_3 , H_2SiEt_2 e SiEt_4 conduzem a atividades e seletividades comparáveis, SiMe_4 parece desativar o catalisador. O ligeiro acréscimo na seletividade em comparação ao catalisador não ativado pode ser devido à sua adsorção em sítios ácidos do suporte.

Nos dois casos, derivados do germânio e derivados do silício, chama a atenção o efeito dos compostos contendo o ligante hidreto. Se o papel do promotor é promover uma dupla alquilação seguida de $\alpha\text{-H}$ -abstração, levando à formação do metal-carbênio responsável pelo início do ciclo catalítico (ver esquema), não se esperaria um efeito promotor de compostos hidrídicos: o ligante hidreto (ao menos em derivados de estanho) é muito mais reativo em relação a grupos ácidos de óxidos inorgânicos do que os ligantes alquil, reagindo seletivamente com a superfície

de sílica, alumina e de sílica-alumina.⁴ Dessa maneira, o efeito desses compostos poderia não estar diretamente relacionado com a formação do carbênio inicial, mas com uma mudança favorável na esfera de coordenação do metal no sítio ativo, justificando o estudo de seus efeitos na reação de metátese de uma olefina funcionalizada.

Tabela 4. Efeito da temperatura de ativação sobre a atividade e seletividade do sistema $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiEt}_4$ na metátese do 1-hexeno^a

Temperatura	Conversão %	Seletividade %
Sem promotor	38,0	8,6
25°C	45,9	10,0
50°C	49,1	29,1
75°C	59,2	36,7
100°C	59,2	37,4

a) [olefina]/[Re]/[promotor] = 250/1/0,55; temperatura da reação: 23-24°C; 5 min.

Tabela 5. Efeito do grupo R em SiR_4 sobre a atividade e seletividade do sistema $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiR}_4$ na metátese do 1-hexeno^a

Promotor	Conversão %	Seletividade %	[RH]/[Re] ^b
Sem promotor	38,0	8,6	--
SiMe_4	31,3	16,7	n.d.
HSiBu_3	56,6	32,2	n.d.
SiEt_4	59,2	36,7	~ 0,27
H_2SiEt_2	58,5	31,3	~ 0,12

a) [olefina]/[Re]/[promotor] = 250/1/0,55; temperatura da reação: 23-24°C; 5 min. Tempo de ativação: 15 min, a 75°C.
b) mol de alceno liberado por mol de Re após 15 min de reação entre catalisador e promotor, a 75°C.

Na metátese do oleato de metila, os melhores resultados publicados (TON = 120 em 2h) usando o catalisador $3\% \text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnBu}_4$ (sílica-alumina Akzo, 24,3 % alumina) foram obtidos em reações efetuadas a 40°C ou 45°C, praticamente sem solvente.⁵ Conseqüentemente, essas foram as condições escolhidas para testar os novos promotores nessa reação. Como também foi observada apenas uma pequena variação na atividade catalítica quando o teor de rênio variava entre 1 e 3 %, optou-se por trabalhar com o teor de 2% em massa a fim de diminuir a quantidade de substrato. O menor teor de rênio afeta principalmente a seletividade: restam mais sítios ácidos sobre a superfície, o que acarreta um aumento na isomerização.

Nessas condições, GeBu₄ e SiEt₄ foram testados como catalisadores na metátese do oleato de metila. Os dois promotores conduzem a sistemas ativos nessa reação (que não ocorre sem promotor), mas os números de turnover obtidos (Tabela 6) são bem menores (por um fator de 4) do que quando se utiliza SnBu₄.

Tabela 6. Atividade catalítica do sistema 2%Re₂O₇/suporte frente ao oleato de metila em função do promotor^a

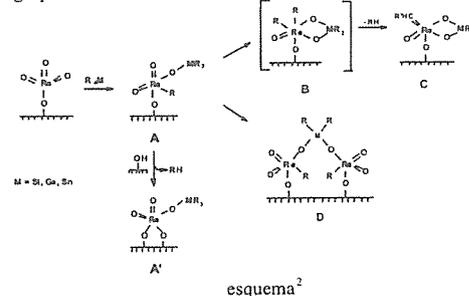
Suporte	Promotor	Número de Turnover ^b	Seletividade %
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	GeBu ₄	30	73
B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	GeBu ₄	46	70
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SiEt ₄	25	70
B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SiEt ₄	30	80
B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	HGeBu ₃	17	70
B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	H ₂ SiEt ₂	0	---
B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SnBu ₄ ^c	198	75

a) [olefina]/[Re]/[promotor] = 120/1/0,55; temperatura da reação: 40-42°C; 3,5 h;
 b) Mol de produtos por mol de Re;
 c) [olefina]/[Re] = 360/1.

A fim de tentar obter melhores resultados, foram preparados suportes modificados com ácido bórico (com um teor teórico de 5% em peso), uma vez que a combinação Re₂O₇/B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃/SnBu₄ parece levar ao catalisador mais ativo.⁶ Os resultados foram significativamente melhores, sugerindo que uma otimização das condições experimentais no que se refere a teores de alumina, bória e óxido de rênio possa levar a rendimentos mais interessantes.

Esses catalisadores modificados com bória foram também testados em presença de HGeBu₃ e de H₂SiEt₂. No caso de olefinas não funcionalizadas, o carbeno inicial pode ser originado através da reação entre o catalisador e a própria olefina.⁷ No caso de olefinas funcionalizadas, a presença do carbeno inicial, formado a partir de uma reação catalisador/promotor, parece ser necessária para que a reação de metátese ocorra. Observa-se (Tabela 6) que HGeBu₃ promove uma certa atividade, mas significativamente inferior à promovida por GeBu₄ nas mesmas condições. Curiosamente, este foi o único promotor que favoreceu a formação do isômero *cis*-9-octadeceno. Com H₂SiEt₂ a atividade catalítica foi nula. Esses resultados sugerem que a atividade catalítica seja realmente devida a uma dupla alquilação seguida de α -H-abstração e formação do metal-carbeno inicial (esquema adaptado da ref. 2). Sugerem, também, que a reação através do ligante hidreto pode não ser tão preferencial. A espécie C corresponderia aos sítios ativos; as demais espécies seriam formadas em reações paralelas, como

descrito para o promotor SnR₄.² Em vista do grande efeito apresentado pelos promotores sobre a seletividade, é provável que haja, também, reações entre o promotor e grupos hidroxila remanescentes.



O estudo de GeMe₄ e de SiMe₄ como promotores já havia sido relatado no caso de reações de metátese do 4-bromo-1-buteno usando Re₂O₇/Al₂O₃ como catalisador. GeMe₄ levou a uma atividade correspondente a 1/3 da apresentada por SnBu₄, mas SiMe₄ não foi efetivo como promotor,⁸ resultados comparáveis aos nossos.

Conclusões

Pode-se concluir que derivados alquilados de germânio e de silício podem ser utilizados como promotores para o sistema óxido de rênio/silica-alumina. Nas mesmas condições experimentais, conduzem a seletividades comparáveis, mas necessitam de um tempo de ativação a 50°C e 75°C, respectivamente. Apesar de levarem a menores números de turnover do que SnR₄, não são tóxicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o suporte financeiro.

Referências

1. J. C. Mol e R. Buffon, *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 1998, 1.
2. R. Buffon, U. Schuchardt e A. Abras, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1995, 3511.
3. M. Sibeijn e J. C. Mol, *Appl. Catal.*, **67**, 1991, 279.
4. a) C. Nédez, A. Choplin, F. Lefebvre, J.-M. Basset e E. Benazzi, *Inorg. Chem.*, **33**, 1994, 1099. b) C. Nédez, F. Lefebvre, A. Choplin, G. P. Niccolai, J.-M. Basset e E. Benazzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1994, 8638. c) C. Nédez, A. Choplin, F. Lefebvre e J.-M. Basset, *Inorg. Chem.*, **33**, 1994, 1575.
5. J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, **90**, 1994, 185.
6. S. Warwel e H.-G. Jägers, em T.H. Applewhite (Ed.), *Proc. World Conference on Oleochemicals* (Kuala Lumpur, Malásia, 1990), American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1991, p. 319.
7. K. J. Ivin e J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, Londres, 1997.
8. T. Kawai, S. Uejima, T. Suzuki e T. Iyoda, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **133**, 1998, 51.



Estudo do Comportamento Catalítico de Géis de Sílica Dopados com Cromo Obtidos pelo Método Sol-Gel

* Luciana S. Sales¹; Edésia. M. B. Sousa²

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica - EEFUMG - Rua Espírito Santo, 35 - 3º andar, Belo Horizonte - MG, CEP 30.160-030. Email: luspin@zipmail.com.br

²Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN. Rua Professor Mário Werneck, s/n. Campus Universitário - Belo Horizonte - MG, CEP 30.123-970. email: sousaem@urano.cdm.br

Resumo - Abstract

A dopagem de materiais obtidos através do método sol-gel é de grande importância tecnológica por permitir substanciais alterações nas propriedades dos compostos através da incorporação de pequenas quantidades de outro componente na matriz. Géis de SiO₂ foram preparados pelo processo sol-gel e dopados com cromo através da adição do sal CrCl₃ durante a preparação do sol. Estes materiais apresentam características especiais, podendo ser utilizados como catalisadores heterogêneos e como sensores químicos. As amostras foram secas a 110°C e tratadas termicamente em temperaturas variando de 700 a 1250°C. A evolução textural dessas amostras foi estudada através das técnicas de Difração de raios-X, picnometria e adsorção de N₂. O desempenho dos materiais foi avaliado através de reações de degradação do clorobenzeno em ar e o produto formado avaliado através da cromatografia gasosa. As análises das amostras dopadas indicam que a conversão de clorobenzeno estimada foi da ordem de 80% para o melhor catalisador - Cr-110, seguido Cr-900 que representou uma conversão na ordem de 40%. Este valor indica a potencialidade desses materiais para serem utilizados como catalisadores heterogêneos.

The doping of materials is very important to allow substantial alterations in the properties of the compositions by the incorporation of small amounts of another component in the matrix. Gels of SiO₂ were prepared by the sol-gel process and doped with chrome through the addition of salts of this element during the preparation of the sol. Materials doped with small amounts of Cr in a silica matrix present special characteristics, which could be used as catalysts of heterogeneous reactions and as a chemical sensor. The samples were dried at 110°C and thermally treated in temperatures varying from 700 to 1250°C. The structural evolution of these samples was studied using techniques such X-ray Diffraction, pycnometry and nitrogen adsorption. The performances of the samples were investigated by catalysis reactions of chlorobenzene degradation in air. The analyses indicate that samples of Cr-110°C presented the best results showing a conversion of 80%, following by Cr-900°C, which presents a 40% of conversion. This indicates that thermal treatment of sol-gel composite is essential for the preparation of active catalysts.

Introdução

A possibilidade de se usar materiais obtidos pelo método sol-gel para as mais diversas aplicações tem sido explorada intensamente.^{1,2} Esse método permite o controle nanoestrutural de cerâmicas, baseado na formação e evolução de unidades nanométricas ao longo de todo o processo.^{3,4} Os materiais obtidos por esse processo apresentam elevada área superficial e grande homogeneidade. Dessa forma, é possível obter materiais

nanocompósitos através da incorporação de pequenas quantidades de diferentes componentes na matriz cerâmica a baixas temperaturas.^{5,6}

Os vidros dopados com metais de transição se constituem numa importante classe de materiais com aplicações que incluem catalisadores de reações heterogêneas, sensores químicos e materiais ópticos.⁷

Uma grande variedade de compostos organoclorados vem sendo produzidos industrialmente nas últimas

décadas.^{8,9} Estes compostos apresentam em geral boa estabilidade química e são reciclados quando economicamente viável. No entanto, há situações onde a recuperação destes materiais é tecnicamente difícil ou a concentração é demasiada baixa. Nestas circunstâncias estes resíduos organoclorados têm que ser descartados. Os principais problemas ambientais causados por estas substâncias são o da poluição dos meios hídricos e a poluição atmosférica causada pelos organoclorados voláteis.¹⁰

Atualmente, a tecnologia utilizada para a destruição destes compostos organoclorados é a incineração a altas temperaturas a qual produz principalmente CO₂ e HCl, além de pequenas quantidades de Cl₂ e CO e outros subprodutos.¹¹ Uma alternativa para a incineração é um processo catalítico que seja capaz de oxidar completamente compostos organoclorados, entre eles metais nobres como Pd, Pt, e Rh suportados^{12,13}, óxidos de metais de transição como Cr, Cu, Mn, Co, Ni e óxidos de natureza ácida como por exemplo TiO₂/SiO₂, zeólitas, etc.¹⁴⁻²⁰ Os metais nobres suportados mostram alta atividade, mas o alto custo e a pobre estabilidade devido à sinterização e desativação por HCl e Cl₂ impedem o uso destes catalisadores industrialmente.

Conforme mostrado por Sousa²¹, géis de sílica dopados com cobre apresentam importantes características como catalisadores. Eles foram testados com sucesso como catalisadores heterogêneos para a degradação oxidativa do clorobenzeno em presença de H₂O₂, que representa uma reação de grande interesse para o meio ambiente.

O comportamento catalítico de óxidos metálicos suportados é influenciado pela natureza do suporte, pela dispersão do metal na matriz, pelas características microestruturais, e pelas mudanças que ocorrem durante a reação catalítica e do ciclo redox.²² A natureza das espécies metálicas presentes na estrutura dos nanocompósitos depende da concentração e da temperatura de tratamento térmico.²³

Neste trabalho, nanocompósitos de sílica dopados com sal de cromo foram preparados pelo método sol-gel. Foi avaliado o efeito do tratamento térmico nas características físicas e químicas das amostras através de técnicas de difração de raios-X, adsorção de N₂ e picnometria. A atividade catalítica das amostras foi investigada em ensaios de degradação do clorobenzeno em ar.

Experimental

As amostras foram preparadas através do processo sol-gel utilizando como precursores o Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) e o sal CrCl₃. O conteúdo do óxido Cr₂O₃ foi de 5% mol. O sol foi obtido a partir da mistura do TEOS com etanol e água destilada, contendo HCl e HF como catalisadores. Os géis, que foram obtidos à temperatura ambiente, foram secados à 110°C durante 48 horas e tratados termicamente por 2 horas a 700, 900, 1100 e 1250°C.

A natureza amorfa dos géis secos e a identificação das fases cristalinas durante o tratamento térmico foi verificada através da difração de raios X - DRX, usando um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex-3034. As amostras foram previamente secas e pulverizadas para a realização das análises.

As características dos poros das amostras foram analisadas usando um equipamento Autosorb - Quantachrome NOVA 1200, o qual é composto por um sistema de adsorção física automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. O gás nitrogênio foi utilizado em um ciclo de adsorção e dessorção que ocorreu durante aproximadamente 4 horas com 22 pontos por ciclo. As amostras foram aquecidas por 2 horas a 300 °C antes de cada ensaio, exceto aquelas tratadas a 110°C.

A densidade das amostras foi determinada utilizando um picnômetro a gás (He), utilizando-se uma massa de amostra na ordem de 2g. Foi utilizado um picnômetro Multipycnometer - QUANTACHROME com porta-amostra de tamanho micro. Foram feitas 3 medidas para cada amostra e o resultado apresentado caracteriza a média final obtida. As amostras foram previamente fragmentadas e trituradas em um gral de Ágata para realização das análises, bem como para os ensaios de catálise.

O desempenho das amostras foi analisado através da sua aplicação em testes catalíticos, usando um equipamento Gas Chromatograph SHIMADZU, modelo GC-17A. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente e nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C, utilizando-se, para isso, um forno de aquecimento Tube furnace modelo Lindberg/Blue M. O tempo de permanência das amostras nas temperaturas mencionadas foi de 30 minutos, antes de cada análise. A reação escolhida foi a degradação do clorobenzeno em presença de ar atmosférico através de sua oxidação completa produzindo H₂O, HCl e CO₂.

O teor avaliado de clorobenzeno no ar injetado foi de 0,58%, considerando a pressão atmosférica local. A massa de catalisador utilizada em cada teste foi de 30 mg. A relação molar Cr/clorobenzeno empregada nos ensaios foi de 0,59 Cr/(clorobenzeno/min).

Resultados e Discussão

No final do processo de secagem, foram obtidos monólitos de géis com tamanhos e forma definidos pelo molde do frasco de polietileno. Após tratamento térmico, as amostras mantiveram-se inteiras.

As análises de raios-x²⁴ indicaram que as amostras encontram-se predominantemente amorfas a temperaturas abaixo de 700°C. A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras tratadas a partir de 700°C. As análises de raios X das amostras dopadas indicam que o tratamento acima de

700°C o precursor CrCl₃ decompõe termicamente para produzir diferentes fases oxidadas.

A matriz de sílica dopada revelou a fase SiO₂ totalmente amorfa na temperatura até 900°C. Uma fase de óxido de cromo pode ser observada a partir do tratamento a 700°C, onde dois picos típicos do Cr₂O₃ indicam o seu aparecimento. A evolução dessa fase na matriz de sílica pode ser percebida com o aumento dos picos e das suas intensidades com o aumento da temperatura de tratamento térmico acima de 900°C. A 1100°C a sílica se cristaliza nas formas de cristobalita e tridimita e a 1250°C o amorfismo desaparece completamente, restando então a sílica cristalizada e o óxido de cromo.

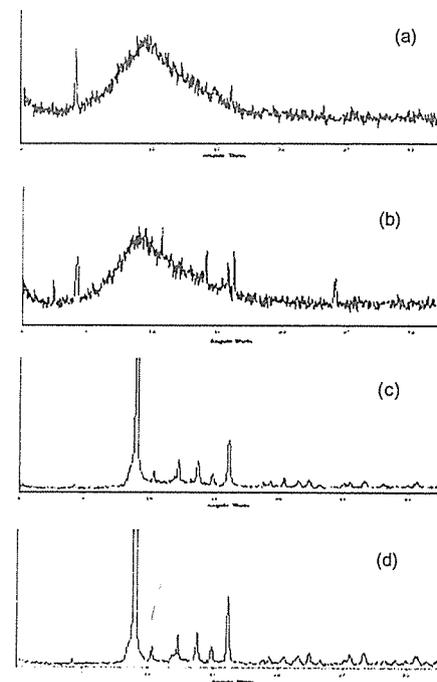


Figura 1 - Difratogramas das amostras dopadas com CrCl₃ tratadas a (a) 700°C, (b) 900°C, (c) 1100°C, e (d) 1250°C.

Caracterização Microestrutural

A Tabela 1 mostra os valores das características texturais obtidas por adsorção de N₂ como área superficial, tamanho médio dos poros e volume de poros, bem como dados de densidade obtidos por picnometria de

He para as amostras tratadas em diferentes temperaturas. Essas técnicas têm sido usadas com frequência para determinar parâmetros texturais e suas variações com a temperatura para materiais obtidos pelo método sol-gel.

De acordo com os dados obtidos, percebe-se um grande efeito do tratamento térmico nas características físicas das amostras. A retenção de orgânicos no xerogel resultante apresenta uma série de efeitos na textura do material. Uma análise nos valores obtidos de densidade dos géis mostra que esta diminui quando aquecidos até 700°C. A esta temperatura a área superficial aumenta enquanto que o volume de poros se apresenta no valor máximo. A 110°C a amostra apresenta uma certa quantidade de orgânicos retidos na rede. Quando tratados a temperaturas mais elevadas, ocorre uma perda de massa no material. Embora ocorra essa perda de massa, essa faixa de temperatura provoca pouca contração na amostra. Consequentemente, a densidade diminui, e, considerando que a perda de massa é de material contido nos espaços vazios, isso contribui para a elevação do volume de poros e da interface sólido-poros. Isso pode ser avaliado também através do aumento da área superficial da amostra tratada a 700°C, Tabela 1.

A partir desta temperatura, as amostras iniciam o processo de densificação, onde os poros sofrem gradualmente o colapso com o aumento da temperatura, causando grandes contrações nas amostras. Percebe-se também através da Tabela 1 que a variação no valor da área superficial é proporcional à variação no volume de poros presente nos materiais, ou seja, a baixas temperaturas, as amostras contêm uma quantidade significativa de poros; a 700°C esse valor atinge um máximo correspondendo a uma acessibilidade maior para as moléculas de adsorbato aos poros do material, durante os ensaios de adsorção de N₂. Em temperaturas acima de 700°C, os poros iniciam o processo de fechamento, fazendo com que ocorra gradativamente a diminuição no volume de poros das amostras.

As isotermas de adsorção para o conjunto de amostras estudadas são mostradas na Figura 2. Percebe-se pelas curvas que as isotermas são muito semelhantes à do Tipo II, de acordo com a classificação BET.²⁵ Esse tipo de isoterma é bastante frequente nas amostras preparadas pelo método sol-gel, e é indicativo da existência de sólido poroso com tamanhos de poro maior que 20 Å. O ponto de inflexão da isoterma normalmente ocorre próximo da formação completa da primeira monocamada adsorvida e com o aumento da pressão relativa, outras camadas são formadas até o ponto de saturação. Para temperaturas de tratamento mais baixas, isso ocorre em valores de P/Po próximo de 0,75, pois os poros se apresentam acessíveis ao gás.

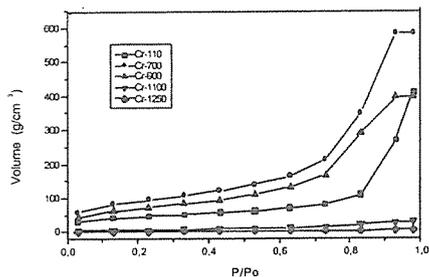


Figura 2 - Isotermas de Adsorção para as amostras tratadas em diferentes temperaturas

A Figura 3 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras. Essas curvas, obtidas através da adsorção de N₂, apresentam algumas características

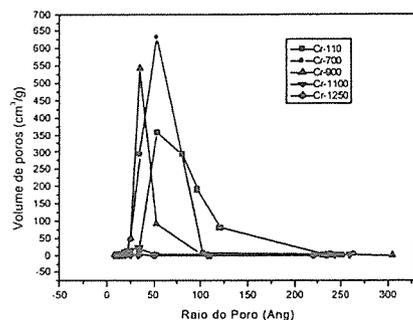


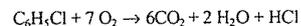
Figura 3 - Distribuição de tamanho de poros obtida por BET para amostras tratadas nas diferentes temperaturas.

importantes. A distribuição é muito estreita para todas as amostras, com tamanhos máximos de poros bem abaixo de 100 Å, para valores significativo de volume de poros. Isso está em conformidade com a análise das isotermas que indicam a presença de mesoporos no material. Além disso, com o aumento da temperatura de densificação, esse valor torna-se cada vez menor, significando o fechamento dos poros menores, pois os poros maiores tendem a se contrair mais lentamente. Quando a densificação procede, as mudanças ocorrem de tal forma que o volume total de

poros diminui de mais de uma ordem de grandeza, enquanto que o tamanho médio dos poros varia de 85 para 27 Å, conforme dados da Tabela 1.

Testes catalíticos - Destruição do clorobenzeno

Os testes catalíticos foram realizados com a molécula modelo de organoclorados aromáticos clorobenzeno. As reações foram conduzidas em ar com uma concentração de clorobenzeno de 5800 ppm com uma relação clorobenzeno/O₂ de aproximadamente 1/35. A reação de oxidação total do clorobenzeno pode ser representada como se segue:



Os resultados preliminares obtidos para as oxidações em presença dos catalisadores Cr-SiO₂ tratados a diferentes temperaturas podem ser vistos na Figura 4.

Observa-se pela Figura 4 que o catalisador Cr-110 mostra a maior atividade catalítica convertendo clorobenzeno a partir de 200°C chegando a aproximadamente 85% de conversão a 600°C. O catalisador Cr-900 mostra uma atividade catalítica intermediária de 40%, seguido por Cr-700, 22% a 600°C. O material Cr-1100 mostrou-se praticamente inativo para a conversão do clorobenzeno em toda a faixa de temperatura estudada.

Conforme já discutido e mostrado na Tabela 1, a área superficial dos catalisadores testados aumenta na ordem Cr700>Cr900>Cr110. Estes dados sugerem que a área superficial não é o fator determinante da atividade catalítica dos materiais estudados, uma vez que o Cr-110°C foi mais eficiente no processo de conversão. Provavelmente, a atividade catalítica deve estar relacionada com o tipo de fase do cromo presente nos materiais.

Conforme visto por Sales e Sousa²⁴, o catalisador Cr-110 mostrou-se completamente amorfo por difração de raios-X, sugerindo uma alta dispersão do cromo pela matriz de sílica; este fato provavelmente explica a alta atividade catalítica deste material. Além disso, estes resultados sugerem também que as espécies de cromo presentes na amostra Cr-110 mostram alta reatividade, embora a natureza química dessas espécies não seja ainda conhecida. Após a secagem espera-se que a espécie química presente ainda seja o sal utilizado, CrCl₃. Entretanto, comparando os resultados de conversão dessa amostra com a de Cr-900 e verificando que esta última contém grandes quantidades de Cr₂O₃ presentes na matriz (Figura 1), que provavelmente é a fase ativa para a oxidação do composto organoclorado, supõe-se que tenha ocorrido alguma alteração na espécie de cromo inicialmente presente no gel úmido. Durante a formação da sílica gel a partir do sol em ar, os íons Cr³⁺ estão na fase

líquida, dentro dos poros. O líquido é uma mistura de H₂O, C₂H₅OH, HCl e HF, além do alcóxido não reagido, onde os íons Cr³⁺ estão avizinados por moléculas de água. Uma grande característica do Cr³⁺ é a sua tendência à hidrólise e formar complexos hexacoordenados.²⁶ No caso dos géis secos dopados com cromo, a presença de complexos como [Cr(H₂O)₆]³⁺ altamente hidratados com coordenação octaédrica é dominante. A presença desses ligantes nos poros contribuem para a diminuição do raio, devido ao efeito estérico, mas não impedem o contato das espécies de cromo com as moléculas da fase gasosa.

A amostra Cr-1100, devido ao intenso processo de densificação, mostra grande redução de área superficial, levando ao aprisionamento das espécies de cromo na matriz vítrea de SiO₂. Este processo impede o contato das espécies de cromo com moléculas da fase gasosa levando a uma completa inatividade do catalisador.

É importante enfatizar que estes são apenas resultados preliminares e um trabalho mais detalhado é necessário para entender o efeito das diversas variáveis.

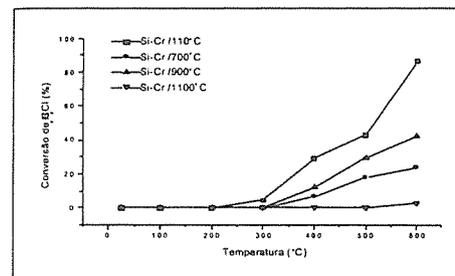


Figura 4 - Conversões de clorobenzeno em presença dos catalisadores Cromo/SiO₂ tratados a diferentes temperaturas.

Tabela 1. - Características texturais obtidas por adsorção de gases e picnometria de He das amostras dopadas com Cr (5% mol) estudadas em diferentes temperaturas.

T (°C)	Área (m ² /g)	Tamanho do poro (Å)	Volume poro x 10 ⁻³ (cm ³ /g)	ρHe (g/cm ³)
110	148	84	631	1.62
700	315	56	903	1.92
900	242	50	612	1.95
1100	21	41	43	2.18
1250	4	27	6	2.21

Conclusões

Através desse trabalho foi possível a preparação e caracterização de matrizes de sílica dopadas com cromo através do processamento sol-gel e o estudo da viabilidade de suas aplicações em catálise heterogênea.

O processo sol-gel foi aplicado com sucesso para a preparação de matrizes de sílica bem como para a obtenção de nanocompósitos através da dopagem com sais de cromo. Em geral, tais materiais foram obtidos na forma íntegra, ou seja, inteiros em todas as etapas do tratamento térmico. O tamanho médio de poros e a área superficial das amostras calcinadas foram os menores valores encontrados, pois a altas temperaturas as amostras encontram-se em estágio de densificação.

A presença de um segundo componente, mesmo em quantidades muito pequenas, pode efetivamente modificar os géis, conduzindo a uma forte mudança estrutural e química. Conseqüentemente, uma série de propriedades do material pode ser severamente alterada.

Embora sejam ainda testes preliminares, os ensaios utilizando as amostras de cromo obtidas como catalisadores da reação de degradação do clorobenzeno apresentaram dados importantes para a análise deste teste. A conversão de clorobenzeno estimada a partir desses dados foi da ordem de 80% para o melhor catalisador, Cr-110, seguido do Cr-900, que representou uma conversão na ordem de 40%. Esse valor indica a potencialidade dos materiais obtidos neste trabalho para serem utilizados como catalisadores heterogêneos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG o apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C.J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science*. San Diego: Acad. Press, 1990, 908p.
2. L. L. Hench, J. K. West, *The Sol-gel Process*. Chem. Rev. 1990, 9, 33.
3. S. Sakka, *Sol-Gel synthesis of Glasses: Present and Future*. Am. Ceram. Soc. Bull., 1985, 64, 1463.
4. C. L Klein., *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*. Noyes Publications, NY, 1987, 404p.
5. R. Kaseman, H. K. Schmidt, E. Wintrich, A New Type or a Sol-gel Derived Inorganic-Organic Nanocomposites. *Materials Research Society*, 1994, 346, 915.
6. D.R. Ulrich. Prospects for Sol-Gel Processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 121, 465.

7. Martino, et al. A Sintering Study of Novel Sol-gel Based Nanocluster Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1990, 187, 30-38.
8. E. J. Sare and L. J. M. Lavanish, US Patent 4 065 543, 1977.
9. J. G. Christian, *Int. J. Air Water Poll.*, 1965, 9, 1.
10. R. E. Hester e R. M. Harrison (eds), "Volatile Organic Compounds in the Atmospher", The Royal Soc. Chem., Hers, UK, 1995.
11. J. Josephson, *Environ. Sci. Tech.*, 1984, 18, 222 A.
12. B. Mendyka and J. D. Rutkowski, *Environ. Prot. Eng.*, 1984, 10, 5.
13. Y. Wang, H. Shaw and R. J. Farrauto, in "Catalytic Contrl of Air Pollution", R. G. Sylver (ed), Am. Symp. Ser. 495, New York, 1992, 125.
14. P. Manning, *Hazardous Waste*, 1984, 1, 41.
15. S. L. Hung e L. D. Pfeffeler, *Env. Sci. Tech.* 1989, 23, 1085.
16. S. Imamura, H. Tarumoto and S. Ishida, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989, 1, 145.
17. P. Subbanna, H. Greene, and F. Desal, *Environ. Sci. Tech.*, 1988, 22, 557.
18. H. G. Stenger, Jr., G. E. Buzan and J. M. Berty, *Appl. Catal. B: Enviromental* 1993, 2, 117.
19. S. C. Petrosius, R. S. Drago, V. Young e G. C. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6131.
20. S. Imamura, H. Tarumoto and S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 1449.
21. E. M. B. Sousa, et al. Characterization of silica nanocomposites obtained by sol-gel process using positron annihilation spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999, 60, 211-221.
22. G. Díaz, et al. CuO - SiO₂ Sol-Gel Catalysts: Characterization and Catalytic Properties for NO Reduction. *Journal of Catalysis*. 1999, 187, 1-14.
23. R. Díaz, M. F. Lazo. Spectroscopic Study of CuO/CoO Catalysts Supported by Si-Al-Y Zeolite Matrices Prepared by Two Sol-Gel Methods. *Journal of Sol-Gel Science and Thecnology*, 2000, 17, 137 - 144.
24. L.S. Sales, E. M. B. Sousa, Obtenção e caracterização de géis de sílica dopados com cromo e cobalto. In anais do 14º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, 2000, São Pedro.
25. S. Lowell, J.E. Shields Powder Surface Area and Porosity, 2nd ed., Wiley, 1984, 234p.
26. W. Vogel Chemistry of Glasses 1^a ed. The American Ceramic Society, Ohio, 1985, 325p.



Desidroacoplamento do Etanol para Acetato de Etila sobre Catalisadores de Cobre Suportados

Rafael M. Duran*, Clelia M. Paula Marques**, José Maria C. Bueno*

*DQ-UFSCar; * DEQ-UFSCar; Rod Washington Luis Km 235, CEP 13565-905, São Carlos SP
*jmcb@power.ufscar.br

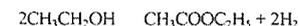
Resumo - Abstract

O desidroacoplamento de etanol para acetato de etila foi estudado sobre os catalisadores de Cu suportados em diferentes suportes SiO₂, TiO₂, ZrO₂ e Al₂O₃. Esta reação foi também estudada sobre catalisadores não suportados de ZrO₂ e CuAl₂O₄. Os catalisadores suportados foram obtidos por impregnação úmida e os catalisadores de CuAlO₂ e CuAl₂O₄ foram obtidos por coprecipitação. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, TPR, análise de BET, decomposição de N₂O. As espécies de Cu na forma Cu²⁺ e Cu⁺ presentes nos catalisadores de CuAl₂O₄ e CuAlO₂, respectivamente, não foram ativos para a formação de acetato de etila. Os átomos de Cu⁰ quando isolados são ativos apenas para desidrogenação do etanol, enquanto as espécies não isoladas são ativas para as reações de desidrogenação e desidroacoplamento do etanol. Desta forma a seletividade para acetato de etila foi fortemente suprimida por efeitos geométricos causados pela formação de ligas tipo Cu-Zn ou pela presença de K na superfície do Cu⁰. O tipo de suporte exerce um efeito significativo na seletividade para acetato de etila.

The ethanol dehydrocoupling for ethyl acetate was studied on the supported catalysts of Cu. This reaction was also studied on unsupported catalysts of ZrO₂, CuAlO₂ and CuAl₂O₄. The catalysts were characterized by XRD, TPR, BET analysis, N₂O titration. The Cu²⁺ and Cu⁺ species present in the CuAl₂O₄ and CuAlO₂ catalysts, respectively, were found no active dehydrocoupling reaction. Isolated Cu⁰ atoms were found to be active only for the ethanol dehydrogenation, while non-isolated Cu⁰ atoms were active for both, dehydrogenation of ethanol and dehydrocoupling of ethanol. The selectivity for ethyl acetate was suppressed strongly by geometric effects caused by the formation of Cu-Zn alloys or by the presence of K in Cu⁰ surface. The type of support has a significant effect in the selectivity to ethyl acetate.

Introdução

Dentre as reações de transformação de álcoois em produtos de maior valor, encontra-se a formação do acetato de etila a partir do etanol. O acetato de etila é amplamente utilizado como solvente e no Brasil é produzido a partir do etanol por um processo em três etapas [1]. Este processo envolve a utilização de três tipos de catalisadores usados em reatores distintos. Apesar do processo global apresentar uma baixa variação de entalpia, as etapas individuais apresentam fortes efeitos térmicos. A produção do acetato de etila por um processo em uma só etapa, através da reação de desidroacoplamento do etanol, poderia trazer inúmeras vantagens do ponto de vista de facilidade de produção:



Embora a formação do acetato de etila a partir do etanol seja uma reação conhecida sobre catalisador de Cu[1],

estudos sobre o efeito do suporte na atividade e seletividade ainda não são encontrados na literatura aberta.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do suporte sobre a atividade e seletividade para reação de desidroacoplamento do etanol e identificar o tipo de sítios que promovem esta reação.

Experimental

Preparação dos catalisadores: Os catalisadores de CuAl₂O₄ e CuAlO₂ foram obtidos pelo método de coprecipitação, seguindo as etapas de preparação dos precursores, calcinação dos precursores e ativação conforme descrito na literatura [2].

Os precursores dos catalisadores suportados, Cu/Al₂O₃, Cu/TiO₂, Cu/ZrO₂ e Cu/SiO₂ foram obtidos por impregnação úmida do suporte com solução aquosa de nitrato de Cu [3].

Os precursores dos catalisadores foram calcinados em ar na temperatura de 673 K, por 5 hr.

Ativação dos catalisadores: Após a etapa de calcinação as amostras foram reduzidas com uma mistura gasosa de $H_2:N_2$ (10:90 %v), sob fluxo de $800 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{min}$ e aquecimento programado de 303 K a 653 K com taxa de aquecimento de 10 K/min.

A partir das amostras dos catalisadores Cu/ZrO_2 e Cu/Al_2O_3 foram obtidas as respectivas amostras $KOH/Cu/ZrO_2$ e $KOH/Cu/Al_2O_3$, através da impregnação dos catalisadores reduzidos com solução de KOH em metanol [3].

A amostra de $Cu/KOH/ZrO_2$ foi obtida por impregnação do suporte previamente impregnado com solução alcoólica de KOH e calcinado [3].

Caracterização dos catalisadores: Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Dessorção de H_2 a Temperatura Programada (TPD- H_2) [3], medidas de área superficial específica de Cu, através da reação com N_2O na temperatura de 300 K [3].

Atividade Catalítica: Os testes de atividade catalítica dos diferentes catalisadores na reação de desidroacoplamento do etanol para formação do acetato de etila foram realizados em um reator tubular de leito fixo. O reator contendo uma massa de catalisador adequada para a conversão desejada, foi alimentado com a vazão de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ de uma mistura de N_2/H_2 (10:90 v/v), na pressão relativa de 700 mm Hg e saturada com etanol a 284 K. Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia de gás, utilizando-se uma coluna de cromosorb 102.

Resultados e Discussão

Os resultados de TPR para os catalisadores estudados estão apresentados na Tabela 1. Os resultados de TPR mostram que as espécies de Cu presentes na amostra $2,8 \text{ Cu/SiO}_2$, se reduzem a alta temperatura (656 K), em relação as amostras com maior teor de Cu (vide Tabela 1). A alta temperatura de redução é atribuída a presença de espécies de Cu^{2+} altamente dispersas com forte interação com a superfície da sílica [4]. Diferente que as amostras com alto teor de Cu, a amostra $2,8 \text{ Cu/SiO}_2$, não foi reativa com N_2O , embora os resultados de TPR mostrem que todo Cu^{2+} foi reduzido. Estes resultados sugerem a presença de Cu^0 altamente disperso na superfície da SiO_2 , cuja distância entre os átomos de Cu^0 não permitem a reação de oxidação pelo N_2O ($2Cu + N_2O \rightarrow Cu-O-Cu + N_2$). Este catalisador $2,8 \text{ Cu/SiO}_2$, apresentou seletividade apenas para formação de acetaldeído, enquanto que os catalisadores com maior teor de Cu, os quais reagem com N_2O , foram ativos para formação de acetaldeído e acetato de etila (vide a Tabela 2).

O catalisador suportado em sílica contendo zinco $13Cu6Zn/SiO_2$ quando reduzido à baixa temperatura, de 573 K, os resultados de DRX obtidos identificam a presença da fase Cu^0 com cristais de aproximadamente 83 nm. Esta

amostra quando reduzida em alta temperatura, de 773 K, apresenta um aumento do parâmetro de cela de $a_0 = 3,61 \text{ \AA}$ para $a_0 = 3,66 \text{ \AA}$, mostrando a presença de Zn no retículo cristalino do cobre metálico. Estes resultados são similares aos descritos anteriormente por Kanai e colaboradores [5]. O catalisador $13Cu6Zn/SiO_2$ reduzido à alta temperatura ($T=773 \text{ K}$), Tabela 2, de forma similar ao catalisador $2,8 \text{ Cu/SiO}_2$ foi ativo apenas para formação de acetaldeído, enquanto que este catalisador quando reduzido a baixa temperatura foi ativo também para formação do acetato de etila. Estes resultados sugerem que os átomos de Cu^0 quando isolados na superfície, devido a alta dispersão Cu^0 ou devido a formação de liga com Zn, são ativos apenas para desidrogenação do etanol. A reação de desidroacoplamento do etanol para acetato de etila sobre catalisadores de cobre suportados necessita da presença de átomos de Cu^0 vizinhos.

Foram também preparadas as amostras com a razão $Cu/Al = 1:1$ e $1:2$, estas amostras foram calcinadas em ar nas temperaturas de 1473 e 1045 K, respectivamente. Para a amostra $Cu/Al=1:1$ o Cu se encontra na forma de Cu^+ em uma fase $CuAlO_2$, o qual se reduz em hidrogênio na temperatura de 1070 K. Para a amostra com a razão $Cu/Al = 1/2$ Cu se encontra na forma de Cu^{2+} em uma fase $CuAl_2O_4$, o qual se reduz na região de temperaturas entre 650 a 840 K. As amostras $Cu/Al 1:1$ e $1:2$, não reduzidas, quando submetidas a medidas de atividade catalítica em temperaturas abaixo da temperatura de redução destas amostras, apresentaram atividade apenas para desidrogenação do etanol. Estes resultados sugerem que as espécies de Cu^+ ou Cu^{2+} , foram ativas apenas para desidrogenação do etanol.

As amostras quando suportados em Al_2O_3 , apresentam-se ativas para as reações de desidrogenação, desidroacoplamento do etanol e também para reações de desidratação do etanol, formando éter dietílico e eteno. A atividade para as reações de desidratação são suprimidas quando as amostras são impregnadas com solução alcoólica de KOH, após a ativação, vide amostra $0,5KOH/5Cu/Al_2O_3$ na Tabela 2. A seletividade para a formação do acetato de etila para as amostras suportadas em alumina, é similar a seletividade obtida para os catalisadores suportados em SiO_2 , com alta carga de Cu.

Os catalisadores suportados em ZrO_2 , quando comparados com os demais catalisadores, apresentam uma alta seletividade para a reação de desidroacoplamento do etanol, Tabela 2.

O suporte ZrO_2 foi ativo para a formação de produtos leves (eteno) e a temperaturas superiores a 540 K, formou-se o acetaldeído em pequena quantidade, entretanto os catalisadores contendo cobre, dentre os catalisadores estudados até o momento, foram os mais seletivos para acetato de etila. O catalisador de $2,7Cu/ZrO_2$, embora com alta área superficial de Cu ($280,7 \text{ m}^2/\text{g}$), apresenta uma seletividade próxima a 50 % para a formação do acetato de etila (vide Tabela 1). Com o aumento da carga de Cu de 2,7

para 8,8 % em peso, tem-se um decréscimo da área superficial de Cu de $280,7 \text{ m}^2/\text{g}$ para $117,6 \text{ m}^2/\text{g}$, o qual foi acompanhado de um pequeno aumento de seletividade para acetato de etila, que pode ser observado apenas para conversão de etanol superior a 10 %.

Iwasa e Takewasa [6] apresentam resultados de formação de acetato de etila quando se passa etanol na temperatura de 433 K, sobre a superfície de ZrO_2 contendo acetaldeído adsorvido. Estes resultados sugerem para os catalisadores de Cu/ZrO_2 que existe a possibilidade da formação do acetato de etila na superfície da ZrO_2 e também na superfície do Cu. Para identificar qual é a contribuição da formação do acetato de etila sobre a superfície da ZrO_2 nas condições experimentais adotadas realizou-se o seguinte experimento: reator de leito fixo foi carregado com 0,2 g de ZrO_2 , massa similar à utilizada nos demais experimentos realizados com o catalisador $2,7Cu/ZrO_2$. O reator foi então alimentado com uma mistura de etanol/acetaldeído/nitrogênio (58/1/48), e vazão total de etanol mais acetaldeído similar ao utilizado nos catalisadores contendo Cu. Os resultados de distribuição de produtos nas temperaturas entre 473 K e 573 K mostram que nas condições experimentais adotadas a velocidade de formação de acetato de etila sobre a superfície de ZrO_2 pode ser considerada desprezível.

TABELA 1 Resultados das análises de Termorredução a Temperatura Programada (TPR)

Catalisador	Temperatura de Máxima Redução (K)				% de Cu reduzido no pico				Redução %
	1	2	3	4	1	2	3	4	
$2,8Cu/SiO_2$	-	497	575	656	-	16,6	70,4	13,0	91
$13Cu/SiO_2$	-	497	536	561	-	13,1	41,7	45,2	88
$13Cu6Zn/SiO_2$	-	-	-	573	-	-	-	100,0	98
$30Cu/SiO_2$	-	497	539	566	-	9,7	37,8	52,5	92
$2,7Cu/ZrO_2$	438	453	496	536	11,6	40,7	26,5	21,2	109
$(0,5KOH)/(2,7Cu/ZrO_2)$	-	470	486	603	-	59,3	30,5	10,2	95
$2,7Cu/(0,5KOH/ZrO_2)$	-	459	491	519	-	26,9	42,4	30,7	97
$8,8Cu/ZrO_2$	-	451	495	538	-	5,2	15,4	79,4	112
$2,7Cu/TiO_2$	-	445	493	533	-	28,7	71,1	0,3	94
$8,8Cu/TiO_2$	-	445	503	526	-	9,3	78,2	12,4	101
$(0,5KOH)/(5Cu/Al_2O_3)$	-	485	516	653	-	52,0	19,2	28,7	98
$5Cu/Al_2O_3$	-	487	521	536	-	48,4	23,2	28,4	100

A zircônia é um semicondutor do tipo-p e apresenta uma função trabalho de 5,0 eV e o cobre de 4,55 eV [7], considerando que as partículas de cobre são de pequeno tamanho e estão altamente dispersas em ambos os catalisadores, Cu/ZrO_2 , existe a possibilidade de interações eletrônicas metal-suporte. A densidade eletrônica pode ocorrer do Cu para o suporte, aumentando a capacidade do cobre suportado em ZrO_2 em aceitar elétrons em relação ao cobre metálico Cu/SiO_2 . Chen e colaboradores [7] apresentaram resultados da caracterização por espectroscopia no infravermelho do CO adsorvido sobre catalisador de Cu/ZrO_2 na temperatura de 303 K, onde obtiveram a banda de CO a 2128 cm^{-1} . Os catalisadores de Cu/SiO_2 apresentam a banda de CO a 2126 cm^{-1} . O catalisador Cu/ZrO_2 quando comparado com o catalisador Cu/SiO_2 , apresenta maior quantidade de CO adsorvido quando a amostra é submetida sob vácuo, na temperatura ambiente. Considerando que a banda de CO entre 2110 e 2140 cm^{-1} é atribuída à adsorção sobre Cu pobremente reduzido [8], os resultados obtidos por Marchi [9], mostram a posição das bandas de CO adsorvido sobre o Cu suportado em SiO_2 , $ZnAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $ZnO:SiO_2$ e ZrO_2 , quando na temperatura ambiente, coincidem com a posição da banda quando o catalisador é submetido a um tratamento com N_2O .

Tabela 2 Resultados dos testes catalíticos efetuados com os diferentes catalisadores para a reação de transformação do etanol. (T 495 K), conversão de etanol 5 (%)

Catalisador	Dispersão de Cu %	Seletividade, %						10 ⁸ Racet (*)
		Leves	C2H4O	C4H6O	C4H10O	C4H8O	C4H8O2	
2.8Cu/SiO ₂	n.d.	-	100,0	-	-	-	-	nd
13Cu/SiO ₂	6,5	-	81,0	-	-	-	19,0	1,27
30Cu/SiO ₂	4,4	1,0	65,0	-	-	-	34,0	1,47
13Cu6Zn/SiO ₂ (T ativação = 573 K)	3,7	-	93,0	-	-	-	-	-
13Cu6Zn/SiO ₂ (T ativação = 773 K)	n.d.	-	100	-	-	-	-	-
11Cu/Al ₂ O ₃	n.d.	2,0	55,4	-	11,0	-	36,0	Nd
5Cu/Al ₂ O ₃	19,2	1,7	48,6	1,7	17,0	1,2	29,7	0,81
0,5KOH/(5Cu/Al ₂ O ₃)	18,0	-	62,4	-	-	0,8	38,4	0,51
1,0KOH/(5Cu/Al ₂ O ₃)	n.d.	-	64,3	1,4	-	2,9	31,4	n.d.
2,7Cu/ZrO ₂	43,5	-	47,0	-	-	-	53,0	2,42
0,5KOH/(2,7Cu/ZrO ₂)	32,8	-	48,2	8,9	-	8,9	34,0	1,04
2,7Cu/(0,5KOH/ZrO ₂)	41,8	-	79,4	7,1	-	3,8	9,7	0,24
8,8Cu/ZrO ₂	18,2	-	48,0	-	-	0	52,0	1,15
2,7Cu/TiO ₂	1,0	-	50,5	22,0	6,0	14,4	7,1	Nd
8,8Cu/TiO ₂	1,2	-	55,3	38,0	1,2	5,5	-	Nd

Leves = CH₃CO, C₂H₅; C₂H₄O = Acetaldeído; C₄H₆O = Metil etil cetona; C₄H₁₀O = Éter Dietílico; C₄H₈O = Acetato de Etila; C₄H₈O₂ = Crotonaldeído; (*) r_{act} = veloc. de formação de C₄H₈O₂ (mol/s.m² Cu)

Este resultado sugere que a espécie de CO observada a temperatura ambiente possa ser devido à espécie de Cu⁺. A banda do CO observada a 2128 cm⁻¹ [7], pode ser característica do CO adsorvido na superfície do Cu deficiente em elétrons devido à interação Cu-ZrO₂.

A zircônia é um catalisador bifuncional [9 e 10] com sítios ácidos e básicos, porém os sítios básicos da zircônia não apresentam atividade desidrogenante nas condições experimentais empregadas. Considerando-se que existe também a possibilidade da reação de formação do acetato de etila ocorrer na interface metal-óxido, embora a atividade para reação de desidratação do etanol seja extremamente baixa, esta hipótese foi analisada efetuando-se modificações no catalisador de Cu/ZrO₂ com potássio. Os resultados de TPR mostram um

comportamento anormal para redução do CuO quando comparado com os demais catalisadores. A redução do CuO ocorre em temperatura de 425 K, muito menor que em outros sistemas, o que foi atribuído à existência de sítios vacantes de oxigênios [11] próximos ao CuO superficial (vide Figura 1). O catalisador de 2.5 Cu/ZrO₂, quando modificado através da adição de 0.5 % em peso de KOH sobre o precursor 2,5CuO/ZrO₂ previamente tratado em ar, resulta no catalisador denominado de 0,5KOH/(2,5Cu/ZrO₂). Os resultados de seletividade para os diferentes produtos de reação, para o catalisador 0,5KOH/(2,5Cu/ZrO₂), estão apresentados na Tabela 2. Comparando-se os resultados de seletividade para acetato de etila para os catalisadores antes e após a adição de potássio, amostras 2,5CuO/ZrO₂ e 0,5KOH/2,5Cu/ZrO₂

respectivamente, verifica-se que com a adição de potássio tem-se um decréscimo da seletividade para acetato de etila de 53 para 34 %. Com base nestes resultados seria razoável supor que o decréscimo de seletividade para acetato de etila para a amostra 0,5KOH/2,5Cu/ZrO₂, representaria o efeito do potássio sobre a superfície do Cu/ZrO₂, onde exerceria um efeito similar ao apresentado pelo Zn quando se tem a formação da liga Cu-Zn, onde a presença de um segundo elemento inativo sobre a superfície do Cu causaria efeitos geométricos com a supressão da atividade para a formação do acetato de etila.

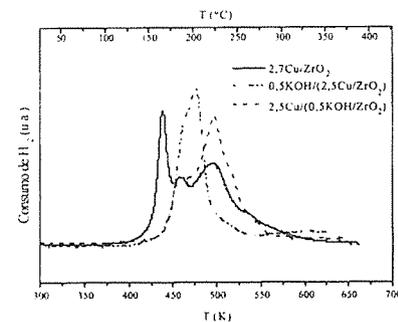


Figura 1. Redução a temperatura programada dos precursores dos catalisadores de Cu suportados em ZrO₂.

Considerando-se que ZrO₂ é um semiconductor do tipo-p, considerando-se também a alta mobilidade do K [12], poder-se-ia supor que para este tipo de suporte o potássio poderia localizar-se preferencialmente sobre a superfície metálica, em vez de na superfície do suporte. Diferente ocorreria com o suporte Al₂O₃ que apresenta uma alta acidez e a tendência seria a localização preferencial do potássio sobre o suporte em vez do metal. Com base nesta hipótese foram realizadas modificações no catalisador de 2,7Cu/ZrO₂, o qual foi preparado por impregnação do precursor de Cu sobre zircônia previamente tratada com 0,5 % em peso de KOH, o catalisador resultante foi denominado de 2,5Cu/(0,5KOH/ZrO₂). Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos testes catalíticos para 5% de conversão do etanol com o catalisador 0,5KOH/(2,5Cu/ZrO₂). Comparando os resultados de seletividade para acetato de etila para as amostras 0,5KOH/(2,5Cu/ZrO₂) e 2,5Cu/(0,5KOH/ZrO₂), ambas com 0,5 % em peso de KOH, verifica-se que as amostras na qual o suporte foi modificado previamente com KOH, apresenta forte supressão da atividade e seletividade para formação do acetato de etila. Esta forte supressão de atividade para acetato de etila não poderia ser atribuída apenas à

presença do potássio na superfície do Cu, pois as amostras apresentam o mesmo teor de potássio.

Os resultado da análise de TPR da amostra de 2,5Cu/(0,5KOH/ZrO₂), Figura 1, mostra uma diminuição significativa do pico a 425 K, atribuído à redução do CuO próximo a sítios vacantes de oxigênio. Considerando-se a alta dispersão do Cu nestes catalisadores, estes resultados poderiam sugerir que a formação do acetato de etila a partir do etanol ocorre fundamentalmente nos sítios de cobre influenciados eletronicamente pelos sítios vacantes de oxigênio do suporte.

A titânia é um semiconductor negativo com função trabalho de 3,0 eV menor que para o cobre 4,55 eV [7] e de forma similar a zircônia apresenta sítios ácidos e básicos [10]. Dando continuidade aos estudos do efeito do suporte em catalisadores de cobre na reação de transformação do etanol a acetato de etila foram preparados dois catalisadores com a mesma carga de cobre que empregada para o sistema CuZrO₂. Os resultados dos ensaios catalíticos usando estes catalisadores de CuTiO₂ são apresentados na Tabela 2. Para temperaturas superiores a 513 K, tem-se a formação de grandes quantidades de produtos pesados de difícil quantificação, sendo o crotonaldeído o principal produto pesado formado. A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, verifica-se a presença da metililcetona como o principal produto de condensação formado, diferente que o observado para os demais catalisadores estudados, onde o principal produto de condensação foi o acetato de etila.

A formação de produtos de condensação aldólica de aldeídos é esperada em catalisadores ácidos ou básicos. Desta formar duas moléculas de aldeídos condensam-se para formar um β-hidroxi aldeído, o qual se desidrata facilmente para formar um aldeído insaturado [13]. Em catalisadores ácidos e ativos para transferência de hidrogênio, tem-se também a hidrogenação do aldeído insaturado seguido da desidratação formando assim hidrocarbonetos com duplas ligações conjugadas [14]. Idriss e colaboradores [15] descrevem que quando o acetaldeído adsorve sobre TiO₂, o oxigênio do retículo cristalino age como uma base para abstrair um próton da posição α do aldeído para formar uma espécie nucleofílica (-CH₂CHO), a qual pode atacar o grupo carboxílico eletrofílico de uma outra molécula de aldeído, formando assim uma espécie aldólica adsorvida. O aldol desidrata-se facilmente para formar o crotonaldeído. Luo e Falconer [16] a partir dos estudos de desorção a temperatura programada apresentam que o acetaldeído sofre uma série de condensações aldólicas sobre a superfície da titânia (Degussa P-25), iniciando pela formação do crotonaldeído e resultando em compostos de alto peso molecular e com duplas ligações conjugadas. Compostos aromáticos também são formados e a altas temperaturas tem-se a formação de coque.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se que interessantemente com o aumento da carga de Cu de 2,7 para 8,8 % em peso tem-se um decréscimo da seletividade para acetato de etila e também um decréscimo da seletividade para formação dos demais produtos de condensação, exceto o crotonaldeído. Com o aumento do teor de Cu de 2,7 para 8,8 % em peso, tem-se um aumento da área superficial de Cu de 0,2 para 0,7 m²/g de cat., respectivamente. Estes resultados sugerem que com o aumento da carga de Cu tem-se um bloqueio de espécies de oxigênio do TiO₂, capaz de abstrair um próton da posição α do acetaldeído para formar uma espécie nucleofílica (-CH₂CHO) e iniciar a reação de condensação aldólica.

Considerando-se que os catalisadores de Cu/TiO₂ estudados apresentam uma baixa dispersão do Cu com valores entre 6,6 a 8,0 m²/g de Cu. Esses valores de dispersão corresponderiam a um grande tamanho de partícula de Cu. Sendo o Cu mássico ativo para formação do acetato de etila, era de se esperar que os catalisadores de Cu/TiO₂ com o aumento da carga de Cu fossem cada vez mais ativos para formação do acetato de etila. A baixa dispersão observada, aliada à baixa seletividade para acetato de etila poderia sugerir a migração do CuO no óxido de titânio, resultando em um menor número de espécies de Cu expostas na superfície, as quais se comportariam de forma semelhante a espécies de Cu isoladas. O fato da amostra com menor teor de Cu ser mais ativa para formação de acetato de etila e metililecetona/butanol, sugere que as partículas de cobre metálico não são as únicas responsáveis pela formação destes produtos, o mais provável é que para estes catalisadores nestas reações participem conjuntamente os sítios oxigênio do suporte e o Cu metálico. Com o aumento da carga de Cu tem-se o bloqueio dos sítios de oxigênio.

Conclusões

Dentre as espécies de Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺, apenas as espécies Cu⁰, não isoladas entre si na superfície do suporte são ativas para as reações de desidroacoplamento do etanol em acetato de etila e também para desidrogenação do etanol. Enquanto que as espécies Cu⁰ isoladas ou Cu⁺ e Cu²⁺ são ativas apenas para desidrogenação do etanol.

A seletividade para acetato de etila é fortemente influenciada por efeitos geométricos causados pela formação de ligas com um elemento inativo como o zinco ou pela presença de íons como o K na superfície do Cu⁰. A formação de ligas Cu-Zn ou a presença de K exercem um efeito negativo na seletividade para acetato de etila, devido à diluição superficial dos átomos de Cu.

A atividade do Cu⁰ para a reação de desidroacoplamento do etanol para acetato de etila é fortemente influenciada pelo tipo do suporte utilizado. O suporte ZrO₂, exerce um efeito positivo na seletividade para formação do acetato de etila. A interação Cu⁰ e sítios vacantes de oxigênio com as propriedades ácidas de ZrO₂ geram os sítios de Cu mais seletivos para formação do acetato de etila do que quando suportados em sólidos neutros (SiO₂) ou isolante (Al₂O₃). Os catalisadores de Cu/TiO₂ foram ativos para formação de produtos de condensação aldólica.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

1. J. M. C. Bueno; M. Gazzano; M. G. Coelho; A. Vaccari, *A. Appl. Catal. A*, 1993, 103, 69-78.
2. S. Sato; M. Ijima; T. Nakayama; T. Sodesawa; F. Nozaki, *J. Catal.* 1997, 169, 447-454.
3. R. M. Duran, Tese De Doutorado, Universidade Federal De São Carlos, 2000.
4. J. C. Kenvin; M. G. White; *J. Catal.*, 1992, 135, 81-91.
5. Y. Kanai; T. Watanabe; T. Fujitani; M. Saito; J. Nakamura; T. Uchijima, *Energy Convers. Mgmt.*, 1995, 36, N 6-9, 649.
6. N. Iwasa & N. Takezawa. *Chem. Soc. of Japan.*, 1991, 64, 2619-2623.
7. H. W. Chen; J. M. White; J. G. Ekerdt; *J. Catal.* 1986, 99, 293-303.
8. J. Pritchard; T. Catterick; R. K. Gupta, *Surf. Sci.* 1975, v.53, 1.
9. J. Fung., & I. Wang, *J. Catal.* 1998, 166, 327-334.
10. L. Lu; T. Hayakawa; T. Veda; M. Hara; K. Domen; K. Maruya; *Chem. Lett.* 1998, 65- 66.
11. W. P. Dow; Y. P. Wang; T. J. Huang, *J. Catal.* 1996, 160, 155-170.
12. J. W. Niemantsverdriet. *Spectroscopy in Catalysis*. New York, Editora VCH, 1995
13. T. W. G. Solomons; *Organic Chemistry*. 6.ed. New York, John Wiley & Sons, 1996.
14. J. M. C. Bueno, Tese de Doutorado, EPUSP, 1987.
15. H. Idniss; K. S. Kim; M. A. Barteau, *J. Catal.* 1993, 139, 119-133.
16. S. Luo, S. & J. L. Falconer; *Catal Lett.* 1999, 57, 89-93.



Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Xerogéis Pd/SiO₂

Ana Paula Guimarães de Sousa*¹, Rochel Montero Lago¹, Nelcy Della Santina Mohallem¹

¹Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais – Av. Antônio Carlos, 6627 – Belo Horizonte – 31270-901
e-mail: analu.bhz@zaz.com.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foram preparados xerogéis de Pd/SiO₂ pelo processo sol-gel. Os materiais obtidos foram tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C e caracterizados por difração de raios-X, análises térmicas (DTA/TG), adsorção de N₂ e porosimetria de mercúrio. Os xerogéis obtidos mostraram alta superfície específica com uma forte contribuição de mesoporos. Tratamentos térmicos a temperaturas de até 700°C mostraram pequeno efeito nas propriedades texturais destes materiais, sendo que a 900°C uma forte sinterização é observada. Estes materiais, especialmente o Pd/SiO₂(300°C), se mostraram muito ativos para a oxidação total do clorobenzeno, sendo esta atividade dependente principalmente da presença de Pd⁰.

In this work Pd/SiO₂ xerogels were prepared by the sol-gel method. The materials were thermally treated at 300, 500, 700 and 900°C, and characterized by powder X-ray diffraction, thermal analyses (DTA/TG), N₂ adsorption and mercury porosimetry. The obtained materials showed high specific surface with strong contribution of mesopores. Thermal treatment at temperatures up to 700°C produced little effect on the textural properties of the materials, whereas at 900°C a strong sinterization was observed. These materials, especially Pd/SiO₂(300°C), showed high activity for the total oxidation of chlorobenzene, and this activity was dependent mainly on the presence of Pd⁰.

Introdução

O processo sol-gel tem sido extremamente utilizado na preparação de vidros e cerâmicas para aplicações estruturais, óticas e eletrônicas.^{1,2} Este método possui grande potencial na preparação de catalisadores, pois produz materiais com alta superfície específica, porosidade controlada, permitindo a incorporação de diferentes componentes altamente dispersos na matriz.^{3,4}

Materiais obtidos pelo processo sol-gel na forma de xerogel têm sido extensivamente estudados como catalisadores em uma variedade de reações, tais como reações de oxidação parcial, epoxidação, nitroxidação, aminação, hidrogenações, hidrogenólises, dentre outras.^{3,6} Por outro lado, materiais sol-gel contendo paládio tem sido pouco investigados. Por exemplo, xerogéis de paládio e prata suportados em sílica⁷ e Pd/Al₂O₃,⁸ preparados pelo processo sol-gel, foram testados em reações de hidrogenodescloração de compostos organoclorados e CFCs.

Dentre os contaminantes orgânicos, atenção especial tem sido dada aos organoclorados devido à sua toxicidade e permanência no meio ambiente.^{9,10} A tecnologia utilizada para a destruição de compostos organoclorados é a incineração a altas temperaturas (>1000°C), produzindo então CO₂, HCl e pequenas quantidades de Cl₂ e CO.¹¹ A incineração é um processo caro, pois as altas temperaturas de incineração e as baixas concentrações de organoclorados exigem grande consumo de combustível, sendo necessários materiais especiais para a construção de reatores resistentes à corrosão, devido à presença de HCl/Cl₂ a alta temperatura.

Como alternativa para a incineração, existe a oxidação catalítica em condições reacionais brandas, utilizando como catalisadores metais nobres suportados, óxidos de metais de transição (como cromo, cobre, ferro, manganês, cobalto e níquel) e óxidos de natureza ácida (por exemplo zeólitas).¹²⁻¹³

Estudos recentes têm se concentrado, principalmente, na hidrogenodescloração de compostos organoclorados

utilizando catalisadores que possuem como base metais nobres, como por exemplo paládio.^{14,15,16}

Neste trabalho foram preparados e caracterizados xerogéis de Pd/SiO₂. Foi estudado o efeito do tratamento térmico nas propriedades estruturais e texturais, bem como alguns testes preliminares da atividade catalítica dos materiais obtidos para a oxidação do clorobenzeno.

Experimental

Os compostos foram preparados misturando-se TEOS (tetraetilortossilicato), etanol e água, numa razão molar de 1/3/10, utilizando como catalisadores, HCl e HF. Paládio na forma de PdCl₂ (5% em mol) foi adicionado à solução durante a preparação. Esta mistura ficou sob agitação por uma hora, para homogeneização e, em seguida, foi deixada em repouso até a gelificação, que ocorre devido a processos de hidrólise e policondensação. Os géis limados obtidos foram, então, submetidos ao envelhecimento à temperatura de 110°C por 24 horas e, em seguida, tratados termicamente a 300, 500, 700, 900°C por 2 horas ao ar.

Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (Rigaku Geiger-Flex 2037, CuK α = 1.54051Å). A superfície específica, porosidade e o raio médio de poros foram obtidos pela técnica BET, em um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200, utilizando nitrogênio em 22 ciclos de adsorção e dessorção. A presença de macroporos nas amostras, que não são identificados pela técnica BET, foi obtida através de um porosímetro de mercúrio da Micromeritics AutoPore II modelo 9220 V2.03. Para as análises térmicas foi utilizado um equipamento da TA instruments, modelo SDT 2960 simultaneous DTA-TGA, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 1400°C. As reações catalíticas foram conduzidas em um reator de leito fixo, com 30 mg, passando-se um fluxo de ar sintético (30mL.min⁻¹). O composto organoclorado foi introduzido na corrente de ar através de um saturador com temperatura controlada (Figura 1). Para o clorobenzeno a temperatura do saturador foi mantida a 0°C, produzindo uma pressão de vapor de aproximadamente 4 mmHg e uma concentração de aproximadamente 0.57% (em volume). Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa (Shimadzu / GC 17A) equipado com detector FID e coluna capilar Alltech Econo-Cap SE (30m x 0,32mm x 0,25µm).

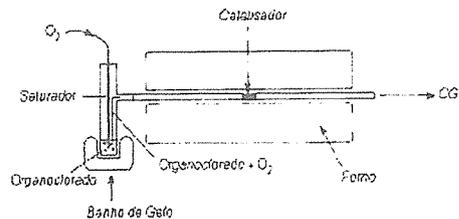


Figura 1 – Esquema da montagem utilizada nos testes Catalíticos

Resultados e Discussão

Análises Térmicas (DTA/TG)

A Figura 2 mostra as curvas TG/DTA para o xerogel Pd/SiO₂

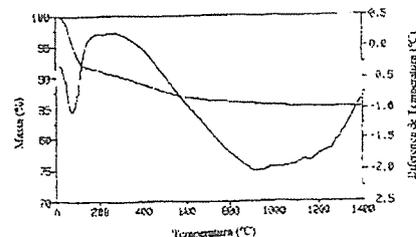


Figura 2 - Curvas DTA/TG para xerogel Pd/SiO₂ seco a 110°C (10°C/min, em N₂)

Observa-se uma perda de massa de cerca de 8% acompanhada de um pico endotérmico em aproximadamente 100°C, provavelmente devido à evaporação de álcool e água residual. Entre 150 e 700°C ocorre uma perda de 10% que poderia ser atribuída a vários processos, tais como, a decomposição térmica de grupos orgânicos residuais que não reagiram até a etapa final de secagem e às possíveis reações tardias de polimerização. A temperaturas superiores a 800°C não ocorre mais perda de massa. No entanto, observa-se um evento endotérmico entre 500 e 1400°C, que pode ser atribuído ao processo de densificação da sílica pura. O pequeno pico endotérmico observado a temperaturas mais elevadas, 1200°C, é atribuído à formação de cristais de cristobalita e de quartzo.¹⁷ Análises DTA/TG da matriz pura SiO₂, sem a presença de paládio, mostrou comportamento térmico idêntico ao da amostra Pd/SiO₂. Com base nestas análises TG/DTA foram selecionadas as temperaturas de tratamento térmico de 300, 500, 700 e 900°C.

Difração de raios-X

A Figura 3 apresenta os difratogramas para os xerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.

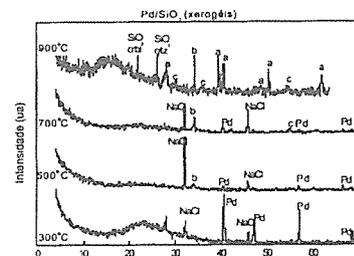


Figura 3 – Difratogramas de raios-X de xerogéis Pd/SiO₂ tratados a (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C

Observa-se, na amostra tratada termicamente a 300°C, a presença de paládio, mostrando que nas condições sol-gel, após tratamento a 300°C, o Pd(II) é reduzido a Pd⁰. Quando a amostra é aquecida de 500 a 900°C, os picos relativos ao paládio metálico diminuem fortemente. Observa-se o surgimento do pico (b), que irá aumentar em intensidade com o aumento da temperatura de tratamento, característico do óxido de paládio PdO. Observa-se também o aparecimento do pico (c) que pode ser atribuído ao óxido de paládio Pd₂O₃. O difratograma da amostra tratada a 900°C sugere, ainda, a cristalização da sílica com a formação de quartzo e cristobalita. A 900°C observa-se, também, uma série de novos picos (a) atribuídos a formação de Pd₄Si.

A variação do tamanho de partícula do paládio metálico em função da temperatura de tratamento, para os xerogéis, foi estimada pela equação de Scherrer. O xerogel tratado a 300°C apresentou o maior tamanho de partícula (123 nm), seguido do material tratado a 700°C (57 nm) e 500°C (40 nm). Observa-se que com o aumento da temperatura, o tamanho das partículas de Pd⁰ nos xerogéis, por DRX, tende a diminuir. Este efeito pode estar relacionado com a oxidação do Pd⁰ para o PdO, resultando na diminuição do tamanho dos cristaltos de paládio.

Análises de área superficial BET

A superfície específica e o tamanho médio de poros dos xerogéis Pd/SiO₂ obtidos através da técnica BET, para as amostras tratadas a 300, 500, 700 e 900°C, são mostrados na Tabela 1. Esta tabela também mostra alguns valores para as características texturais das amostras obtidas por porosímetro de mercúrio.

Tabela 1 – Características texturais das amostras, tratadas em diferentes temperaturas

Temp. (°C)	Superf. Espec. BET (m ² /g)	Superf. Espec. Porosim. (m ² /g)	Raio médio de Poros (Å)	Porosidade (%)
300	378	390	32	39
500	392	550	35	51
700	402	496	35	48
900	74	74	36	50

Os resultados da Tabela 1 mostram um pequeno aumento na superfície específica, medidas pela técnica BET, quando a temperatura de tratamento aumenta até 700°C. Entretanto, para o xerogel tratado a 900°C há uma grande diminuição da superfície específica, que está relacionado a um processo de sinterização e densificação da amostra. Os resultados obtidos no porosímetro de mercúrio mostraram a presença de macroporos nas amostras tratadas a 500 e 700°C. Já nas amostras tratadas a 300 e 900°C, observa-se apenas a presença de mesoporos. Isto pode ser verificado através da diferença nas superfícies específicas obtidas pela técnica BET e através do porosímetro de mercúrio.

A isoterma de adsorção e a distribuição de tamanho de poros obtidos para os xerogéis Pd/SiO₂ são mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

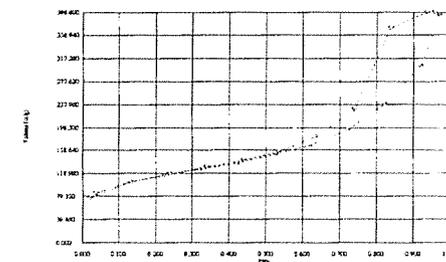


Figura 4 – Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel Pd/SiO₂

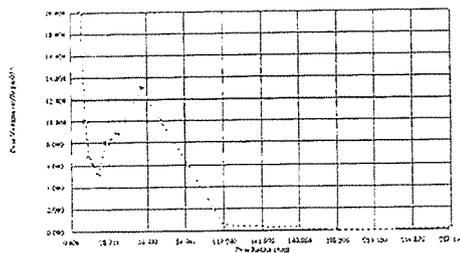


Figura 5 – Curva de distribuição de tamanho de poros em função do raio médio de poros para xerogel Pd/SiO₂

Observa-se uma isoterma de adsorção do tipo IV, similar para as diferentes temperaturas de tratamento, que é tipicamente obtida para sólidos com grande contribuição de mesoporos.¹⁸ As histereses de adsorção-dessorção observadas para estes materiais foram semelhantes à do tipo A', que sugere a presença de poros cilíndricos com ambos os lados abertos. O xerogel tratado a 900°C não mostra histereses, provavelmente devido à sinterização do material com o desaparecimento dos microporos.

Testes Catalíticos

Os xerogéis Pd/SiO₂, tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C, foram testados como catalisadores na oxidação total do clorobenzeno. Nas condições de reação, o clorobenzeno foi completamente oxidado não sendo detectado qualquer subproduto orgânico. A Figura 6 mostra os resultados de conversão de C₆H₅Cl obtidos.

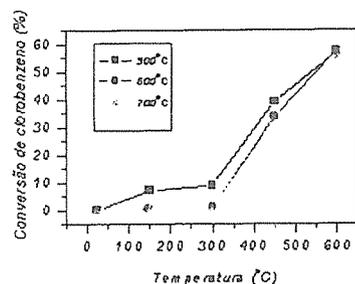


Figura 6 – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença do xerogel Pd/SiO₂

Observa-se que o xerogel tratado a 300°C mostra atividade catalítica superior, convertendo ca. de 8% já a 150°C. Por outro lado, os materiais tratados a 300, 500 e 700°C são ativos para a conversão C₆H₅Cl somente a partir de 300°C. O xerogel tratado a 900°C não mostrou atividade catalítica significativa para a conversão de clorobenzeno. Para explicar estes resultados dois fatores devem ser

analisados: superfície específica e fase ativa do catalisador. No caso dos catalisadores Pd/SiO₂(300°C), Pd/SiO₂(500°C) e Pd/SiO₂(700°C) que mostram superfícies específicas e porosidades semelhantes, a atividade catalítica deve estar sendo determinada pela forma do paládio presente. Estes resultados sugerem que a fase ativa na oxidação total de clorobenzeno é o paládio metálico. De acordo com os dados de DRX, observa-se que concentração de Pd⁰ aumenta na seguinte ordem: Pd/SiO₂(300°C) > Pd/SiO₂(500°C) > Pd/SiO₂(700°C), que é a mesma ordem de atividade catalítica observada. No caso da amostra Pd/SiO₂(900°C), o paládio foi completamente oxidado para PdO₂, ocorrendo também forte sinterização do material, levando a uma drástica redução da atividade catalítica.

Conclusões

Os xerogéis Pd/SiO₂ obtidos neste trabalho mostraram alta superfície específica com uma forte contribuição de mesoporos. Tratamentos térmicos a temperaturas de até 700°C mostraram pequeno efeito nas propriedades texturais destes materiais. Após tratamento a 300°C, o paládio encontra-se disperso na matriz na forma metálica, que se oxida gradativamente quando o xerogel é tratado em ar a temperaturas superiores. Estes materiais, especialmente o Pd/SiO₂(300°C), se mostraram muito ativos para a oxidação total do clorobenzeno, sendo esta atividade dependente, principalmente, da presença de Pd⁰.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, PADCT, Laboratório de vidros – Setor de Química – CETEC-MG.

Referências Bibliográficas

1. L.L. Hench; J.K. West *Chem. Rev.* **1990**, *9*, 33.
2. C.J. Brinker; G.W. Scherer *Sol-gel Science*, Academic Press, San Diego, CA, **1990**, 908.
3. D.R. Ulrich *J. Non-Cryst. Sol.* **1990**, *121*, 465.
4. J.D. Mackenzie *J. Non-Cryst. Sol.*, **1988**, *100*, 161.
5. G.M. Pajonk; T. Manzalji *Catal. Lett.*, **1993**, *21*, 361.
6. Y. Sun; P.A. Sermon *Catal. Lett.*, **1994**, *29*, 361.
7. B. Heinrichs; P. Delhez; J.P. Schoebrechts; J.P. Pirard *J. Catal.*, **1997**, *172*, 322.
8. M. Ócal; M. Maciejewski; A. Baiker *Appl. Catal. B: Environm.*, **1999**, *21:4*, 279.
9. S.J. Gregg; K.S.W. Sing *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Limited, London, **1997**.
10. L.E. Manzer *Science*, **1990**, *249*, 31.

11. D. Bose.; S.M. Senkan *Combustion Sci. Tech.*, **1983**, *35*, 187.
12. J. Staehlin; J. Hoigne *Environm. Science Tech.*, **1985**, *19*, 1206.
13. G.R. Peyton; W.H. Glaze *Environm. Science Tech.*, **1988**, *22*, 761.
14. R.W. van den Brink; M. Krzan; M.M.R. Feijen-Jeurissen; R. Louw; P. Mulder *Appl. Catal. B: Environm.*, **2000**, *24*, 255.
15. M. Bonarowska; A. Malinowski; W. Juszczak; Z. Karpinski *Appl. Catal. B: Environm.*, **2001**, *30*, 187.
16. G. Del Angel; J. L. Benitez *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2001**, *165*, 9.
17. E.M.B. Sousa, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.
18. S. Lowell; J.E. Shields *Powder Surface Area and Porosity*, Wiley, 2ª ed., New York, **1984**.



Avaliação da Produção de Hidrogênio por Reforma de Etanol com Catalisadores Cu/Nb₂O₅

Roberta Carolina Pelissari Rizzo* e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado.

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo, 5790, Bloco D-90 CEP-87020-900. Maringá - PR. e-mail: robertacr@deq.uem.br.

Resumo - Abstract

Catalisadores Cu/Nb₂O₅, apresentando quatro concentrações diferentes de cobre (3, 5, 10 e 15%), foram preparados por precipitação da fase ativa no suporte, impregnação e mistura mecânica. Os catalisadores foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica, área superficial específica, difração de raio-X, redução à temperatura programada e espectroscopia de reflectância difusa. Pelos resultados das análises de caracterização pôde-se verificar a influência dos métodos de preparação, bem como do teor de cobre presente em cada um dos catalisadores. Os catalisadores foram, então, testados na produção de hidrogênio através da reforma do etanol. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que a reação ocorre em condições similares às utilizadas para a reforma do metanol. Os únicos produtos gasosos encontrados foram CO₂ e H₂. No material condensado foi encontrado éter etílico nos catalisadores preparados por mistura mecânica.

Cu/Nb₂O₅ catalysts, showing four different copper concentrations (3, 5, 10 and 15%), were prepared by active phase's precipitation in the support, impregnation and mechanic mixture. The catalysts were characterized by spectrometry of atomic absorbing, specific superficial area, diffracting X-rays, reduction programed temperature and diffuse reflectance spectroscopy. By the results of the characterization's analysis it was possible to verify the influence of the preparation's methods, as well as the copper concentration present in each one of the catalysts. The catalysts were, then, tested in the hydrogen production through the ethanol steam-reforming. The results of the catalysts tests showed that the reaction happens in similar conditions as utilized to the methanol steam reform. The only gaseous products found were CO₂ and H₂. It was found in the condensed material ethylic ether in the catalysts prepared by mechanic mixture.

Introdução

Júlio Verne já previa em sua época a hipótese do hidrogênio como fonte de energia: "Água, sim, meus amigos, eu acredito que a água será usada como combustível pelo hidrogênio e oxigênio que possui, e estes, usados sozinhos ou juntos, nos fornecerão inesgotável fonte de calor e luz".

Embora não seja uma fonte primária de energia, o hidrogênio se constitui em uma forma conveniente e flexível de transporte e uso final de energia. Sua combustão é não poluente (o produto da combustão é água em forma de vapor d'água, não aparecendo gás carbônico ou o venenoso monóxido de carbono), além de ser uma fonte de energia barata.

A principal dificuldade de utilização de hidrogênio como combustível é o custo de sua produção. Neste contexto uma alternativa mais barata poderia viabilizar a utilização de hidrogênio em células de combustível. A produção de hidrogênio via reforma do metanol é um

processo simples que está sendo considerado como gerador de hidrogênio para alimentar células de combustível em veículos automotivos. Atualmente a Alemanha detém os principais testes de motores a hidrogênio, tanto em ônibus como em automóveis. No entanto a produção de metanol ainda usa matéria prima de origem fóssil, não renovável e num balanço geral sempre haverá produção de CO₂, senão na combustão automotiva, então na reforma com a produção de H₂ (CO₂ também é produto).

A alternativa de utilização de etanol como matéria prima é atraente, pois o balanço de CO₂ é nulo. Etanol provém de fonte reciclável (fermentação de caldo de cana), não contribuindo para o efeito estufa. Em países como o Brasil essa alternativa é particularmente atraente pois o etanol é produzido em larga escala, com baixo preço.

Partindo-se da hipótese de a reforma do etanol poder seguir mecanismo semelhante à reforma do metanol, catalisadores a base de cobre-óxido semicondutor n devem ser eficazes na reação.

Industrialmente, a reação de reforma do metanol para produção de hidrogênio utiliza o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, onde a fase ativa é atribuída à interação Cu-ZnO por alguns autores, que admitem que Cu¹⁺ disperso no óxido de zinco é a fase ativa (Machado e Schmal, 1995 e Klier et al. 1979). Sabendo-se que óxidos semicondutores tipo n perdem com certa facilidade oxigênio, gerando vacâncias, pode-se inferir que as propriedades semicondutoras do óxido são responsáveis pela geração de sítios com o cobre. Wezhao et al (1984) utilizaram catalisadores Pt/ZnO comparativamente com Pt/TiO₂ em função das propriedades semicondutoras semelhantes. Machado e Schmal (1995) encontraram comportamento semelhante frente à reação de reforma do metanol em catalisadores Cu/ZnO, Cu/TiO₂ e Cu/Nb₂O₅, evidenciando que a propriedade semicondutora capacita o óxido de zinco para produzir o sítio ativo, interagindo com cobre metálico.

Análises de DRS (Espectroscopia de Reflectância Difusa) e TPR (Redução à Temperatura Programada) realizadas por Machado (1995) mostraram que a interação começa a ser formada na etapa de calcinação do precursor e se completa na de redução. Em outro trabalho, Machado et al. (1996) analisaram catalisadores Cu/Nb₂O₅ com concentração de cobre variando entre 5 e 22%. Foi verificado que quanto menor for o teor de cobre, tanto maior é a atividade, mostrando que quanto mais exposto à interação Cu-Nb₂O₅ (menor quantidade de cobre) mais ativo é o catalisador. A utilização desses catalisadores na reforma do etanol levou a um desempenho semelhante quando comparado com a reforma do metanol. No entanto a atividade é mais baixa, apesar de não terem sido encontrados subprodutos como ocorre quando etanol é o reagente.

Tomando-se como ponto de partida a semelhança entre o mecanismo de reforma do metanol e do etanol, foram preparados catalisadores Cu/Nb₂O₅ em concentrações variadas, por impregnação, mistura mecânica e precipitação. Os mesmos foram caracterizados por TPR, DRS, DRX, Espectrometria de Absorção Atômica e Área Superficial Específica. Os testes catalíticos de reforma do etanol foram realizados nas mesmas condições utilizadas para a reforma do metanol em outros trabalhos (Machado, 1995).

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Inicialmente Nb₂O₅ foi preparado por lavagem e tratamento térmico de Nb₂O₅.nH₂O (CBMM), segundo metodologia descrita por Nozaki et al (1997), que consistiu em calcinação a 673K por 3h e 773K por 4h. Foram preparados catalisadores Cu/Nb₂O₅ pelos seguintes métodos:

Precipitação da fase ativa no suporte - consistiu na adição de solução de Na₂CO₃ em uma solução de Cu(NO₃)₂ com Nb₂O₅ em suspensão. A solução de nitrato de cobre,

com concentração 1M, foi adicionada sobre o óxido em pó e agitada lentamente. A precipitação do precursor ocorreu com a adição de carbonato de sódio a 353K, até pH entre 6,8 e 7,0, na mistura de nitrato e óxido.

Impregnação- partiu-se de solução 1mol/L de Cu(NO₃)₂ sendo a água evaporada do meio com agitação branda.

Mistura mecânica - foram misturados mecânicamente óxido de cobre com oxalato de nióbio da CBMM. Foi também preparado um catalisador com teor de 5% de Cu por mistura mecânica, mas com Nb₂O₅ calcinado, o mesmo utilizado nos métodos anteriores.

Todos os catalisadores foram calcinados a 673K por 5 horas. Quanto aos catalisadores preparados por mistura mecânica com oxalato de nióbio foi necessário calciná-los por mais três horas a 1023K, para eliminação completa dos produtos da decomposição do oxalato.

Caracterização dos catalisadores

Espectrometria de Absorção Atômica: os catalisadores foram caracterizados quimicamente pela análise em um espectrofotômetro de absorção atômica em equipamento Varian para verificar o teor real de Cu e Nb presentes.

Redução à Temperatura Programada (TPR): Nas análises de redução à temperatura programada foi utilizado equipamento construído no DEQ/UEM, com mistura H₂/Ar, 1,75% e programação de aquecimento a 10°C/min. Consistiram em medir o consumo de hidrogênio resultante da redução do óxido metálico contido na amostra de catalisador. Foi também possível, através da referida análise, determinar a faixa de temperatura na qual o óxido semicondutor (Nb₂O₅) presente no catalisador é reduzido, bem como a temperatura correspondente ao máximo de redução. Essas informações são úteis para a determinação da etapa de ativação do catalisador

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS): esta análise teve o objetivo de identificar e qualificar a natureza dos estados de oxidação e coordenação dos íons do cobre nos catalisadores

Área superficial Total: as áreas superficiais foram analisadas em um medidor de área superficial CG 200 que utiliza o método B.E.T. para o cálculo.

Difração de Raio-X: com a análise de raio X pôde-se verificar a influência dos tratamentos térmicos sofridos pelo óxido e a influência do método de preparação.

Teste Catalítico

Para os testes catalíticos foi utilizada uma micro-unidade, com micro-reator de vidro em U no qual foi introduzida uma mistura contendo 100mg do catalisador e 400mg de sílica (sílica gel para cromatografia Merck), um diluente. Os catalisadores foram ativados em fluxo de mistura H₂-N₂ (40% H₂) a 573K/4h. Para a reação utilizou-se mistura etanol-água com razão molar igual a um, vazão de reagentes 0,8mL/min. A mistura reagente era bombeada líquida entrando em um pré-aquecedor, vaporizada e aquecida à temperatura de reação, 573K. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de espectrometria de absorção atômica e área superficial total (Sg), bem como a nomenclatura adotada para os diversos catalisadores Cu/Nb₂O₅ sintetizados. Os valores de área superficial indicam formação de porosidade pelo precipitado de CuO. Isso pode ser evidenciado pelo aumento da área superficial total em catalisadores Cu/Nb₂O₅ com 5,50%, preparados por precipitação, e 3,87% de cobre preparado por impregnação.

Tabela 1. Análise Química e Área Superficial Total dos Catalisadores

Símbolo	Método de preparação	Cu (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Sg (m ² /g)
Nb ₂ O ₅	---	---	---	51
CuO	---	---	---	3
CNP3	Precipitação	1.80	98.20	48
CNP5	Precipitação	5.50	94.50	66
CNP15	Precipitação	14.58	85.42	46
CNI3	Impregnação	3.87	96.10	85
CNI5	Impregnação	5.50	94.50	64
CNI10	Impregnação	11.60	88.40	70
CNM3	Mist. Mecânica	3.00	97.00	---
CNM5	Mist. Mecânica	5.00	95.00	---
CNM15	Mist. Mecânica	15.00	85.00	---
CNM5C	Mist. Mecânica	5.00	95.00	48

Na tabela 2 encontram-se os resultados de redução a temperatura programada (TPR). Essas análises permitiram observar formas diferentes de interação cobre-pentóxido de nióbio em função do modo de preparo do precursor. Enquanto que a redução do óxido de cobre mássico ocorre em uma única etapa, somente nos catalisadores precipitados isso se verifica. Nos demais sempre há redução em duas etapas, com formação de dois picos podendo estar parcialmente ou totalmente separados, como pode ser observado na figura 1. Acrescentando-se também a alteração na temperatura dos máximos de redução, podemos admitir uma interação entre CuO e Nb₂O₅ nos catalisadores impregnados e mistura mecânica. Essa interação promove uma redução mais branda de parte do óxido de cobre presente.

A tabela 3 apresenta os máximos de F(R_∞) (função SKM) e os correspondentes comprimentos de onda de espectros de reflectância difusa (DRS). Todos os catalisadores apresentaram máximos de absorção em comum, entre 650 e 800nm, característico de cobre octaédrico, porém máximo de absorção deslocado para comprimentos de onda maior em relação ao máximo de absorção do CuO. Esse deslocamento é evidenciado pela cor dos precursores preparados. Suas cores variam do verde azulado ao cinza esverdeado, enquanto CuO é preto. Há predominância de tonalidades verde-azuladas

nos catalisadores impregnados e cinza-esverdeadas nos catalisadores precipitados, comprovando as alterações provocadas pelo método de preparação dos catalisadores. As regiões de 300-400nm são características do óxido semiconductor Nb₂O₅.

Tabela 2. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Símbolo	% Redução Cu ⁺² → Cu ⁰	Temp. max. (K)	% Redução do Suporte	Temp. max. (K)
CuO	100.00	650	---	---
CNP3	73.07	547	8.85	1204
CNP5	79.90	536	0.62	1194
CNP15	96.91	546	5.05	1184
CNI3	92.10	631	5.24	1188
CNI5	93.76	615	5.29	1230
CNI10	79.34	582	4.02	1219
CNM5C	90.50	718	4.88	1166

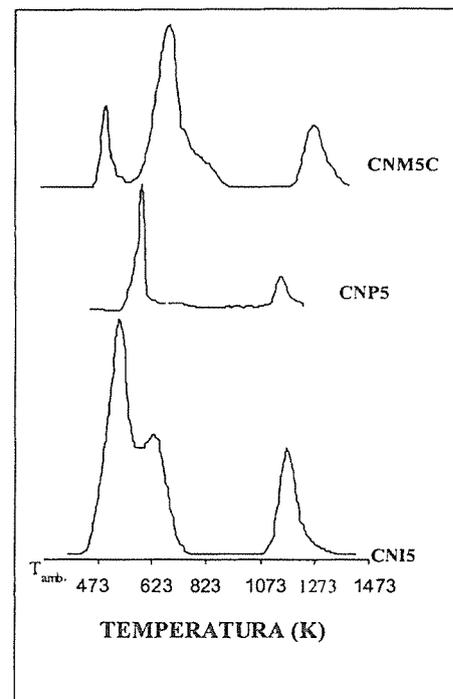


Figura 1.: Curva de TPR dos catalisadores

Pela análise de DRS sabe-se que os máximos na região de 300-400nm são característicos do óxido semiconductor Nb₂O₅. Pôde-se notar a ocorrência de "ombro" ou mesmo

de pico antes desse máximo principal (Figura 2, gráfico característico), representando desvio de parte do óxido para regiões de menor comprimento de onda, devido à dispersão do cobre sobre o óxido, modificando-o.

Tabela 3. Análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) dos Catalisadores

Símbolo	1ºMáx. (nm)	F(R _∞)	2ºMáx. (nm)	F(R _∞)	3ºMáx. (nm)	F(R _∞)
Nb ₂ O ₅	324	0.084	---	---	---	---
CuO	661	0.105	---	---	---	---
CNP3	307	0.163	333	0.169	759	0.096
CNP5	271	0.049	317	0.161	757	0.121
CNP15	242	0.094	317	0.326	707	0.307
CNI3	266	0.011	322	0.026	778	0.016
CNI5	265	0.019	313	0.039	774	0.022
CNI10	266	0.027	340	0.071	846	0.074

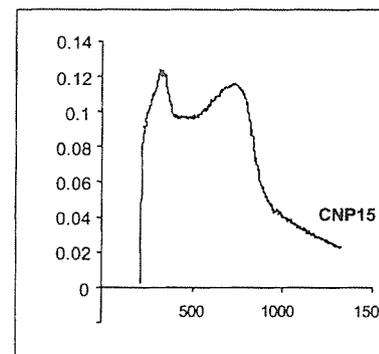


Figura 2 - Espectro NIR-VIS-UV de Reflectância Difusa

Com a análise de raio X pôde-se verificar a influência dos métodos de preparação na cristalinidade dos catalisadores. Observou-se pelos difratogramas das amostras boa cristalinidade nos catalisadores preparados por precipitação e mistura mecânica, já os catalisadores preparados por impregnação apresentaram sinais de amorficidade, que também pode ser sinal de cristaltos de CuO muito pequenos que não aparecem no DRX. Conforme o teor de cobre aumenta, nota-se também um aumento da intensidade dos picos devido ao maior teor de CuO. As tabelas 4 e 5 apresentam os valores de distância interplanar (d), com a respectiva intensidade relativa (I/I₀) para os principais picos de difração típicos de catalisadores de mistura mecânica e precipitação.

Analisando os resultados dos testes catalíticos (Tabela 6), pôde-se observar que os catalisador preparados por mistura mecânica foram os únicos que apresentaram na reação de reforma do etanol formação de éter dietílico. Considerando a conversão total, o catalisador CNM5C foi que apresentou-se mais ativo, porém houve formação de

éter dietílico, mas foi o que produziu em menor quantidade quando comparado com os de mesma preparação. Comprovou-se pelos testes catalíticos que a interação Cu-semicondutor n é importante, pois pelo teste realizado com CuO observou-se baixa seletividade, baixo rendimento e baixa conversão para o produto desejado, hidrogênio. Nessas análises quantitativas, somente foi levado em conta os produtos condensados da reação.

Tabela 4. Dados de difração do catalisador CNM3: ângulos de difração (2θ); distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) dos principais picos.

2θ	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
22.33	4.084	100	Nb ₂ O ₅
24.67	3.703	19	Nb ₂ O ₅
28.83	3.177	94	Nb ₂ O ₅
30.50	3.007	45	Nb ₂ O ₅
32.00	2.869	18	CuO
36.50	2.526	13	CuO
46.33	2.011	43	Nb ₂ O ₅
50.00	1.871	25	CuO
51.00	1.837	17	CuO
55.33	1.703	20	CuO
58.67	1.614	12	Nb ₂ O ₅

Tabela 5. Dados de difração do catalisador CNP3: ângulos de difração (2θ); distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) dos principais picos.

2θ	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
22.50	4.054	94	Nb ₂ O ₅
28.17	3.250	100	Nb ₂ O ₅
36.67	2.514	42	CuO
46.17	2.017	19	Nb ₂ O ₅
50.33	1.860	19	CuO
55.33	1.703	23	CuO

Tabela 6. Resultados dos Testes Catalíticos: Temperatura de reação 573K; Vazão de reagente - 0.8mL/min; Razão molar de água/etanol - 1:1.

Símbolo	Conversão Total (%)	Conversão em H ₂ (%)	Rendimento (%)	Seletividade
CuO	6.8	1.7	24.8	3.9
CNP15	7.3	7.3	100.0	∞
CNI3	3.9	3.9	100.0	∞
CNI5	6.5	6.5	100.0	∞
CNI10	2.4	2.4	100.0	∞
CNM3	10.7	9.1	85.5	71.0
CNM5	4.3	2.7	63.2	20.6
CNM15	3.9	3.2	82.0	54.8
CNM5C	21.0	18.6	88.5	92.5

Durante alguns testes com catalisadores preparados pelos três métodos diferentes foi realizada análise

qualitativa do produto gasoso, sendo observada a presença dos seguintes produtos gasosos: hidrogênio, dióxido de carbono e traços de etanol e água não condensados.

As fórmulas utilizadas para os cálculos dos parâmetros na análise dos testes catalíticos foram as seguintes: Rendimento, $Y = [F_{H_2} / (F_{etanol}_0 - F_{etanol})] \cdot 100$; Seletividade, $S = F_{H_2} / F_{etanol}$, onde F é vazão molar (mol/min) e o subscrito "o" significa vazão de entrada.

Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi contribuir para uma melhor compreensão da atividade dos catalisadores frente a reações de reforma com etanol, bem como a caracterização dos mesmos.

Pelas análises de caracterização dos catalisadores pôde-se concluir que catalisadores preparados por diferentes métodos possuem características diferentes, conseqüentemente performance diferente frente à reação de reforma do etanol.

Os resultados dos testes catalíticos obtidos indicaram que a reação de reforma do etanol ocorre em catalisadores similares ao utilizado para a reforma do metanol, confirmando a hipótese de mecanismo semelhante e mesmo sítio em relação à reforma do metanol. Os únicos produtos gasosos encontrados foram CO_2 e H_2 . No material condensado foi encontrado éter etílico nos catalisadores preparados por mistura mecânica. Observou-se que para catalisadores impregnados existe um teor ótimo, 5% de cobre, CN15. Já para os catalisadores de mistura mecânica observa-se a formação de subproduto. O catalisador preparado por precipitação apresenta comportamento mais parecido com o cobre mássico em relação à conversão, mas sem formação de subproduto.

Agradecimentos

Os autores agradecem: à CBMM pelas amostras de ácido nióbio e oxalato de nióbio gentilmente cedidas, à COPPE pelas análises de DRS realizadas e ao DEQ-UFSCAR pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. F. Nozaki, T. Sodesawa, S. Satoh and K. Kimura, *J. of Catal.* **1987**, 104, 339.
2. H. S. Fogler, *Elements of Chem. Reaction Eng.*, Ed.: Prentice-Hall Int., Inc., **1992**.
3. K. Klier, R. G. Herman, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, T. P. Kobylinski, *J. of Catal.* **1979**, 56, 407.
4. L. Wenzhao, C. Yixuan, Y. Chunying, W. Xiangzhen, H. Zupci, W. Zhaobin, "Studies on Metal-Semiconductor Interaction over Pt-ZnO and Pt-TiO₂", *Proceedings 8th International Congress of Catalysis*, **1984**, 5, 205.
5. N. R. C. F. Machado. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, **1995**.
6. N. R. C. F. Machado, L. A. S. Lucas, M. R. A. Dutra, A. Anais do 11º Cong. Bras. Eng. Quim, **1996**, 1092.
7. N. R. C. F. Machado e M. Schmal, Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, **1995**, 2, 102.



Estudo de Óxidos do Tipo Perovskita na Oxidação do Etanol

Paulo Roberto Nagipe da Silva¹, Martha Lima de Oliveira

Universidade Estadual do Norte Fluminense (UNEF), CCT - LCQUI, Av. Alberto Lamego 2000. CEP. 28015620 - Campos - RJ.

e-mail nagipe@uenf.br

Resumo - Abstract

Foi utilizado um método baseado na co-precipitação de sais em meio oxidante para a preparação de perovskitas do tipo $LaCoO_3$ e $La_{1-x}Mg_xCoO_3$. Após lavagem cuidadosa em presença de acetona e água, obtiveram-se áreas importantes de até 50 m²/g. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, medida de área superficial (BET), XPS e termodesorção de oxigênio adsorvido. Os produtos provenientes da oxidação do etanol, na faixa de temperatura de 160 - 300°C, foram etileno, butadieno, acetona, CO e CO₂, o etanol sendo convertido totalmente em CO₂ a 300°C. O catalisador $La_{1-x}Mg_xCoO_3$ apesar de apresentar uma menor área superficial, apresenta uma porcentagem de conversão comparável ao catalisador $LaCoO_3$. Esta maior atividade areal do catalisador $La_{1-x}Mg_xCoO_3$ está relacionada a uma maior facilidade em perder oxigênio, causando defeitos em sua estrutura.

Through the oxidation and simultaneous coprecipitation of an equimolar mixture of cobalt (III) nitrate and lanthanum (III) nitrate, containing 20 m mol, we got ready a gel hydroxide which was converted to $LaCoO_3$ after calcination at 600°C. Occasionally, lanthanum was partially replaced by magnesium, by addition of magnesium sulfate during the preparation. In the case of the $LaCoO_3$ perovskite, the surface area was of approximately 50 m²/g, while the partial substitution of the ions lanthanum by magnesium, a fall of the superficial area. The prepared perovskites were mainly characterized by X ray diffraction, XPS and temperature programmed desorption. The $La_{1-x}Mg_xCoO_3$ perovskite lose oxygen easily, yielding oxygen-deficient compounds. The catalysts were tested in the reaction of ethanol oxidation under a flow of synthetic air. The products were identified as ethylene, propylene, butadiene, acetone, CO and mainly CO₂. The maximum CO₂ conversion arrives at 300°C. The perovskites $La_{1-x}Mg_xCoO_3$ was more active than perovskites $LaCoO_3$.

Introdução

Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral ABO_3 , sendo A um cátion de maior raio iônico que B. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal do tipo cúbico. Entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (1). É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita (2).

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética. Comercialmente, as perovskitas de elementos

terras raras têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos (3). Na catálise vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade desses catalisadores. Assim, $LaCoO_3$ dopado com estrôncio é particularmente ativo, entre os catalisadores não metálicos, para a oxidação de CO e hidrocarbonetos, além da redução de CO com NO para produzir CO₂ e N₂ (4,5). Outras aplicações tais como: combustão do metano (6), acoplamento oxidativo de alcanos (7), hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos (8), também são igualmente possíveis.

Na preparação das perovskitas são envolvidos métodos químicos e físicos (2), mediante reações envolvendo sólido - sólido e líquido - sólido. As reações

sólido - sólido são usadas, principalmente, quando as áreas superficiais resultantes não constituem um parâmetro importante, sendo empregadas na preparação de materiais cerâmicos (método cerâmico). Os métodos químicos líquido - sólido requerem aparelhagens mais simples e podem originar áreas superficiais maiores que 40 m²/g. Entre os métodos químicos podem-se citar: cristalização, co-precipitação e complexação.

Neste trabalho foi examinada a co-precipitação de uma mistura estequiométrica de hidróxidos de Co/La e Co - Mg/La, na qual a oxidação de Co (II) a Co (III) foi provocada pela co-adição de um agente oxidante (9,10). Valores elevados de área superficial somente podem ser obtidos se o hidróxido gel for desidratado de maneira controlada, pela lavagem com um solvente não aquoso miscível em água (9).

As perovskitas têm sido estudadas como compostos modelos na oxidação de compostos oxigenados. ARAKAWA et al. (11,12) relacionou os perfis de atividade para a oxidação do metanol sobre LnFeO₃ (Ln = La - Gd) e LnCoO₃ (Ln = La - Eu). A atividade decresceu na seguinte ordem Gd > Eu > Sm > Nd > Pr > La. Shimizu (13) achou que óxidos La_{1-x}SrFeO₃ são ativos na oxidação de etanol a acetaldeído na faixa de temperatura de 200 - 450°C. Entretanto a oxidação completa só acontecia acima de 350°C e elevadas pressões parciais de oxigênio. O interesse particular do autor é examinar a oxidação do etanol em presença das perovskitas de LaCoO₃ (cobaltita) e La_{1-x}Mg_xCoO₃ (x = 0,5).

Experimental

Preparação dos catalisadores

Inicialmente foram preparadas as soluções dos sais de nitrato de cobalto II, sulfato de magnésio heptahidratado e nitrato de lantânio dissolvendo-se 20 mmol de cada um desses sais em 100ml de água deionizada. Em seguida, procedeu-se à mistura dos sais de cobalto e de lantânio e dos sais de cobalto, magnésio e lantânio.

Em um outro recipiente, preparou-se uma solução oxidante de hidróxido de sódio (7,2g) em hipoclorito de sódio (3,5M, 30 ml).

Em seguida, sob atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se vagarosamente e sob constante agitação a solução de sais na mistura oxidante. A agitação requerida foi obtida através da passagem de um fluxo violento de nitrogênio pela solução. O emprego da atmosfera inerte é necessário para minimizar a formação de carbonato do produto final. O gel obtido foi lavado cerca de cinco vezes com 100 ml de água deionizada de cada vez. A cada lavagem, o gel foi separado da fase líquida por filtração. Procedeu-se, então, à lavagem com acetona, aproximadamente 300ml, sendo cada etapa de 100ml.

Após 24 horas de repouso em temperatura ambiente, procedeu-se à secagem do material em estufa a 600°C.

Caracterização Físico Química

A identificação da fase do catalisador foi conduzida em um difratômetro de raios X do tipo URD 65 - Rich Seifert & Co. As condições usadas foram: radiação CuK α , filtro Ni, 30kV, 40 mA, varredura 0,05 (2 θ)/5s. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do JCPDS.

As medidas de fissorção foram realizadas em um equipamento do tipo Micromeritics ASAP 2000. A área superficial BET foi determinada através da adsorção de nitrogênio a 77 K e pressão relativa na faixa de 0,05 \leq p/p⁰ \leq 0,20, considerando-se para a molécula de nitrogênio uma área de 0,162nm². Antes das medidas de adsorção as amostras foram desgaseificadas em vácuo de 10⁻³ torr a 423K por 4 horas.

As amostras preparadas foram submetidas a um pré-tratamento com Hélio a 300°C por uma hora. Em seguida, foram resfriadas e colocadas em contato com ar sintético, na temperatura ambiente, durante 30 minutos. O oxigênio adsorvido foi determinado pela termodesorção em temperatura programada (TPD) até a temperatura de 450°C.

Análises de XPS foram realizadas sobre as amostras após desgaseificação sob vácuo de 10⁻⁶ torr. Utilizou-se para excitação dos fotoelétrons, radiação AlK α .

Teste Catalítico

As medidas de atividade na oxidação do etanol foram realizadas em um microrreator de leito fixo operando em pressão atmosférica. O reator, um tubo vertical de 6mm de diâmetro interno, era feito de quartzo e colocado em um forno elétrico também vertical com altura de 250 mm. A temperatura do catalisador foi monitorada por um termopar de chromel - alumel associado a um programador linear de temperatura do tipo EDGON 3P. A alimentação em etanol PA foi proveniente de um saturador em temperatura ambiente, o álcool sendo arrastado até o reator por um fluxo de ar sintético de 3,33 l/h. A temperatura reacional variou de 160 a 300°C e a massa de catalisador em cada teste foi de 130 mg. A esta massa foi acrescentada uma igual massa de bolinhas de vidro moidas, sem nenhuma atividade na reação considerada, para evitar problemas difusivos causados por superaquecimento do leito catalítico. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa, Finnigan 9001, com detector de ionização de chama para análise dos compostos orgânicos e coluna do tipo Porapak Q de 3 m de comprimento e 1/8 de polegadas de diâmetro, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Os compostos inorgânicos CO_x foram determinados por balaço estequiométrico. Para melhor quantificação do CO e CO₂

empregou-se ainda um analisador infra vermelho, Uras 14 Hartman and Braun. Os gases provenientes da reação eram recolhidos em um saco especial de análises de gases previamente purgado com hélio e analisados em tal equipamento, que forneceu a composição volumétrica dos mesmos (%vol.).

Resultados e Discussão

O método de co-precipitação - oxidação empregado neste trabalho, para a preparação de LaCoO₃ e La_{1-x}Mg_xCoO₃, x = 0,5, já foi empregado por outros autores (10). A vantagem deste método em relação a outros, em que a desidratação do gel formado é realizada apenas com aquecimento em presença de ar, é o fato de ser feita uma desidratação inicial em presença de acetona. Tal desidratação controlada de hidrogéis, usando água e um solvente miscível, já mostrou resultados positivos na obtenção de sólidos com elevadas áreas superficiais (14,15). O deslocamento da água pela acetona em tal gel, permite uma diminuição da tensão superficial e origina uma menor força capilar, produzindo aglomerações mais fracas e mantendo a estrutura das partículas do hidróxido sob aquecimento mais aberta. O resultado é um menor colapso durante a calcinação (15).

As formações de LaCoO₃ e La_{1-x}Mg_xCoO₃ cristalinas foram confirmadas, após calcinação a 600°C, por difração de raio X (Figura 1); observa-se nos difratogramas a formação de picos com formas bem definidas. Como evidenciado pelos padrões DRX, LaCO₃ têm uma estrutura romboédrica, enquanto a amostra do precursor La_{1-x}Mg_xCoO₃ possui estrutura cúbica. O difratograma da amostra sem magnésio corresponde ao de uma cobaltita pura. Enquanto o difratograma da amostra com magnésio difere do anterior principalmente na região de 2 θ = 26,5 graus, podendo ser associada a formação da fase LaMg₂ (JCPDF. 40-1415).

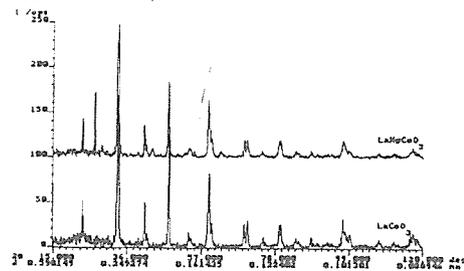


Figura 1 - Difratograma de raios X das amostras LaCoO₃ e La_{1-x}Mg_xCoO₃

Segundo análise de XPS (tabela 1), ao dados para LaCoO₃ e referentes ao La 3d 5/2 são registrados em 835,3 e 838,5 ev. Esses sendo muito semelhantes aos picos registrados para o lantânio puro (La₂O₃), 834,2 e 837,5 ev. Como é esperado esses valores parecem indicar que o íon lantânio está presente na cobaltita sob a forma trivalente. O sinal correspondente ao Co 2p 3/2 apresenta um pico distorcido típico de Co³⁺. De outro lado, a não existência de dois picos satélites na região de alta energia, entre 785 - 788 ev, é prova da não existência de Co²⁺ (16). Sendo assim, provavelmente o cobalto está presente na cobaltita (LaCoO₃) como um cátion trivalente.

O espectro XPS do catalisador LaCoO₃ (figura2) apresenta duas fotolinhas que correspondem a duas espécies de oxigênio O 1s. A de menor energia que pode ser associada com o oxigênio da rede, enquanto a de maior energia pode ser associada ao oxigênio adsorvido, embora esta fração contenha também oxigênio adsorvido. A fração do oxigênio adsorvido - adsorvido podendo ser representado pelas espécies O⁻ e OH⁻ (17). O máximo da fotolinha de menor energia está localizado em 529,8 ev e a de maior energia em 532,5 ev. Na literatura (18), esses valores aparecem em 529,8 e 532,4 ev respectivamente. No caso do material La_{1-x}Mg_xCoO₃, todos os picos definidos anteriormente são deslocados de aproximadamente 10ev para a região de mais alta energia (tabela 1). No caso do sinal O 1S (figuras 3) tem-se, 540,1 ev para o pico de baixa energia e 542,7ev para o pico de maior energia. Este último pico, sendo maior e mais definido (figura 3), demonstrando que as alterações provocadas a nível do O 1s com a introdução do magnésio, ocorrem principalmente sobre o oxigênio adsorvido - adsorvido. Além disso, pode-se observar que a razão atômica O/La é maior no catalisador La_{1-x}Mg_xCoO₃.

A explicação para o fato do deslocamento de todos os picos em aproximadamente 10ev, ao passarmos para o catalisador La_{1-x}Mg_xCoO₃, não parece ser simples. Entretanto, pode estar relacionado ao fato que esses catalisadores foram preparados a partir de sulfato de magnésio heptahidratado.

O fato da maior quantidade de oxigênio presente sobre a cobaltita com magnésio pode ser comprovada pelo seguimento dos perfis de termo - dessorção das amostras sintetizadas (figura 4).

De outro lado, os dados de DRX em relação a existência da fase LaMg₂, estão em acordo com os de XPS, já que a razão atômica Mg / La é de aproximadamente 2,1.

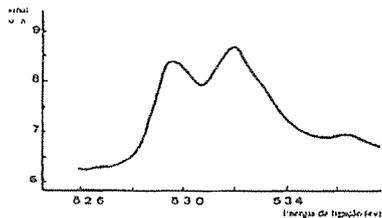


Figura 2 - Espectro XPS do nível O 1s do catalisador LaCoO₃

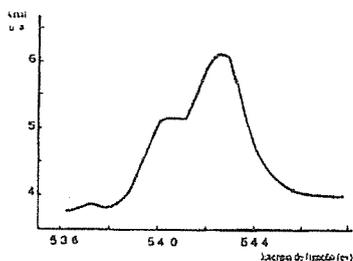


Figura 3 - Espectro XPS do catalisador La_{1-x}Mg_xCoO₃

TABELA 1 - Energias de ligação (ev) e razão atômica das perovskitas por XPS.

Nível	LaCoO ₃	La _{1-x} Mg _x CoO ₃
O (1s)	529,8 , 532,4	540,1 , 542,7
La (3d)	835,3 , 838,8	846,10 , 848,9
Co (2p)	780,3 , 796,5	791,50 , 807,2
Mg (1s)	-	1314,9
Razão atômica	LaCoO ₃	La _{1-x} Mg _x CoO ₃
O / La	5,234	7,241
Co / La	0,550	0,502
Mg / La	-	2,159

Os resultados obtidos na oxidação do etanol podem ser acompanhados nas tabelas 2 e 3, relativas a cada catalisador. Nessas tabelas são apresentados as porcentagens de conversão nos vários produtos. No caso do CO₂, são apresentados os resultados obtidos

após o balanço estequiométrico (coluna 5) e o resultado após análise com o equipamento Uras 14 (coluna 6). No caso do CO consta somente os resultados obtidos com o Uras 14 (última coluna). Os resultados das análises de CO₂, pelos dois métodos são correlacionados através da figura 5 e apresentam uma relação praticamente linear para teores de CO praticamente desprezíveis.

TABELA 2- Porcentagem (%) de conversão na oxidação do etanol para o catalisador LaCoO₃ (45 m²/g)

T °C	% etileno	% butadieno	% acetona	% CO ₂	% CO ₂	% vol CO
160	0,3	2,4	0,25	19,8	0,74	0,001
200	-	14,1	0,97	68,4	6,1	0,072
260	-	-	-	86,0	9,70	0,033
300	-	-	-	100	10,6	-

TABELA 3- Porcentagem (%) de conversão na oxidação do etanol para o catalisador LaMg_{1-x}Co_xO₃ (21 m²/g)

T °C	%etileno	%butadieno	% acetona	% CO ₂	% CO ₂	% vol CO
160	0,26	1,8	0,22	18,9	0,70	0,0
200	-	14,0	0,3	71,0	6,45	0,076
260	-	7,8	1,7	85,0	9,12	2,7
300	-	-	-	100	10,45	-

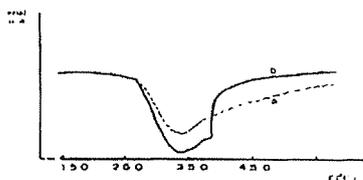


Figura 4 - Perfis das curvas de Termo-dessorção para as perovskitas: a - LaCoO₃ e b - La_{1-x}Mg_xCoO₃.

Primeiramente, pode-se constatar que oxidação do etanol em presença das perovskitas LaCoO₃ e La_{1-x}Mg_xCoO₃, sob fluxo de ar sintético, pode gerar produtos como: etileno, butadieno, acetona, CO e CO₂. De outro lado, Shimizu (13), trabalhando com a oxidação de etanol em presença de perovskitas LaMO₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni), mas sob fluxo de oxigênio puro, achou que esses materiais são ativos para a produção de aldeído acético na faixa de temperatura de 250^o a 450^oC e que a oxidação completa só ocorre a temperaturas acima de 350^oC. Portanto, a baixa pressão parcial de oxigênio empregada neste trabalho é a provável responsável pela distribuição dos produtos. De outro lado, as conversões podem variar em função da natureza das perovskitas empregadas.

Entre as temperaturas de 160 e 200^oC há um brusco aumento da conversão total que pode ser atribuído sobretudo ao aumento na produção de dióxido de carbono, oriundo da oxidação total e importante em temperaturas elevadas. É importante ressaltar que, além da elevada conversão em CO₂, em ambas as amostras a temperatura de 200^oC, a conversão em butadieno chega a alcançar 14%. Entretanto, a 300^oC a conversão em CO₂ é máxima.

Pode-se observar que o catalisador, La_{1-x}Mg_xCoO₃ apresenta menor área superficial e porcentagem de conversão comparável ao catalisador LaCoO₃, fazendo com que o catalisador La_{1-x}Mg_xCoO₃ possua uma atividade areal maior que a do catalisador LaCoO₃. Uma possível interpretação para este fato, pode ser explicada com base na não estequiometria e defeito dos óxidos, criados com a introdução do magnésio.

Assim, a presença do magnésio na forma pode acarretar um desequilíbrio de oxigênio na rede da perovskita, originando uma perovskita não estequiométrica com vacâncias de oxigênio, essas vacâncias seriam formadas para compensação de possíveis vacâncias catiônicas formadas, possivelmente pela perda de lantânio da rede da perovskita pela formação da fase LaMg₂. Essas vacâncias seriam as responsáveis pela maior quantidade de oxigênio adsorvido - absorvido e pela atividade importante na oxidação do etanol.

De fato, uma das maneiras possíveis de alteração da estequiometria das perovskitas, tornando-as deficientes em oxigênio, é com a introdução de um metal do grupo 2 da Tabela Periódica (19-21). Assim, por meio de análises termogravimétricas, PATIL (22) mostrou que perovskitas Ba_xLa_{1-x}CoO₃ perdem oxigênio da rede com facilidade, formando compostos com deficiência em oxigênio. Além disso, a perda de oxigênio da rede em ar é maior que sob atmosfera de oxigênio, e aumenta com o valor de x e da temperatura. O efeito da não estequiometria redutora, que aumenta com o valor de x, tem um efeito importante na

redução desses óxidos e nas suas atividades de oxidação (22).

Alguns pesquisadores têm mostrado que o aumento de atividade catalítica, observado após a adição de alguns promotores, coincidiram justamente com um aumento na mobilidade de oxigênio da rede (23). Para reações de acoplamento oxidativo sobre perovskitas LaCoO_{3-δ} HAYAKAWA (23) concluiu que os vazios desordenados na estrutura da perovskita são de grande importância para a atividade catalítica.

Alguns autores têm mostrado que a termo-dessorção programada de oxigênio, até aproximadamente 800^oC, pode gerar dois picos referentes à dessorção de oxigênio, um a baixas temperaturas, correspondente ao oxigênio adsorvido sobre a superfície e denominado de α, e outro a temperaturas elevadas, correspondente ao oxigênio da rede cristalina (24) denominado de β. A quantidade de oxigênio dessorvido medida pela área desse pico α pode ser relacionada à área dos vazios de oxigênio. Em nosso caso, as médias de termodesorção foram realizadas até 400^oC, temperatura de existência do oxigênio adsorvido do tipo α. Em nosso caso, o TPD do oxigênio adsorvido, até 400^oC mostrou, qualitativamente, uma maior quantidade de oxigênio dessorvido no caso do catalisador La_{1-x}Mg_xCoO₃, comprovando a maior quantidade de vacâncias aniônicas a baixa temperatura.

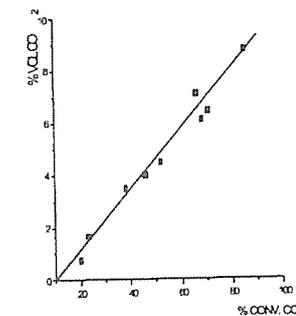


Figura 5 - Correlação da produção de CO₂

Conclusões

Através do método de preparação de perovskitas empregado neste trabalho, consegue-se obter valores consideráveis de área superficial que chegam a atingir aproximadamente 50 m²/g. A introdução de magnésio

origina a formação de uma perovskita não pura, devido a possível formação da fase LaMg_2 , esta identificada por DRX e XPS. A presença desta fase ocasiona a formação de uma perovskita não estequiométrica com vacâncias aniônicas, responsáveis pela grande capacidade de adsorção de oxigênio e pela importante atividade na oxidação do etanol. Com esses catalisadores a oxidação do etanol só é total a partir de 300°C.

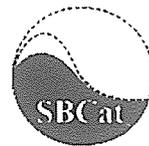
Agradecimentos

A Faperj pelo apoio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

1. Megaw, H. D.; Proc. Phys. Soc. 1946, 58, 133.
2. Tejuca, L. G.; Fierro, J. L.; Tascon, J. M. D. Adv. Catal. 1989, 36, 237.
3. Furusaki, A.; Konno, H.; Furuichi, R. J. Material Science. 1995, 2829.
4. Nakamura, T.; Misono, M.; Yoneda, Y. Chem. Lett. 1981, 1589.
5. Yao, Y. F. J. Catal. 1975, 266.
6. Baiker, A.; Marti, P. E.; Keusch, P.; Fritsch, E.; Reller, A. J. Catal. 1994, 146, 276.
7. Buyevskaya, O. V.; Rothaemel, M.; Zanthoff, H. W.; Baerns, M. J. Catal. 1994, 150, 71.
8. Libby, W. F. Science. 1971, 171, 499.

9. Barnard, K. R.; Foger, K.; Turney, T. W.; Williams, R. D. J. Catal. 1990, 265.
10. Vidyasagar, K.; Gopalakrishnan, J.; Rao, C. N. R. J. Solid State Chem. 1985, 29.
11. Arakawa, T.; Tsuchi-ya, S.; Shiokawa, J. J. Catal. 1982, 74, 317.
12. Arakawa, T.; Tsuchi-ya, S.; Shirokawa, J. Mater. Res. Bull. 1981, 16, 97.
13. Shimizu, T. Appl. Catal. 1986, 28, 81.
14. Her, R. The Chemistry of Silica. Wiley: New York, 1979.
15. Dombro, R. A.; Kirsch, W. Eur. Pat. Application. 1984, 110, 07.
16. Oku, M., Sato, Y., Appl. Surf. Sci., 1992, 55, 37.
17. Roberts, M. W. Chem. Soc. Ver. 1989, 18, Connel, M. O., * K. Norman, C. F. Huttermann. M. A. Morris, Catal. Today, 1999, 47, 123 - 132
19. Lee Ng, Y., Sapiña, F., Martinez, E., Folgado, J. V., Cortés Corberan, Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 110, 747
20. Lee Ng, Y., El-Fadli, Z., Sapiña F., Martinez-Tamoyo, Cortés, C. V., Catal. Today, 1999, 52, 45.
21. Saracco, G., Geobaldo, F., Baldi, G., Appl. Catal. B20, 1999, 277
22. Patil, S. B.; Bandyopadhyay, A.; Chakrabarty, D. K.; Kerr, H. V. Thermochim. Acta. 1983, 61, 269.
23. Hayakawa, T.; Orita, H.; Shimizu, M.; Takehira, K.; Andersen, A. G.; Nomura, K.; Ujihira, Y. Catal. Lett. 1992, 16, 359.
24. Marchetti, L.; Forni, L. Appl. Catal. 1998, 15, 179-187.



Investigação do Efeito do Teor de Molibdênio em Catalisadores de Reforma a Vapor de Metano

Silvia S. Maluf¹, José M. Assaf², Elisabete M. Assaf¹

¹Departamento de Físico-Química, IQSC, USP, Av Trabalhador São-carlense, 400, CEP: 13560-970, São Carlos-SP.
e-mail: sissa@iqsc.sc.usp.br

²Departamento de Engenharia Química, UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, São Carlos-SP.

Resumo - Abstract

Catalisadores $\text{MoO}_3/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram estudados e aplicados à reação de reforma a vapor de metano. Duas séries de catalisadores, com razões $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e $3,0$, foram preparadas pelo método de precipitação e o molibdênio foi adicionado pela técnica de impregnação nos teores mássicos 0,0%, 0,05% e 2,0%, utilizando soluções aquosas dos sais. Um efeito promotor do Mo foi observado, permitindo a operação do reator por diversas horas em uma condição não favorável de alimentação (vapor/carbono = 2,0), enquanto que para o catalisador não promovido, uma desativação intensa foi observada, como consequência da deposição de carbono, causando uma interrupção na reação.

The methane steam reforming was investigated over $\text{MoO}_3/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Two series of catalysts ($\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ and $3,0$) have been prepared by precipitation technique and impregnated with molybdenum (0,0%, 0,05% and 2%) using aqueous solutions of the salts. An Mo promotion effect was observed, allowing the reactor operation during several hours in an unfavorable feeding condition (steam/carbon=2,0) while in the non-promoted catalyst an intense deactivation was observed as a consequence of carbon deposition causing the interruption of the reaction.

Introdução

A formação de depósitos de carbono em catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, durante as reações de reforma de hidrocarbonetos, é um processo não desejado que resulta na sua desativação. As indústrias têm contornado esse problema utilizando um grande excesso de vapor d'água na alimentação do reator. Porém, esse procedimento é desvantajoso do ponto de vista econômico, pois implica em gasto adicional de energia [1]. Como proposta, alguns pesquisadores [1-4] vêm estudando a adição de promotores ao sistema $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, visando, principalmente, aumentar sua resistência à desativação. Já foram investigados os efeitos da adição de metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras, etc. com alguns resultados promissores [1-4]. Segundo Borowiecki e colaboradores [2,4], a introdução de Mo, em baixos teores, em catalisadores comerciais de níquel suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentou efeitos positivos, resultando num processo de coqueificação mais lento e mantendo a atividade inicial do catalisador quando aplicado ao processo de reforma a vapor. No presente trabalho, visando ampliar os estudos de Borowiecki et al [2,4], investigou-se o efeito da adição

de diferentes teores de Mo em catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados por precipitação e submetidos à reação de reforma a vapor de metano, com razões molares de alimentação vapor/C iguais a 4,0 e 2,0, onde a primeira representa adição de água em grande excesso ao meio reacional, que evita desativação, e a segunda é a estequiométrica, situação na qual a desativação tende a ser intensa nos catalisadores comerciais.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os compostos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método da co-precipitação ($\text{pH}=9,0$ e $T=60^\circ\text{C}$), partindo-se de soluções aquosas de nitrato de níquel e de alumínio (0,75M), de maneira a obter-se razões molares Ni/Al iguais a 1,5 e 3,0. Para a série de amostras com menor razão molar, utilizou-se carbonato de sódio (0,75M) como agente precipitante e para a outra série, carbonato de amônio (1,5M), devido à dificuldade de eliminação do sódio da matriz catalítica quando se trabalha com altos teores de níquel, tornando-se este um interferente. Posteriormente, submeteu-se os sólidos à lavagem, até a completa

eliminação do sódio, seguida de secagem à 100°C por 24h e calcinação à 550°C por 5h. O molibdênio foi adicionado ao catalisador Ni/Al₂O₃ pelo método de impregnação com excesso de solvente, a partir de uma solução aquosa de heptamolíbato de amônio, seguida de uma nova calcinação a 800°C (5h), obtendo-se o molibdênio na forma oxidada. Estudou-se o efeito da presença de teores mássicos de molibdênio iguais a 0,0%, 0,5% e 2,0%.

Caracterização dos Catalisadores

Os sólidos preparados foram caracterizados por Difração de Raios-X, pelo método do pó em um Difrátmetro Universal de Raios-X marca Carl Zeiss-Jena, modelo URD6, (radiação K- α do Cu, velocidade de varredura = 3°min⁻¹, 40kV); Redução à Temperatura Programada (fluxo 5% H₂/N₂ = 50mLmin⁻¹, 1000°C, 10°Cmin⁻¹) e Termodesorção Programada de H₂ (fluxo de H₂ = 50mLmin⁻¹, T_{amb.}, 1h, fluxo de Ar = 50mLmin⁻¹, 600°C, 15°Cmin⁻¹), ambos utilizando um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705.

Ensaio Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em um micro-reator tubular de leito-fixado, confeccionado em quartzo, com uma placa sinterizada servindo de suporte ao catalisador. Os ensaios ocorreram sobre 100mg de catalisador, a pressão atmosférica e temperatura de 700°C, com alimentação contínua dos reagentes pré-aquecidos, a uma vazão de 40,0mL min⁻¹ de CH₄ e razões molares de alimentação de água obedecendo às relações Vapor/Carbono de 4:1 e 2:1. Os efluentes da reação foram identificados em cromatógrafo a gás GC-3800-VARIAN, com dois detectores de condutividade térmica, com He e N₂ como gases de arraste, operando simultaneamente, acoplado em linha ao sistema de reação. As colunas cromatográficas utilizadas foram Porapaq N e Peneira molecular 13X.

Resultados e Discussão

Os resultados de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido revelaram que os teores nominais são próximos dos valores reais, mostrando, assim, que não houve perda de Mo por sublimação e ausência de sódio, já que este pode ser um interferente para nossos catalisadores.

Nas figuras 1 e 2 encontram-se os difratogramas dos catalisadores preparados para diferentes razões molares Ni/Al. Observa-se a presença predominante de NiO para o catalisador sem promotor. Para as amostras promovidas, a medida que se aumentou o teor de Mo, novos picos surgiram, indicando uma possível segregação das fases NiO e NiAl₂O₄, evidenciando mais esta última.

Na figura 2, pode-se observar que as amostras com relação Ni/Al maior apresentam picos mais intensos e mais

definidos, quando comparados com os sinais dos difratogramas da figura 1, mostrando que o aumento do teor de níquel resultou num aumento da cristalinidade das amostras.

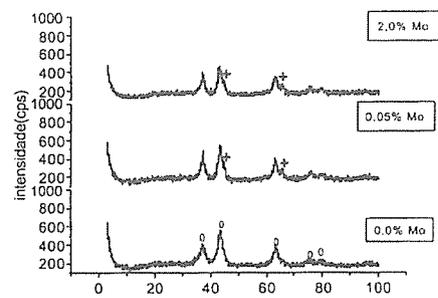


Figura 1: Difratogramas dos catalisadores com Ni/Al = 1,5, o NiO; + NiAl₂O₄

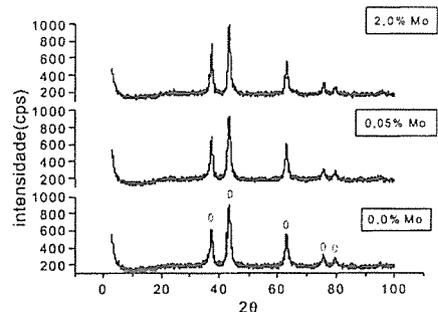


Figura 2: Difratogramas dos catalisadores com Ni/Al = 3,0, o NiO

Os resultados dos ensaios de redução a temperatura programada estão apresentados nas figuras 3 e 4.

Pela figura 3 verifica-se, para o catalisador sem Mo, a existência de um máximo em 770°C, referente à redução de ions Ni²⁺ provenientes de uma fase do tipo NiAl₂O₄, não estequiométrico [5-8] e, ainda, um ombro em 800°C de baixa intensidade, atribuído a redução do NiO, proveniente de uma fase NiO-Al₂O₃, a qual se aproxima mais da estrutura do NiAl₂O₄, estequiométrico [7]. O catalisador com 0,05%Mo apresenta a curva de redução com as mesmas características do catalisador sem Mo, porém o pico de máximo apresenta menor intensidade e deslocado para a esquerda, indicando que a fase redutível nessa faixa de temperatura possui agora uma menor estabilidade térmica comparada com essa mesma fase do catalisador sem Mo. Para a amostra com 2,0%Mo, o pico de máximo tornou-se mais alargado indicando redução de espécies de Ni²⁺ com diferentes interações com o suporte [5-8], e também surge um novo sinal em 500°C, provavelmente resultante da redução do NiO fracamente

interagido com o suporte [7]. Esse novo sinal, também pode ser devido à redução do Mo⁶⁺ presente em uma fase do tipo Ni-Mo-O [5].

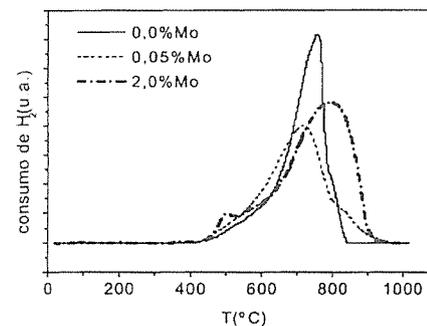


Figura 3: Curvas de TPR para os catalisadores com Ni/Al=1,5

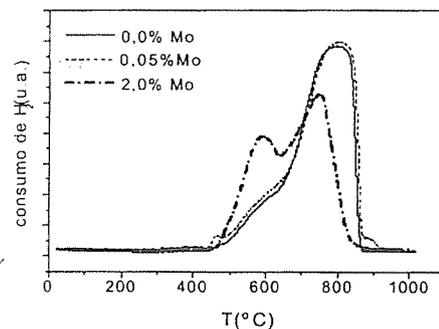


Figura 4: Curvas de TPR para os catalisadores com Ni/Al=3,0.

A figura 4 mostra que as curvas de redução dos catalisadores sem promotor e 0,05%Mo são idênticas, com um máximo em 770°C e um ombro em 800°C. O primeiro pode ser atribuído à redução das mesmas espécies comentadas na figura 3, para essa faixa de temperatura. O ombro em 800°C é atribuído à redução de compostos do tipo níquel-alumina superficial, provavelmente um aluminato de níquel não estequiométrico, com uma interação mais fraca do que a obtida para o sinal em 770°C. Para o catalisador com 0,05%Mo, observa-se o aparecimento de um novo sinal de baixa intensidade em 460°C, o que pode estar relacionado à redução de NiO segregado, ou seja, praticamente não interagido com o suporte [5,7]. Já para o catalisador com 2,0%Mo, ocorreu um deslocamento do pico máximo para valores menores de temperatura e uma fusão dos sinais em 580°C e 460°C, gerando um pico relativamente intenso. Isto nos leva a

concluir que ocorreu a formação de espécies do tipo aluminato de níquel não estequiométrico e também da mesma fase Ni-Mo-O [5] observada nos catalisadores com razão molar Ni/Al = 1,5, na qual ocorre redução do Mo⁶⁺.

Os dados da tabela 1 mostram que a presença de molibdênio causou um decréscimo nos valores das áreas superficiais B.E.T - o qual é atribuído a obstrução de poros de menor diâmetro - e da área metálica dos catalisadores - causado provavelmente por processos de sinterização ocorridos durante os tratamentos térmicos e, também, devido à formação de compostos do tipo Ni-Mo-O [5]. Os tratamentos térmicos podem gerar a formação de partículas grandes e perda de sítios de Ni²⁺, devido ao recobrimento por espécies MoO₃. A formação de compostos do tipo Ni-Mo-O pode levar a redução do Mo⁶⁺ após a quebra da ligação, em aproximadamente 550°C, ficando o níquel estabilizado com o suporte e reduzindo-se em temperaturas mais elevadas.

Tabela 1. Características principais dos catalisadores preparados.

%Mo ^a	Ni/Al	Área B.E.T. (m ² /gcat)	Área Metálica (m ² /gNi)
0,0	1,5	162,3	104,2
0,05	1,5	117,0	80,4
2,0	1,5	121,6	40,5
0,0	3,0	97,9	138,2
0,05	3,0	97,7	36,8
2,0	3,0	78,3	73,0

^a teor mássico

Ensaio Catalítico

Nas figuras 5 a 10 estão apresentados os resultados de conversão em função do tempo de reação para os catalisadores com razão molar Ni/Al = 1,5, com e sem adição de molibdênio e alimentados com razões molares vapor/carbono de 4:1 e 2:1.

Para o catalisador sem molibdênio, verificou-se que o processo de desativação é praticamente inexistente (figura 5) quando o reator é alimentado com vapor em grande excesso, ficando a conversão de metano na faixa de 85%. A adição de molibdênio não alterou esse comportamento, com o catalisador também não sofrendo desativação em ensaios de até 2000min, mantendo também a atividade inicial praticamente inalterada (figura 5). A conversão em H₂, a partir de CH₄ (figura 6) também não sofreu mudanças com a adição do molibdênio, permanecendo por volta de 55%. Já as conversões em CO e CO₂ (figura 7) apresentaram suaves alterações. Para a amostra sem

promotor, a conversão em CO_2 e CO foi de 20% e 8%, respectivamente. Com a adição do Mo, ambas as conversões ficaram na faixa de 10 a 15%.

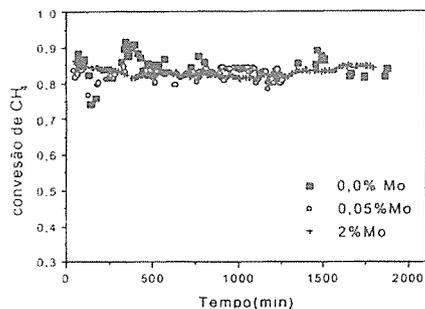


Figura 5. Conversão de CH_4 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$.

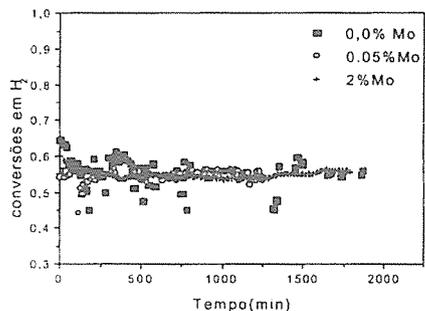


Figura 6. Conversão em H_2 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$.

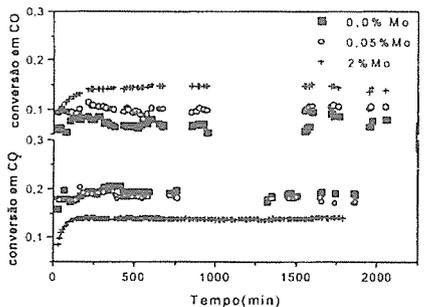


Figura 7. Conversão em CO e CO_2 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$.

Quando a razão de alimentação vapor/ C foi alterada para 2, não foi possível realizar o ensaio com o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sem adição de Mo, devido a uma desativação

intensa por formação de coque, que ocorreu logo no início do processo e que levou a um bloqueio do leito catalítico, gerando elevadas pressões internas, impossibilitando o fluxo de reagentes e interrompendo a reação. Com a incorporação de Mo esta desativação foi diminuída e os resultados são comentados a seguir.

Analisando-se os resultados apresentados nas figuras 8 e 9 nota-se uma queda nos valores de conversão de CH_4 e em H_2 para os catalisadores com Mo, quando comparados com os obtidos para os mesmos catalisadores na condição de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$. O catalisador com 0,05%Mo apresentou queda na conversão inicial de CH_4 , posteriormente mantendo-se estável durante todo o tempo de ensaio (30h), com conversão constante na faixa de 60%. Nessa condição de operação, onde a quantidade de água adicionada é apenas a estequiométrica para a reação com o CH_4 , não havendo excesso de vapor no meio reacional para evitar o processo de desativação, o catalisador 0,05%Mo conseguiu minimizar a velocidade de formação de carbono. Para o catalisador com 2%Mo, foi possível realizar o ensaio até 300min, ocorrendo, após esse tempo, desativação devido à formação de depósitos carbonáceos. Os níveis de conversão deste catalisador e os do 0,05%Mo são muito próximos nos 300min iniciais de reação, como mostram as figuras 8 a 10. Estes resultados estão de acordo com Borowiecki e ali [2,4].

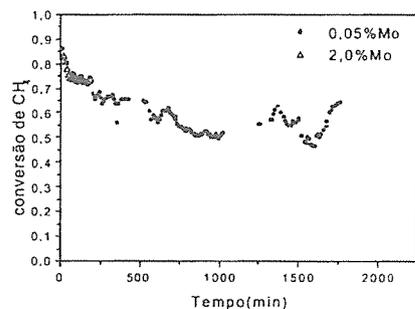


Figura 8. Conversão de CH_4 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 2:1$.

Nas figuras 11 a 16 estão apresentadas as curvas de conversão para a série de catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 3,0$ e com razões molares vapor/carbono de alimentação iguais a 4:1 e 2:1.

Verifica-se que todos catalisadores apresentaram estabilidade durante o tempo de análise para a reação com razão molar de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$ (figura 11). Os valores obtidos de conversão de CH_4 , 85%, e em H_2 , 60%, (figuras 11 e 12), foram similares aos obtidos com os

catalisadores da série de menor razão molar Ni/Al , mostrando que o aumento no teor de Ni não alterou a atividade inicial e a seletividade para H_2 . A conversão em CO_2 para o catalisador não promovido foi menor (15%) para essa série (figura 13 e figura 7), ocorrendo um aumento para 20% com a adição de 0,05%Mo e depois uma queda para 10% com o catalisador 2,0%Mo. A conversão em CO foi menor (5%) e constante durante o tempo de análise (figura 13), quando comparada com as amostras da série de razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ (figura 7).

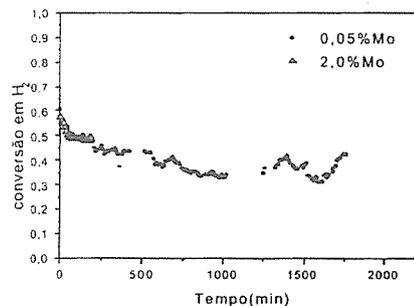


Figura 9. Conversão em H_2 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 2:1$.

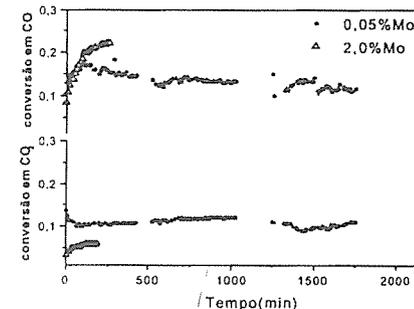


Figura 10. Conversão em CO e CO_2 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 2:1$.

Os resultados dos testes catalíticos na condição de alimentação vapor/ $\text{C} = 2:1$ estão apresentados nas figuras 14 a 16. Pode-se observar que nesta condição foi possível realizar o ensaio catalítico com a amostra sem promotor por um tempo de até 300min, situação que não ocorreu para a série de razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$. As conversões de CH_4 e em H_2 (figuras 14 e 15) apresentaram uma queda inicial e depois tornaram-se estáveis na faixa de 70% e 45%, respectivamente, para todos catalisadores. As conversões em CO_2 e CO (figura 16) permaneceram estáveis em 15% e 5%, respectivamente.

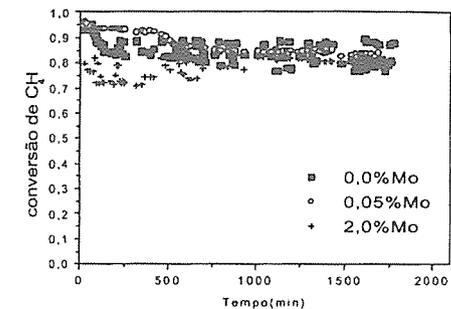


Figura 11. Conversão de CH_4 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 3,0$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$.

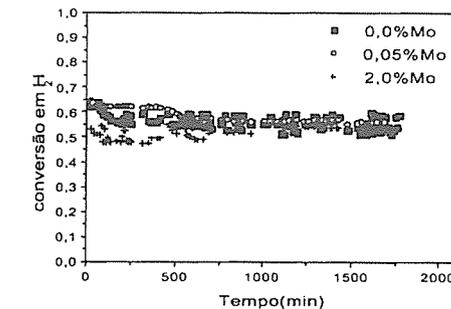
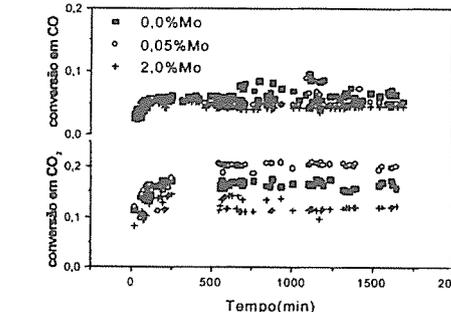


Figura 12. Conversão em H_2 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 3,0$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$.

Figura 13. Conversão em CO e CO_2 para catalisadores com razão molar $\text{Ni}/\text{Al} = 3,0$ e razão de alimentação vapor/ $\text{C} = 4:1$.



Na série $\text{Ni}/\text{Al} = 3,0$ o tempo de ensaio para razão vapor/ $\text{C} = 2:1$ foi sempre menor do que o atingido para a condição vapor/ $\text{C} = 4:1$. Ainda, quando compara-se os resultados dos catalisadores com 2,0%Mo desta série com os obtidos para a série $\text{Ni}/\text{Al} = 1,5$, verifica-se que para

ambos catalisadores foi possível operar o reator por poucas horas.

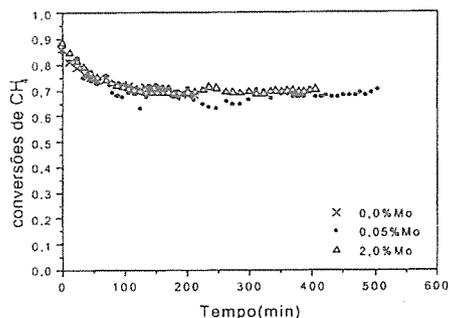


Figura 14. Conversão de CH₄ para catalisadores com razão molar Ni/Al=3,0 e razão de alimentação vapor/C = 2:1.

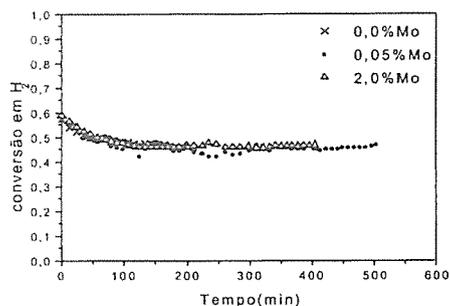


Figura 15. Conversão em H₂ para catalisadores com razão molar Ni/Al=3,0 e razão de alimentação vapor/C = 2:1.

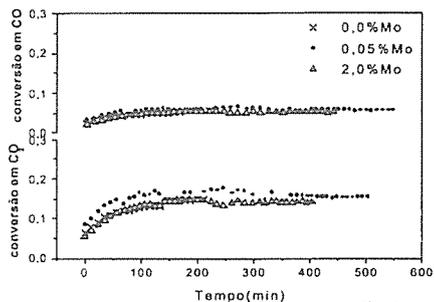


Figura 16. Conversão em CO e CO₂ para catalisadores com razão molar Ni/Al=3,0 e razão de alimentação vapor/C = 2:1.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

Para razões molares Ni/Al menores e teores maiores que >0,05% de Mo, há um favorecimento na formação de espécies de NiAl₂O₄.

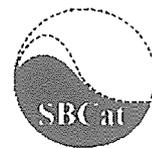
- Sugere-se a formação de fases do tipo Ni-Mo-O, principalmente para baixos teores de Mo em catalisadores Ni/Al₂O₃.
- Os resultados dos ensaios catalíticos confirmam o efeito promotor do molibdênio em catalisadores MoO₃/Ni/Al₂O₃ na condição de razão molar de alimentação vapor/C = 2,0, ou seja, foi possível a operação do reator durante várias horas, enquanto que com o catalisador não promovido na razão Ni/Al = 1,5 ocorreu intensa deposição de carbono logo no início do processo, interrompendo a reação.
- O catalisador com 0,05%Mo apresentou estabilidade à desativação por coque, durante as 30h de análise, enquanto que o catalisador com 2,0%Mo apenas durante 300min, para a série Ni/Al=1,5. Isto mostra que há uma concentração ótima de promotor que minimiza os processos de desativação.

Agradecimentos

À agência financiadora FAPESP.

Referências Bibliográficas

1. D.L. Trimm; *Catal. Today*. 1999, 49, 3.
2. T. Borowiecki et al; *Appl. Catal. A General*. 1997, 153, 141.
3. D.L. Trimm; *Catal. Today*. 1997, 37, 233.
4. T. Borowiecki et al; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999, 119, 711.
5. J.L. Brito; J. Laine.; *J. Catal.*, 1993, 139, 540.
6. C.P. young; *Ind. Eng. Res.* 1997, 36, 5083.
7. A.C.S.C. Teixeira, R. Giudici; *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3609.
8. R.L. Cordero, A. L. Agudo; *Appl. Catal. A General*, 2000, 202, 23.



Influência do Oxalato de Amônio nas Propriedades de Óxidos de Ferro Usados como Catalisadores de Hts

Caroline Lisboa da Rocha Bittencourt¹, Marluce O. G. Souza², Paulo Sérgio Santana Nobre¹, Genira Carneiro de Araújo¹ e Maria do Carmo Rangel¹

¹GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catalise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina-Federação, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil

²DCET- Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia, Estrada das Barreiras S/N, 41195-001 Salvador-Ba

e-mail: mcsouza@svn.com.br

Resumo - Abstract

Os óxidos de ferro são amplamente usados como catalisadores industriais na conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (reação de HTS). Diferentes tipos de precursores podem ser empregados para a preparação desses materiais, produzindo sólidos com diferentes propriedades. Neste trabalho avaliou-se a influência do oxalato de amônio, usado como solução de lavagem do precipitado na obtenção do precursor, sobre as propriedades de óxido de ferro. Os precursores foram aquecidos a 500°C, sob fluxo de ar ou de nitrogênio, produzindo principalmente hematita e maghemita. Esses sólidos apresentaram diferentes áreas específicas mas, sob a atmosfera da reação de HTS, ambos sinterizaram alcançando o mesmo valor de área. Isto foi atribuído ao mesmo perfil de redução mostrado pelos dois materiais. Os catalisadores foram ativos na reação de HTS, sendo a amostra obtida sob nitrogênio a mais seletiva. Os resultados mostraram que a decomposição térmica de compostos de ferro contendo a espécie oxalato é um método promissor para preparar catalisadores de HTS.

Iron oxides are widely used as industrial catalysts in the conversion of carbon monoxide to carbon dioxide at high temperatures (HTS reaction). Different kinds of precursors may be used to prepare these materials producing solids with different properties. The influence of ammonium oxalate, used as rinsing solution of the precipitate in the preparation of the precursor, on the properties of iron oxides was studied in this work. The precursors were heated at 500°C, under flux of air or nitrogen, producing mainly hematite and maghemite. These solids showed different surface areas but, under the reaction atmosphere, both went on sintering reaching the same value of area. This was assigned to the same reduction profile of the samples. Both catalysts were active to HTS reaction, but the sample heated under nitrogen was the most selective. The results showed that the thermal decomposition of iron compounds containing the oxalate species is a promising method for preparing HTS catalysts.

Introdução

A reação de conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (*High Temperature Shift*, HTS) possui diversas aplicações, tais como minimizar a poluição ambiental, produzir hidrogênio com alta pureza e contribuir para eliminar óxidos de carbono, que podem envenenar o catalisador usado na síntese de amônia [1]. Os catalisadores industriais usados na reação de HTS são à base de óxidos de ferro, comercializados na forma de hematita (α -Fe₂O₃), e reduzidos, à fase ativa, magnetita (Fe₃O₄), com a própria mistura reacional formada por CO,

CO₂, N₂, H₂ e H₂O [2, 3]. Durante a redução à fase ativa, dependendo da relação CO/CO₂ e H₂/H₂O na mistura, pode-se produzir ferro metálico, que catalisa reações indesejáveis, tais como a reação do monóxido de carbono com hidrogênio para formar metano e o desproporcionamento do monóxido de carbono com formação de carbono [2], diminuindo a seletividade ao dióxido de carbono. Essas reações são altamente exotérmicas e levam ao aumento da temperatura na superfície do catalisador, podendo causar danos ao sólido. A formação de ferro metálico pode ser minimizada, aumentando-se a quantidade de vapor adicionada ao

sistema [2]. Entretanto, existe um alto custo envolvido no uso de vapor, que também acentua a sinterização do sólido com diminuição da área específica [1,2]. Diante dos inconvenientes decorrentes da formação de ferro metálico e do uso de vapor, as propriedades dos catalisadores foram alteradas pela incorporação de promotores, a exemplo do cromo que, em catalisadores comerciais, encontra-se em concentração de 8 a 10% [1-3] e do cobre [4].

Uma outra forma de alterar as propriedades do catalisador é preparar sólidos formados por diferentes fases ou por misturas delas. Diversos trabalhos [5, 6] mostraram que alguns catalisadores comerciais de HTS são constituídos por outras fases além da hematita, como maghemita (γ -Fe₂O₃) e goetita (α -FeOOH). Estes estudos comprovaram que a natureza do óxido influencia o grau de sinterização dos sólidos, durante a formação da fase ativa, magnetita (Fe₃O₄). Esses óxidos podem ser obtidos a partir da decomposição térmica de precursores, cuja natureza pode ser alterada na etapa de lavagem do precipitado [7, 8]. Este fator, em conjunto com a temperatura e atmosfera do tratamento térmico, determina as fases de óxidos de ferro formadas, assim como sólidos formados por diferentes fases e por compostos com diferentes estequiometrias, que levam a diferentes atividades catalíticas [7-11]. Precipitados lavados com água, calcinados a 500°C, por exemplo, originam a hematita independente da atmosfera de calcinação [7-10]. Por outro lado, precursores obtidos de precipitados lavados com solução de acetato de amônio originam a hematita e a maghemita quando calcinados sob fluxo ar, enquanto que a magnetita é a principal fase formada quando a calcinação é conduzida sob fluxo de nitrogênio [7,8, 11].

Vários outros carboxilatos metálicos estequiométricos são usados para produzir diferentes óxidos de ferro, dependendo da atmosfera e/ou temperatura [12]. Calcinando-se o oxalato de ferro hidratado, por exemplo, em temperaturas superiores a 400°C, sob fluxo de ar, obtém-se hematita e/ou maghemita, enquanto em atmosfera de nitrogênio o aquecimento, nas mesmas condições de temperatura, produz magnetita [13].

Diante desses conhecimentos e visando desenvolver catalisadores alternativos que possam ser usados na reação de HTS, avaliou-se neste trabalho a influência do oxalato de amônio nas propriedades texturais e catalíticas dos óxidos de ferro. Os precursores foram preparados por lavagem com solução de oxalato de amônio, gerando a possibilidade de se obter compostos de diferentes estequiometrias. Os catalisadores (óxidos de ferro) foram obtidos a partir da decomposição térmica do precursor (gel seco a 120°C), sob fluxo de ar e de nitrogênio.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

As amostras foram obtidas por hidrólise de nitrato de ferro III com hidróxido de amônio, seguida de cinco lavagens do precipitado com água a 60°C, para total eliminação do nitrato, e uma lavagem com solução 5% de oxalato de amônio, visando à incorporação do carboxilato no precursor.

Na obtenção dos precursores, dissolveu-se 101g (0,25 mol) de nitrato férrico em água, até completar um volume de 250ml. Em seguida, esta solução foi bombeada simultaneamente com uma solução 25% de hidróxido de amônio, através de bomba peristáltica, para um bôquer contendo água. A adição foi conduzida à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Após a transferência de todo o material, o sistema foi mantido sob agitação, por 30 minutos. Em seguida, ajustou-se o pH da mistura para um valor próximo de 11. A solução coloidal obtida foi centrifugada (2000 rpm), durante 5 minutos, e o gel foi lavado seis vezes com água a 60°C e uma vez com solução de oxalato de amônio a 5%. O gel foi seco a 120°C, durante 12 horas. Em seguida, foi calcinado a 500°C, por 2 horas, em mufla, aquecendo-se o material a uma taxa de 25°C/minuto, sob fluxo de nitrogênio ou sob fluxo de ar sintético, ambos a 100ml/min. (nomeou-se estas amostras como N, amostra calcinada sob fluxo de nitrogênio e Ar, amostra calcinada sob fluxo de ar sintético).

Caracterização das Amostras

Na determinação dos teores de ferro, as amostras foram solubilizadas em 10 ml de ácido clorídrico concentrado, sob refluxo, por 30 min, e depois aquecidas até quase secura. Em seguida, foram retomadas em solução de ácido clorídrico 1%, transferidas para balões volumétricos de 100 ml, dos quais foram retiradas alíquotas de 10 ml. Estas foram transferidas para outros balões volumétricos de 100ml, avolumando-os com água. As soluções resultantes foram analisadas em um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado sequencial, marca ARL, modelo 3410, com minitocha, potência incidente de 650W, potência refletida inferior a 5W e nebulizador concêntrico Meinhard. As análises de Fe (II) foram feitas por dissolução das amostras em ácido clorídrico, sob atmosfera de dióxido de carbono e titulação com uma solução de dicromato de potássio [14].

As medidas de área superficial específica foram realizadas num aparelho Micromeritics, modelo TPR/TPD 2900, por adsorção do nitrogênio, usando-se uma massa de aproximadamente 0,20g e uma mistura 30% N₂/He, à temperatura do nitrogênio líquido, após pré-tratamento, sob fluxo de nitrogênio a uma taxa de 10°C/min. até 160°C por 1h.

Na análise por redução termoprogramada, usou-se um aparelho Micromeritics, modelo TPR/TPD 2900 Analyser. Nos experimentos, utilizou-se uma massa de cerca de 35mg e acompanhou-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 3% H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C. As amostras foram previamente tratadas sob fluxo de nitrogênio a uma taxa de 10°C/min. até 160°C, por 1h.

Os espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) dos precursores foram obtidos em um

aparelho JASCO FTIR Valor III, usando pastilhas de brometo de potássio, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um instrumento SHIMADZU, modelo XD3A, usando-se radiação Cu-K α , gerada a 30 KV e 20 mA e filtro de níquel. As amostras foram moídas num almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas no porta-amostra.

Os sólidos foram avaliados em teste catalítico na reação de monóxido de dióxido de carbono, mantendo-se fixas as condições de processo. Foi usado cerca de 0,15g do catalisador, temperatura de 370°C, pressão de 1 atm, vazão de alimentação 40 ml/min, relação vapor d'água/gás de processo = 0,6 e uma mistura gasosa (gás de processo) com composição próxima àquela usada em plantas industriais da reação de HTS (10,30% CO, 10,14% CO₂, 38,00% N₂, 41,56% H₂).

Em virtude do teste catalítico empregar uma massa insuficiente para ser caracterizada, parte do material obtido, após a calcinação (10g), foi submetido a tratamento térmico nas mesmas condições do teste catalítico, em mufla, ou seja: aquecimento prévio da amostra, sob fluxo de nitrogênio, seguido de substituição, à temperatura de 370°C, pelo gás de processo (10,30% CO, 10,14% CO₂, 38,00% N₂, 41,56% H₂), relação vapor d'água/gás de processo = 0,6, pressão de 1 atm e vazão de alimentação 40 ml/min.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores (gel seco a 120°C) confirmaram a incorporação da espécie oxalato através de bandas na região de 2400 a 470 cm⁻¹. A Figura 1 ilustra os resultados obtidos.

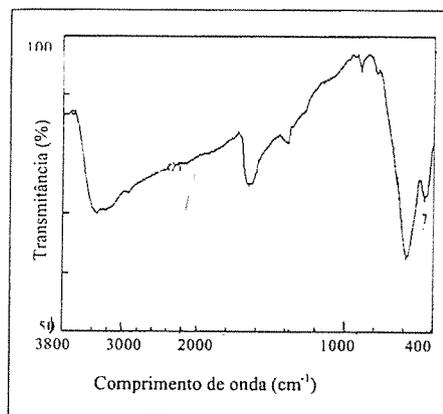


Figura 1. Espectro de FTIR do precursor.

As bandas foram pouco intensas o que deve-se, provavelmente, a um baixo teor de oxalato incorporado.

A Tabela 1 relaciona as bandas encontradas e a sua correspondência com aquelas publicadas por outros

autores [13, 15]. Pode-se notar que existem diferenças entre os valores obtidos, em relação aos da literatura, que podem ser explicadas por possíveis alterações na natureza da ligação entre água e o grupo oxalato, em aquo-complexos, conforme proposto por Rane e colaboradores [13] ao estudarem oxalato de ferro hidratado. Eles observaram deslocamentos nas bandas do composto original, em relação ao material obtido após aquecimento em temperaturas superiores a 110°C (até 200°C). O maior deslocamento observado ocorreu na banda de 1600 cm⁻¹. Esta banda é larga devido à superposição com a banda de água na mesma região e apresentou a maior diferença em relação ao valor da literatura.

Tabela 1. Bandas características da espécie oxalato, obtidas no precursor e sua correspondência com valores da literatura [13,15].

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	
Obtidas (cm ⁻¹)	Correspondência na literatura
474	488
800	815
1365	1350
1645	1600

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos e a Tabela 2 relaciona as distâncias interplanares calculadas.

Os difratogramas mostraram o perfil de difração da hematita, magnetita e maghemita, nas amostras calcinadas sob nitrogênio e a presença de hematita e maghemita naquelas aquecidas sob fluxo de ar, indicando que as amostras são constituídas por uma mistura de fases. Nota-se, ainda, que os sólidos são bem cristalizados.

Em concordância com essas observações, os resultados de análise química (Tabela 3), mostraram uma baixa relação Fe(II)/Fe(III) na amostra, calcinada sob nitrogênio e inexistência de Fe(II) naquela aquecida ao ar. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Rane e colaboradores [13], que observaram a predominância da hematita e maghemita em amostras de óxidos de ferro obtidas a partir da decomposição térmica de oxalato de ferro hidratado, sob fluxo de ar sintético. Por outro lado, eles detectaram a formação da magnetita quando a decomposição do precursor era realizada em atmosfera de nitrogênio. Segundo esses autores, a decomposição térmica do oxalato de ferro hidratado, quando conduzida sob fluxo de ar ou nitrogênio, produz magnetita. Todavia, sob fluxo de ar, a magnetita formada reage posteriormente com o oxigênio produzindo hematita. Por outro lado, em presença de excesso de vapor, produz-se a maghemita que se decompõe a hematita.

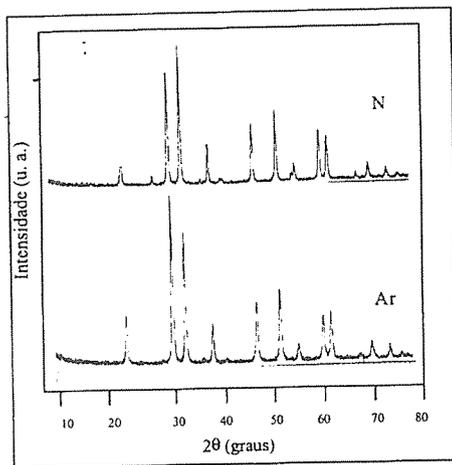
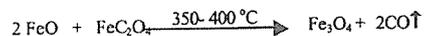
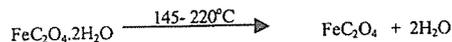


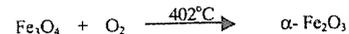
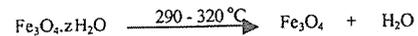
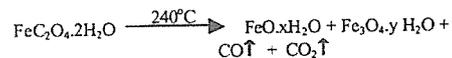
Figura 2. Difratoogramas de raios X dos catalisadores aquecidos sob fluxo de nitrogênio (Amostra N) e sob fluxo de ar (Amostra Ar)

Os mecanismos propostos por Rane e colaboradores para a decomposição do oxalato de ferro hidratado, nas duas condições, envolve as seguintes reações:

- Mecanismo 1: sob fluxo de nitrogênio



- Mecanismo 2: sob fluxo de ar



Em presença de excesso de vapor, podem ocorrer as reações:

- Mecanismo 3: em excesso de vapor

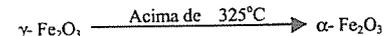
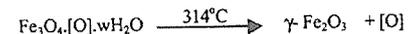
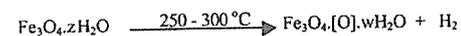


Tabela 2. Distâncias interplanares dos catalisadores obtidos, calculados pelos difratogramas de raios X. Amostra N e Ar: calcinadas a 500°C, sob fluxo de nitrogênio e ar respectivamente

Distâncias interplanares (Å)				
Ficha ASTM nº 13534			Amostras	
Hematita	Magnetita	Maghemita	N	Ar
3,67	---	---	3,67	3,71
---	2,97	2,95	2,96	---
2,703	---	---	2,75	2,7
---	2,532	2,514	2,57	2,51
---	---	2,315	---	2,30
2,208	---	---	2,20	2,21
---	---	2,086	2,10	2,09
---	---	2,086	2,08	---
1,8428	---	1,865	1,84	1,85
1,692	1,714	1,701	1,71	1,70
---	1,617	---	1,62	---
1,6037	---	1,604	1,60	1,61
1,4873	---	---	1,49	1,49
1,4543	---	---	1,45	1,46
1,3514	---	---	1,35	1,35
1,3133	---	---	1,31	1,31
---	1,266	---	1,26	1,26
1,2285	---	---	1,23	1,23

Considerando esses mecanismos, sob fluxo de nitrogênio forma-se unicamente o oxalato anidro (Mecanismo 1) se a pressão parcial do vapor d'água for muito baixa. Em pressões de vapor mais elevadas, pode-se formar intermediários como a magnetita hidratada conduzindo à obtenção de hematita e maghemita. Dessa forma, a baixa quantidade de magnetita formada nas amostras do presente trabalho, em relação às outras fases,

na amostra obtida por aquecimento do precursor em atmosfera de nitrogênio (Tabela 3), deve-se provavelmente ao excesso de vapor produzido pela saída de grupos hidroxila, quando comparado à quantidade da espécie oxalato presente no sistema.

Tabela 3. Resultados de análise química dos sólidos calcinados sob fluxo de nitrogênio (Amostra N) e sob fluxo de ar (Amostra Ar)

Amostra	Fe (%)	Fe(II) (%)	Fe(II)/Fe(III)
N	40,25	2,25	0,06
Ar	41,29	0,38	0,01

De fato, os espectros de FTIR mostraram bandas de oxalato pouco intensas, sugerindo a formação de um composto do tipo $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y$, em que $x \gg y$. Neste caso, é provável que, mesmo em fluxo de nitrogênio, além do oxalato anidro se forme um composto semelhante ao $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, obtendo-se assim a maghemita e a hematita, através de um mecanismo similar ao 3. Por outro lado, existindo poucas quantidades da espécie oxalato nos sólidos, em algumas regiões do mesmo, irão ocorrer reações do tipo [16]:



o que também justifica a produção da hematita e maghemita. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores [17, 18] que mostraram que baixos teores de carboxilatos, nos sólidos, podem ser insuficientes para formar magnetita pura, pelo fato de existirem regiões, no sólido, que não têm acesso ao agente redutor.

A diferença no mecanismo de formação dos óxidos, e consequentemente nas fases obtidas, pode justificar a diferença observada nos valores de área específica entre as amostras (Tabela 4), em concordância com trabalhos anteriores [5, 6]. Após a reação de HTS, no entanto, as áreas diminuíram drasticamente, atingindo valores próximos entre si.

As medidas da razão Fe(II)/Fe(III) dos catalisadores usados (Tabela 4) mostraram valores superiores ao estequiométrico da magnetita (0,5), sugerindo a coexistência desta fase com a wustita, nas condições da reação. Esses resultados mostram que, na atmosfera reacional, as amostras sofrem redução, sendo este processo acompanhado de coalescência de partículas e de altos teores de monóxido de carbono e hidrogênio (fortes agentes redutores) no gás de processo empregado na reação.

Este comportamento pode ser justificado pelos perfis de redução das duas amostras, obtidos por TPR, mostrados na Figura 3. As curvas são praticamente iguais, com um

pico a 410°C, atribuído à formação da magnetita e outro na faixa de 450-800°C devido ao ferro metálico [19].

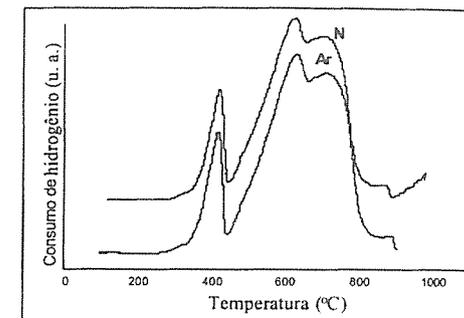


Figura 3. Perfis de redução das amostras aquecidas em atmosfera de nitrogênio (N) e sob fluxo de ar (Ar)

Tabela 4. Áreas específicas dos catalisadores novos (S_g) e usados (S_g') e razão molar Fe(II)/Fe(III) nos catalisadores usados. Amostras N e Ar: calcinadas a 500°C sob fluxo de nitrogênio e ar respectivamente

Amostra	S_g (m ² /g)	S_g' (m ² /g)	Fe(II)/Fe(III)
N	8	0,7	0,85
Ar	17	0,7	0,98

Os dois catalisadores foram ativos na reação de HTS e apresentaram atividades próximas, como mostra a Tabela 5. As atividades intrínsecas também foram próximas, indicando que sítios catalíticos de mesma natureza estão atuando nos dois sistemas.

Tabela 5. Conversão, atividade (a), atividade por área (a/Sg) e seletividade dos catalisadores obtidos. Amostras N e Ar: calcinadas a 500°C sob fluxo de nitrogênio e ar, respectivamente

Amostr a	Conversão (%)	$a \times 10^2$ (mol/gh)	$a \times 10^2$ (mol/m ² h)	Seletividade (%)
N	13	0,84	1,2	85
Ar	15	1,04	1,5	72

A amostra N foi mais seletiva que o outro sólido e essa diferença pode ser explicada pela maior tendência desta última, em sofrer redução, nas condições da reação.

Isto leva à destruição da fase ativa (Fe_3O_4), evidenciada pelo alto valor da razão Fe(II)/Fe(III), para produzir wustita, provavelmente favorecendo a formação de ferro metálico. É conhecido [1, 2] que o ferro metálico é o

principal responsável pela diminuição da seletividade na reação de HTS, catalisando reações indesejáveis de formação de hidrocarbonetos.

Conclusões

A lavagem de precipitados de hidróxido de ferro com solução de oxalato de amônio, seguida de aquecimento a 500°C, sob fluxo de nitrogênio ou ar sintético, produz catalisadores ativos na reação de HTS. Esses sólidos são constituídos por uma mistura de hematita e maghemita; no caso dos materiais aquecidos sob nitrogênio, observou-se traços de magnetita. Isto foi atribuído à pouca quantidade de oxalato sorvido pelo gel de óxido de ferro, durante a etapa de lavagem do precursor, assim como às diferentes reações que são favorecidas em cada atmosfera gasosa.

O material produzido sob fluxo de ar apresentou área específica muito superior àquele formado sob fluxo de nitrogênio, mas elas se tornaram iguais na atmosfera da reação de HTS, o que pode ser atribuído à similaridade do comportamento das amostras, em relação ao processo de redução.

Ambos os materiais são ativos e seletivos, em relação à reação de HTS, mostrando um elevado valor de atividade intrínseca, independente da atmosfera de calcinação empregada. O sólido calcinado sob nitrogênio é o que apresenta maior seletividade sendo, portanto, o mais promissor para a reação.

Esses resultados indicam que a decomposição de compostos de ferro contendo a espécie oxalato é um método promissor para a obtenção de catalisadores para a reação de HTS.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP, CNPq e PADCT. CLRB agradece ao RHAE/CNPq pela bolsa de iniciação científica e PSSN e GCA agradecem ao RHAE/CNPq pelas bolsas de DTI. Os autores agradecem também às Profas. S.T. Brandão e M. L. Corrêa pela ajuda na obtenção dos difratogramas de raios X.

Referências Bibliográficas

1. D. S. Newsome *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, *21*, 275.
2. M. V. Twigg,; *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 1996.
3. R. H. Chinchén, M. S. Spencer, *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 69.
4. M. O. G. Souza, E. B. Quadro., M. C. Rangel, *Química Nova*, **1998**, *21*, 428.
5. G. Sengupta, *Ind. J. Chem.* **1989**, *18 A*, 392.
6. M. I. Kundu, *J. Cata.* **1988**, *112*, 375.
7. A. O. Souza, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1997.
8. T. S. M. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1997.

9. G. C. Araújo; M. C. Rangel *Catalysis Today* **2000**, *62*, 201.
10. G. C. Araújo; M. C. Rangel in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Croma, F. V. Melo; S. Mendioroz; J. L. G. Fierro, Eds., Elsevier, Amsterdam, 2000, Vol. 130, 1601-6.
11. E. B. Quadro; M. L. R. M. Dias; A.A.M. Amorim; M. C. Rangel *J. Braz. Chem.Soc.* **1999**, *51*.
12. R. C. Mehrotra; R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, 1983.
13. S. Rane; A. K. Nikumbh; A. J. Mukhedkar *J. Mat. Sci.* **1981**, 2387.
14. A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 1961.
15. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, New York, 1975.
16. R. Furuichi, M. Hachia.T. Ishii; *Termochim.Acta*, **1988**, *133*, 101.
17. M.C. Rangel, F.Galembeck, *J. Catal.* **1994**, *145*, 364.
18. M.C.R.S. Varela, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1991.
19. J. C. Gonzalez, M. G. González, M. A. Laborde, N. Moreno *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 3.



Caracterização de Catalisadores X% Nb₂O₅/Al₂O₃ Mediante a Reação de Decomposição do Isopropanol

Ízabel Silva Junqueira, Cristiane Paiva de Jesus, Márcia R. A. Dutra, Ricardo Reis Soares*.

Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química Av. João Naves de Ávila, 2160 Campus Santa Mônica - Bloco K CEP 38408 - 100 Uberlândia - MG

e-mail: rrsouares@ufu.br*

Resumo - Abstract

Catalisadores x%Nb₂O₅/Al₂O₃ foram preparados e caracterizados pela reação modelo de decomposição do isopropanol. Os resultados indicaram que a reação é conduzida via mecanismo E_{1b} para os catalisadores com teores inferiores a 10%Nb₂O₅, e via mecanismo E₂ para teores acima deste. O modelo usado para a taxa de formação do propeno foi adequado.

x%Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts were prepared and characterized by the isopropanol decomposition reaction. The results indicated that the isopropanol decomposed through an E_{1b} and E₂ mechanism at Nb₂O₅ loadings below and above 10%, respectively. The propene formation rate model fit very well at our reaction conditions.

Introdução

A transformação do isopropanol é largamente usada como uma reação modelo de caracterização de sítios ácidos e/ou básicos superficiais dos sólidos e suas respectivas forças. Em contato com um sólido ácido ou básico, o isopropanol pode ser submetido a três tipos de reações: desidratação intramolecular, desidratação intermolecular e desidrogenação. Os principais produtos destas reações são propeno e água, éter di-isopropílico, acetona e água respectivamente. Assim, Tomezak et al. [1], relacionaram as taxas iniciais de desidratação com a acidez e as de desidrogenação com a basicidade do sólido. A natureza ácida do sólido e do tipo de álcool afetam o mecanismo da reação enquanto que, a temperatura da reação e o tipo de atmosfera reacional, oxidante ou neutra (com inerte) modificam a seletividade aos principais produtos [2,3]. Um resumo dos mecanismos destas reações pode ser visto na Figura 1.

A maioria dos álcoois primários e secundários reagem mediante o mecanismo E₂, enquanto que, álcoois terciários pelo mecanismo em dois passos E₁, devido à maior estabilidade do "carbocátion" intermediário que é formado. O mecanismo E₁ requer somente sítios ácidos extremamente fortes, responsáveis pela formação de olefinas, enquanto que o mecanismo E₂, por envolver

tanto sítios ácidos ou básicos dos sólidos, também leva a formação de éter [4]. De fato, sólidos puramente ácidos, como as sílica-aluminas e as zeólitas proporcionam uma maior formação de olefinas em relação aos óxidos anfóteros, que apresentam forças de sítios ácidos e básicos balanceadas, tal como a alumina [2].

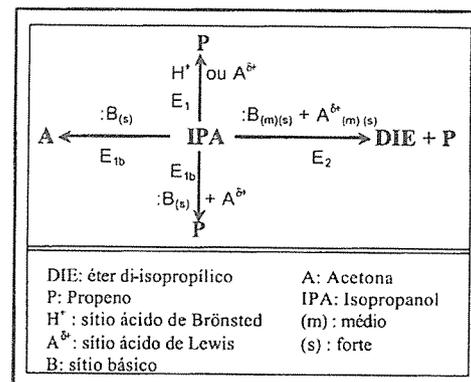


Figura 1. Esquema das reações do isopropanol em sítios ácidos e/ou básicos [5].

A desidratção dos álcoois pode acontecer também via um mecanismo E_{1b} , envolvendo um intermediário "carbanion", em sólidos básicos fortes que possuem sítios ácidos e básicos com forças desbalanceadas [6]. Com relação à reação de desidrogenação mediante o mecanismo E_{1b} , envolvendo o intermediário "carbanion", a acetona é formada via abstração de um hidrogênio α .

Um outro aspecto relevante para a utilização da decomposição do isopropanol para o estudo das propriedades ácidas e básicas de catalisadores é a facilidade na obtenção de parâmetros cinéticos da reação. Uma vez que, a taxa da reação é de ordem zero para a formação dos principais produtos (acetona, éter diisopropílico e propeno) quando a pressão parcial do isopropanol é próxima da atmosférica [7,5], a energia de ativação (E_a), o fator de frequência (A) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger) são facilmente obtidos mediante as equações (1) e (2) após experimentos em diferentes temperaturas.

$$\ln(\text{taxa}) = \ln(A) - E_a/RT \quad (1)$$

$$\ln(\text{taxa}/T) = \ln(K_p/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta E/RT + \ln(C_{\text{ISO}}) - (\Delta n^\ddagger - 1) \quad (2)$$

sendo:

K_p , h e R as constantes de Boltzmann, Plank e do gás ideal respectivamente;

ΔE a energia de ativação também;

C_{ISO} a concentração superficial do isopropanol;

Δn^\ddagger a variação do número de moléculas durante a formação do estado de transição.

Catalisadores de óxido de nióbio suportado em alumina, tal como os empregados na síntese do Metil Isobutil Cetona [8] vêm sendo amplamente estudados em diversas reações devido às suas propriedades ácidas-básicas.

Uma vez que nesta reação a presença, a natureza, a força e o balanço destes sítios são altamente importantes, o presente trabalho pretende caracterizar estes através da reação de decomposição do isopropanol.

Experimental

Catalisadores contendo x% em peso de Nb_2O_5 suportados em Al_2O_3 foram preparados seguindo metodologia desenvolvida em Soares [9]. Isto é, uma solução aquosa de oxalato de nióbio (CBMM, AD/985, 20,5% Nb_2O_5) e ácido oxálico, contendo a quantidade desejada de nióbio, foi usada para a impregnação úmida da alumina (Degussa, Carrier 257, carga n° 9430830). Após a impregnação, os catalisadores foram secos durante a noite e posteriormente calcinados sob fluxo de ar seco a 500°C durante 12 h.

Os catalisadores foram caracterizados por absorção atômica, área BET e quimissorção e dessorção a temperatura programada de NH_3 .

Antes da reação procedeu-se tratamento térmico onde a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 K/min sob fluxo de He até 300 °C, onde permaneceu por 30 min. A partir daí, passou-se um fluxo de He através de um saturador contendo isopropanol a 10 °C, borbulhando-o. Desta forma, fixava-se a razão (Isopropanol/He) em 0,0204. A reação ocorreu a temperaturas entre 410 e 490K e a diferentes vazões de carga, de modo a assegurar isocovertões menores que 15%. Em todos os testes utilizou-se uma massa de 50 mg de catalisador. As moléculas orgânicas foram analisadas mediante o uso de um cromatógrafo gasoso, em linha com a unidade reacional, equipado com detector de ionização de chama e uma coluna da Supelco (3% SPTM 1500).

A equação de taxa (3), utilizada por Gervasini et al. [5], foi usada neste trabalho como modelo para formação de propeno e acetona resultante da decomposição do isopropanol. A ordem em relação à isopropanol foi considerada igual à zero e $\Delta n^\ddagger = 0$ tal como [5]. Mediante uma regressão linear, os parâmetros E_a e ΔS foram estimados.

$$\ln(\text{taxa}/T) = \ln(K_p/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta E/RT + 1 \quad (3)$$

As análises de quimissorção e dessorção a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3) foram realizadas após tratamento térmico semelhante àquele que precedeu aos testes catalíticos, com objetivo de dar suporte aos resultados do teste catalítico. Para estas, o método dinâmico, fazendo-se uso de um detector de condutividade térmica e uma mistura gasosa contendo 5% NH_3 em He, foi utilizada.

A DTP- NH_3 foi realizada com fluxo de 50 ml/min de He, a uma taxa de 20 K/min até 300 °C, de modo a evitar a saída de água proveniente de uma possível desidroxilação.

Resultados e Discussão

De modo a verificarmos a influência da preparação, foi calculada, teoricamente, a suposta área superficial específica de uma mistura física (S_{MF}) entre a alumina e o óxido de nióbio para cada catalisador. Assim, por exemplo, para o 10NA, S_{MF} é igual a 203,7, que é o resultado da aplicação da equação (4):

$$S_{MF} = \{ 13,8 * S_{BET}(Nb_2O_5) + 86,2 * S_{BET}(Al_2O_3) \} / 100 \quad (4)$$

A Tabela I apresenta os resultados das análises de absorção atômica e de área específica BET e os valores correspondentes para mistura física.

Verifica-se que a adição de nióbio provoca uma diminuição da área específica dos catalisadores. Estes resultados estão coerentes com aqueles encontrados por Soares [9] para o mesmo sistema.

Pode-se também observar, claramente, que as áreas BET obtidas não correspondem aos valores relacionados se os sistemas tivessem sido preparados como simples mistura física. Os valores encontrados na primeira são maiores do que os esperados, exceto para o catalisador 20NA, caso o método de preparo tivesse sido apenas uma mistura física. Isto indica que os catalisadores foram bem preparados e que, realmente, houve um processo de deposição de Nb_2O_5 na alumina ao contrário de uma precipitação isolada do óxido, o que levaria à formação de Nb_2O_5 mássico. A perda de área superficial do 20NA, proporcionalmente maior do que àquela observada em Soares[9], deve-se provavelmente, à perda de área da alumina, fornecida por uma fabricante diferente daquele em Soares[9], decorrente do contato desta com uma grande quantidade de solução ácida, já observado em Soares[9]. Tal comportamento explica a razão da área da mistura física 20NA ter sido maior do que a do catalisador.

Tabela I. Resultados de Absorção Atômica e de área superficial total BET

Catalisadores	Teor real de Nb_2O_5 (%) ^a	S_{BET} (m^2/g) ^b	S_{MF} (m^2/g)
Al_2O_3	0	231,97	231,97
5NA	7,7	229,47	215,85
10NA	13,8	212,41	203,07
20NA	28,4	160,56	172,50
Nb_2O_5	100	22,57	-

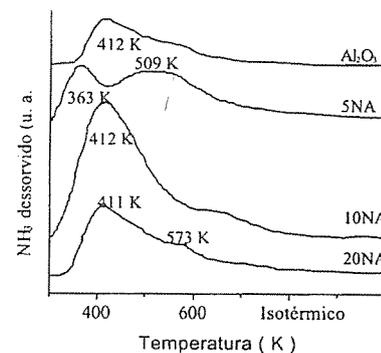


Figura 2. Perfis de DTP- NH_3

A Figura 2 mostra os resultados de DTP- NH_3 , na qual observa-se a presença de um pico assimétrico de dessorção, formando um pequeno ombro a temperaturas mais elevadas, em quase todos os catalisadores, exceto para o catalisador contendo 5% Nb_2O_5 , que apresenta dois picos distintos. A posição dos picos principais indica que catalisadores contendo sítios fortes são formados para teores de Nb_2O_5 acima 10%.

Estes resultados estão coerentes com a evolução dos valores obtidos de NH_3 quimissorvida fortemente (quimissorvida menos dessorvida), na tabela II, na qual pode-se verificar a presença de um máximo no catalisador 10NA. Tal evolução pode corresponder àquela observada em [9,10] com relação ao número de sítios ácidos de Lewis. Turek et al. [10] verificaram a presença de um máximo em torno de 5% de teor de Nb_2O_5 para os sítios ácidos de Lewis e um aumento contínuo de sítios ácidos de Bronsted com o aumento do teor de nióbio. Logo, o ombro observado a temperaturas mais altas de dessorção, pronunciado no catalisador 20NA, pode ser devido a sítios fortes destes. Entretanto, outros experimentos devem ser realizados para maior confirmação.

Tabela II. Amônia Quimissorvida e Dessorvida

Catalisador	NH_3 Quimissorvida (10^{-3} moles/ $E_{\text{catalisador}}$)	NH_3 Dessorvida (10^{-3} moles/ $E_{\text{catalisador}}$)
Al_2O_3	0,62	0,37
5NA	0,84	0,87
10NA	1,25	0,53
20NA	0,83	0,76

A tabela III apresenta os resultados obtidos da reação de decomposição catalítica do isopropanol.

Verifica-se pela tabela III a presença de um máximo na seletividade a propeno no catalisador contendo 5% Nb_2O_5 . Isto comprova os resultados da quimissorção e DTP- NH_3 e pode estar relacionado, segundo Gervasini [5], a uma quantidade máxima de sítios de Lewis presentes. Como existem ainda a presença provável de sítios básicos da Al_2O_3 , devido à formação de acetona observada, é provável que para os catalisadores com teores até 10% de Nb_2O_5 , o isopropanol se decomponha segundo o mecanismo E_{1b} .

Tal evolução dos sítios ácidos de Lewis foi verificado por outros métodos em [9,10].

Para teores acima de 10% de Nb_2O_5 , observa-se um aumento considerável da seletividade na formação de propeno, atingindo valores em torno de 84,0%, para o catalisador contendo 20% Nb_2O_5 .

Tabela III. Seletividades obtidas à 465K, Energia e Entropia de Ativação mediante testes catalíticos entre 410 e 490K.

Cat	S _{acet} (%)	S _{prop} (%)	E _{a(acet)} (kJ/mol)	E _{a(prop)} (kJ/mol)	t-student E _{a(acet)}	t-student E _{a(prop)}	ΔS [‡] _(acet) (10 ³ kJ/mol)	ΔS [‡] _(prop) (10 ³ kJ/mol)	t-student ΔS [‡] _(acet)	t-student ΔS [‡] _(prop)
Al ₂ O ₃	80,1	19,1	9,04±9,3	188,29 ± 6,7	0,50989	0,00125	-1,37 ± 0,020	-1,37 ± 0,01	0,090464	0,0039
5NA	18,4	81,6	26,05±2,8	178,75 ± 7,9	0,06901	0,02803	-1,37 ± 0,006	-1,37 ± 0,02	0,029239	0,0517
10NA	80,1	19,9	-	160,88 ± 3,0	-	0,00001	-1,37 ± 0,006	-1,37 ± 0,006	0,000004	0,0001
15NA	35,2	64,8	51,65±17	131,29 ± 3,3	0,09347	0,00003	-1,37 ± 0,040	-1,37 ± 0,007	0,208764	0,0007
20NA	16,0	84,0	0,35±0,08	132,18 ± 3,6	0,15122	0,00005	-1,37 ± 0,0002	-1,37 ± 0,008	0,000643	0,0009

Cat:catalisador; S: seletividade; acet: acetona; prop: propeno

Nos trabalhos apontados anteriormente [9,10] verificou-se que, apesar da acidez de Lewis possuir um máximo, a acidez de Bronsted cresce continuamente com o aumento do teor de Nb₂O₅ em catalisadores Nb₂O₅/Al₂O₃. Tal evolução pode ser responsável pela diminuição contínua observada na energia de ativação da formação de propeno, vista na tabela III.

Isto indica que o isopropanol seguirá, preferencialmente, um mecanismo via sítios de Bronsted (E_i) para teores de Nb₂O₅ acima de 10%. Logo, segundo Gervasini et al.[5], o mecanismo da reação nos catalisadores x%Nb₂O₅ mudará para o E_i com o aumento dos sítios de Bronsted, ou seja, com o aumento do teor de Nb₂O₅. E, segundo estes autores [5], os sítios H⁺ serão fortes. Contudo, vale ressaltar que sítios fortes de Lewis, presentes ainda nos catalisadores com teores elevados de Nb₂O₅, conduzem também a reação via mecanismo E_i. Logo, a reação deve seguir o mecanismo E_i para teores acima de 10% Nb₂O₅ nos catalisadores estudados.

A confiabilidade na representatividade dos parâmetros, através do teste t-student, E_a e ΔS[‡] para a formação do propeno, comprovam que o modelo usado para a taxa de formação é satisfatório.

Por outro lado, os erros obtidos na estimativa dos parâmetros do modelo referente à formação de acetona, quando foi possível calculá-los, indicam que o modelo de taxa usado pode não corresponder dentro da faixa de condições reacionais estudadas. Vale ressaltar que Gervasini et al. [5], trabalhando em condições próximas às utilizadas aqui, não chegaram ou não estimaram bem estes parâmetros.

Fazendo uma estimativa das composições no equilíbrio das moléculas presentes, verifica-se pela Figura 3 que termodinamicamente, a formação de propeno é mais favorável que a da acetona. Além disso, e o mais importante, é o fato de que as composições de equilíbrio para formação de acetona, dentro das condições reacionais estudadas, são extremamente baixas, próximas a 10%.

Portanto, um modelo representativo de uma reação reversível deve ser mais apropriado do que o utilizado aqui para a formação desta.

É importante enfatizar que o método da minimização da energia livre de Gibbs, utilizou a equação (5) para cada componente i, onde A_i e B_i são constantes obtidas pela correlação de Stull [11]:

$$\Delta G_i = -41,7 \cdot 2,3026RT(A_i + 1000(B_i/T)) \quad (5)$$

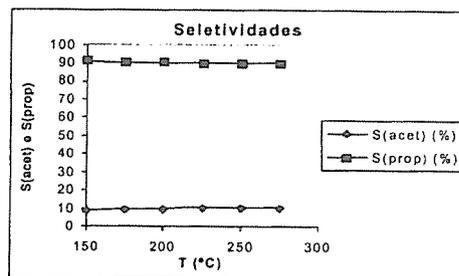


Figura 3. Variação da seletividade da acetona e do propeno no equilíbrio com a temperatura.

Conclusões

A presença de espécies contendo sítios ácidos de Lewis, para teores até 10% de Nb₂O₅, são dominantes e conduzem a reação de decomposição do isopropanol via mecanismo E_{ib}.

Para teores acima de 10% Nb₂O₅, sítios ácidos de Bronsted passam a ser mais relevantes, conduzindo a reação via mecanismo E_i.

O modelo utilizado para a taxa de formação do propeno foi adequado dentro das condições reacionais estudadas.

Agradecimentos

Cristiane agradece à SeSU, Márcia à CAPES e Izabel ao CNPq pelas bolsas PET, de mestrado e iniciação científica, respectivamente, concedidas durante a realização deste trabalho.

Os autores são extremamente gratos ao NUCAT/FEQ/COPPE/UF RJ e ao DEQ/IME pelas análises de adsorção atômica e de isotermas BET, respectivamente.

Referências Bibliográficas

1. D. D. Tomczak; J. L. Allen; K. R. Poeppelmeier J. Catal. 146, 155.
2. J. C. Luy; J. M. Parera Appl. Catal. 1986, 26, 295.
3. H. Knozinger; A. Schegljila J. Catal. 1970, 17, 252.
4. V. R. Padmanabhan; F. J. Eastburn J. Catal. 1972, 24, 88.
5. A. Gervasini; J. Fenyvesi; A. Auroux Catalysis Letters 1997, 43, 219.
6. I. Halasz; H. Vinek; K. Thomke; H. Noller Phys.Chem. NF 1985, 144, 1457.
7. E. Akiba; M. Soma; T. Onishi; K. Tamaru Z.Phys. Chem. 1980, 119, 103.
8. M. R. A. Dutra, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2000.
9. R. R. Soares. Tese de Doutorado, COPPE-UF RJ, Rio de Janeiro, RJ, 1997.
10. J. Dakta; A. M. Turek; J. H. Jehng; J. E. Wachs J. Catal. 1992, 135, 186-199.
11. S. M. Walas *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Ed. Butterworth Publishers, 1985, 463-495.

Influência da Relação Molar Acetona/Citral, da Temperatura e do Tempo de Reação na Condensação Aldólica do Citral com Acetona Catalisada por Óxido Misto de Mg e Al Derivado de Hidrotalcita

Caridad Noda Pérez¹, Cristiane A. Henriques^{2*}, Isabella V. Zonno¹, José Luiz F. Monteiro¹

1- Núcleo de Catálise (NUCAT) – Programa de Engenharia Química – COPPE/UF RJ

2- Instituto de Química – UERJ

* Fax: 0xx-21-587-7227; email: cah@uerj.br

Resumo - Abstract

Buscou-se a otimização das condições reacionais para a condensação aldólica entre o citral e a acetona catalisada por um óxido misto de Mg e Al, obtido pela decomposição térmica de uma amostra de hidrotalcita com relação Al/(Al+Mg) igual a 0,20, visando a obtenção de pseudoiononas com elevada seletividade. A partir dos resultados obtidos foi selecionada como a condição mais adequada aquela na qual foi empregada uma concentração de catalisador de 5% m/m definida em função da massa total de reagentes, uma relação molar acetona/citral igual a 5 e uma temperatura de 343 K. Nesta condição, uma conversão de citral de 50% com uma seletividade de 90% ao produto de interesse foi obtida após 4h de reação. As tendências observadas sugerem que uma melhor performance pode ser obtida para tempos de reações maiores, obtendo-se maiores conversões sem prejuízo significativo da seletividade.

The operational conditions for the aldol condensation between citral and acetone catalyzed by an Al,Mg-mixed oxide, obtained from thermal decomposition of an hydrotalcite with Al/(Al+Mg) molar ratio of 0.2, were evaluated aiming at produce pseudoionones with high selectivity. From the results, the selected condition was 5%-wt of catalyst/wt of reactants, acetone/citral molar ratio equal to 5 and 343K, corresponding to a citral conversion near to 50% and selectivity to pseudoionone close to 90% after 4h. The observed trends suggest that this performance could be improved for higher reaction time.

Introdução

A tecnologia atual para a obtenção das iononas está baseada em processos catalíticos homogêneos que apresentam várias operações unitárias associadas [1, 2]. A primeira etapa do processo corresponde à produção das pseudoiononas a partir da condensação aldólica do citral com a acetona em meio básico e faz uso de solução aquosa de KOH como catalisador. A segunda etapa consiste na ciclização das pseudoiononas com a obtenção das iononas. Dependendo da força do ácido empregado como catalisador obtêm-se o α ou o β -ionona. Ambas têm ampla utilização nas indústrias de sabões e perfumes [3], sendo que o β -ionona é usada também como precursor na síntese da Vitamina A. A Figura 1 mostra o esquema de obtenção das iononas a partir do citral.

A substituição destes processos convencionais pelo processo heterogêneo levaria a uma diminuição do consumo de alguns reagentes e do número de etapas envolvidas. Além disso, a escolha de um catalisador mais ativo e seletivo aumentaria o rendimento do processo ao produto desejado, diminuindo a formação de subprodutos e simplificando as etapas de separação e purificação [4].

Nosso grupo vem desenvolvendo um estudo sistemático sobre a condensação aldólica do citral com acetona em fase líquida. Neste estudo, óxidos de metais alcalino-terrosos puros (MgO e CaO) e hidrotalcitas calcinadas foram avaliados como catalisadores para a reação se processando a 398K, sob pressão autôgena, utilizando-se uma relação acetona/citral igual a 1 e uma concentração de catalisador de 5% m/m, definida em relação à massa total de reagentes [4,5,6]. Os resultados nos permitiram selecionar o óxido misto de Mg e Al

derivado da hidrotalcita com relação molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20 e envelhecida a 333K como o catalisador mais ativo e seletivo, tendo sido obtidas, após 4h de reação, uma conversão de citral de 65% e uma seletividade a pseudoiononas de 70%.

Recentemente, Roelofs e colaboradores [7] estudaram esta mesma reação, a 273K, catalisada por hidrotalcita calcinada e reidratada e reportaram conversões de citral de cerca de 60% com uma seletividade a pseudoiononas de 90%. Utilizaram, no entanto, um grande excesso de acetona, numa condição bastante distante da realidade de um processo comercial.

Deste modo, dando continuidade ao estudo que vimos realizando sobre a condensação aldólica do citral com acetona em meio heterogêneo, o presente trabalho pretende avaliar a influência de parâmetros reacionais, tais como a relação molar acetona/citral, o tempo e a temperatura da reação, dentro de uma faixa de valores viáveis do ponto de vista comercial, buscando a sua otimização para obtenção mais seletiva das pseudoiononas. Como catalisador será usado o óxido misto de Mg e Al que mostrou o melhor desempenho catalítico na etapa anterior do trabalho.

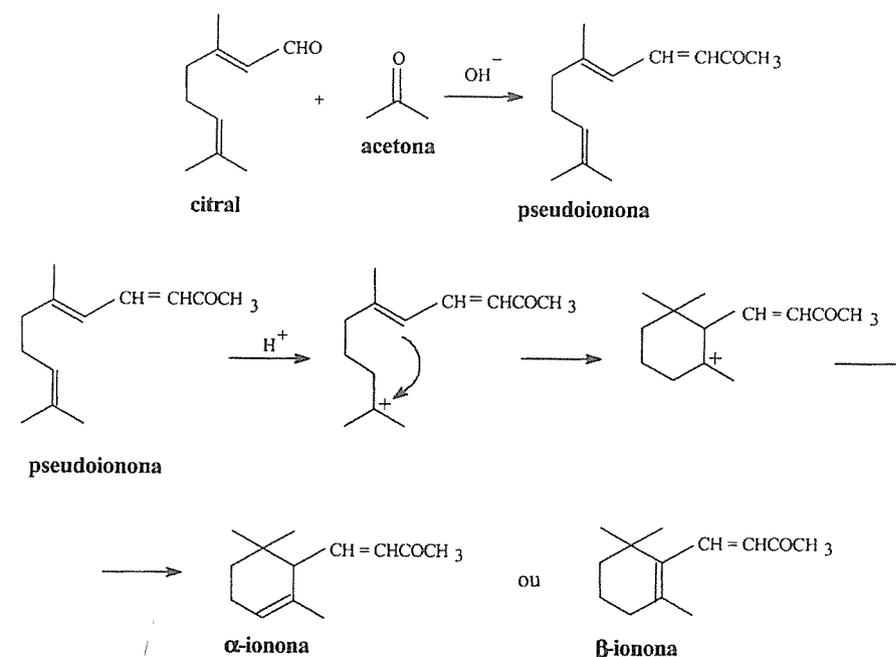


Figura 1. Esquema de obtenção das iononas a partir do citral.

Experimental

Reagentes

Foram empregados o citral fornecido pela Aldrich, com 98% de pureza, e a acetona, fornecida pela VETEC com pureza nominal de 99,5%. Esta foi previamente submetida à secagem em peneira molecular e posterior destilação a pressão atmosférica. O teor de água final medido por cromatografia gasosa foi inferior a 0,07% em massa.

Como precursor do catalisador foi usada uma hidrotalcita com relação molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20, cujo procedimento de síntese encontra-se descrito em [6].

Ativação do catalisador

A forma cataliticamente ativa da hidrotalcita (óxido misto de Mg e Al) foi obtida por decomposição térmica do material original sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 723 K, numa taxa de aquecimento de 1K/min, sendo, a seguir, mantida nesta temperatura por 10 h.

Caracterização físico-química

A composição química da hidrotalcita usada como precursor do catalisador foi determinada por espectroscopia de absorção atômica empregando um

espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo AAS 1100B. A análise termogravimétrica e termodiferencial desta amostra foi realizada numa termobalança Rigaku modelo PAS100, sob fluxo de ar (30 ml/min), numa taxa de 10 K/min até 1273 K.

A análise textural do material obtido após decomposição térmica "in situ" a 723 K foi realizada no equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics. Foram obtidas a área específica pelo método BET, a área externa e o volume de microporos pelo tplot e o volume de mesoporos pelo método BJH.

Avaliação catalítica

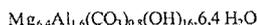
A reação de condensação aldólica do citral com acetona foi estudada em fase líquida, sob pressão autôgena, em um reator de aço inox com 50 ml de capacidade, agitado magneticamente e aquecido por meio de banho de óleo. O catalisador era pré-ativado "ex-situ", numa célula de calcinação de vidro, segundo tratamento térmico descrito anteriormente. Após a ativação era rapidamente transferido para o reator, já contendo a mistura acetona/citral. O sistema era então aquecido até a temperatura de reação. O estudo da influência da relação molar acetona/citral foi realizado sob duas metodologias. Na primeira, foi variada a relação molar acetona/citral nos valores 1, 5 e 10, empregando-se 7,16% m/m de catalisador, definido em função da massa de citral, e na segunda, empregando-se 5% m/m de catalisador em relação à massa total de reagentes. Uma vez definida a melhor relação acetona/citral, foram realizados os testes variando-se a temperatura nos valores 343, 363, 383 e 398 K e o tempo de reação em 30, 60, 120, 180 e 240 min. Ao final de cada teste, o sistema era resfriado à temperatura ambiente e as duas fases separadas por decantação. As amostras foram analisadas num cromatógrafo a gás Chrompack, Modelo 9001 equipado com coluna capilar Carbowax 20 M de 50 m e detector de ionização de chama.

A identificação dos produtos da reação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas empregando um cromatógrafo a gás Shimadzu acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Shimadzu modelo QP2000A.

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química

A análise química da amostra de hidrotalcita indicou uma relação molar Al/(Al+Mg) igual a 0,2, idêntica à do gel de síntese. Este resultado, associado ao da análise termogravimétrica, permitiu a obtenção da fórmula química da amostra, que é apresentada a seguir:



A análise textural da hidrotalcita, após decomposição a 723 K, levou aos seguintes resultados para a caracterização textural:

- $S_{\text{BET}} = 271 \text{ m}^2/\text{g}$
- $S_{\text{externa}} = 179 \text{ m}^2/\text{g}$
- $V_{\text{meso}} = 0,47 \text{ cm}^3/\text{g}$
- $V_{\text{micro}} = 0,041 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Maiores detalhes a cerca da caracterização físico-química das amostras foram apresentados por Henriques et al [5,6].

Avaliação catalítica

Efeito da relação molar acetona/citral

O estudo do efeito da relação molar acetona/citral foi feito inicialmente empregando-se 7,16% m/m de catalisador, definido em função da massa de citral, valor este que corresponde a uma concentração de catalisador de 5% m/m em termos da massa total de reagentes, para uma relação molar acetona/citral igual a 1. A relação molar acetona/citral foi avaliada para os valores 1, 5 e 10, sendo as demais condições experimentais (temperatura de 398 K, pressão autôgena e tempo de reação de 4 h) mantidas constantes. Os resultados destes testes são apresentados na Figura 2.

Esta figura mostra que a seletividade ao produto de interesse (PSI_{TOT} , correspondente à soma das seletividades aos isômeros da pseudoionona) não foi significativamente afetada pelo decréscimo da conversão do citral quando do aumento da relação molar acetona/citral. Este resultado está de acordo com a primeira etapa do mecanismo da reação de condensação aldólica, segundo o qual a formação do carbânion pela abstração do próton da acetona é catalisada por sítios básicos [8]. Com o incremento da quantidade de acetona, mantendo-se constante a quantidade de catalisador, o número de sítios básicos não seria suficiente para a abstração dos prótons presentes na acetona, uma vez que a relação massa de catalisador/acetona diminui com o aumento da relação acetona/citral.

Para contornar o problema descrito anteriormente, foi usada uma concentração de catalisador igual a 5% m/m, definida em função da massa total de reagentes. Os resultados obtidos para as relações molares acetona/citral 1 e 5 são apresentados na Figura 3.

Observa-se, assim, que o incremento da relação molar acetona/citral de 1 para 5, aumentou significativamente a conversão do citral, mas apenas ligeiramente a seletividade às PSI_{TOT} . A formação de um produto de condensação superior (PCS, resultante da condensação entre duas moléculas de citral) teve uma redução importante, mas a presença de outros produtos, cuja identificação será discutida posteriormente, aumentou. A relação acetona/citral igual a 10 não chegou a ser testada devido à alta conversão de citral atingida com a relação molar igual a 5 nas condições estudadas.

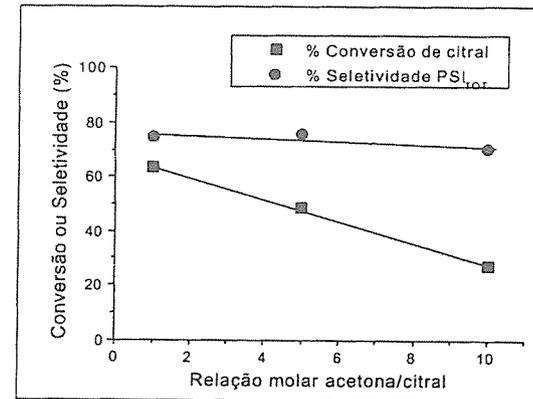


Figura 2. Efeito da relação molar acetona/citral na conversão do citral e na seletividade às PSI_{TOT} (7,16% m/m de catalisador/massa de citral, 4 h, 398 K e pressão autôgena).

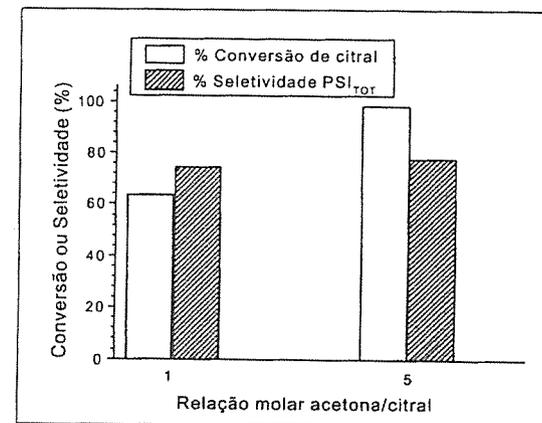


Figura 3. Efeito da relação molar acetona/citral na conversão do citral e na seletividade às PSI_{TOT} (5% m/m de catalisador em função da massa total de reagentes, 4 h, 398 K e pressão autôgena).

Deste modo, as condições: relação molar acetona/citral igual a 5 e 5% m/m de catalisador em função da massa total de reagentes foram empregadas nos testes catalíticos posteriores, nos quais foi estudada a influência da temperatura e do tempo de reação sobre a conversão e a seletividade às PSI_{TOT} . As demais condições reacionais foram mantidas constantes.

Efeito da temperatura e do tempo de reação.

A influência da temperatura de reação na conversão do citral e na seletividade às PSI_{TOT} foi avaliada na faixa de temperaturas entre 343 K e 398 K. Estes testes foram acompanhados ao longo da reação pela retirada de amostras a 30, 60, 120, 180 e 240 min. O efeito da variação destes dois parâmetros é apresentado na Figura 4.

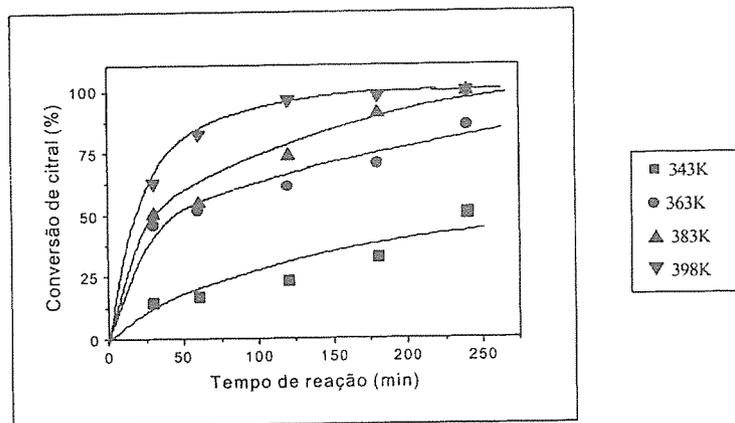


Figura 4. Influência da temperatura e do tempo de reação na conversão do citral (5% m/m de catalisador em função da massa total de reagentes, pressão autógena e acetona/citral = 5).

Como esperado, pode ser observado que, para um dado tempo de reação, a conversão aumentou com o incremento da temperatura. Um aumento contínuo da conversão também foi observado com o tempo de reação, sendo a conversão total do citral atingida após 4 h de reação para o teste a 398 K.

A Figura 5 mostra a variação da seletividade às PSI_{TOT} em função da conversão do citral. Para todas as temperaturas estudadas, a seletividade às PSI_{TOT}

aumentou com o incremento do nível de conversão após 1 hora de reação. A redução da temperatura de reação até 343 K beneficiou de forma importante a seletividade às PSI_{TOT} , como pode ser observado quando estas são comparadas em condições de isoconversão. Nestes caso, seletividades acima de 90% foram alcançadas nesta temperatura de reação.

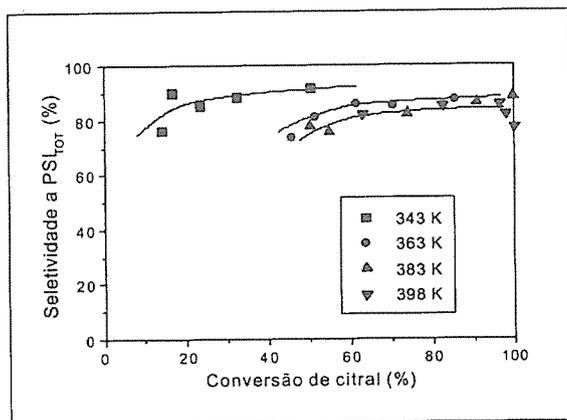


Figura 5. Seletividades às PSI_{TOT} em função da conversão do citral (5% m/m de catalisador em função da massa total de reagentes, pressão autógena, acetona/citral = 5).

Como mencionado anteriormente, nos testes em que foi usada a relação molar acetona/citral igual a 5, além das pseudoiononas (produtos de interesse) e do produto de condensação superior (PCS, formado por autocondensação do citral), foram também detectados outros produtos, cuja formação também foi significativamente afetada pela temperatura e pelo tempo de reação.

Visando esclarecer a natureza destes compostos, foram feitas análises dos produtos da reação por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas. Estas confirmaram a formação majoritária dos isômeros da pseudoionona. A análise por GC/EM indicou também que, com o aumento da temperatura e/ou do tempo de reação, a condensação envolvendo uma molécula de pseudoionona e uma molécula de acetona era favorecida, justificando assim a alteração na seletividade dos "outros" produtos mencionada anteriormente. A confirmação do PCS como resultante da condensação entre duas moléculas de citral foi também conseguida pelas análises por CG/EM.

Conclusões

O óxido misto de Mg e Al, obtido pela decomposição térmica de uma hidrotalcita com relação molar Al/(Al+Mg) igual a 0,20, confirmou-se como um catalisador ativo e seletivo para a condensação aldólica do citral com acetona.

A avaliação da influência de parâmetros reacionais diversos nos permitiu selecionar como a condição mais adequada para a produção das pseudoiononas com alta seletividade (90%) uma relação molar acetona/citral igual a 5, concentração de catalisador igual a 5% m/m em relação à massa total de reagentes e temperatura de 343 K. A tendência observada com relação à variação da conversão de citral com o tempo e da seletividade com a conversão, nestas condições reacionais, nos leva a crer que resultados ainda melhores podem ser obtidos para tempos de reação superiores a 4 h.

Deve ser ressaltado também que as condições reacionais sugeridas mostram-se adequadas para o desenvolvimento do processo em escala comercial.

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas permitiu a identificação completa dos produtos da reação.

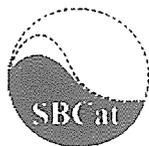
Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (bolsa de Doutorado de Caridad Noda Perez), ao CNPq/PBIC/UFRJ (bolsa de IC de Isabella Zonno) e à FAPERJ (Programa PROCIÊNCIA/UERJ e Programa Cientistas do Nosso Estado) pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

Este trabalho é parte integrante Projeto CYTED (Programa Ibero-americano de Ciência y Tecnologia para el Desarrollo), subprograma V - Catalis y Adsorventes, rede temática de Química Fina, intitulado "Catalisadores para Processos de Química Fina".

Referências Bibliográficas

1. Brockhaus *ABC Chemie*; Militz, Leipzig, Germany, 1980.
2. P. W. D. Mitchell, U. S. Patent 4,874,900, Oct. 17, 1989.
3. P. Z. Bedoukian, *Perfumery and Flavoring Synthetics*; Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
4. C. Noda Pérez, G. P. Alt. R. M. Werneck, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Brazil. J. Chem. Eng.*, **1998**, *15*(2), 120.
5. C. A. Henriques, L. P. Silva, D. Q. Lopes Jr, C. Noda Pérez, J. L. F. Monteiro in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1999, Vol. 1, 306.
6. C. A. Henriques, R. S. Carpio, M. R. Amaral Jr, C. Noda Pérez, J. L. F. Monteiro in *Anais do 17º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, Porto, Portugal, 2000, impressão em CDRom.
7. J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today*, **2000**, *60*, 297.
8. P. Sykes, *Guia de Mecanismos de Química Orgânica*, Lisboa, 1989.



TiO₂ com Alto Teor de Sulfato - Análise Termogravimétrica, Determinação de Sítios Ácidos por Espectroscopia no Infravermelho e Atividade Catalítica

Lúcia K. Noda^{1*}, Rusiene M. de Almeida¹, Luiz F. D. Probst¹, Oswaldo Sala²

¹Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina

C Postal 476, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

²Instituto de Química - Universidade de São Paulo

C Postal 26077, 05599-970, São Paulo, SP, Brasil

*lucia@qmc.ufsc.br

Resumo - Abstract

Os óxidos metálicos sulfatados apresentam acidez bastante elevada, sendo considerados por alguns como superácidos. O ZrO₂ sulfatado tem sido bastante investigado nos últimos anos, porém, há uma relativa escassez de trabalhos sobre o TiO₂ sulfatado. Para o primeiro, há evidências de que os sítios ácidos de Brønsted seriam os responsáveis pela alta acidez e atividade catalítica, sendo que tais sítios estariam presentes em amostras com teor de sulfato mais alto. Para verificar se no TiO₂ sulfatado, a acidez elevada também ocorre em amostras com maior teor de sulfato, foram preparadas amostras com teor elevado de sulfato. Foi feita caracterização por análise termogravimétrica, determinação de sítios ácidos por espectroscopia no infravermelho, através de adsorção de piridina e medida de atividade catalítica na reação de isomerização de n-hexano. Verificou-se que amostras com teor elevado de sulfato realmente foram as que apresentaram sítios ácidos de Brønsted e maior atividade catalítica na reação de isomerização de n-hexano. Verificou-se também que a perda de sulfato na análise termogravimétrica ocorre em temperaturas diferentes, dependendo do teor de sulfato da amostra.

Sulfated metalic oxides present very high acidity, being considered superacids by some authors. Sulfated ZrO₂ has been investigated extensively in the last years, however, there are relatively few works concerning sulfated TiO₂. There are evidences for the first one that Brønsted acid sites could be responsible by its high acidity and considerable catalytic activity. These acid sites are present in samples with higher sulfate loading. Sulfated TiO₂ with high sulfate loading were prepared in order to verify if such high acidity also occurs. The samples were characterized by thermogravimetric analysis and the acidity were determined by infrared spectroscopy of adsorbed pyridine. The catalytic activity for n-hexane isomerization was tested. Samples with high sulfate loading presented Brønsted acid sites and remarkably higher catalytic activity. The temperature range of sulfate loss in the thermogravimetric curves depends on the sulfate loading.

Introdução

Superácidos são uma classe importante de catalisadores, pois possibilitam que muitas reações ocorram a temperaturas mais baixas do que com catalisadores convencionais [1]. A maioria dos superácidos utilizados como catalisadores são líquidos, que apresentam muitos problemas, como a dificuldade de separação da mistura reacional, o seu poder corrosivo e o fato de ser um material cujo descarte provoca danos ao

meio ambiente. Um catalisador superácido sólido pode contornar muitos destes problemas [2].

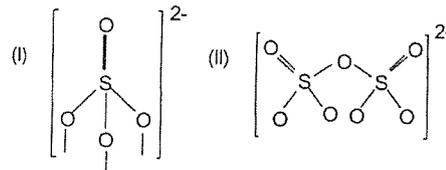
Óxidos metálicos sulfatados, classificados por alguns como superácidos, foram reportados há cerca de 20 anos atrás por Hino et al. [3,4], que estudaram o ZrO₂ e o TiO₂ sulfatado, com os quais foi possível realizar a isomerização de n-butano à temperatura ambiente. A isomerização de alcanos à temperatura ambiente é de interesse para a indústria do petróleo, pois alcanos

ramificados são importantes para gerar produtos que aumentam a octanagem da gasolina. A reação à temperatura ambiente representa não somente economia de energia, como também favorece, termodinamicamente, os produtos ramificados [5]. Além de TiO₂ e ZrO₂ sulfatados, outros óxidos metálicos sulfatados também foram investigados, como Fe₂O₃, HfO₂, etc. [6].

Nos óxidos metálicos sulfatados estão presentes tanto sítios ácidos de Lewis quanto sítios ácidos de Brønsted. A superacidez destes materiais é atribuída a sítios ácidos de Brønsted, criados ou já existentes, cuja acidez é aumentada pela presença de sítios ácidos de Lewis fortes, vizinhos. A força destes sítios ácidos de Lewis é por sua vez devida ao efeito indutivo exercido pelo sulfato sobre o cátion metálico, que fica mais deficiente em elétrons. A presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted nos óxidos metálicos sulfatados é defendida por alguns autores, como Komarov et al. [7] e Nascimento et al. [8], enquanto outros autores, como Jin et al. [9] e Bensitel et al. [10], reportam que existem apenas sítios ácidos de Lewis muito fortes no ZrO₂ sulfatado.

Muitos artigos demonstram que a acidez de Brønsted é importante para a atividade catalítica do ZrO₂ sulfatado [11, 12]. A formação dos sítios ácidos de Brønsted seria favorecida em amostras com maior teor de sulfato [11-14], mas outros fatores como o grau de hidratação, o método de preparação e a temperatura de ativação são também importantes.

A estrutura do sulfato ligado ao óxido metálico é também objeto de investigação na literatura. Jin et al. [9] propuseram que o sulfato estaria coordenado ao metal na forma quelato (dois dos oxigênios do sulfato estariam ligados a um átomo metálico). Por outro lado, Bensitel et al. [10] e Waqif et al. [13] propuseram uma estrutura em que o sulfato estaria ligado ao metal através de três átomos de oxigênio, para amostras com teores mais baixos de sulfato (I). Para teores mais altos de sulfato, formar-se-ia segundo eles, uma espécie com sulfatos polinucleares (II) (polissulfatos, S₂O₇, etc.). As duas estruturas são mostradas abaixo. Morterra et al. [12], que concordam com as estruturas de Bensitel et al. e Waqif et al., verificaram que amostras com sulfatos polinucleares dão origem a maior proporção de sítios ácidos de Brønsted em relação a sítios ácidos de Lewis.



Para verificar se no TiO₂ sulfatado, a acidez elevada também ocorre em amostras com maior teor de sulfato, foram preparadas amostras com teor alto e baixo de sulfato no presente trabalho. As amostras foram caracterizadas

por análise termogravimétrica e os sítios ácidos caracterizados por espectroscopia no infravermelho, por adsorção de piridina.

Experimental

Preparação do TiO₂ sulfatado.

O TiO₂ foi preparado pelo método sol-gel, a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio (Ti(iPrO)₄), baseado no trabalho de Rodriguez et al. [15]. A hidrólise foi feita em meio ácido com proporção entre HNO₃ e Ti(iPrO)₄ de 0,2/1 (mol/mol). O Ti(iPrO)₄ em etanol anidro, contido em um funil de adição foi adicionado lentamente a um balão com água deionizada, mantido em um banho a ca. 70° C. Após a adição de Ti(iPrO)₄, a mistura resultante ficou sob refluxo por 1 hora. Uma solução de HNO₃ 10% (v/v) foi adicionada ao balão, deixando-se em refluxo por 1 hora. Os álcoois (etanol e isopropanol) foram eliminados, aquecendo o balão. Deixou-se a mistura sob refluxo por 18 horas. Depois, o excesso de água foi retirado por aquecimento. O gel resultante foi transferido para uma placa de Petri, em um dessecador, sob vácuo, para eliminar o restante da água. O material resultante foi aquecido em estufa a 150° C. A sulfatação foi feita com H₂SO₄, deixando-se o TiO₂ recém-preparado em solução de H₂SO₄, sob agitação, variando-se a concentração da solução de H₂SO₄ entre 1 mol/L e 7 mol/L. Após filtração, o sólido resultante foi aquecido a 200° C.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no instrumento Shimadzu TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 25 a 900° C. com velocidade de aquecimento de 10° C/minuto.

Espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida no TiO₂ sulfatado

Os espectros de reflectância difusa de piridina adsorvida em TiO₂ sulfatado foram obtidos no espectrômetro FTIR Bomem DA3, numa cela catalítica da Spectra-Tech, que permite aquecimento, realização de vácuo e introdução de vapor da substância desejada.

O TiO₂, na forma de pó, ligeiramente compactado, foi previamente aquecido até 370° C na cela catalítica com fluxo de nitrogênio por 2 horas, sendo então resfriado até 150° C; fazendo-se, vácuo, e novamente resfriado até 30° C. O vapor de piridina era introduzido na cela a 30° C, deixando-se a válvula de entrada aberta por cerca de 3 minutos, depois era feito vácuo para retirar o excesso de piridina. A temperatura foi aumentada de 30° C para 150° C e 250° C (ou 300° C), registrando-se os espectros para cada uma das temperaturas.

Testes catalíticos
Isomerização de n-hexano

A isomerização de n-hexano foi escolhida para testar a atividade catalítica do TiO_2 sulfatado, pois tal reação ocorre apenas com catalisadores de acidez bastante elevada. As reações foram estudadas com o reagente em fase gasosa, num reator de fluxo contínuo, utilizando-se nitrogênio como gás diluente, sendo que o reator estava acoplado a um cromatógrafo (Shimadzu GC-14B), com coluna CBP1 e detector de ionização de chama. O reator, tubular, era de vidro e tinha um disco de vidro sinterizado, sobre o qual se colocava o catalisador sólido. A massa de catalisador utilizada foi de 200 mg e a relação w/F (onde w é a massa do catalisador em gramas e F é o fluxo de n-hexano em mol.minuto⁻¹) foi de $2,3 \times 10^4$ g.minuto.mol⁻¹. A ativação do catalisador era padronizada: o catalisador era ativado no reator a 400° C, ao ar, por 3 horas, e em seguida, resfriado em nitrogênio até chegar à temperatura de reação.

Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica

Nas Figuras 1 e 2 são vistos os termogramas e as curvas de primeira derivada para duas amostras de TiO_2 , (I) e (II) com teores de sulfato de 2,8% e 17,5%, respectivamente. Na faixa de 25-250° C observa-se a perda de massa devido à saída de água (de hidratação ou estrutural), enquanto na região de 450-750° C há a perda de massa devido ao sulfato ligado ao óxido. A perda de sulfato da amostra (I) ocorre a temperatura mais alta (pico na curva de primeira derivada em 680° C) do que a da amostra (II) (pico em 560° C). Observando-se mais atentamente a curva de primeira derivada da amostra (II), nota-se um ombro em cerca de 630° C. A presença de regiões distintas de perda de sulfato já havia sido reportada no trabalho de D. A. Ward & E. I. Ko [16], que prepararam ZrO_2 sulfatado com teor alto e baixo de sulfato.

A piridina adsorvida em sítios ácidos apresenta frequências no infravermelho características para sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted [17], cujos valores reportados na literatura, juntamente com os valores da piridina líquida, são mostrados na Tabela 1.

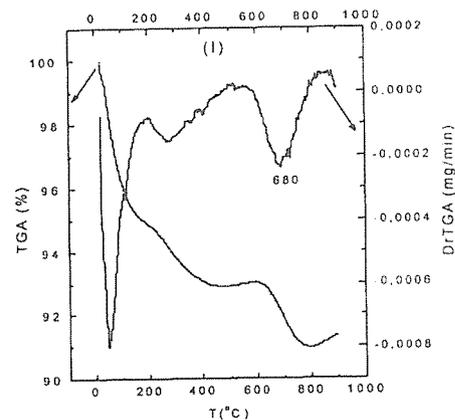


Figura 1. Termograma e curva de primeira derivada de TiO_2 sulfatado (amostra I), com teor de sulfato de 2,8%.

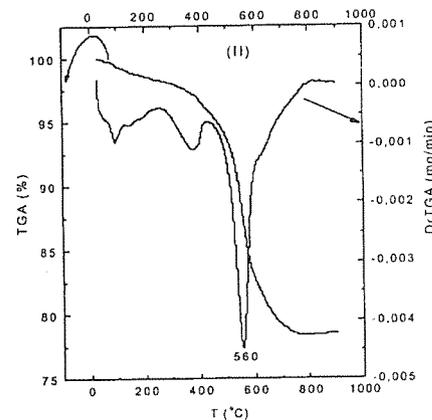


Figura 2. Termograma e curva de primeira derivada de TiO_2 sulfatado (amostra II) com teor de sulfato de 17,5%.

Espectros no infravermelho de piridina adsorvida sobre TiO_2 sulfatado.

Tabela 1. Frequências no infravermelho (cm^{-1}) de piridina líquida e adsorvida em sítio ácido de Lewis e sítio ácido de Brønsted [17]

piridina líquida	piridina coordenada (sítio ácido de Lewis)	ion piridínio (sítio ácido de Brønsted)
1439	1447-1460	
1482	1488-1503	1485-1500
		1540
1572	cerca de 1580	
1583	1600-1633	cerca de 1640

Nas Figuras 3 e 4 estão os espectros no infravermelho de piridina adsorvida em TiO_2 sulfatado (amostras I e II, respectivamente) nas temperaturas indicadas, juntamente com o espectro do TiO_2 antes da introdução de piridina, obtidos na cela catalítica.

característica de sítio ácido de Brønsted, está ausente, não é possível confirmar.

Para a amostra II, as frequências em 1489, 1536-1538 e 1634-1636 cm^{-1} são características de sítio ácido de

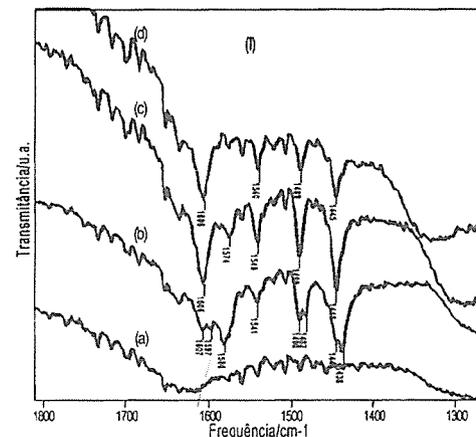


Figura 3. Espectros no infravermelho de TiO_2 sulfatado (amostra I): (a) em atmosfera de nitrogênio e após introdução de piridina a: (b) 20° C, (c) 150° C e (d) 250° C na cela catalítica.

Para a amostra I as frequências em 1445, 1490 e 1607 cm^{-1} são características de sítio ácido de Lewis, enquanto as frequências em 1439, 1482, 1580 e 1597 cm^{-1} que aparecem apenas à temperatura mais baixa são próximas das frequências da piridina líquida, sendo atribuídas à piridina fisicamente adsorvida. A banda em 1540 cm^{-1} poderia ser atribuída a sítio ácido de Brønsted, porém, como a banda em cerca de 1640 cm^{-1} , também

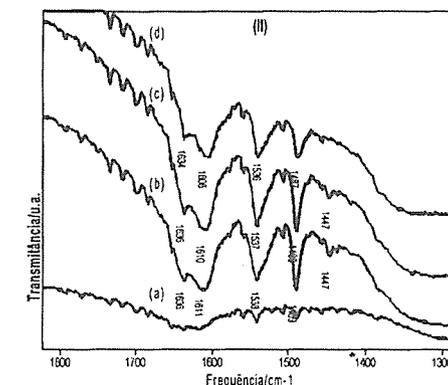


Figura 4. Espectros no infravermelho de TiO_2 sulfatado (amostra II): (a) em atmosfera de nitrogênio e após introdução de piridina a: (b) 30° C, (c) 150° C e (d) 300° C na cela catalítica.

Brønsted, enquanto as frequências em 1447, 1489 e 1608-1611 cm^{-1} são características de sítio ácido de Lewis. Pode-se verificar que as frequências de piridina em sítios ácidos de Lewis e de Brønsted aparecem em todas as temperaturas, havendo apenas mudança de intensidade relativa entre as bandas. A acidez destes sítios é bem alta, pois a piridina não é desorvida mesmo à temperatura alta.

Comparando-se as amostras I e II, apenas a II apresenta sítios ácidos de Brønsted, o que pode ser explicado pelo seu teor de sulfato mais alto (17,5%) em

relação à amostra I (2,8%). As duas amostras apresentam sítios ácidos de Lewis. Nos testes catalíticos (descritos adiante) a amostra II apresentou atividade catalítica bastante elevada para a reação de isomerização de n-

hexano, indicando que os sítios ácidos de Brønsted podem ser os responsáveis pela atividade nas reações que exigem alta acidez e não os sítios ácidos de Lewis.

Tabela 2. Frequências no infravermelho de piridina adsorvida no TiO₂ sulfatado (amostras I e II) nas temperaturas indicadas

Amostra	T(°C)	Frequência (cm ⁻¹)								
		1439	1443	1482	1490	1540	1580	1597	1607	
I	20									
	150		1445		1490	1540	1574		1606	
	250		1445		1490	1540			1606	
II	30		1447		1489	1538			1611	1636
	150		1447		1489	1537			1610	1636
	300				1487	1535			1608	1634

Testes catalíticos

Reação de isomerização de n-hexano

O teste catalítico foi realizado a 100° C com relação w/F (w=massa do catalisador em gramas e F=fluxo de n-hexano em mol.minuto⁻¹) de 2,3 x 10⁴ g.minuto.mol⁻¹. A amostra I apresentou uma conversão muito baixa (2% para tempo de reação de 20 minutos, enquanto a amostra II apresentou % de conversão extremamente alta (86,6% a 25 minutos). Mesmo após um tempo relativamente longo (180 minutos) a atividade catalítica da amostra II ainda é consideravelmente alta (cerca de 30%, como pode ser visto no gráfico abaixo (Figura 5)).

Portanto, a amostra com maior teor de sulfato e que apresentou sítios ácidos de Brønsted foi a mais ativa para a reação de isomerização de n-hexano. A amostra I, que tinha apenas sítios ácidos de Lewis, praticamente não apresentou atividade catalítica

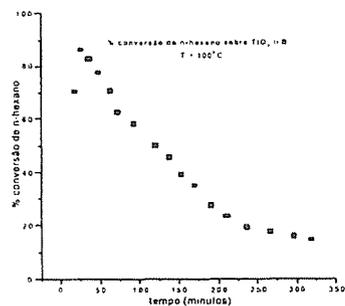


Figura 5. Gráfico de % conversão de n-hexano sobre TiO₂ sulfatado (amostra II). w/F = 2,3 x 10⁴ g.minuto.mol⁻¹.

Conclusões

Através da análise termogravimétrica verificou-se que TiO₂ sulfatado com teor mais alto de sulfato (amostra II) apresentou pico de perda de sulfato em temperatura mais baixa do que uma amostra com teor mais baixo de sulfato (amostra I).

Através de espectros no infravermelho de piridina adsorvida no TiO₂ sulfatado, determinou-se que na amostra I estão presentes apenas sítios ácidos de Lewis, enquanto na amostra II, além dos sítios ácidos de Lewis, estão presentes também sítios ácidos de Brønsted.

A amostra II apresentou atividade catalítica bastante alta para a reação de isomerização de n-hexano, o que não se observou para a amostra I. A análise destes fatos indica que sítios ácidos de Brønsted em amostras com teores mais altos de sulfato é fator determinante da atividade catalítica do TiO₂ sulfatado, para reações que necessitam de sítios de acidez elevada. Tais fatos estão de acordo com o observado por outros autores que investigaram o ZrO₂ sulfatado [12, 16].

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida. À Marly S. Soldi (UFSC) pela realização das análises termogravimétricas. Ao Prof. Norberto S. Gonçalves (UFSC), pelo auxílio nos experimentos de espectroscopia no infravermelho. A Antoninho Valentini (UFSC) pelo auxílio nos testes catalíticos e valiosas discussões.

Referências Bibliográficas

1. L. K. Noda, *Quím. Nova* 1996, 19, 135.

- T. Yamaguchi, *Appl. Catal.* 1990, 6, 1.
- M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 24, 1148.
- M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 6439.
- G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985.
- K. Arata, *Adv. Catal.* 1990, 37, 165.
- V. S. Komarov, M. F. Sinilo, *Kinet. Catal.* (Engl. Edit.) 1988, 29, 701.
- P. Nascimento, C. Akrapoulou, M. Oszagyan, G. Coudurier, C. Travers, J.-F. Joly, J. C. Vedrine, in 10th International Congress of Catalysis, Budapest, 1992.
- T. Jin, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 4794.
- M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley, B. A. Morrow, *Mater. Chem. Phys.* 1988, 19, 147.
- F. R. Chen, G. Coudurier, J.-F. Joly, J. C. Vedrine, *J. Catal.* 1993, 143, 616.
- C. Morterra, G. Cerrato, C. Emanuel, V. Bolis, *J. Catal.* 1993, 142, 349.
- M. Waqif, J. Bachelier, O. Saur, J.-C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 1992, 72, 127.
- P. Nascimento, C. Akrapoulou, M. Oszagyan, G. Coudurier, C. Travers, J.-F. Joly, J. C. Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1993, 75 (New Frontiers in Catalysis) 1185.
- O. Rodriguez, F. González, P. Bosch, M. Portilla, T. Viveros, *Catal. Today* 1991, 14, 243.
- D. A. Ward, E. I. Ko, *J. Catal.* 1994, 150, 18.
- A. Corma, *Chem. Rev.* 1995, 95, 559.



Determinação de ponto isoelétrico e cobertura aparente de óxido de molibdênio suportado em alumina através de acustoforese.

Edisson Morgado Jr., Márcio Fernandes, Dayse L. Fonseca, José L. Zotin*

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

Resumo - Abstract

Os pontos isoelétricos (PIE) de catalisadores à base de óxido de molibdênio suportado em alumina foram determinados através de acustoforese e comparados com os resultados obtidos por eletroforese por Llabias et alii para sólidos similares. Foram preparadas amostras com teores de MoO_3 entre 5 e 20 %m/m, as quais foram caracterizadas quanto à textura, padrão de difração de raios X e PIE. Os resultados foram comparados com os obtidos para os sólidos componentes de referência, alumina e MoO_3 . Os valores de PIE dos catalisadores suportados situaram-se, como esperado, entre os pontos isoelétricos da alumina e do óxido de molibdênio, como observado anteriormente por Llabias et alii. No entanto, o valor do PIE do MoO_3 obtido por acustoforese foi igual a 0,6, muito inferior ao relatado anteriormente por aqueles autores. Este valor é mais próximo aos citados em outras referências na literatura e compatível com correlações para previsão de PIE. A cobertura aparente de superfície (CAS) calculada a partir dos PIE determinados por acustoforese foi igual à obtida por eletroforese, apesar das diferenças nos valores absolutos de PIE do MoO_3 e dos catalisadores suportados. Propõe-se que a técnica de acustoforese proporciona, neste caso, uma medida mais adequada do PIE, minimizando ou evitando um provável efeito de adsorção específica de cátions na superfície do óxido de molibdênio.

Isoelectric Points (IEP) of molybdenum oxide supported on alumina were determined by acoustophoresis and compared with those obtained by electrophoresis by Llabias et alii for similar catalysts. Samples containing between 5 and 20 wt% of MoO_3 on alumina were prepared and characterized by XRD, nitrogen adsorption (BET method) and acoustophoresis. The results were compared with those obtained for the reference solids, alumina and MoO_3 . The IEP values of the supported catalysts were, as expected, between the isoelectric points of alumina and MoO_3 , as observed by Llabias et alii. However, the IEP value for MoO_3 obtained by acoustophoresis was 0.66, much lower than the figure earlier reported by those authors. This value is closer to those cited by other references and to the predicted value by IEP correlation. The apparent surface coverage (ASC) calculated by acoustophoresis was equivalent to the one obtained by electrophoresis, in spite of the differences on the absolute IEP values of MoO_3 and corresponding supported catalysts. It is proposed that, in this case, acoustophoresis is a more adequate technique for measuring the IEP, minimizing or avoiding a probable effect of specific adsorption of cations on the surface of molybdenum oxide.

Introdução

Os catalisadores de hidrotreatamento são constituídos, de uma forma geral, de sulfetos de Mo ou W, promovidos por sulfetos de Ni ou Co e suportados em um óxido refratário como alumina ou sílica-alumina.

Os catalisadores são preparados na forma oxidada, através da impregnação de soluções aquosas de sais dos metais, seguida de calcinação. As fases ativas são obtidas através da sulfetação em presença de hidrogênio e compostos de enxofre. A atividade destes catalisadores na forma sulfetada depende, entre outros fatores, da interação entre os precursores dos metais e o suporte e da dispersão da fase suportada na forma oxidada.

A dispersão de catalisadores à base de óxido de molibdênio suportado em alumina tem sido estudada por diferentes técnicas, entre elas XPS^{1,2}, Raman^{1,2,3}, quimissorção de oxigênio⁴ e eletroforese^{5,6}. Esta última, aplicada a catalisadores de hidrotreatamento, foi particularmente desenvolvida por Llabias e colaboradores e consiste na determinação do ponto isoelétrico (PIE) do catalisador, o qual é função dos pontos isoelétricos do suporte e da fase suportada bem como da concentração superficial de ambos. Os autores aplicaram esta técnica com sucesso a catalisadores Mo/alumina preparados por impregnação em meio aquoso com diferentes aditivos⁷ (H_2O_2 ou NH_3), através de

calcinação de misturas mecânicas de óxido de molibdênio e alumina⁸ e catalisadores suportados em óxido de magnésio⁹.

A determinação do PIE por eletroforese baseia-se no fato de que toda superfície em contato com um eletrólito tende a apresentar uma carga elétrica líquida. Para o caso de óxidos minerais, esta carga resulta da dissociação anfotérica dos grupos oxi-metálicos existentes na superfície da partícula. A superfície carregada junto com a camada de contra-íons em excesso em torno da partícula é chamada de dupla camada elétrica e é descrita pela teoria da Camada Difusa de Gouy-Chapman¹⁰. No caso de óxidos anfóteros, como a alumina, a intensidade e o sinal desta carga superficial é função do pH da suspensão, de tal forma que o ponto isoelétrico é definido como o pH para o qual a superfície está eletricamente neutra. Este valor determina um divisor no tocante ao sinal da carga da superfície: para valores de pH maiores que o PIE a superfície é negativa e o contrário é observado para valores de pH menores do que o PIE. Quando submetida a um campo elétrico, a partícula carregada tende a migrar em direção ao pólo de carga oposta. Assim, são estabelecidas curvas de mobilidade eletroforética vs pH, através da observação do movimento de partículas suspensas em um eletrólito. A mobilidade eletroforética correlaciona-se diretamente com o potencial eletrocínético e com a carga superficial das partículas. O valor do ponto isoelétrico pode ser afetado pela natureza do eletrólito utilizado na solução, conforme o grau de adsorção específica de íons na superfície do sólido¹¹.

Há pouco mais de uma década, outra técnica de medida de ponto isoelétrico ou de carga zero foi desenvolvida, com base em efeito eletroacústico¹². Foi uma solução contendo partículas carregadas é submetida a um campo elétrico oscilante, desenvolve-se uma onda acústica de mesma frequência, resultante da vibração das partículas, desde que exista uma diferença de densidade entre o líquido e as partículas. Este é o princípio da Amplitude Sônica Eletrocínética (ASE), definida como a razão entre a pressão da onda gerada e o campo elétrico aplicado¹³. Se a carga da partícula for nula, o valor de ASE será igualmente nulo, determinando-se assim o PIE do sólido.

Segundo a literatura¹⁴, a técnica eletroacústica (acustoforese) apresenta várias vantagens em relação à eletroforese: rapidez de análise, possibilidade de trabalho em uma ampla faixa de tamanho de partícula (desde 1 nm até 150 μm) e pode ser aplicada em dispersões opacas e muito mais concentradas em sólidos, portanto, mais representativas dos sistemas reais. Tipicamente, medidas eletroforéticas requerem concentrações de sólidos tão baixas quanto 0,01%, de forma a permitir uma visualização adequada das partículas ao microscópio, ao passo que medidas de ASE com suspensões contendo até 50% de sólidos têm sido relatadas.

Poucos estudos comparativos entre as duas técnicas têm sido publicados na literatura^{14,15} e, em particular, não se encontrou nenhuma referência para a determinação da

cobertura do suporte por MoO_3 , de acordo com a abordagem de Llabias et alii. Além disso, o valor do PIE para o MoO_3 obtido por estes autores por mobilidade eletroforética é sensivelmente superior ao relatado por outros autores e ao previsto por correlações entre PIE e propriedades eletrônicas das substâncias¹⁶. O objetivo deste trabalho foi, portanto, avaliar a viabilidade da técnica de ASE ao estudo de catalisadores à base de MoO_3 suportados em alumina, comparando-se os resultados com os obtidos por mobilidade eletroforética disponíveis na literatura.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

O suporte de alumina foi obtido através de calcinação de uma pseudoboehmita pura comercial (Pural SB da Condea GmbH) a 823 K. Catalisadores contendo óxido de molibdênio suportado foram preparados por impregnação ao ponto úmido com soluções de heptamolibdato de amônio (HMA – Vetec p.a.) sobre a alumina, conforme descrito na referência 6. Após a impregnação, os sólidos foram mantidos durante 1 h a temperatura ambiente, seguido de secagem a 393 K e calcinação ao ar a 673 K. Duas amostras de óxido de molibdênio foram utilizadas, uma comercial fornecida pela Molymet e outra preparada por calcinação de HMA a 773 K. A análise de difração de raios X confirmou apenas a presença de MoO_3 cristalino em ambos os casos.

Caracterização Textural e Estrutural

A área específica foi determinada pelo método BET em um equipamento ASAP 2400 da Micromeritics. Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Rigaku, com feixe monocromático operando a 40 kV e 30 mA e utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$.

Acustoforese

As medidas de ASE foram conduzidas em um sistema ESA-8000 (Matec Instruments), cujo princípio e operação foram detalhados anteriormente¹⁷. Basicamente, compreende uma unidade eletrônica de controle conectada a um conjunto de titulação modelo SSP-1. Este último é provido de uma porta amostra em Teflon contendo sondas de pH, temperatura e condutividade e uma sonda eletroacústica para detecção instantânea da amplitude sônica gerada (ASE). A suspensão era mantida sob agitação através de um agitador magnético. Uma bureta automática Microlab era utilizada para as titulações potenciométricas. A polaridade das suspensões de óxidos era estabelecida após calibração do instrumento com sílica coloidal (Ludox TM 10 % vol. da DuPont). Todos os experimentos foram conduzidos a $25 \pm 0,5$ °C.

Tipicamente, 11 gramas de catalisador era suspenso em 220 ml de água destilada e a magnitude da ASE era determinada em função do pH utilizando-se HNO_3 1M ou KOH 1M como agentes titulantes.

Experimentos iniciais com medidas acustoforéticas em alumina não indicaram diferenças de PIE determinados com ou sem a presença de eletrólito (KCl). Tal fato encorajou a condução dos experimentos na ausência de eletrólito em solução, embora se saiba que o uso de eletrólito é recomendável nas medidas de potencial electrocinético.

Resultados

Na tabela I são apresentadas os teores de MoO₃ e as áreas específicas dos catalisadores. Os catalisadores preparados possuem entre 0,95 e 3,8 átomos de Mo/nm² de área do suporte. Este último valor estaria abaixo do correspondente à monocamada de MoO₃ em alumina (4,6 Mo/nm²), como relatado por Hu et alii³.

Tabela I - Composição e área específica dos catalisadores

Amostra	MoO ₃ (% m/m)	Área Específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃	0	234
Mo5/Al ₂ O ₃	5	233
Mo10/Al ₂ O ₃	10	224
Mo13/Al ₂ O ₃	13	-
Mo18/Al ₂ O ₃	18	204
Mo20/Al ₂ O ₃	20	196
MoO ₃	100	1,2

Na figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X de alguns catalisadores e dos materiais de referência. Pode-se constatar que, até 18% m/m de MoO₃, não se observa a formação de óxido de Mo cristalino nos catalisadores suportados e os difratogramas apresentam, essencialmente, as bandas de gama-alumina. Isto evidencia, de uma forma geral, uma boa dispersão para os catalisadores suportados. Para o catalisador Mo20/Al₂O₃, verifica-se a presença de pequenas bandas de difração na região 2 θ entre 24 e 28°, as quais foram atribuídas ao óxido de molibdênio cristalino, indicando que, pelo menos parte das espécies oxidadas de molibdênio se encontram mal dispersas. A calcinação do HMA a 673 K permitiu preparar MoO₃ bem cristalino, adequado ao uso como composto de referência para as medidas de acustoforese.

Observa-se um pequeno decréscimo de área específica ao se aumentar o teor de MoO₃ suportado, o qual pode, no entanto, ser atribuído à menor massa relativa de alumina no catalisador, não havendo evidências de

processo de perda de área do suporte durante o preparo das amostras.

As curvas de potencial ASE em função do pH para os catalisadores Mo/alumina e para os sólidos de referência são mostradas na figura 2. Os respectivos pontos isoeletrônicos, correspondentes ao pH para potencial nulo, são apresentados na tabela 2.

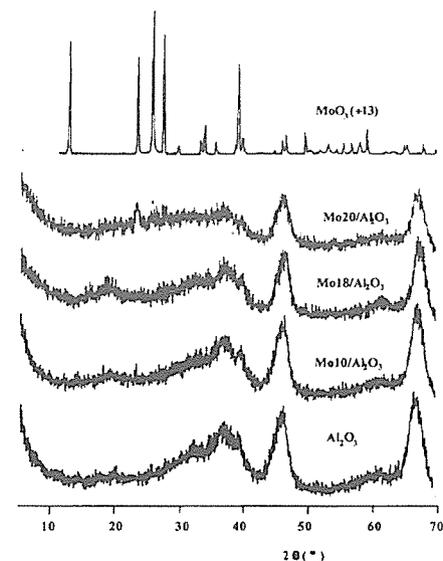


Figura 1 - Difratogramas de raios X da alumina, óxido de molibdênio e dos catalisadores suportados

Encontrou-se para a alumina um valor de PIE de 8,23, compatível, com dados publicados na literatura. Além disso, este valor é coerente com os obtidos para outras aluminas comerciais neste mesmo equipamento. Para o MoO₃ não foi possível obter valores positivos de potencial ESA, mesmo a pH muito baixos. Neste caso, o PIE foi determinado por extrapolação da parte linear da curva de potencial, encontrando-se o valor de 0,66 para o PIE do MoO₃ puro comercial e de 0,48 para o produto obtido por decomposição de HMA. Estes valores são significativamente distintos do encontrado por Llambias et alii⁷, igual a 6,25, em estudo semelhante com catalisadores Mo/alumina.

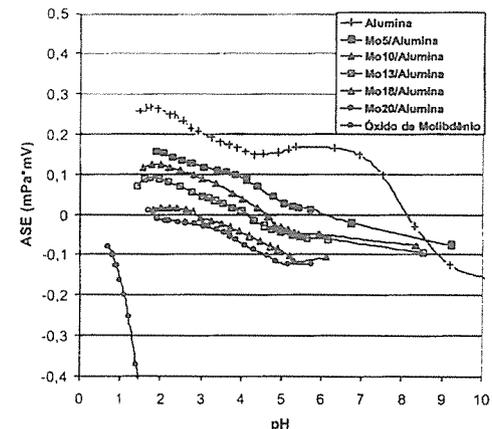


Figura 2 - Potencial ASE em função do pH para alumina, óxido de molibdênio mássico e catalisadores à base de óxido de molibdênio suportado em alumina

Para os catalisadores suportados, supondo-se que as espécies oxidadas de molibdênio se comportem como o MoO₃ mássico, é de se esperar que o PIE se situe entre os valores obtidos para o suporte e a fase suportada⁷. De fato, os PIEs dos catalisadores estão na faixa de 6,1 a 1,8, de tal forma que quanto maior o teor de MoO₃, menor é o PIE do catalisador, se aproximando do valor para o MoO₃ mássico, como mostrado na tabela II.

Tabela II - Pontos isoeletrônicos e cobertura aparente de superfície de catalisadores Mo/alumina

Amostra	PIE ^a	CAS ^b (%)
Al ₂ O ₃	8.23	0
Mo5/Al ₂ O ₃	6.10	36
Mo10/Al ₂ O ₃	4.56	57
Mo13/Al ₂ O ₃	4.05	64
Mo18/Al ₂ O ₃	2.84	78
Mo20/Al ₂ O ₃	1.79	89
MoO ₃	0.66	-

a - Ponto isoeletrônico; b - Cobertura Aparente de superfície

O PIE do catalisador suportado é função das contribuições ponderadas dos PIE do suporte e da fase suportada. Dessa forma, é possível relacionar o PIE com a fração da superfície de alumina coberta pelas espécies

oxidadas de molibdênio. De acordo com Llambias et alii⁵, a cobertura aparente de superfície (CAS) é dada por:

$$CAS = M_s^{-1} (PIE_s - PIE) / [(M_M^{-1} - M_S^{-1}) (PIE - PIE_s) + M_M^{-1} (PIE_s - PIE_M)] \cdot 100 \quad (eq. 1)$$

onde M é a massa molecular e os índices S e M se referem, respectivamente, ao suporte e à fase suportada.

Os valores calculados de CAS, com base nos valores experimentais de PIE, são mostrados na tabela II. Como esperado, a CAS aumenta com o aumento do teor de óxido de molibdênio suportado, de tal forma que, para a amostra Mo20/Al₂O₃ tem-se 89% da superfície recoberta.

Discussão

Os experimentos de acustoforese conduziram a valores de PIE para a alumina (8,23) em acordo com valores encontrados na literatura^{7,8,16} e determinados por outras técnicas de medida. Além disso, este valor está na faixa de PIE encontrada para outras aluminas comerciais analisadas neste equipamento (8,0 - 8,7).

Existem poucos dados na literatura a respeito da medida do ponto isoeletrônico do óxido de molibdênio VI. Llambias et alii^{7,9} encontraram um valor de 6,3 através da determinação da mobilidade eletroforética. Em artigo posterior deste grupo⁵, um valor mais baixo (2,9) obtido no mesmo equipamento foi publicado sem, no entanto, apresentar uma explicação para tal diferença.

Parks¹⁶, em seu clássico artigo a respeito de PIE de sólidos, hidróxidos e complexos metálicos em meio aquoso, refere-se a valores de PIE para o MoO₃ entre 0,9 e 1,5.

Alguns autores apresentam correlações para o cálculo do PIE de óxidos^{12,18}. Tanaka e Ozaki¹⁹ apresentam uma correlação tendo por base a eletronegatividade de Pauling (X_e) e a carga do metal no íon (z), dada pela seguinte expressão:

$$PIE = 14,43 - 0,58 \cdot X_e$$

onde

$$X_e = (1 + 2z) \cdot X_o$$

Considerando-se que a eletronegatividade para o Mo é 1,8²⁰ e a carga do metal no óxido de molibdênio é +6, isto leva a uma estimativa de PIE de 0,86.

Como se vê, o valor de PIE obtido experimentalmente por acustoforese (0,66) concorda muito bem com valores estimados por correlação ou referenciados no trabalho de Parks¹⁶, mas difere substancialmente dos resultados publicados por Llambias et alii^{7,8,9}.

Os resultados de PIE obtidos para os catalisadores suportados são coerentes com este baixo valor para o PIE do MoO₃. De fato, para os sólidos com maiores teores de

óxido de molibdênio, valores de PIE inferiores a 3 foram encontrados.

É importante salientar, no entanto, que tanto os resultados obtidos por acustoforese no presente trabalho quanto os obtidos por eletroforese por Llambias et alii⁷ conduzem, para o mesmo método de preparo do catalisador, a valores estimados de CAS (eq. 1) rigorosamente equivalentes, como mostrado na figura 3. Isto pode ser uma evidência de que os resultados determinados por eletroforese podem estar afetados por algum processo físico-químico, como adsorção específica na superfície do óxido de molibdênio, mascarando a medida real do PIE.

Analisando-se as condições experimentais das duas técnicas, verifica-se que elas diferem essencialmente em dois aspectos: a) o teor de sólidos nas medidas eletroforéticas foi de 0,01 % enquanto que nas medidas por acustoforese foi de 5% e b) uma solução 10^{-3} M de KCl foi empregada como eletrólito nas medidas eletroforéticas ao passo que na acustoforese não se empregou eletrólito.

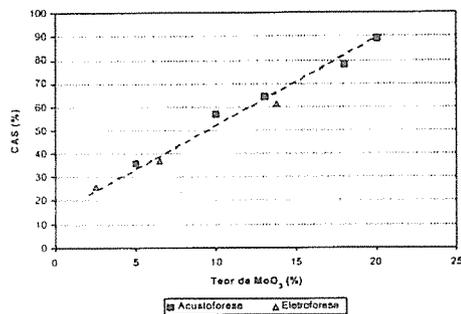


Figura 3. Comparação da CAS determinada pelos métodos de acustoforese e eletroforese⁷.

Em função da baixa concentração de sólidos nas medidas eletroforéticas (0,01%), existe um excesso de íons cloreto e potássio em relação ao número de moles de íons Mo superficiais (pelo menos 2 vezes superior), tendo-se obtido um valor de PIE de 6,3. No trabalho posterior de Del Arco et alii⁸, onde se empregou uma concentração de sólidos de 0,1 % para a mesma concentração de eletrólito, o valor do PIE encontrado foi sensivelmente inferior (2,9).

O efeito do uso de eletrólito foi também analisado nos experimentos por acustoforese. Utilizando-se uma solução 10^{-3} M de KCl, o valor encontrado para o PIE do MoO₃ foi de 0,89, muito próximo do valor anterior de 0,66. Aumentando-se a concentração do eletrólito para 10^{-1} M e, portanto, a razão entre íons K ou Cl e íons Mo superficiais, o valor do PIE aumenta para 1,9. Nota-se, portanto, uma tendência de aumento do PIE com o aumento da concentração da solução de KCl.

De acordo com a literatura, espera-se que a adsorção específica de cátions na superfície do sólido leve a um aumento do valor de PIE, ou seja, em direção a pH mais básico tendo em vista que uma maior adsorção de OH será necessária para a neutralização da superfície. Por outro lado, espera-se efeito inverso da adsorção específica de ânions.

A adsorção específica de cátions alcalinos e alcalino-terrosos em MoO₃ e catalisadores Mo/alumina é citada por Escudey e Llambias²¹ que estudaram o efeito da natureza do eletrólito nas medidas eletroforéticas para um catalisador Mo₅/Al₂O₃, utilizando-se diferentes eletrólitos e mantendo-se a concentração de 10^{-3} M. De acordo com os autores, a formação de um complexo superficial de K⁺ com o MoO₃ faz com que a carga negativa criada pelo aumento de pH não exceda a carga superficial positiva resultante.

Assim, estes resultados indicam que a técnica de acustoforese proporciona valores de PIE para catalisadores à base de óxido de molibdênio mais realistas, em função do maior teor de sólidos utilizado e do não uso de eletrólito durante o experimento, onde o fenômeno de adsorção específica de cátions é minimizado. Esta, no entanto, não influi na determinação da CAS por eletroforese, pois tanto o óxido de molibdênio quanto os catalisadores suportados são igualmente afetados.

Os valores de CAS determinados indicam que, para teores entre 5 e 20%, existe uma dispersão homogênea das espécies oxidadas de molibdênio suportadas. Para o catalisador Mo₂₀/Al₂O₃, apesar de ter-se detectado por difração de raios X a presença de bandas de difração de óxido de molibdênio, esta espécie deve estar em pequena concentração uma vez que não afetou a dispersão do catalisador. Extrapolando-se a curva de CAS da figura III para 100%, obtém-se um teor de 23,8% para a cobertura total da alumina. Este valor corresponde a 4,3 átomos/nm², valor este muito próximo ao encontrado por Hu et alii³ por espectroscopia Ramam.

Conclusões

A técnica de acustoforese aplicada ao estudo de catalisadores Mo/alumina suportados permitiu a determinação da superfície coberta aparente do suporte, apresentando excelente correlação com os dados obtidos por eletroforese por Llambias et alii. O valor da monocamada teórica (4,3 Mo/nm²) determinada por este método é compatível com o valor relatado na literatura e obtido por espectroscopia Raman (4,6 Mo/nm²).

Devido ao provável fenômeno de adsorção específica de cátions no óxido de molibdênio, mássico ou suportado, a acustoforese realizada em ausência de eletrólito proporciona uma medida do PIE do MoO₃ coerente com resultados relatados por Parks e por correlações entre PIE e propriedades químicas dos óxidos metálicos.

Agradecimentos

Agradecemos a Gaspar González, Gustavo Mouré (CENPES/PETROBRAS) e Prof. F.J. Gil-Llambias (Universidad de Santiago) por valiosas discussões.

Referências Bibliográficas

1. P. Dufresne et alii, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2344
2. R.B. Quincy et alii, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5882
3. H. Hu et alii, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 10897
4. A. López-Agudo et alii, *Appl. Catal.*, **1984**, *1*, 59
5. F.J. Gil-Llambias e A.M. Escudey Castro, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1982**, 478
6. S. Gobolos et alii, *Appl. Catal.*, **1984**, *13*, 89
7. F.J. Gil-Llambias et alii, *J. Catal.*, **1984**, *90*, 323
8. M. del Arco et alii, *J. Catal.*, **1993**, *141*, 48
9. J.M.M. Llorente et alii, *J. Catal.*, **1992**, *135*, 1
10. R.O. James e G.A. Parks, *Surf. Coll. Sci.*, **1982**, *12*, 119
11. R.J. Hunter - "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Application", Academic Press, London, **1981**, capítulo 6.
12. T. Oja et alii, Patente US 4 497 208, **1985**
13. R.W. O'Brien et alii, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1990**, *90*, 301
14. H. Maier, J.A. Baker, e J.C. Berg, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *119* (2), 512
15. B.J. Marlow et alii, *Langmuir*, **1988**, *4*, 611
16. G.A. Parks, *Chem. Rev.*, **1965**, *65*, 177
17. R.W. O'Brien, D.W. Cannon e W.W. Rowlands, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *173*, 406
18. G. González e S.M. Saraiva, *South. Braz. J. Chemistry*, **1994**, *2*, 5
19. K.I. Tanaka e A. Ozaki, *J. Catal.*, **1967**, *8*, 1
20. J.D. Lee - "Fundamentos da Química Inorgânica", Ed. Eg. Blucher, S. Paulo, **1971**
21. M. Escudey e F. Gil-Llambias, *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, *107*, 272



A Ação do Cério nos Sistemas Mo-Ce-Sn.

Paulo Roberto da Silva Medeiros, Lucia Gorenstin Appel*.

Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82 / sala 503, CEP 20081-310, Centro, Rio de Janeiro, Brasil.
appel@uol.com.br.

Resumo - Abstract

Sistemas Mo-Ce-Sn foram empregados na reação de oxidação do etanol. Os sistemas Mo-Sn foram obtidos por precipitação do $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na presença de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, com e sem controle de pH. Nessas preparações os sais precursores de cério utilizados foram o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Esses sais foram adicionados aos sistemas por impregnação e co-precipitação. Os teores de Mo e Ce empregados foram 9,2 e 1,0 %p respectivamente. Os sólidos obtidos foram caracterizados por TPR e quimissorção de CO_2 . Os resultados obtidos mostram que dependendo das condições de preparação o cério no sistema Mo-Sn pode agir como um promotor ou como um veneno. Foi evidenciado também que a formação de espécies de Ce que agem como promotoras depende da disponibilidade de hidroxilas na superfície do Mo-Sn.

Mo-Sn-Ce systems were used for the catalytic oxidation of ethanol. Mo-Sn systems were obtained from precipitation of $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, with and without pH control. The Ce salts precursors were $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. They were added to Mo-Sn by impregnation and also by coprecipitation. The molybdenum and cerium loading were 9,2 and 1 (wt. %) respectively. The solids were characterized by TPR, CO_2 adsorption. The results indicated that cerium in Mo-Sn systems can be a poison or a promoter for the ethanol oxidation, what depends on the preparation conditions. The results suggest that the formation of Ce species that behavior as promoters needs the presence of OH groups on the Mo-Sn surface.

Introdução

Sistemas catalíticos à base de Mo-Sn são materiais bastante interessantes tendo em vista a sua alta atividade em relação a reação de desidrogenação oxidativa de álcoois, bem como devido aos altos rendimentos que esse sistema proporciona na oxidação direta de etanol a ácido acético^{1,2}.

Algumas publicações^{2,3} indicaram que o método e as condições de preparação do sistema Sn-Mo têm um papel relevante na definição das espécies de Mo, na morfologia do catalisador e, consequentemente no seu comportamento catalítico. Foi observado que sistemas preparados pela precipitação do $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na presença de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (HMA) são muito mais ativos do que aqueles obtidos por impregnação de precursores de Mo sobre SnO_2 ou sobre $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{2,3}.

A preparação relativa a precipitação pode ser conduzida segundo dois procedimentos. O primeiro envolve a adição de hidróxido de amônia a uma solução de HMA e SnCl_4 . Nesse caso, observa-se durante a precipitação do $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ um aumento paulatino nos valores de pH da suspensão. O segundo procedimento envolve a adição

lenta de duas soluções uma de SnCl_4 e outra de NH_4OH a uma solução de HMA, cujo pH é fixado, previamente, em 10. Esse valor é mantido constante durante toda a precipitação. Deve-se salientar que observou-se que esse último procedimento gera sistemas mais ativos do que aqueles onde se permite uma variação de pH⁴.

Trabalhos anteriores^{5,6} indicaram que a adição de lantanídeos e em especial de cério ao sistema Mo-Sn aumenta de forma significativa a atividade na desidrogenação do etanol e a seletividade para ácido acético. Esses resultados sugerem que o Ce pode ser um importante promotor para o sistema em questão. No entanto, deve-se salientar que essas informações são restritas a um único procedimento experimental, o qual envolveu a adição de amônia a uma solução de HMA e SnCl_4 e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, observando-se nesse caso variação do pH da suspensão.

Tendo em vista o exposto e visando o aprimoramento dos sistemas em pauta, o objetivo desse trabalho é gerar informações que permitam determinar como as condições de preparo dos sistemas Mo-Ce-Sn afetam a performance desses materiais na reação de oxidação de álcoois.

Experimental

Preparação

Foram sintetizados cinco diferentes sistemas Mo-Ce-Sn. Todas as preparações foram baseadas no procedimento que envolve a adição lenta de duas soluções, uma de SnCl_4 e outra de NH_4OH , a uma solução de HMA, cujo pH foi fixado previamente em 10. (preparação P1), sendo esse valor mantido constante durante toda a precipitação. A adição de cério foi realizada segundo três procedimentos distintos. No primeiro o precursor de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, foi adicionado a solução de SnCl_4 sendo a amostra obtida denominada P1MoCe3. O segundo procedimento foi semelhante ao primeiro sendo nesse caso o precursor de Ce o $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, a amostra obtida foi denominada P1MoCe4. O terceiro procedimento envolveu a impregnação a seco do sistema Mo-Sn previamente sintetizado por uma solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ gerando a amostra 1MoCe3. Foram também sintetizadas duas amostras empregando o procedimento relativo a P1MoCe3, na ausência de Mo e de Ce, tendo sido obtidas as amostras P1Ce3 e P1Mo, respectivamente.

O tratamento térmico adotado para todas as amostras consistiu inicialmente na secagem em rotavapor a 70°C e em estufa a 110°C por 48 horas. A calcinação foi realizada a 500°C em mufla acrada por 16 horas, empregando uma taxa de 0,5°C/min. As concentrações utilizadas nessas preparações se situam em torno de 9,2 e 1,0 (%p) para o Mo e Ce, respectivamente.

As amostras P2Mo e P2MoCe3 preparadas em trabalho anterior serão analisadas juntamente com as sintetizadas nesse trabalho³. A amostra P2Mo foi obtida através da adição, paulatina, de uma solução de NH_4OH a uma solução de HMA e SnCl_4 (preparação P2). No caso da amostra P2MoCe3 a preparação foi semelhante a anterior com exceção da adição do sal de Ce, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, a solução de HMA e SnCl_4 . As concentrações de Mo e Ce desta amostras são próximas as apresentadas acima. Essas preparações envolveram variação do pH da suspensão durante a precipitação.

A simbologia adotada para nomear as amostras de catalisador foi a seguinte: P1, P2 e I dizem respeito a técnica de preparação, as letras Mo e Ce se referem a presença de molibdênio e cério nos catalisadores, enquanto que os números 3 e 4 são associados ao grau de oxidação do Ce nos sais precursores.

Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

Termo-redução programada

Empregou-se equipamento convencional utilizando-se taxa de 10°C/min, mistura redutora de 5% H_2/N_2 e vazões de 30ml/s.

Adsorção de CO_2 acompanhada por espectroscopia na região do infra-vermelho.

Foram utilizadas pastilhas autosuportadas, com massas em torno de 30mg, as quais foram acomodadas em célula de IV. Inicialmente, essa célula era acoplada a um sistema de tratamento em vácuo onde as pastilhas foram submetidas a tratamento de limpeza, o qual envolveu o aquecimento das amostras a 400°C por 1h em presença de vácuo primário. A seguir, as amostras foram expostas a alto vácuo e a temperatura do sistema é elevada até 500°C. Essas condições foram mantidas por 1h. Posteriormente, as pastilhas foram resfriadas e submetidas a 50 Torr de CO_2 a 25°C por 30min, expostas a vácuo primário por 30min e analisadas por FTIR. A seguir, as amostras foram aquecidas por 30min em patamares de 100, 200, 300 e 400°C. Após cada um desses procedimentos as pastilhas foram analisadas. O equipamento utilizado nesses ensaios foi Magna 750-Nicolet.

Medida de área específica e análise química

As medidas de área específica e análise química foram realizadas através de técnica BET, utilizando o equipamento CG2000 e por espectroscopia de fluorescência de raios-X utilizando equipamento Philips PW2400 respectivamente

Teste catalítico

Os testes catalíticos foram efetuados em sistema convencional, com reator de leito fixo monitorado por cromatografia gasosa em linha, com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica. Como agente oxidante utilizou-se ar sintético com 3% de etanol na mistura gasosa. Os ensaios foram realizados em condições diferenciais em conversões próximas a 10%.

Resultados

Na Figura 1 são apresentados os diversos perfis de TPR das amostras sintetizadas. Conforme pode-se observar, com exceção de P1Ce3, os gráficos são bastante semelhantes, sugerindo a presença das mesmas espécies nos diversos sistemas em questão. Pode-se observar que os perfis apresentam basicamente três regiões de redução. A primeira em torno de 310°C relativa ao Mo superficial, a segunda, que ocorre na faixa de 600-724°C, pode ser associada a redução do SnO_2 , enquanto que a terceira, observada acima de 700°C, é referente a redução dos polimolibdatos². Vale salientar que no caso de P1Ce3 a primeira e a terceira regiões não estão presentes devido a ausência de Mo. Destaca-se, também, que no caso do catalisador P2Mo observa-se dois picos relativos a molibdatos enquanto que nos demais sistemas nota-se somente um pico relativo a essa espécie. Verifica-se na Figura 1 que cada amostra sintetizada apresenta valores de temperatura diferenciados para o máximo do pico relativo à

redução do SnO₂. Resultados anteriores indicaram que a posição desse máximo é função do tipo de preparação⁴, o que é sem dúvida coerente com os dados apresentados. De fato, esse efeito deve ser função de diversos parâmetros, onde pode-se destacar a morfologia do material e, mais especificamente, o tamanho do cristal de SnO₂.

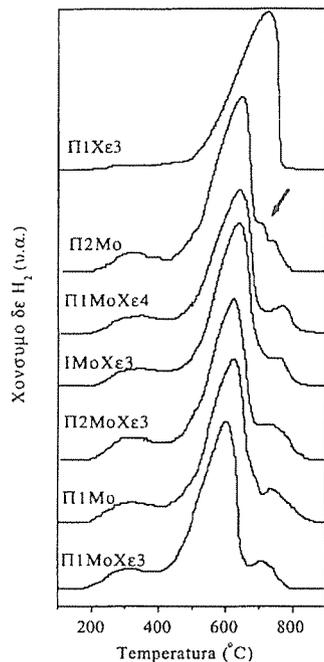


Figura 1. Perfis referentes a termo-redução programada das amostras sintetizadas.

A adsorção de CO₂ é utilizada no caso de catalisadores metálicos para avaliar a ação de promotores alcalinos⁷. No caso dos óxidos metálicos o CO₂ age como um ácido de Lewis em relação aos O²⁻ superficiais gerando carbonatos. Esses podem, segundo a sua forma de ligação com o suporte, ocorrer como espécies monodentadas, bidentadas, ponteadas e ainda como espécies mássicas isto é, como os policarbonatos. O CO₂ pode também reagir com os OH superficiais básicos resultando na formação de hidrogenocarbonatos. Espécies carboxilatos também devem ser consideradas como produtos da interação CO₂ com óxidos metálicos⁸.

A determinação dessas espécies não é uma tarefa simples tendo em vista a sua diversidade e o fato das absorções ocorrem em regiões muito próximas. Uma das formas de identificação utilizada consiste em considerar a estabilidade térmica relativa das diferentes espécies. Segundo Binet e col.⁸ para o caso da adsorção do CO₂ em CeO₂ considera-se a seguinte ordem de estabilidade térmica: hidrogenocarbonatos e carbonatos ponteados < carbonatos bidentados < monodentados < polidentados.

Em trabalho prévio³ empregando-se adsorções de CO₂ nas amostras de catalisador sintetizadas segundo procedimento P2, sugeriu-se que a ação promotora do Ce nos catalisadores Mo-Sn estaria vinculada ao aumento da basicidade desses sistemas.

Considerando essas questões todos os sistemas preparados foram submetidos a adsorção de CO₂ e posterior termodessorção, nas condições descritas na seção anterior. Nas Figuras II, III e IV são apresentados os espectros relativos a essa análise os quais correspondem a adsorção e dessorção a 25°C e a dessorção a 100°C e 200°C respectivamente.

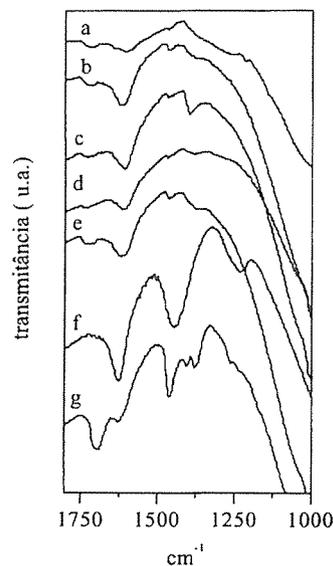


Figura II. Espectros na região do infravermelho referentes a adsorção de CO₂ a 25°C e dessorção a 25°C por 30 min. (a) P1Ce3, (b) P1MoCe4, (c) P1MoCe3, (d) IMoCe3, (e) P1Mo, (f) P2Mo, (g) P2MoCe3.

Na Figura II o espectro referente a amostra P2Mo (f) apresenta três bandas em 1625, 1444 e 1234 cm⁻¹. Na Figura III e IV para esse mesmo catalisador verifica-se que grande parte dessas espécies dessorveram.

No caso do catalisador P1Mo observa-se na Figura II(e) uma banda importante a 1620 cm⁻¹ e três outras pequenas a 1729, a 1463 e 1394 cm⁻¹. De fato, as três pequenas bandas são observadas no próprio material tratado, antes da adsorção. A banda a 1620 cm⁻¹ deve ser, nesse caso, associada a resíduos de água. Esses resultados sugerem a ocorrência de somente uma pequena interação entre o CO₂ e P2Mo. As pequenas bandas observadas em 1463 e 1394 cm⁻¹ podem ser associadas a presença de carbonatos polidentados⁸. Essas espécies são mássicas, extremamente estáveis e possivelmente formadas logo após a preparação da amostra, quando da exposição ao ar.

Com relação a P2Mo (Figuras II, III, IV) verifica-se que o aumento da temperatura promove a dessorção das espécies indicando dessa forma uma interação fraca com o CO₂. Considerando a posição das bandas^{8,9} e a sua labilidade pode-se sugerir que as absorções observadas talvez estejam associadas a espécies hidrogenocarbonatos.

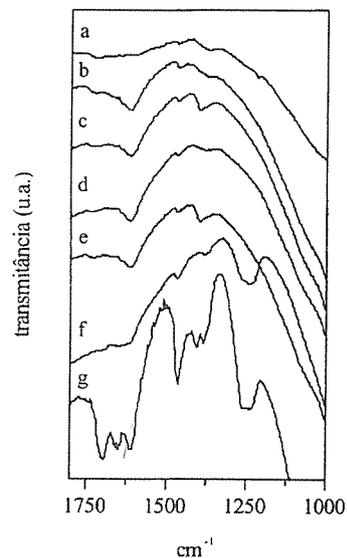


Figura III. Espectros na região do infravermelho referentes a adsorção de CO₂ a 25°C, dessorção a 25°C por 30 min e dessorção a 100°C por 30 min. (a) P1Ce3, (b) P1MoCe4, (c) P1MoCe3, (d) IMoCe3, (e) P1Mo, (f) P2Mo, (g) P2MoCe3.

No caso do catalisador P2MoCe3 observa-se que a adsorção de CO₂ a 25°C gera as seguintes bandas, 1688, 1383; 1649, 1463; 1588 e 1262 cm⁻¹. Considerando a

estabilidade térmica relativa dessas espécies, analisando-se os dados das Figuras II, III e IV e de dados relativos a dessorção em temperaturas mais elevadas pode-se sugerir que nesse catalisador ocorram três tipos de carbonatos envolvendo as seguintes bandas: 1688, 1383; 1649, 1463; e 1588, 1262 cm⁻¹. Sem dúvida a presença de Ce nesta amostra aumentou de forma significativa a interação do catalisador com o CO₂, sendo as espécies formadas muito mais estáveis do ponto de vista térmico como pode-se observar nas Figuras III e IV.

No caso das amostras P1MoCe3, P1MoCe4 P1Ce3 e IMoCe3, o comportamento observado nas Figuras II, III e IV é extremamente semelhante ao descrito para a amostra P1Mo. Esse resultado sugere que o Ce nas amostras em questão pareça interagir muito pouco com o CO₂.

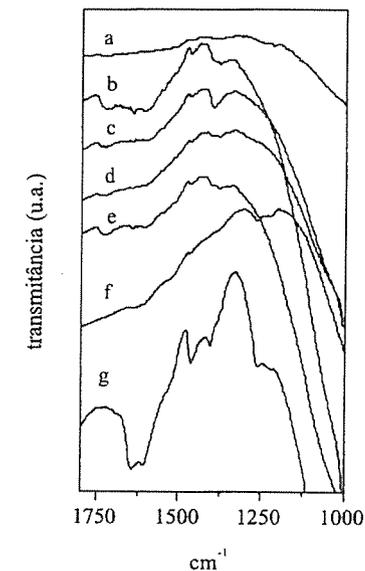


Figura IV. Espectros na região do infravermelho referentes a adsorção de CO₂ a 25°C, dessorção a 25°C por 30 min, a 100°C por 30 min e a 200°C por 30 min. (a) P1Ce3, (b) P1MoCe4, (c) P1MoCe3, (d) IMoCe3, (e) P1Mo, (f) P2Mo, (g) P2MoCe3.

Na tabela I são apresentados os resultados de área específica e taxa de reação por unidade de área dos catalisadores.

Considerando os valores de área específica apresentados na tabela I pode-se observar que a adição de Ce e Mo promovem o aumento de área específica. Vale salientar, que o efeito relativo ao Mo é mais significativo que o referente ao Ce, conforme pode-se observar comparando os valores de área referentes a P1Mo com os de P1MoCe3, P1MoCe4, IMoCe3 e P1Ce3 e também P2Mo e P2MoCe3. Mas sem dúvida é preciso considerar que o teor de cério nas amostras é significativamente menor que o de molibdênio.

Na tabela I observa-se também que os valores relativos a taxa de reação de P1Ce3 e das demais amostras indicam que a fase ativa desses sistemas é de fato o Mo. Esse resultado é coerente com as informações obtidas anteriormente². Verifica-se também que no caso da preparação tipo P2 a presença do cério aumenta a atividade da reação de forma bastante significativa o que é também coerente com dados publicados anteriormente⁵. Pode-se observar que o catalisador P1Mo apresenta maior taxa de reação que P2Mo indicando que a técnica de preparação de fato interfere no comportamento catalítico do sistema Mo-Sn. Por outro lado, com relação as amostras P1MoCe3, P1MoCe4 e IMoCe3 observa-se que a presença de Ce independente da forma de adição desse lantanídeo ao sistema Mo-Sn e do precursor utilizado, baixa taxa de reação em relação a amostra P1Mo. Isto é, a adição de Ce a sistemas preparados segundo o procedimento P1 promove uma diminuição da taxa de reação. O Ce nessa preparação não funciona como um promotor, mas de fato como um veneno.

Tabela I. Valores referentes a área específica das amostras e taxa de reação de desidrogenação do etanol obtida à 150°C.

catalisador	área específica (m ² /g)	taxa (μmol _s de etanol/m ² h)
P1Mo	100	373
P1MoCe3	132	192
P1MoCe4	147	213
P1Ce3	55	2
IMoCe3	138	170
P2Mo	116	219
P2MoCe3	143	381

Discussão

A literatura referente a catalisadores de Mo suportados indica que as espécies observadas são, basicamente, as tetraédricas isoladas, polimolibdadas, MoO₃. Alguns autores¹⁰ citam ainda a possibilidade de formação de espécies diméricas associadas a sílica quando essa é utilizada como suporte. O modelo proposto² para esse catalisador, o qual foi baseado em diversas técnicas de caracterização e também em resultados de teste catalítico, envolve partículas formadas pela aglomeração de cristais de SnO₂ agregados por polimolibdadas. No caso de concentrações de Mo < 10% essas espécies estariam na parte interna das partículas enquanto que na superfície se encontrariam de forma predominante as espécies tetraédricas dispersas de Mo. Resultados anteriores indicaram também que as espécies tetraédricas são muito mais ativas na reação de oxidação do etanol do que os polimolibdados².

De fato, a preparação que envolve controle de pH durante a precipitação (P1) resulta em materiais mais ativos do que aqueles preparados sem esse controle. Resultados anteriores⁴ indicam que o "TOF" relativo a preparação P1 é superior a preparação P2. Inicialmente foi proposto a possível formação de espécies mais ativas na preparação P1, indicando que o modelo proposto por Gonçalves e col.² não seria adequado para esta preparação. No entanto, resultados posteriores¹¹ indicaram a presença do mesmo tipo de espécies nas duas preparações ou seja espécies tetraédricas isoladas e polimolibdadas. Dessa forma, a diferença de reatividade observada deve estar relacionada possivelmente às diferenças na proporção entre as espécies de Mo presentes na superfície desses materiais. Vale salientar que a formação de hidrogenocarbonatos na superfície do sistema P2Mo sugere a presença de espécies OH básicas. Por outro lado, naturalmente a não observação dessas espécies no caso do catalisador P1Mo indica a ausência de hidroxilas básicas superficiais. De fato, trabalho anterior⁴ evidenciou a presença de uma alta concentração de espécies de Mo na superfície de P1Mo, superior a P2Mo e bem próxima de uma monocamada completa das espécies tetraédricas. A formação dessas espécies envolve a reação do precursor de Mo com as hidroxilas superficiais básicas¹², desta forma a formação da monocamada completa é coerente com a não ocorrência de hidrogenocarbonatos, ou seja, com o desaparecimento das hidroxilas superficiais. Resultados semelhantes para catalisadores suportados em alumina foram relatados por Okamoto e col.¹²

Observando a Figura I verifica-se para o caso de P2Mo a presença de dois picos na região dos molibdatos enquanto que no caso de P1Mo observa-se somente um. Desta forma, pode-se sugerir que no caso do P1Mo os molibdatos sejam somente internos enquanto que no caso de P2Mo existam polimolibdatos superficiais e também internos, sendo os primeiros mais facilmente redutíveis. Essa observação é coerente com o menor valor de taxa

(tabela I) e "TOF"⁴ observado para essa amostra. Sem dúvida, a presença de polimolibdatos na superfície mesmo em pequena quantidade certamente contribui para a diminuição da atividade do sistema.

Com relação ao catalisador P2MoCe3 de fato ocorre um aumento da taxa de reação. Segundo trabalho anterior⁷ esse comportamento foi associado ao aumento da basicidade do sistema conforme observa-se claramente nas Figuras II, III, IV. Possivelmente deve-se considerar também um certo aumento da concentração de espécies tetraédricas isoladas por um "efeito de diluição" dos polimolibdados⁵ pelo Ce.

Conforme pode-se notar nas Figuras II, III, IV no caso das amostras P1MoCe3, P1MoCe4 e IMoCe3 verifica-se que a adição de Ce não altera de forma significativa a basicidade do sistema. De fato, do ponto de vista catalítico a adição de Ce resulta em queda da taxa de reação. Esse resultado talvez possa ser associado a uma sobreposição das espécies ativas de Mo pelo cério. É interessante notar que no caso do catalisador preparado por impregnação este efeito é mais severo possivelmente devido as características da própria técnica que garante a presença de Ce na superfície. Esse resultado indica que as espécies de Ce formadas não são semelhantes a aquelas que ocorrem em P2MoCe3, o que talvez seja devido a não disponibilidade de hidroxilas superficiais para interação com o Ce. Esse fato deve estar associado a maior reatividade do Mo em relação as hidroxilas do que o Ce.

Os resultados obtidos sugerem que a formação das espécies de Ce que apresentam ação promotora frente a desidroxilação do etanol parecem depender da presença de hidroxilas na superfície do SnO₂.

Conclusões

Considerando as variáveis estudadas, os resultados obtidos evidenciam que a influência do Ce sobre a performance catalítica do sistema Mo-Sn é função da técnica de preparação empregada. Nos sistemas em que se mantém o pH fixo o/Ce atua como um veneno enquanto que quando na preparação se admite variações de pH ao longo da precipitação esse lantanídeo atua como promotor. As demais variáveis estudadas como o tipo de precursor e o processo de incorporação de Ce pouco influenciam quando se considera a questão do controle de pH. Catalisadores cujas técnicas de preparação garantam

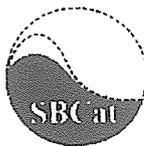
uma excelente dispersão de Mo parecem dispensar o uso de aditivos tais como o cério.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao técnico João Luís de Sá Melo pela síntese dos catalisadores e execução das análises de TPR, aos bolsistas da FAPERJ Karla Basile pelo apoio as citadas atividades experimentais e ao eng. Marcelo Durão pela execução dos testes catalíticos.

Referências Bibliográficas

1. N.Kh. Allakhverdova, K.Yu. Adzhamov, T.G. Alkhazov, *Kinetika i Kataliz* **1992**, 33, 327.
2. F.M. Gonçalves, P.R. Medeiros, J.G. Eon, L.G. Appel, *Appl. Catal.* **2000**, 193, 195.
3. P.R.S. Medeiros, L.S. Melo, J.G. Eon, L.G. Appel, in Anais XVI Simposio Iberoamericano de Catalis, Cartagena, 1998, vol.2, 1291.
4. F. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, L.G. Appel, in Anais XVII Simpósio Iberoamericano de Catalise, Porto, 2000.
5. F. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, L.G. Appel, *Applied Catal. A: General* **2001** 208, 1-2, 265.
6. N.Kh. Allakhverdova, M. Kerimov, T.G. Alkhazov, *Kinetika i Kataliz* **1992**, 33 3, 586.
7. M. P. Kiskinova in Poisoning and Promotion in Catalysis Based on Surface Science Concepts and Experiments, Elsevier, 1992, New York.
8. C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catalysis Today* **1999**, 50, 207.
9. A.A. Davidov, M.L. Shepot'ko, A.A. Budneva, *Kinetics and Catalysis* **1994**, 35, 2, 272.
10. A.N. Desikan, L. Huang, S.T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1992**, 88, 22, 3357.
11. L.G. Appel, M. Daturi, in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catalise, Bento Gonçalves, 2001.
12. Y. Okamoto, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 7102.



Influência do Teor de Lantânio nas Propriedades Catalíticas da Hematita

Cecília Chia Ling Hsu, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre e Maria do Carmo Rangel

GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina-Federação, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil.
e-mail: mcarmov@ufba.br

Resumo - Abstract

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno, em presença do vapor d'água, é a principal via de obtenção do estireno, um importante composto químico intermediário. A reação é comercialmente conduzida sobre óxidos de ferro (hematita) contendo óxido de cromo e de potássio. Esses catalisadores apresentam o inconveniente de serem desativados ao longo da vida útil (pela perda de potássio) e de causarem danos ao homem e ao meio ambiente, devido ao composto de cromo. Neste trabalho, estudou-se o efeito do teor de lantânio nas propriedades catalíticas do óxido de ferro, a fim de obter catalisadores eficientes para essa reação, mas isentos de potássio e cromo. Observou-se que o lantânio aumentou a área superficial funcionando como um promotor textural dos catalisadores novos, mas essa ação foi perdida durante o teste catalítico. A cristalinidade e a redutibilidade dos sólidos também foram alteradas pela presença do dopante, assim como a natureza das fases formadas nos catalisadores novos e usados. As amostras dopadas foram mais ativas, o que foi atribuído a um efeito estrutural. O catalisador com Fe/La=10 foi o mais promissor, apresentando a maior atividade e resistência à desativação.

The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of the steam is the main route to produce styrene, an important intermediate chemical. The reaction is commercially carried out on iron oxides (hematite) containing chromium and potassium oxides. These catalysts show the inconvenience of deactivating during their lives (by the loss of potassium) and of causing damage to the humans and to the environment due to chromium compounds. The effect of the lanthanum content on the catalytic properties of iron oxides was studied in this work in order to get efficient catalysts to this reaction without potassium and chromium. It was found that lanthanum increased the surface area acting as a textural promoter in the fresh catalysts but this action was lost during the catalytic test. The crystallinity and the reductibility of solids also changed due to the dopant as well as the kinds of phases formed in the fresh and used catalysts. The doped-samples were the most active and this was assigned to a structural effect. The catalyst with Fe/La= 10 is the most promising, showing the highest activity and resistance to deactivation.

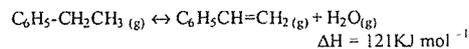
Introdução

Os processos de síntese de estireno têm despertado cada vez mais o interesse da comunidade científica e industrial, devido à importância crescente dos plásticos na vida moderna, com perspectiva de crescimento do mercado. O monômero estireno é um dos principais produtos químicos intermediários, sendo o precursor de muitos polímeros comercialmente importantes, como poliestireno, borracha sintética, resinas plásticas copoliméricas e poliésteres insaturados [1].

O estireno pode ser obtido por diversos processos, tais como alquilação do metanol, dimerização do estibeno seguida de desproporcionamento, desidrogenação oxidativa do etilbenzeno e desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, entre outros [2-4].

A rota comercial mais empregada é a desidrogenação catalítica do etilbenzeno, este último obtido a partir do etileno e benzeno [1-4]. Esta via vem sendo utilizada desde a implementação do primeiro processo industrial, em 1930 [5-6].

O processo envolve a reação principal [5]:



mas podem ocorrer reações secundárias, que prejudicam o rendimento da reação e danificam o catalisador [5-7]. A principal delas é a formação de coque, resultante do craqueamento de moléculas orgânicas, produzindo compostos orgânicos altamente condensados e,

normalmente, com estrutura aromática e com baixo conteúdo de hidrogênio [8]. Este material bloqueia os sítios ativos do catalisador, levando-o à desativação [9].

Para minimizar esses processos, em plantas industriais, são injetadas grandes quantidades de vapor d'água, que removem os depósitos de coque por oxidação do carbono [5,7,10]. Esse vapor é alimentado na forma superaquecida e é usado para outras finalidades, tais como fornecer o calor exigido pela reação, deslocar o equilíbrio da reação maximizando a conversão e oxidar o catalisador, que pode ser reduzido durante a reação, mantendo-o num estado de oxidação altamente seletivo a estireno [1].

Em processos industriais, a desidrogenação do etilbenzeno é conduzida em reator adiabático, com dois leitos catalíticos, operando a cerca de 600°C e 1,4 atm, com alimentação combinada de vapor d'água superaquecido e etilbenzeno [5, 7]. Os catalisadores mais empregados são óxidos de ferro, na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) contendo promotores, entre os quais os óxidos de cromo e de potássio são os mais comuns [2-5]. O óxido de cromo aumenta a área específica do sólido, enquanto o potássio aumenta a atividade do catalisador em mais de uma ordem de grandeza [2]. Uma séria desvantagem do uso de potássio, como promotor, é a perda acentuada desse metal, ao longo da vida útil do catalisador. Durante a operação industrial, o potássio migra para o centro da pastilha do catalisador (*pellet*), como também para a corrente gasosa. Frequentemente se encontra cloreto de potássio nos produtos condensados do reator [2]. A migração do potássio na pastilha do catalisador se deve a uma diferença de temperatura, existente entre o centro mais frio e o exterior, mais quente. O centro da pastilha passa, então, a apresentar baixa atividade catalítica devido ao excesso de potássio e a periferia também se torna inativa, por falta desse metal [5]. Entretanto, o papel do potássio em aumentar a atividade do catalisador, ainda é objeto de controvérsias [5, 11, 12]. Por outro lado, o óxido de cromo causa sérios problemas ao ambiente e ao ser humano, durante o manuseio e o descarte do catalisador [13].

Na desidrogenação do etilbenzeno, o catalisador representa a maior parcela dos custos de produção sendo, por isso, o principal critério considerado no estudo da viabilidade econômica do processo. É o seu desempenho que determina a taxa de conversão, a seletividade a estireno, a relação vapor/etilbenzeno e a velocidade espacial. Dessa forma, a maior parte dos trabalhos, relacionados à desidrogenação do etilbenzeno, objetiva selecionar catalisadores e condições de reação adequadas, para melhorar a seletividade e o rendimento em estireno [14, 15].

Nos últimos anos, o processo foi consideravelmente melhorado, o que levou a conversões mais altas e a custos de produção mais baixos [5, 6]. Entretanto, a desativação do catalisador, por depósito de coque ou por perda de potássio, continua ainda como o principal problema.

Neste contexto, estudou-se o efeito do teor de lantânio nas propriedades catalíticas de óxido de ferro, visando ao desenvolvimento de catalisadores isentos de cromo e de potássio. Em um trabalho anterior [16], verificou-se que este metal é um promotor promissor para os catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno

Experimental

Os precursores foram obtidos a partir do método *sol-gel*, pela hidrólise simultânea dos nitratos metálicos, com hidróxido de amônio 25%.

O sol foi preparado através da adição de 250 mL da solução de nitrato férrico (0,1271M) e de nitrato de lantânio (0,0512M), a um béquer contendo água. Esse processo foi conduzido através de bomba peristáltica, sob agitação magnética e à temperatura ambiente, atingindo-se um pH de 9,5, ao final do processo. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, em seguida, centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos, até completar um total de seis lavagens. O gel foi, então, seco em estufa a 120°C, durante 12h, passado em um moinho de rolos e em peneira de 100 mesh. Dessa forma obteve-se a Amostra FL05 (Fe/La=5). O procedimento foi repetido, de modo a obter sólidos com Fe/La= 10, 15 e 20 (Amostras FL10, FL15 e FL20). Foi também preparado um material sem dopante (Amostra F), para efeito de comparação.

Os catalisadores foram obtidos a partir do aquecimento dos precursores, sob fluxo de nitrogênio, a 600°C e caracterizados por análise química (ICP/AES), medidas de área específica, difração de raios X (DRX), redução com temperatura programada (TPR), espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise térmica (DSC, TG). A atividade catalítica foi avaliada na desidrogenação do etilbenzeno.

As concentrações de ferro e de lantânio foram determinadas usando-se um espectrômetro de emissão em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) Arl modelo 3410 mini-tocha. Na preparação das amostras, 0,1g do sólido foi dissolvido em 10mL de ácido clorídrico concentrado, sob refluxo. A seguir, a solução foi evaporada até quase à secura e, em seguida, avolumada com solução 1% em ácido clorídrico para 100 mL.

Os difratogramas de raios X foram registrados através de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, usando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, gerada a 30 KV e 30 mA e filtro de níquel. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , em um aparelho Jasco modelo Valor-III, usando pastilhas de brometo de potássio.

Nas medidas de área específica, as amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), por 1 h e, em seguida, analisadas com uma mistura N_2/He 30%. Usou-se um equipamento Micromeritics modelo

TPD/TPR 2900. Os perfis de redução foram obtidos no mesmo equipamento, empregando-se uma massa de cerca de 0,035g e acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5%H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C.

Na obtenção dos termogramas de DSC e TG, usou-se um aparelho Shimadzu mod.50, aquecendo-se os sólidos a uma velocidade de 10 graus/min, sob fluxo de nitrogênio, desde a temperatura ambiente até 600°C. Os experimentos foram conduzidos com amostras dos precursores dos catalisadores, para acompanhar o efeito do lantânio sobre a formação da hematita.

A avaliação do desempenho dos catalisadores foi conduzida em teste microcatalítico. Utilizou-se uma razão vapor d'água/etilbenzeno igual a 10, uma massa de catalisador de 0,7g e uma vazão de 0,2 ml/min. de etilbenzeno. Durante os experimentos, nitrogênio foi alimentado a um saturador contendo etilbenzeno a 77°C. O vapor d'água foi produzido através da adição de água, por uma bomba peristáltica, a uma linha gás aquecida, onde se misturou ao etilbenzeno arrastado do saturador. A mistura etilbenzeno/vapor d'água foi alimentada ao reator, operando a 530°C e 1 atm. O produto da reação foi recolhido em um condensador, na saída do reator, e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, usando-se um cromatógrafo CG-35, com coluna de carbowax 5% suportada em cromosorb e detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos são mostrados na Figura 1. Os sólidos com os teores mais baixos de lantânio apresentaram-se cristalinos, exibindo o padrão da hematita, enquanto aqueles com teores mais elevados (Amostras FL05 e FL10) permaneceram amorfos. Desse modo, pode-se concluir que a presença de lantânio dificulta ou inibe a cristalização dos sólidos, em função da sua quantidade nos sólidos.

Após os teste catalítico, houve variação na natureza e no grau de cristalinidade das fases presentes. Observou-se o desaparecimento da hematita, em todos os casos, e o aumento da cristalinidade dos sólidos. Nos materiais dopados, se formou magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ-Fe₂O₃), enquanto a Amostra F produziu apenas magnetita. Em todos os materiais dopados, se formou óxido de lantânio, com exceção do material com baixo teor desse metal (Amostra FL20). A Figura 2 ilustra este comportamento, mostrando o perfil de difração da Amostra FL10 antes e após o teste catalítico.

Os espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores mostraram a presença da espécie nitrato nos sólidos, pela banda de absorção a 1384 cm⁻¹ [17]. Após a calcinação, notou-se a diminuição dessa banda, indicando a saída dessa espécie, durante o aquecimento. Após o teste

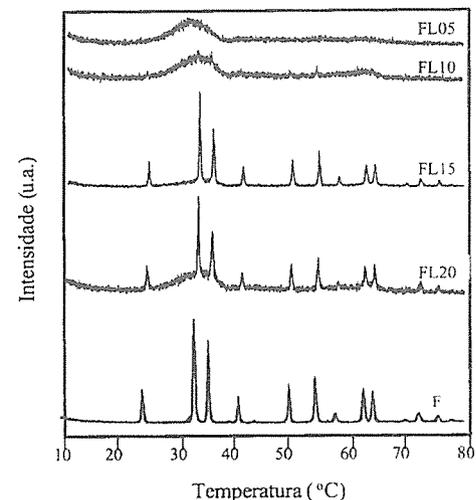


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores novos. Amostra F: sem lantânio. Amostras FL05, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20 respectivamente.

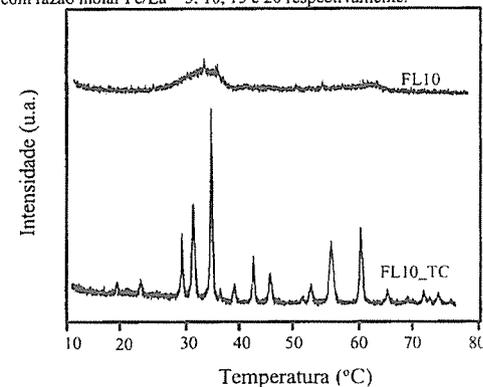


Figura 2. Difratogramas dos raios X da Amostra FL10 (com Fe/La=10) antes e após o teste catalítico Amostra FL10_TC)

catalítico, a banda ainda permaneceu no espectro, evidenciando que esse ânion foi estabilizado na estrutura dos óxidos. Este efeito foi mais acentuado nos materiais com baixos teores de lantânio. A banda larga, detectada na região abaixo de 1000cm⁻¹, nos espectros dos precursores, é característica das ligações Fe-O em

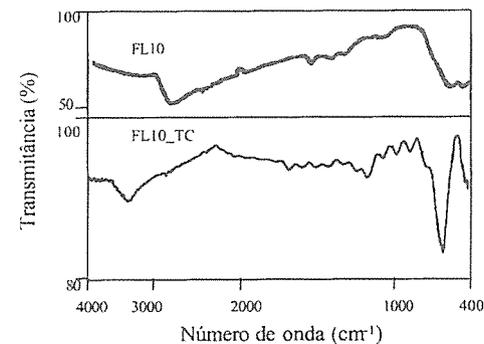


Figura 3. Espectro de FTIR dos catalisadores obtidos. Amostras FL10 e FL10-TC: com Fe/La=10 antes e após o teste catalítico, respectivamente.

hidróxidos de ferro [18]. Com a calcinação, essa banda se estreitou, indicando a cristalização do óxido de ferro [17]. Nas Amostras FL10 e FL05, essa banda permaneceu alargada, após a calcinação, se estreitando devido ao teste catalítico. A Figura 3 ilustra este comportamento. Esses resultados estão em concordância com os difratogramas de raios X, que mostraram que esses materiais cristalizaram, para formar óxido de ferro e de lantânio, durante a reação. Pode-se notar ainda que há bandas na região de 1610 cm⁻¹, devido à presença de coque [19].

Os resultados das medidas de área específica dos catalisadores novos e usados são mostrados na Tabela 1. Nota-se que as áreas dos catalisadores novos aumentaram cerca de até sete vezes, devido ao lantânio, indicando que este metal é um eficiente promotor textural. Este efeito aumentou com a concentração desse metal, atingindo um máximo no material com Fe/La= 10. A partir desse valor, observou-se um decréscimo da área. Pode-se notar ainda que, após a reação, as áreas diminuíram alcançando valores próximos entre si, independente do teor de lantânio presente na amostra. Portanto, a ação textural do lantânio só foi observada nos óxidos de ferro na forma de hematita.

O papel do lantânio, como promotor textural, pode ser relacionado a uma atuação como espaçador na superfície do óxido de ferro. Devido ao seu elevado raio atômico da espécie La³⁺ (1,05Å), quanto comparado ao íon Fe³⁺ (0,64 Å), não é provável que ele penetre na rede do óxido de ferro, mas que forme uma outra fase. A não detecção dessa fase, por difração de raios X, sugere que a mesma é amorfa e/ou cristalina, formando cristais de óxido de lantânio pequenos o suficiente para não serem detectados por esta técnica. Durante a mudança de fase, que ocorre durante o teste catalítico, admite-se que as partículas de

Tabela 1. Área superficial específica dos catalisadores novos (Sg) e usados (Sg*). Amostra F: sem lantânio. Amostras FL05, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20 respectivamente.

Catalisador	Sg (m ² g ⁻¹)	Sg* (m ² g ⁻¹)
FL05	97	12
FL10	115	10
FL15	97	14
FL20	65	14
F	17	11

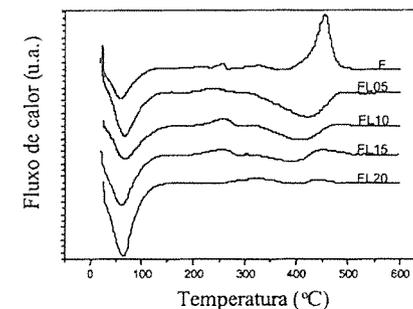


Figura 4. Termograma DSC dos precursores dos catalisadores. Amostra F: sem lantânio. Amostras FL05, FL10, FL15 e FL20: sólidos com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20 respectivamente.

óxido de lantânio cresçam e/ou cristalizem, tornando-se detectáveis à difração de raios X e perdendo a ação de espaçador.

Os termogramas de DSC (Figura 4), mostraram um pico endotérmico a temperaturas inferiores a 100°C atribuído à perda de materiais voláteis adsorvidos [20]; esse efeito é acompanhado de intensa perda de massa como se observou pelos termogramas de TG. Na curva do óxido de ferro puro, nota-se um pico exotérmico a 450°C e um pico endotérmico, pouco intenso, a 370°C, atribuídos à formação da hematita ou maghemita [21] e à perda de água de hidratação, respectivamente [22]. Estes picos foram deslocados para temperaturas mais altas, ou desapareceram, nas curvas das amostras dopadas com

lantânio, sugerindo que este metal dificulta o processo de formação deste óxidos e a liberação da água de hidratação. Estes resultados mostram que a formação da hematita é precedida de um processo endotérmico de perda de grupos hidroxila, na forma de água. A ausência

de picos a temperaturas superiores a 400°C, nas curvas das amostras dopadas, sugere que o processo deve ocorrer a temperaturas mais altas que 600°C, quando o experimento é conduzido sob condições dinâmicas. Os picos, que aparecem na região de 250°C, podem ser atribuídos à formação de hematita, na parte mais externa das partículas [22].

Os catalisadores apresentaram diferentes perfis de redução, em função da presença e do teor de lantânio, como mostrado na Figura 5. A curva do sólido isento de lantânio apresentou picos a 385°C e 625°C atribuídos a formação da magnetita e ferro metálico respectivamente [23]. Com a adição de pequenas quantidades de lantânio (Amostra FL20), observou-se um pico largo, na faixa de 400 a 500°C e outro centrado em 550°C. Comparando esses resultados com o difratograma do catalisador usado, pode-se atribuir estes efeitos à redução da hematita, para formar magnetita. O mesmo perfil foi apresentado pela Amostra FL15. Aumentando-se a quantidade do dopante (Amostra FL10), nota-se a existência de dois picos, a 400 e 640°C, atribuídos à formação de magnetita e ferro metálico respectivamente, além de um pico a 500°C, devido à redução do óxido de lantânio. Esta última atribuição foi confirmada pela curva de TPR do óxido de lantânio, que apresentou um pico nessa região. Com o aumento posterior do dopante no sólido (Amostra FL05), o pico devido ao ferro metálico desaparece, indicando que o lantânio inibe a formação dessa fase. Nota-se, na curva da Amostra FL05, o deslocamento do primeiro pico para temperaturas de 400°C, mostrando que a formação da magnetita é dificultada. Estes resultados indicam que a presença do lantânio dificulta a redução dos óxidos de ferro.

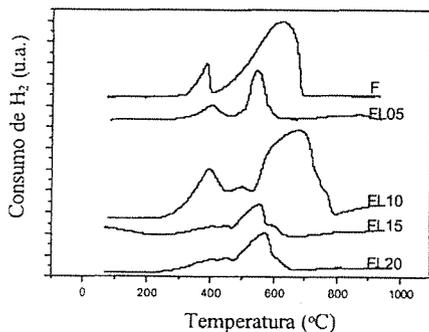


Figura 5. Perfis de redução dos catalisadores novos. Amostra F: sem lantânio. Amostras FL05, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20 respectivamente.

Todos os sólidos foram cataliticamente ativos na desidrogenação do etilbenzeno, como mostram os dados

da Tabela 2. Observa-se que a presença do lantânio levou a um aumento da atividade catalítica, que pode ser atribuído a um aumento da atividade por área. Dessa forma, o lantânio atua como promotor estrutural.

Tabela 2. Resultados da conversão (C), atividade catalítica (a), atividade intrínseca (a/Sg) e seletividade a estireno (S) dos catalisadores obtidos. Amostra F: sem lantânio. Amostras FL05, FL10, FL15 e FL20: com Fe/La = 5, 10, 15 e 20 respectivamente.

Catalisador	C (%)	$a \times 10^3$ (mol. h ⁻¹ .g ⁻¹)	$a/Sg \times 10^4$ (mol/h ⁻¹ .m ⁻²)	%S
F	4,39	2,91	2,65	92,4
FL05	7,35	4,65	3,87	83,3
FL10	12,92	9,54	9,54	87,6
FL15	5,82	4,76	3,40	87,9
FL20	6,45	4,21	3,00	88,1

As atividades, assim como as atividades por área, aumentaram com o teor de lantânio nos sólidos, até o valor de Fe/La= 10; a partir daí, houve um decréscimo, que pode ser atribuído à cobertura parcial dos sítios ativos do ferro pelo óxido de lantânio, como observado em trabalhos anteriores [24].

Todos os catalisadores atingiram valores estacionários de atividade após cerca de 400 min de reação. As atividades foram elevadas, no início da reação e, depois, decresceu, ao longo do tempo.

A seletividade a estireno diminuiu devido à presença de lantânio (Tabela 2), mas este efeito não foi significativo. Notou-se que, de modo geral, quanto maior o teor do lantânio menor foi a seletividade catalítica.

Os catalisadores apresentaram baixas conversões a tolueno e benzeno, produtos de baixo valor comercial, quanto comparados ao estireno.

A Amostra FL10, com razão molar Fe/La=10, apresentou o melhor desempenho na reação de desidrogenação do etilbenzeno, chegando a mostrar atividade de cerca duas vezes mais que a segunda amostra de melhor desempenho (Amostra FL05).

Conclusões

A adição de lantânio, a catalisadores à base de óxido de ferro promove modificações texturais e estruturais no sólido. Esse metal inibe a cristalização da hematita, quando presente em teores elevado (Fe/La= 10 e 5), mas não afeta o grau de cristalinidade dos sólidos, quando presente em menores quantidades (Fe/La= 15 e 20).

Os materiais dopados apresentam elevadas áreas específicas, que diminuem significativamente durante a

reação de desidrogenação do etilbenzeno. Isto foi atribuído à ação de espaçador do óxido de lantânio, que é perdida durante o teste catalítico, devido ao crescimento das partículas.

A redutibilidade dos materiais é dificultada com a presença do lantânio e seu efeito depende do teor deste metal.

Os catalisadores contendo lantânio foram mais ativos do que o óxido de ferro puro e isto foi atribuído a um efeito estrutural do dopante

O sólido com razão molar Fe/La=10 (Amostra FL10) é o catalisador mais promissor pois é o mais ativo, sendo resistente à destruição da fase ativa.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e FINEP. CCLH agradece ao PIBIC/CACDC pela bolsa de iniciação científica. AV e PSSN agradecem ao programa RHAEC/CNPq pelas bolsas concedidas. Os autores também agradecem às Profas. S. T.Brandão e M. L. Corrêa pelos difratogramas de raios X.

Referências Bibliográficas

- M. R. Shreve; A. J. Bink, *Indústrias de Processos Químicos*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1977.
- W. E. Kaeding *Catal. Rev.* **1973**, *8*, 307.
- I. F. Cavani; F. Trifirò *Appl. Catal.* **1995**, *133*, 219.
- K. Fujimoto; T. Kunugo *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 319.
- E. H. Lee; *Catal. Rev.* **1973**, *8*, 285.
- B. D. Herzog; H. F. Raso; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 187.
- A. B. Styles in *Applied Industrial Catalysis*, B. E. Leach, Ed.; Academic Press, New York, 137-153.
- A. T. Bell in *Catalyst Deactivation*, E. Petersem; A. T. Bell, Ed., Marcel Dekker Inc., New York, **1985**, 235-60.
- J. Barbier in *Catalyst Deactivation 1987 (Studies in Surface Science and Catalysis)*, B. Delmon; G. F. Froment, Ed., Elsevier, Amsterdam, **1987**, Vol. 34, 1-20.
- K. R. Devoldere; G. F. Froment *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2626.
- T. Hirano *Appl. Catal.* **1986**, *28*, 319.
- A. Vijn *J. Chem. Phys.* **1975**, *72*, 15.
- M. V. Twigg; L. Lloyd; D. E. Ridler, *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 1996.
- S. S. E. H. Elsanashaie; B. K. Abdallah; S. S. Elshishini; S. Qikowalter; M. B. Noureldeen; T. Aboudani *Catal. Today*, **2001**, *64*, 151.
- S. S. E. H. Elsanashaie; T. Mostafa; T. Aboudani; S. S. Elshishini *Computer Chem. Eng.*, **2000**, *24*, 1293.
- C. C. L. Hsu; A. Valentini; P. S. S.; Nobre *Anais da Associação Brasileira de Química* (submetido).

- R. A. Niquist; R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Orland, 1971.
- R. W. Fischer; V. Shwertmann *Clays and Clay Mineral* **1975**, *23*, 33.
- D. Eisenbach; E. Gallei *J. Catal.* **1979**, *56*, 377.
- M. C. Rangel, F. Galcmbeck, *J. Catal.* **1994**, *145*, 364.
- R. Furuchi, M. Hachia.T. Ishii; *Termochim. Acta.* **1988**, *133*, 101.
- W. R. Fischer; L. Shwertmann *J. Chem. Soc.*, **1980**, 14.
- J. C. Gonzalez, M. G. González, M. A. Laborde, N. Moreno *Appl. Cata* **1986**, *20*, 3.
- D. Wang; X. Chemg; Z. Huang; X. Wang; S. Peng *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 109.

Condensação Aldólica do Citral com a Acetona Utilizando Hidrotalcitas Calcinadas e Reidratadas

Raquel Bastiani¹, Cristiane A. Henriques², Carlos A. Perez¹, Ayr M. P. Bentes Jr¹, e José Luiz F. Monteiro¹

¹ Nucleo de Catálise, Programa de Engenharia Química, COPPE/UF RJ, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, e-mail: cristi@peq.coppe.ufrj.br, FAX: (55-21-5628300)

² Instituto de Química/UERJ

Resumo - Abstract

Foi estudada a reação de condensação aldólica do citral com acetona catalisada por sólidos básicos obtidos a partir de uma hidrotalcita (Al/(Al+Mg) = 0,20) submetida a diferentes tratamentos térmicos, a saber: calcinação sob ar seco até 723 K, calcinação sob ar seco até 723 K seguida de reidratação e calcinação sob ar úmido até 723 K seguida da reidratação. As fases presentes nos catalisadores assim obtidos foram identificadas por DRX "in situ". Verificou-se que, após 8 horas de reação a 303 K, empregando-se relação citral/acetona de 1:5, 5% de catalisador em função da massa total de reagentes e atmosfera inerte, os catalisadores obtidos por calcinação e reidratação apresentaram o melhor desempenho, sendo alcançadas conversão completa de citral e seletividades aos produtos de interesse próximas a 99%.

The aldol condensation of citral and acetone catalysed by basic solids prepared from thermal treatments of a Mg,Al-hydroxide (Al/(Al+Mg) = 0,20) was studied. Three different treatments were evaluated: calcination under dry air up to 723 K, calcination under dry air (723 K) followed by rehydration and calcination under air saturated with water vapour up to 723 K followed by rehydration. The phases present on the prepared catalysts were identified by XRD "in situ" analyses. The reaction was performed under inert atmosphere (N₂) at 303 K, using citral/acetone molar ratio of 1:5 and 5% wt. of catalysts/wt of reactants. The rehydrated catalysts presented the best performance since after 8 h of reaction citral was completely converted with a selectivity to pseudoionones close to 99%.

Introdução

A reação de condensação aldólica do citral (C₁₀H₁₆O) com acetona (C₃H₆O) em meio básico tem como produto a pseudoionona (6,10-dimetil-3,5,9-deca-trien-2-ona). Ela é de grande interesse comercial, pois é usada como precursor na síntese das vitaminas A e E e nas indústrias de aromatizantes e fragrâncias^[1,2].

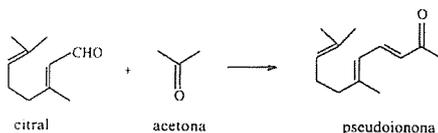


Figura 1: Reação de obtenção da pseudoionona a partir do citral e da acetona.

O uso de soluções aquosas de hidróxidos alcalinos como catalisador para a reação de condensação citral-acetona tem sido comercialmente praticado. No entanto, estes processos em meio homogêneo têm associados operações de lavagem cuidadosa, seguidas de destilação fracionada para obtenção do(s) produto(s) puro(s). Além disso, estes processos apresentam rendimentos satisfatórios somente com o uso de um grande excesso de acetona (relações de citral/acetona de 1:10-20), o que requer uma planta grande e custosa para produção em escala comercial^[1]. Outros problemas que podem ser relacionados aos processos homogêneos são a dificuldade na reutilização do catalisador e a geração de efluentes cujo descarte tem associados sérios problemas ambientais.

Muitos destes problemas podem ser evitados com a utilização de catalisadores sólidos básicos. Dentre estes se destacam as hidrotalcitas, cuja forma calcinada (óxido

misto de Mg e Al) tem sido usada, com sucesso, como catalisador em várias reações orgânicas catalisadas por bases, tais como transferência de hidrogênio^[3], condensações aldólicas, de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt^[4-9], reações de Michael^[10], cianoetilação de álcoois^[11] e epoxidação de olefinas^[12].

Hidrotalcitas são argilas aniônicas formadas por uma dupla camada de hidróxidos. A geração da estrutura de uma hidrotalcita natural, (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)₄·4H₂O), parte da substituição, na brucita, de alguns cátions de Mg²⁺ por cátions, Al³⁺, resultando em uma camada bidimensional infinita de hidróxidos de magnésio/alumínio em coordenação octaédrica, apresentando uma carga positiva para cada cátion de alumínio. A neutralidade da estrutura é conseguida pela presença de ânions de compensação localizados no espaço entre as camadas junto com moléculas de água^[13].

Figueras et al.^[4] desenvolveram um processo de preparação de hidrotalcitas cataliticamente ativas compreendendo duas etapas: a primeira, correspondendo à calcinação da hidrotalcita (0,20 < Al/(Al+Mg) < 0,33) a uma temperatura inferior a 1073 K, levando à obtenção de um óxido misto de Mg e Al, e a segunda, tendo associada a reidratação da mistura óxida, a temperatura ambiente, com vapor d'água isento de CO₂. Segundo os autores, os procedimentos de calcinação convencionais das hidrotalcitas originariam a formação de sítios básicos de Lewis, correspondendo a ânions O²⁻ de baixa coordenação, os quais seriam transformados em sítios básicos de Brønsted (ions hidroxila) com a reidratação. No caso das reações em fase líquida e a baixas temperaturas, a forma calcinada e reidratada apresenta maior atividade e seletividade do que a amostra apenas calcinada.

A reação de condensação aldólica do citral com a acetona utilizando hidrotalcita calcinada e reidratada foi estudada por Roelofs et al.^[7], em fase líquida, a 273 K. Com uma concentração de citral na mistura reacional igual a 1% (relação citral/acetona = 1/200) e de catalisador na faixa de 0,3% a 0,7% m/m, os autores reportaram uma conversão do aldeído de 65% e uma seletividade a pseudoionona de cerca de 90%. Entretanto, ao aumentarem a concentração de citral para 10% (relação citral/acetona = 1/20), não foi observada ocorrência de reação.

Por outro lado, utilizando uma hidrotalcita apenas calcinada, Noda^[8] estudou a mesma reação a 343 K, com relação citral/acetona = 1/5 e reportaram seletividade a pseudoionona em torno de 90% e conversão de 45% após 4 horas de reação, tendendo a aumentar para tempos de reação maiores.

Este trabalho objetivou estudar o efeito dos tratamentos sofridos pela hidrotalcita após a síntese: calcinação sob ar seco, calcinação sob ar seco e reidratação com ar úmido, calcinação e reidratação sob ar úmido, sobre o seu desempenho catalítico na reação de condensação aldólica do citral com acetona para a

obtenção das pseudoiononas. Além disso, as modificações experimentadas pela hidrotalcita ao longo dos diferentes tratamentos foram também avaliadas por difração de raios X.

Experimental

Síntese e caracterização da hidrotalcita

A hidrotalcita utilizada como precursor foi selecionada a partir dos resultados de Noda^[8]. Deste modo, foi sintetizada uma amostra com relação Al/(Al+Mg) igual a 0,20, cuja temperatura e pH de envelhecimento do gel foram, respectivamente, 333 K e 10. Esta amostra foi denominada HT20/60(10), estando o procedimento empregado na síntese descrito em^[5].

A composição química da amostra HT20/60(10) foi estabelecida por espectrometria de absorção atômica (espectrofotômetro Perkin-Elmer AAS 1100B) e seu teor de água e de CO₂ (sob a forma carbonato) determinado por TGA/DTA (termobalança Rigaku TAS 1000). Os estudos por difração de raios X foram realizados num difratômetro modelo Rigaku X-Ray Diffractometer, utilizando-se radiação Cu K_α com voltagem 35 KV e corrente de 30 mA. As características texturais da amostra após decomposição térmica a 723 K foram determinadas por fissorção do N₂ a 77 K (ASAP 2000 da Micromeritics).

Avaliação catalítica - Reação de condensação aldólica do citral com a acetona

A condensação aldólica do citral com acetona foi estudada em fase líquida, sob atmosfera inerte (N₂), em um reator de aço inox com 50 mL de capacidade, agitado magneticamente e aquecido por meio de banho de óleo. Os catalisadores foram pré-ativados numa célula de vidro e transferidos rapidamente para o reator já contendo a mistura citral-acetona. O reator era então purgado com N₂ e o sistema aquecido até a temperatura de reação. A concentração de catalisador foi de 5% em peso definida em relação à massa da mistura reacional. Os testes foram realizados a 303 K, relação citral/acetona de 1:5 e mantendo-se constante o volume da mistura reacional em 12 mL. Aliquotas de 0,1 mL eram retiradas a intervalos regulares ao longo da reação até um tempo total de 10 horas. A fase líquida foi analisada por cromatografia em fase gasosa num cromatógrafo Crompack modelo 9001 equipado com uma coluna Carbowax 20M de 35 m de comprimento e detector de ionização por chama.

Ativação dos catalisadores

Três condições de ativação foram estudadas. Na primeira, a hidrotalcita foi aquecida sob um fluxo de ar sintético (20% O₂, 80% N₂) seco, a uma taxa de 10 K/min, até atingir a temperatura de 723 K e permaneceu nesta temperatura por 10 horas; o catalisador gerado foi denominado A. Na segunda, a hidrotalcita foi aquecida sob um fluxo de ar sintético (20% O₂, 80% N₂) seco, a

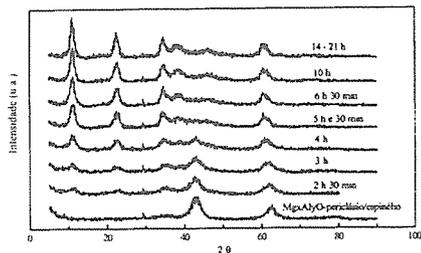


Figura 3. Modificações nos padrões de DRX sofridas pela hidrotalcita calcinada sob ar seco durante a sua reidratação a 293 K.

Com a reidratação da amostra calcinada, ocorre a gradativa reconstrução da estrutura cristalina. Como mostra a Figura 3, foram necessárias 14 horas para a reconstrução da estrutura, que foi determinada como sendo a da meixenerita ($MgAl(OH)_{14} \cdot xH_2O$). Porém, o óxido misto de magnésio e alumínio na forma espinélio permaneceu após a reidratação.

Na segunda etapa foram acompanhadas as modificações nos padrões de DRX da hidrotalcita durante a sua calcinação sob ar sintético úmido (293 K) e posterior reidratação. Foram mantidas as mesmas condições anteriores, com exceção da atmosfera de calcinação, na qual o ar sintético seco foi substituído por ar sintético previamente saturado com água decarbonatada a 293 K.

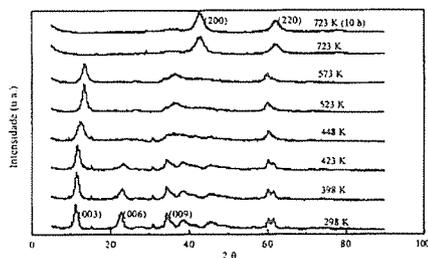


Figura 4. Modificações nos padrões de DRX sofridas pela hidrotalcita durante a sua calcinação, sob ar saturado.

Neste caso, as modificações nos difratogramas referentes à diminuição das intensidades difratadas pelos picos (006) e (009) foram mais suaves do que as observadas na Figura 2. A estrutura cristalográfica da amostra na temperatura final (723 K) não apresentou mudanças significativas após 10 horas de calcinação. Na Figura 4 foram identificadas as mesmas estruturas cristalográficas observadas na Figura 2.

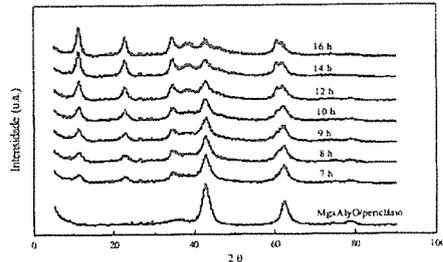


Figura 5. Modificações nos padrões de DRX sofridas pela hidrotalcita calcinada sob ar úmido durante a sua reidratação a 293 K.

A Figura 5 mostra a reidratação da mistura Mg_xAl_yO com estrutura tipo periclásio. Verifica-se a formação da meixenerita ($MgAl(OH)_{14} \cdot xH_2O$), contudo a fase periclásio permanece mesmo após 16 horas de tratamento sob ar umidificado, ao contrário do observado na Figura 3.

Avaliação catalítica – Reação de condensação aldólica do citral com acetona

A Figura 6 mostra a evolução da conversão de citral ao longo da reação catalisada pelos três óxidos ou hidróxidos mistos de Mg e Al obtidos a partir da hidrotalcita HT20/60(10): amostra A (Mg_xAl_yO -periclásio/espinélio), amostra A/R ($MgAl(OH)_{14} \cdot xH_2O$ /epinélito) e amostra AS/R ($MgAl(OH)_{14} \cdot xH_2O$ /periclásio).

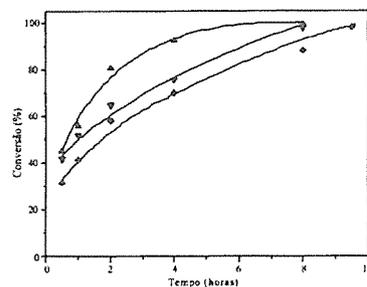


Figura 6. Reação de condensação aldólica do citral com a acetona a 303 K, relação citral/acetona 1:5, 5 % de catalisador em função da massa total de reagentes, atmosfera de N_2 .
Conversão: \blacklozenge A (Mg_xAl_yO -periclásio/espinélio)
 \blacktriangledown A/R ($MgAl(OH)_{14} \cdot xH_2O$ /epinélito)
 \blacktriangle AS/R ($MgAl(OH)_{14} \cdot xH_2O$ /periclásio)

Observa-se que os catalisadores reidratados são os mais ativos, particularmente aquele obtido a partir da

uma taxa de 10 K/min, até atingir a temperatura de 723 K e permaneceu nesta temperatura por 10 horas; posteriormente a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e reidratada sob um fluxo de ar sintético (20 % O_2 , 80 % N_2) saturado a 293 K, produzindo o catalisador A/R. No terceiro tratamento, a hidrotalcita foi aquecida, sob um fluxo de ar sintético (20 % O_2 , 80 % N_2) saturado a 293 K e permaneceu nesta temperatura por 10 horas; posteriormente a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e reidratada sob o mesmo fluxo de ar sintético úmido; esta condição gerou o catalisador AS/R.

Para avaliação das fases formadas durante os tratamentos sofridos pela hidrotalcita HT20/60(10), estes tratamentos foram realizados "in situ" e os difratogramas registrados ao longo dos mesmos.

Adotou-se a seguinte nomenclatura para as amostras assim geradas:

A: amostra calcinada sob ar seco;

A/R: amostra calcinada sob ar seco e reidratada;

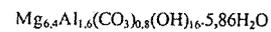
AS/R: amostra calcinada sob ar saturado e reidratada.

Resultados e Discussão

A análise química da hidrotalcita sintetizada mostrou, para a relação molar Al/(Al+Mg), um valor igual a 0,20, idêntica à do gel de síntese. Este resultado indica uma incorporação completa dos cátions na estrutura.

A análise por TGA/DTA mostrou duas perdas de massa bem definidas, como reportado na literatura^[13,14]. A primeira, caracterizada por um pico largo e com "mínimo" a 473 K na curva de DTA, pode ser associada às perdas de água interlamelar, enquanto que a segunda, associada ao pico a 673 K na curva de DTA, corresponde às perdas de carbonato e hidroxila da estrutura sob forma de CO_2 e H_2O . As respectivas perdas de massa foram de 15,6 % e 20,5 %.

Os resultados da análise química associados aos da análise termogravimétrica permitiram calcular a fórmula química da hidrotalcita:



A decomposição térmica da amostra a 723 K originou um óxido misto de Mg e Al cujas características texturais são reportadas na Tabela 1.

Tabela 1. Análise textural da hidrotalcita calcinada a 723 K:

S_{BET} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g) ^a	V_{Micro} (m^3/g) ^a	V_{Meso} (m^3/g) ^b
271	179	0,041	0,468

^a Calculado pelo método t-Plot entre 5 e 10 Å

^b Calculado pelo método BJH até 600 Å

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Noda et al.^[5] para amostra sintetizada por metodologia

idêntica e indicam ser a amostra predominantemente mesoporosa.

Avaliação por DRX das fases formadas nos tratamentos sofridos pela hidrotalcita

Com o intuito de avaliar as transformações sofridas pela hidrotalcita durante os pré-tratamentos, realizou-se um estudo no qual estes foram acompanhados por DRX, sendo os difratogramas registrados a intervalos regulares durante a calcinação e a posterior reidratação.

A partir das medidas das distâncias interplanares e intensidades relativas dos picos nos difratogramas, realizou-se uma identificação das fases presentes pelo método de Hanawalt no banco de dados ICDD PDF-2 (1998).

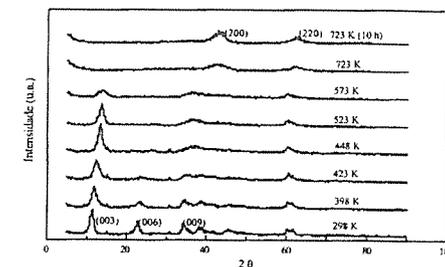


Figura 2. Modificações nos padrões de DRX sofridas pela hidrotalcita durante a sua calcinação, sob ar seco, até 723 K.

Como pode ser observado pela Figura 2, inicialmente a hidrotalcita sofre uma perda de água interlamelar, responsável pelo deslocamento do pico correspondente ao plano (003), $2\theta=11,30^\circ$, para ângulos de difração maiores. A partir de 398 K a estrutura sofre mudanças progressivas até 573 K, como pode ser observado pelas mudanças no padrão de DRX. A 723 K, nota-se uma drástica diminuição da intensidade difratada pelos picos referentes aos planos (006) e (009). Nota-se também que a estrutura se transforma em um óxido misto de Mg e Al (Mg_xAl_yO) com estrutura tipo periclásio. A estrutura do tipo periclásio possui dois picos intensos: $2\theta=42,92^\circ$ referente ao plano (200) e $2\theta=62,30^\circ$ referente ao plano (220). Foram também identificados traços do Mg_xAl_yO na forma espinélio, que possui um pico característico em $2\theta=29,26^\circ$. Após 10 horas de calcinação nesta temperatura observou-se uma melhor definição dos picos referentes à fase periclásio, que pode ser atribuída a um aumento no ordenamento cristalográfico.

Os resultados da análise química associados aos da análise termogravimétrica permitiram calcular a fórmula química da hidrotalcita:

hidrotalcita calcinada sob ar úmido e posteriormente reidratada.

A Figura 7 mostra que os catalisadores reidratados apresentam maior seletividade ao produto de interesse (pseudoionona - PSI) quando comparados, em condição de isoconversão, àquele apenas calcinado. Este aumento na seletividade a pseudoiononas foi acompanhado de uma redução na seletividade ao produto de condensação superior - PCS, resultante da autocondensação do citral.

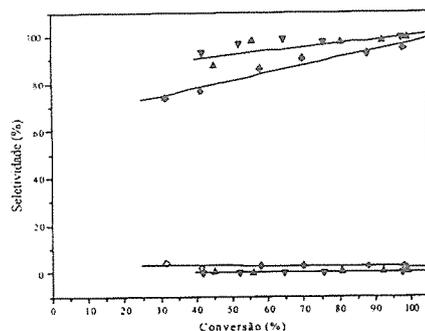


Figura 7. Reação de condensação aldólica do citral com a acetona a 303 K, relação citral/acetona 1:5, 5 % de catalisador em função da massa total de reagentes, atmosfera de N₂. Seletividade aos produtos:

PSI: ♦ A (MgxAl₂O-periclásio/espínélio),
 ▼ A/R (MgAl(OH)₁₄.xH₂O/espínélio),
 ▲ AS/R (MgAl(OH)₁₄.xH₂O/periclásio);
 PCS: ◇ A (MgxAl₂O-periclásio/espínélio),
 ▽ A/R (MgAl(OH)₁₄.xH₂O/espínélio),
 △ AS/R (MgAl(OH)₁₄.xH₂O/periclásio).

Estes resultados estão de acordo com a proposição de Figueras et al.^[4], segundo a qual a presença de sítios básicos de Brønsted (ions hidroxilas), gerados pela reidratação da hidrotalcita calcinada, originaria catalisadores mais ativos e seletivos para reações de condensação em fase líquida.

Quando os resultados relativos ao catalisador A (calcinado sob ar seco) são comparados com os reportados por Noda^[8], trabalhando com o mesmo catalisador sob condições reacionais similares, observa-se que os mesmos concordam com a proposta dessa autora de que, com a redução da temperatura e do tempo de reação, seriam alcançadas elevadas seletividades a pseudoiononas sob condições de reação suaves.

Por outro lado, os resultados obtidos no presente trabalho podem ser considerados significativamente superiores aos de Roelofs et al.^[7], para a mesma reação catalisada por hidrotalcita calcinada e reidratada, uma vez que foram alcançadas elevadas conversões (100%) e seletividades ao produto de interesse (≈99%)

empregando-se condições reacionais suaves e bastante adequadas a um processo em escala comercial.

Conclusões

Os diferentes tratamentos térmicos a que foi submetida a hidrotalcita deram origem a óxidos ou hidróxidos mistos de Mg e Al com diferentes fases, cuja identificação foi feita por meio de difração de raios X no caso da calcinação sob ar seco, foi obtido um óxido misto de Mg e Al (MgxAl₂O) com estrutura tipo periclásio acompanhado de pequena quantidade de MgxAl₂O na forma de espínélio. Com a reidratação, a estrutura cristalina foi reconstruída com a formação da meixnerita (MgAl(OH)₁₄.xH₂O) ainda acompanhada do MgxAl₂O na forma espínélio. Quando a hidrotalcita original foi calcinada sob ar úmido e reidratada, obteve-se a formação da meixnerita, porém acompanhada de óxido misto de Mg e Al na forma periclásio.

O melhor desempenho catalítico foi observado com os catalisadores reidratados MgAl(OH)₁₄.xH₂O/espínélio e MgAl(OH)₁₄.xH₂O/periclásio. A conversão alcançada com estes catalisadores, após oito horas de reação, foi de 100%, com seletividade a pseudoiononas totais em torno de 99%, enquanto que para o catalisador MgxAl₂O-periclásio/espínélio atingiu-se uma conversão próxima a 90% e seletividade a pseudoiononas totais em torno de 92%. Verificou-se também que praticamente não há formação de produto de condensação superior quando do emprego dos catalisadores reidratados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (bolsa de mestrado de Raquel Bastiani), ao CNPq e à FAPERJ (Programa PROCiência/UERJ e Programa Cientistas do Nosso Estado) pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. P. W. D. Mitchell, U.S. Patent 4 874 900, 1989.
2. R. Fischer; N. Goetz; H. Mueller, U. S. Patent 4 005 147, 1977.
3. P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J. Lopez, F. Figueras, *Chem. Commun.* 1998, 535.
4. F. Figueras; R. Teissier; D. Tichit; J. Kervennal, French Patent 2 729 137, 1995.
5. C. Noda; L. P. Silva; D. Q. Lopes; C. A. Henriques; J. L. F. Monteiro, in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catalise, Salvador, 1999, Vol. 1, 306.
6. M. L. Kantam; B. M. Choudary; C. V. Reddy; K. K. Rao; F. Figueras *Chem. Commun.* 1998, 9, 1033.
7. J. C. A. A. Roelofs; A. J. Van Dillen; K. P. De Jong., *Catal. Today.* 2000, 60, 197.
8. C. Noda, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

9. M. J. Climent; A. Corma; S. Iborra; J. Primo, *J. Catal.* 1995, 151, 60.
10. B. M. Choudary; M. L. Kantam; C. R. V. Reddy; K. K. Rao; F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 1999, 146, 279.
11. P. S. Kumbhar; J. Sanchez-Valente; F. Figueras, *Chem. Commun.* 1998, 10, 1091.

12. B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, B. Bharate, Ch. Venkat Reddy, *Synlett* 1998, 1203.
13. F. Cavani; F. Trifirò; A. Vaccari, *Catal. Today.* 1991, 11, 173.
14. W. Riechle *Chemtech*, 1986, 58.



Processo de Formação do Sistema Nióbia/Silica

Luciana T. Santos¹, Marcelo M. Pereira², Marco Antonio B. Leite²,
Francisco S. Garrido², Jean Guillaume Eon² e Evandro B. Pereira³

¹ Escola de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, maciel@iq.ufrj.br;

³ Instituto de Química/ Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Resumo - Abstract

Resumo

Foram preparados dois sistemas Nb₂O₅/SiO₂ com diferentes teores de nióbia (0,24 e 1,37% Nb₂O₅), utilizando o etóxido de nióbio como precursor. Os materiais foram caracterizados por espectroscopias no infravermelho (IV) e no UV-visível no modo de reflectância difusa e espectrometria de massas. Os resultados de espectrometria de massas mostraram que o sistema menos concentrado em nióbio, apresentou um perfil de desorção de água com três regiões de temperaturas distintas. A primeira região em torno de 150 °C poderia ser atribuída a existência de água de coordenação. A amostra com maior concentração de nióbio não apresentou eliminação de água nesta região. Os dados de IV indicaram que o sistema menos concentrado em nióbio apresentou maior absorção na região de água e grupos silanois associados, em comparação com a sílica e com o sistema mais concentrado em nióbio. A quantidade de água parece ser maior com a presença de nióbio. Para o sistema com menor teor de nióbio (0,24% Nb₂O₅/SiO₂), este se encontrou mais distorcido com mais moléculas de água de coordenação.

Abstract

Two systems of Nb₂O₅-SiO₂ were prepared with different amounts of Nb₂O₅ using niobium ethoxyde as precursor. The materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), mass spectrometry (MS) and diffuse reflectance UV (DRUV-VIS). The MS spectra showed the system with lower concentration in niobium presented three main regions of water desorption. The first region, around 150 °C, could be attributed to the presence of coordinated water. The sample more concentrated in niobium did not present water elimination at this region. By IV data we observed the system less concentrated in niobium presented a great absorption in the water region and associated silanol groups in comparison to the silica and the more concentrated system. The water quantity seems to be higher with the presence of niobium. To the system less concentrated in niobium, the niobium is probably more distorted with more coordinated water.

Introdução

A nióbia estequiométrica suportada tem sido utilizada como catalisador e como modificadora de propriedades metálicas [1]. Vários estudos têm sido feitos visando aumentar a aplicação da nióbia em catalise [2,3]. Os óxidos de nióbio suportados apresentaram-se seletivos para reações como a desidratação e oxidação de etanol. Porém,

existem divergências sobre a estrutura destes óxidos e as transformações do precursor no catalisador.

Muitos esforços têm sido dedicados para determinar a estrutura da nióbia em monocamada [4-7]. A literatura apresenta pontos conflitantes sobre a coordenação do nióbio, o número de ligações entre o nióbio e a sílica e os comprimentos de ligação entre os átomos de nióbio e oxigênio. Deve ser enfatizado que as sílicas utilizadas não

foram sempre as mesmas e pequenas alterações nas concentrações de grupos silanois poderiam ser responsáveis por variações na oligomerização do nióbio. Além disso, há dificuldade de se obter bons padrões para a nióbia. Estas observações podem contribuir para as diferenças encontradas nos modelos propostos pelos resultados de EXAFS e XANES [5,6].

Yoshida et al [6] propuseram a formação de oligômeros de nióbio com coordenação quatro. Esta proposta estaria coerente com o tamanho do cátion e do ânion [8] Apesar dessas diferenças, a maioria dos modelos propõem a formação de uma dupla ligação entre o nióbio e o oxigênio. O modelo de Yoshida propõe a existência de sítios Si-OH conjuntamente com a formação de oligômeros. Deste modo, tanto os sítios Si-OH como Nb=O estariam acessíveis aos precursores de nióbio. Portanto, interações preferenciais entre o precursor e os grupos silanois ou com a ligação dupla do nióbio com o oxigênio poderiam ocorrer.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo principal estudar a transformação do precursor pentaóxido de nióbio e sílica no óxido Nb₂O₅-SiO₂.

Experimental

Preparo do óxido Nb₂O₅-SiO₂

O sistema Nb₂O₅-SiO₂ foi preparado seguindo a metodologia proposta por Iwasawa (5). Esta metodologia utiliza o etóxido de nióbio, [Nb(OC₂H₅)₃], como precursor. A preparação da solução impregnante de etóxido de nióbio em hexano (previamente seco) foi realizada em uma câmara inerte, pois o precursor utilizado reage com a água até formação do Nb₂O₅. O sistema reagiu por 2 h, sob agitação constante, em atmosfera inerte e em condições de refluxo de hexano a temperatura de 60°C. Após a etapa reacional, o material foi resfriado sob fluxo de nitrogênio, lavado a vácuo com hexano e seco a 120 °C.

Principais caracterizações

As principais caracterizações dos catalisadores foram realizadas *in situ* em diferentes temperaturas:

- *espectroscopia no infravermelho (IV)* - As pastilhas auto suportadas do pentaóxido de nióbio sobre sílica foram aquecidas *in situ* sob fluxo de nitrogênio a 150 °C durante uma hora. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 150, 250, 350 e 500 °C e os espectros foram adquiridos após cada tratamento térmico, à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi um FTIR Perkin-Elmer 2000, sendo varrido a faixa de 1200 à 4000 cm⁻¹

- *espectrometria de massas* - os precursores foram previamente secos a 150 °C durante uma hora e posteriormente aquecidos até 500 °C sob fluxo de nitrogênio com taxa de 20 °C/min. Foram acompanhadas as massas de H₂O, C₂H₅OH, C₂H₄ e CO₂. Os espectros foram repetidos e os resultados se mostraram reprodutivos. Apenas as massas correspondentes a 18 e 17 foram

detectadas, sendo apresentado neste trabalho o perfil da massa 18. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da MKS. Os catalisadores foram, após o espectro de massas, hidratados a temperatura de 70°C até a saturação. A seguir, à temperatura ambiente, passou-se um fluxo de argônio na vazão de 30ml/min sobre os catalisadores por 30 minutos e iniciou-se outro estudo de desorção nas mesmas condições da primeira experiência.

- *espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa (DRS)* modelo Carry na faixa de 190nm-800nm o tratamento realizado foi idêntico ao IV.

Resultados e Discussão

A formação da monocamada de nióbio sobre a sílica é ainda um ponto com algumas controvérsias na literatura. Enquanto Asakura et al [9] propuseram uma estrutura estequiométrica com nióbio assumindo um número de oxidação +5 e cobrindo grande superfície da sílica formando uma monocamada, Wachs et al [10], utilizando oxalato de nióbio como precursor sobre sílica, propuseram que a química das hidroxilas superficiais controlam a formação e a localização de espécies oxidadas de nióbio. Assim, uma vez que a densidade das hidroxilas reativas presentes na sílica é baixa, o nióbio não tenderia a formar uma monocamada mais condensada. Sobre alumina a dispersão alcançada já é bem maior, inclusive a proposta da formação de espécies de nióbio com oxigênio sobre alumina [11] e sílica [12-14] tem sido colocada na literatura. A utilização de EXAFS na predição desta estrutura não confirma esta proposta, pois sugere coordenação do nióbio menor do que 1 [11]. Mesmo uma coordenação quatro para o nióbio já é pouco esperada tendo em vista a razão entre os raios atômicos do nióbio e do oxigênio; aparentemente o nióbio prefere uma coordenação octaédrica [15].

A transformação do precursor no catalisador ainda é um ponto em aberto na literatura. As espécies formadas podem ser função da quantidade de nióbio na vizinhança e da condensação do precursor de nióbio ou da formação de dímeros ou trímeros. Os espectros de massas ilustrados nas Figuras 1 e 2 apresentam algumas características interessantes. O sólido menos concentrado em nióbio, apresentou um perfil com três regiões de desorção de água. O primeiro pico em torno de 150 °C poderia ser atribuído a existência de água de coordenação. A amostra com maior concentração de nióbio apresentou menor eliminação de água nesta região. O perfil de eliminação de água também indicou dois picos grandes a 350 e 500 °C sendo a maior quantidade de água desorvida na região de 350 °C. Esta região de eliminação poderia ser atribuída à água de desidratação, e também à água de coordenação ligada mais fortemente ao nióbio

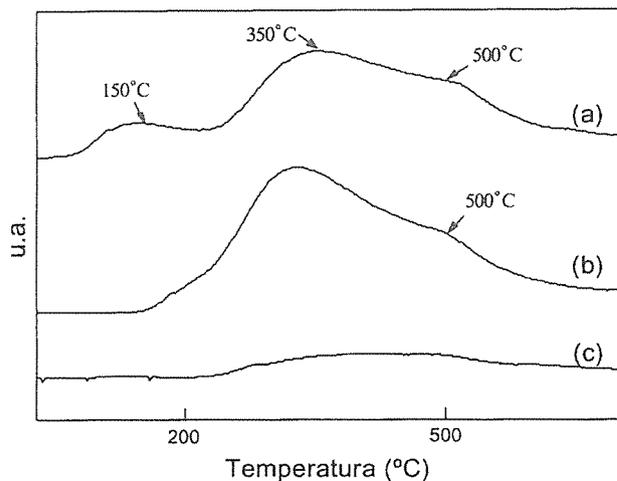


Figura 1 - Espectros de massas para os sistemas (a) 0,24% Nb₂O₅/SiO₂, (b) 1,37% Nb₂O₅/SiO₂ e (c) SiO₂.

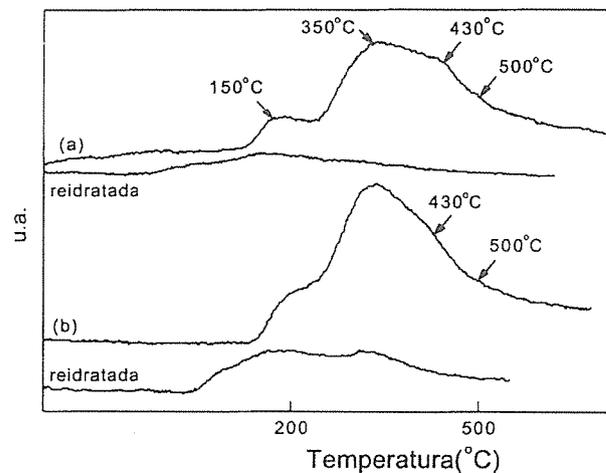


Figura 2 - Espectros de massas para os sistemas (a) 0,24% Nb₂O₅/SiO₂ + reidratado e (b) 1,37% Nb₂O₅/SiO₂ + reidratado

Os resultados também possibilitaram um tratamento quantitativo. A quantidade de água por átomo de nióbio, apresentado na Tabela 1, indicou uma grande diferença de moléculas de água por átomo de nióbio por amostra. Enquanto o catalisador menos concentrado liberou cerca de oito moléculas de água por átomo de nióbio, no sistema mais concentrado esta quantidade diminuiu para duas moléculas de água.

Após a desorção de água os sistemas foram reidratados e o perfil de desorção de água acompanhado. O óxido 0,24 % Nb₂O₅/SiO₂ apresentou quatro moléculas de água por átomo de nióbio enquanto o sistema 1,37% Nb₂O₅/SiO₂ apresentou apenas uma molécula de água por átomo de nióbio. Além disso, a região de desorção também é bem diferente. O óxido 0,24 % Nb₂O₅/SiO₂ apresentou máximo em torno de 150 °C e um ombro com máximo em torno de 430°C. Enquanto no outro, tanto a região a 150 como a 350°C são pronunciadas.

Tabela 1 - Quantidade de água por átomo de nióbio

Óxidos	Moléculas H ₂ O/Nb	mcat (g)
0,24% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	8,6	0,4225
0,24% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	7,5	0,2435
0,24% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ reidratada	4	0,2435
1,37% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	2	0,3850
1,37% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	1,7	0,2450
1,37% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ reidratada	1	0,2450

Os resultados de IV, Figura 3, apresentaram bandas em 3725cm⁻¹ atribuídas ao grupo silanol livre e uma banda larga entre 3300 e 3700 cm⁻¹ atribuída a grupos geminais, associados com moléculas de água. Embora semi-quantitativos, indicaram uma diminuição da quantidade de água com o aumento da temperatura de tratamento. Os espectros registrados a 150 °C indicaram que o precursor de nióbio reage preferencialmente sobre os grupos silanois livres, conforme resultados já publicados na literatura [4]. Entretanto o sistema 0,24 % Nb₂O₅/SiO₂ apresentou uma maior absorção na região de água e grupos silanois associados (3725 cm⁻¹ - 3000 cm⁻¹), em comparação com a sílica e com o sistema 1,37% Nb₂O₅/SiO₂. A quantidade de água parece ser maior com a presença de nióbio. Os espectros de IV para a temperatura de tratamento de 250 °C já indicaram que a região de água diminuiu mais no catalisador 1,37% Nb₂O₅/SiO₂ em relação ao catalisador 0,24 % Nb₂O₅/SiO₂. Na maior temperatura de

tratamento a quantidade de água associada é menor nos catalisadores contendo nióbio. Cabe ressaltar que no tratamento a 350 °C o catalisador 0,24 % Nb₂O₅/SiO₂ apresentou ainda maior absorção nesta região sugerindo maior dificuldade de liberação de água.

Os resultados de UV-Vis no modo de reflectância difusa encontram-se apresentados na Figura 3. Os sistemas apresentaram uma banda larga com início em 380nm e máximo em torno de 200nm. Esta caracterização foi aplicada para todos os catalisadores, porém, para efeito de apresentação apenas as amostras calcinadas a 150°C e 500°C estão apresentadas. A temperatura de tratamento não alterou a região de absorção do nióbio, sugerindo que o processo de transferência de carga do oxigênio para o nióbio não depende do tratamento térmico e consequentemente das mudanças estruturais, sugerido pelos resultados da espectroscopia de massas. Não obstante, a intensidade da função F(R) diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento. Um tratamento do limiar de absorção também não indicou variação da quantidade de átomos de nióbio vizinhos a outro nióbio. Pode-se especular que este resultado seria devido a uma maior organização da superfície, com ganho de simetria e perda de absorção.

De modo geral os resultados sugerem uma diferença em termos de sítios de nióbio significativa para estes dois catalisadores. Para o menor teor de nióbio, espécies mais distorcidas sugerem um maior poder de polarização do nióbio e consequentemente maior interação com moléculas de água. O valor 4 obtido para a relação quantidade de água de reidratação por átomo de nióbio confirma esta hipótese. No catalisador com maior concentração de nióbio, a maior proximidade de sítios Nb-OH poderia facilitar a desidroxilação, no próprio tratamento de secagem do óxido, ou mesmo durante a etapa de preparo. A existência de ligações Nb-O-Nb no óxido mais concentrado [16] em nióbio sugeriria que parte destas ligações seriam quebradas, formando ligações Nb-OH. A desidroxilação destas ligações para restituir a ligação Nb-O-Nb ocorreria em maior temperatura (350 °C) conforme espectro da Figura 2. No sistema mais diluído, a não existência de ligações Nb-O-Nb impossibilitaria este comportamento. Supondo-se a estrutura de nióbio tetraédrico, com duas duplas ligações com oxigênio e duas ligações com dois oxigênios ligados ao silício, o arranjo de quatro moléculas de água também pode ser especulado. O tamanho do nióbio sugere que dois tipos de moléculas de água existiriam. Duas moléculas estariam coordenadas diretamente ao átomo de nióbio, enfraquecendo o sistema pi, as outras duas moléculas se coordenariam a dois átomos de oxigênio ligados ao nióbio. Neste caso o nióbio apresentaria coordenação octaédrica, entretanto, esperar-se-ia duas regiões de desorção de água com a mesma área

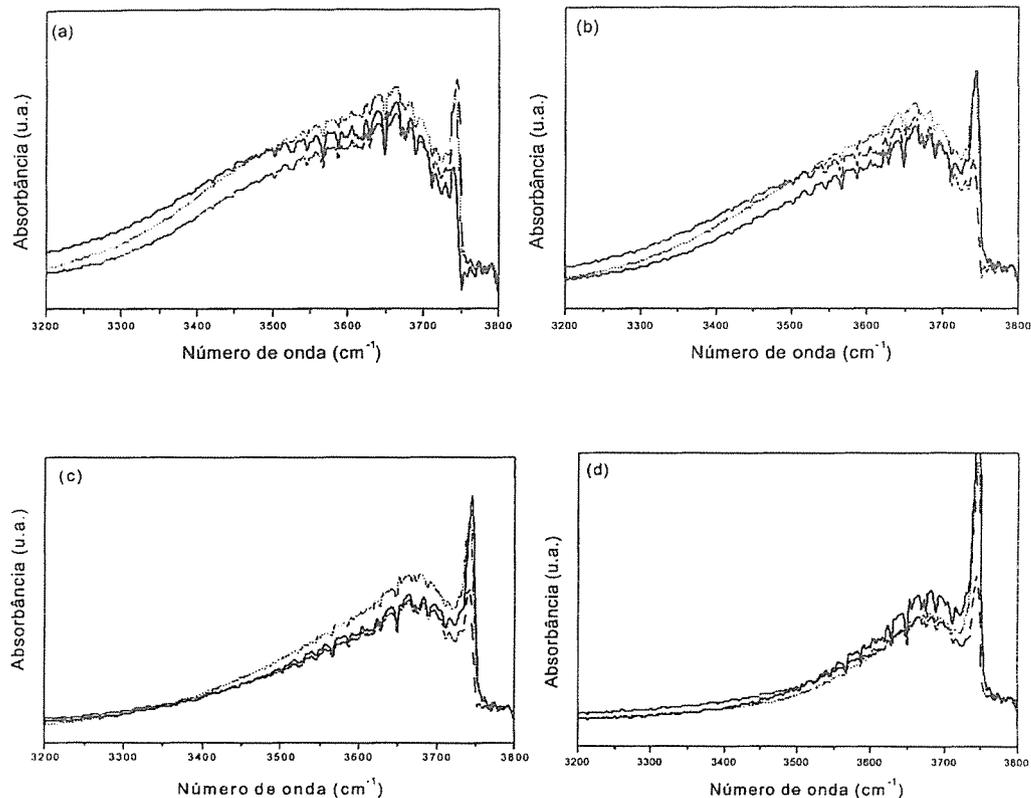


Figura 3 - Espectros infravermelhos dos sistemas estudados após (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C e (d) 500 °C (.....) 0,24% Nb₂O₅/SiO₂, (---) 1,37% Nb₂O₅/SiO₂, (—) SiO₂.

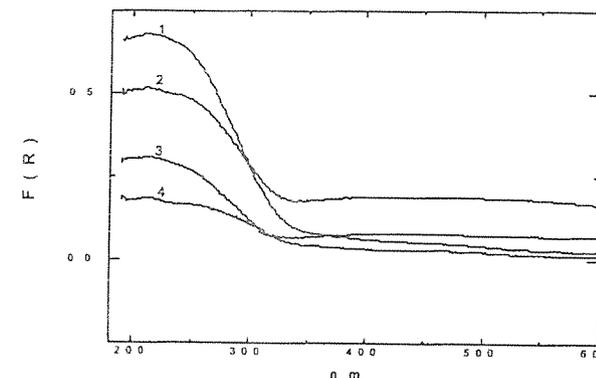


Figura 4 - Espectros DRS - (1) 1,37% Nb₂O₅/SiO₂ tratado a 150°C (2) 1,37% Nb₂O₅/SiO₂ tratado a 500°C (3) 0,24% Nb₂O₅/SiO₂ tratado a 150°C (4) 0,24% Nb₂O₅/SiO₂ tratado a 500°C

Conclusões

- O precursor Nb(OC₂H₅)₅ reage preferencialmente com os grupos Si-OH;
- Na formação do óxido 0,24% Nb₂O₅/SiO₂ grande quantidade de água é liberada. Este resultado foi atribuído a espécies tetraédricas distorcidas. A reidratação deste catalisador sugere grande capacidade de adsorção de moléculas, provavelmente água de coordenação.
- O catalisador (1,37% Nb₂O₅/SiO₂) apresentou menor quantidade de água liberada por átomo de nióbio sugerindo mais ligações Nb-O-Nb formadas. A maior dificuldade de liberação de água na obtenção do óxido foi atribuída a proximidade entre átomos de nióbio, facilitando assim, a formação de ligações do tipo Nb-O-Nb. A reidratação deste sistema pode ter quebrado algumas destas ligações, provavelmente restituída com aquecimento em fluxo de nitrogênio.

Agradecimentos

L. T. S. agradece ao CNPQ pela bolsa de estudos.
E. B. P. agradece a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro pelo auxílio concedido na modalidade APQ1.
Todos os autores agradecem ao NUCAT pelo apoio técnico bem como pela realização das análises de massas.

Referências Bibliográficas

1. E. I. Ko., R. Bafrafi, N. T. Nuhfer and N. J. Wagner, *J. Catalysis*, 95 (1985) 260-270.
2. K. Tanabe, *Cat. Today*, Vol. 16, No. 3-4, May 1993.

3. K. Tanabe, *Cat. Today*, Special Issue, Vol. 28, No. 1-2, Abril 1996.
4. J. Datka J., A. M. Turek, J. M. Jehng and I. E. Wachs, *J. Catalysis*, 135 (1992) 186-199.
5. Y. Iwasawa, *11th International Congress on Catalysis*, 101 (1996) 21-34.
6. H. Yoshida, T. Tanaka, T. Yoshida, T. Funabiki and S. Yoshida, *Cat. Today*, 28 (1996) 79-89.
7. N. Ichikuni, M. Shirai and Y. Iwasawa, *Cat. Today*, 28 (1996) 49-58.
8. J. E. Huheey, E. A. Keiter e R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, Quarta Edição, Harper Collins College Publishers, 1993, pág. 118-127.
9. K. Asakura K and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 1711-1716.
10. J. M. Jehng and I. E. Wachs, *Cat. Today*, 16 (1993) 417-426.
11. T. Tanaka et al, *Cat. Today*, 28 (1996) 71-78
12. D. G. Blackmond and E. I. Ko, *J. Catalysis*, 94 (1985) 343-352.
13. G. Marcelin, E. I. Ko and J. Lester, *J. Catalysis*, 96 (1985) 202-209.
14. S. M. Mauer, D. Ng and E. I. Ko, *Cat. Today*, 16 No. 3-4 (1993) 319-331
15. J. M. Jehng and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 7373-7379
16. E. B. Pereira, M. M. Pereira, Y. L. Lam, C. A. C. Perez and M. Schmal, *Applied Catalysis*, 197 (2000) 99-106



Caracterização e reatividade de catalisadores WO_3 - TiO_2/Al_2O_3 na redução catalítica seletiva do NO por NH_3

Silvia Egues¹, Neuman Solange de Resende¹, Martin Schmal^{1*}

1- NUCAT/PEQ/COPPE – UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil. Caixa Postal 68502 – CEP 21945-970. E-mail: schmal@peq.coppe.ufrj.br

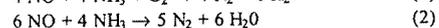
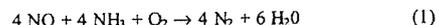
Resumo - Abstract

Neste trabalho estudaram-se as características estruturais e físico-químicas de catalisadores WO_3/TiO_2 , WO_3/Al_2O_3 e WO_3-TiO_2/Al_2O_3 e sua reatividade na reação de redução catalítica seletiva do NO com NH_3 . Os catalisadores foram preparados variando-se as concentrações de titânio (7-13% em peso), mantendo-se a concentração de tungstênio em 7% em peso. Os resultados de DRX indicaram fases de tungstênio e titânia bem dispersas nos suportes, formando fases amorfas ou microcristalinas. As propriedades ácidas superficiais dos catalisadores foram comparativamente avaliadas por medidas de TPD de amônia adsorvida. A evolução de amônia ocorreu em picos largos numa larga faixa de temperatura indicando a presença de várias espécies de NH_3 adsorvidas com diferentes estabilidades térmicas. O caráter ácido dos catalisadores aumentou com o teor de TiO_2 presente. Os experimentos de TPSR foram realizados para avaliar a reatividade da amônia adsorvida com NO gasoso e mistura $NO+O_2$. Os resultados obtidos indicaram que a reatividade dos catalisadores aumentou na seguinte ordem $WO_3/TiO_2 > WO_3-TiO_2/Al_2O_3 > WO_3/Al_2O_3$ e a presença de O_2 aumentou a taxa de remoção de NO.

In this work, the structural and physico-chemistry properties of WO_3/TiO_2 , WO_3/Al_2O_3 and WO_3-TiO_2/Al_2O_3 catalysts and their reactivity in the SCR of NO and NH_3 were investigated. The catalysts were prepared with a titanium content from 7% to 13% w/w, while keeping the tungsten at 7% w/w. The XRD results suggested the presence of well dispersed tungsten and titania phases on the support forming amorphous phases or microcrystallites. The surface acid properties were evaluated by TPD of ammonia. The patterns of ammonia evolution were characterized by the presence of broad desorption peaks over a wide temperature range, suggesting the presence of different surface ammonia species with different thermal stabilities. Furthermore, the acid character of the catalyst increased with the titania content. TPSR experiments were carried out in order to evaluate the adsorbed ammonia reactivity with gaseous NO and $NO+O_2$ mixture. The TPSR profiles showed that the catalyst reactivity increased in the following order $WO_3/TiO_2 > WO_3-TiO_2/Al_2O_3 > WO_3/Al_2O_3$ and that the presence of oxygen increased the NO reduction rate.

Introdução

A redução catalítica seletiva (RCS) do NO por amônia é um processo largamente empregado para o tratamento dos gases de exaustão de fontes estacionárias¹. Este processo é baseado na reação entre NO e NH_3 para produzir nitrogênio e água segundo as reações:



Os catalisadores comerciais de RCS são constituídos por suporte de TiO_2 (anatásio), V_2O_5 como componente ativo e WO_3 (ou MoO_3) como promotor. A vanádio é responsável pela atividade e seletividade do catalisador na

redução de NO_x mas também favorece a transformação da fase TiO_2 -anatásio para a fase TiO_2 -rutilo, causando sinterização e perda de área superficial do catalisador, dessa forma seu teor geralmente é baixo (0,3-1,5% em peso)². O tungstênio é usado em maior quantidade (até 10% em peso) promovendo um alargamento da faixa de temperatura de reação, maior estabilidade térmica e mecânica do catalisador³.

Uma vantagem adicional do WO_3 é sua capacidade de estabilizar a estrutura da titânia, inibindo sua mudança de fase de anatásio para rutilo, e conseqüente a perda de área³. A utilização do WO_3 como fase ativa surge como uma alternativa promissora para catalisadores de RCS.

Dando continuidade a trabalhos anteriores^{4,5} do grupo sobre suportes mistos de titânia e alumina, utilizou-se este

material na preparação de catalisadores de tungstênio. O emprego de suportes mistos de titânia-alumina em catalisadores metálicos e óxidos tem se difundido por melhorar as propriedades texturais dos catalisadores. A alta área superficial da alumina propicia uma boa dispersão do TiO_2 , além de estabilizar a sua estrutura. A literatura apresenta vários estudos de caracterização de catalisadores WO_3/Al_2O_3 e WO_3/TiO_2 , entretanto, pouco se reportou a respeito das características do sistema WO_3-TiO_2/Al_2O_3 .

Ramírez et al. (1997)⁶ estudaram as mudanças ocorridas nas espécies superficiais de tungstênio suportadas sobre $TiO_2(x)/Al_2O_3$ ($x = 0-1$) através de DRX, TPR, XPS, Raman e DRS, bem como sua atividade na reação de HDS. Foi observado que a composição e as propriedades físico-químicas do suporte determinam a espécie tungstênio presente na superfície, apresentando espécies tetraédricas na alumina e espécies octaédricas na titânia.

O presente estudo pretende determinar as propriedades superficiais dos catalisadores WO_3-TiO_2/Al_2O_3 e sua reatividade na reação de RCS de NO com NH_3 . Para este fim, utilizaram-se catalisadores com teores crescentes de titânio até a monocamada e teor de tungstênio de 7% em peso. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas incluindo área superficial (BET), distribuição de volume de poros e difração de raios-X (DRX). As propriedades ácidas superficiais foram analisadas por termodesorção programada (TPD) de amônia adsorvida. Experimentos de reação superficial com temperatura programada (TPSR) foram conduzidos para investigar a reatividade de amônia adsorvida com NO gasoso e com mistura $NO+O_2$, sendo os resultados comparados com catalisadores de referência WO_3/TiO_2 e WO_3/Al_2O_3 .

Experimental

Os suportes TiO_2/Al_2O_3 foram preparados pelo método de impregnação seca, variando-se o percentual em peso de TiO_2 sobre γ -alumina calcinada a 600°C. O precursor usado foi o isopropóxido de titânio ($Ti(OC_3H_7)_4$) da Aldrich. O dióxido de titânio (anatásio) foi obtido por hidrólise lenta do isopropóxido com uma solução de 10% de água em álcool isopropílico⁷.

Na preparação dos catalisadores de tungstênio foi utilizado como precursor o paratungstano de amônia ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) em impregnação úmida, para a obtenção de catalisadores ternários (WTA) com 7% em peso de WO_3 . Todas as amostras foram secadas a 120°C por 17 horas, seguindo-se calcinação sob fluxo de ar a 500°C por 5 horas.

As medidas de área específica e de distribuição de volume de poros foram determinadas por adsorção física de N_2 a 77 K pelo método BET num equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. As análises de difração de raios-X foram conduzidas em um difratômetro Philips PW 1830/25 no intervalo de $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Para os experimentos de TPD e TPSR foi utilizado um espectrômetro de massas quadrupolar (BALZERS) para monitorar os produtos efluentes em função da temperatura. Utilizou-se massa de catalisador em torno de 300 mg. Os gases usados foram He (99,9%) e misturas 4% NH_3/He , 1% NO/He e 5% O_2/He .

As medidas de TPD foram feitas após adsorção de NH_3 a 70°C, sob fluxo contínuo, até a estabilização da linha base. O reator foi aquecido até 500°C, a uma taxa de 20°C/min, e mantido nesta temperatura por 1 hora. Os dados de espectrometria de massa foram analisados quantitativamente usando os perfis de fragmentação determinados experimentalmente a partir de gases de calibração. As concentrações dos compostos desorvidos foram determinadas a partir das intensidades dos picos, como segue: NH_3 ($m/e = 15$), NO ($m/e = 30$), H_2O ($m/e = 18$), N_2 ($m/e = 28$), O_2 ($m/e = 32$) e N_2O ($m/e = 44$).

As medidas de TPSR, analisadas qualitativamente, foram realizadas em dois tipos de experimentos: (1) adsorção de NH_3 e desorção em NO/He e (2) adsorção de NH_3 e desorção em mistura $(NO+O_2)/He$. O aquecimento foi feito até 500°C, taxa de 20°C/min, e manteve-se esta temperatura por 30 min.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram investigadas as propriedades estruturais e morfológicas dos catalisadores. A tabela 1 apresenta a superfície específica (S_{BET}), o volume de poros (V_p), o teor de WO_3 superficial e o teor de TiO_2 nos suportes. A cobertura de TiO_2 (θ_{Ti}) nos suportes mistos foi calculada a partir do teor de TiO_2 em peso e da área específica da amostra, supondo uma capacidade de monocamada de 0,083% p/p TiO_2/m^2 baseada na densidade iônica do plano (100) do anatásio ($6,25 Ti^{4+}/nm^2$)⁸. Como mostra a tabela 1, a monocamada teórica ($10,4 \mu mol Ti/m^2$) de TiO_2 não foi excedida em nenhuma das amostras com suportes mistos.

Quanto às características morfológicas das amostras, observa-se que a adição do TiO_2 reduziu a área específica e o volume de poros nos catalisadores ternários em relação à alumina. Além disso, os catalisadores WTA apresentaram valores de superfície específica próximos, com diminuição gradual do volume de poros.

As análises de DRX dos catalisadores WO_3/TiO_2 e WO_3/Al_2O_3 apresentaram picos relativos às fases do anatásio e da alumina, respectivamente. Para os catalisadores com suporte misto, os difratogramas revelaram picos correspondentes à fase da alumina. Apenas para a amostra W13TA observou-se um pico incipiente relativo ao anatásio, indicando traços de TiO_2 cristalizado. Não foram observadas linhas de difração relativas a qualquer fase de tungstênio devido ao seu baixo teor na superfície, abaixo da monocamada teórica⁸ de $10,8 \mu mol W/m^2$.

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores de tungstênio suportado.

Catalisador	Amostra	S _{BET} m ² /g	V _p cm ³ /g	Teor de TiO ₂ ^(a)		θ _{Ti}	Teor de WO ₃ ^(a)	
				% em peso	μmol Ti/m ²		% em peso	μmol W/m ²
7%WO ₃ /Al ₂ O ₃	WA	189	0,416	-	-	-	8,2	1,9
7%WO ₃ /TiO ₂	WT	101	0,223	100	-	-	6,6	2,8
7%WO ₃ -7%TiO ₂ /Al ₂ O ₃	W7TA	174	0,369	7,2	5,2	0,50	7,8	1,9
7%WO ₃ -10%TiO ₂ /Al ₂ O ₃	W10TA	181	0,363	9,7	6,7	0,64	7,4	1,8
7%WO ₃ -13,5%TiO ₂ /Al ₂ O ₃	W13TA	174	0,334	13,5	9,7	0,93	7,2	1,8

(a) medida de absorção atômica

Estes resultados indicam que as fases de tungstênio e titânia estão bem dispersas nos suportes formando fases amorfas ou microcristalitos não detectáveis por DRX.

TPD de amônia. Os experimentos de termodesorção programada de amônia fora feitos para investigar as características de acidez dos catalisadores. A figura 1 mostra os resultados obtidos para os catalisadores WO₃-TiO₂/Al₂O₃. Os espectros mostraram perfis de desorção similares em todos os casos, com amônia e água como principais produtos de desorção. Observou-se também pequena desorção de N₂.

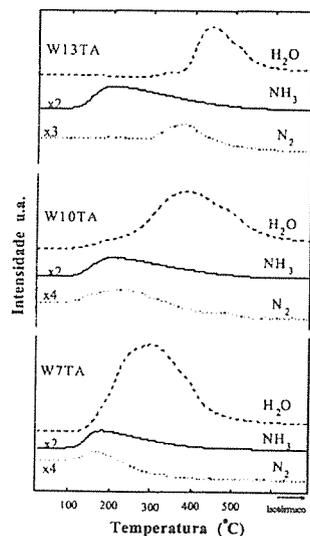


Figura 1. Perfis de TPD de amônia das amostras WO₃-TiO₂/Al₂O₃ variando-se o teor de titânio entre 7 e 13,5% em peso.

A evolução de amônia ocorreu em picos largos abrangendo uma ampla faixa de temperatura, 100-500°C, com máximo em torno de 200°C. Isto indica claramente a presença de várias espécies de NH₃ adsorvidas com diferentes estabilidades térmicas. O caráter ácido dos catalisadores aumenta com o teor de TiO₂ presente, como mostra a tabela 2.

Tabela 2. Quantificação do TPD de amônia dos catalisadores de tungstênio suportado.

Amostra	NH ₃ (μmol/m ²)	N ₂ (μmol/m ²)	H ₂ O (μmol/m ²)
W7TA	4,90	1,29	60,48
W10TA	5,22	1,98	28,42
W13TA	5,58	2,36	21,89

A literatura indica que a amônia apresenta-se fortemente adsorvida em superfícies como titânia pura⁹, vanádia pura e suportada^{9,10} e WO₃/TiO₂¹¹, na forma de duas espécies diferentes. Estas espécies, bem identificadas por espectroscopia no infravermelho, são: (i) a forma molecular (NH₃), portanto uma interação do tipo Lewis sobre cátions coordenativamente insaturados, e (ii) como ions amônio (NH₄⁺) sobre sítios ácidos de Brønsted.

A grande quantidade de água desorvida nos experimentos na faixa de 150-500°C, além da reação de RCS, está também relacionada à perda de água molecular adsorvida e à desidroxilação da superfície. Nova et al. (1998)¹² observaram resultados semelhantes em catalisadores MoO₃/TiO₂. Vale ressaltar que, antes do procedimento de adsorção de NH₃, os catalisadores passaram por um pré-tratamento térmico com aquecimento a 500°C por uma hora. Entretanto, ainda permaneceram na superfície dos catalisadores grupos hidroxilas isolados, cuja desorção na forma molecular requer migração de próton de uma hidroxila para outra. Aparentemente, este fenômeno é favorecido pela presença da amônia que atua como um veículo para a recombinação dos grupos hidroxila superficiais^{12,13}.

A formação de pequenas quantidades de N₂ (1,3 a 2,4 μmol/m²) indica que uma fração da amônia adsorvida foi oxidada, a temperaturas amenas. Observou-se também que a oxidação do NH₃ foi acompanhada pela evolução de água, como evidenciam os ombros nos espectros de TPD da água.

TPSR de amônia. Os experimentos de TPSR foram realizados com a intenção de avaliar a reatividade da amônia adsorvida com NO gasoso (figura 2) e mistura NO+O₂ (figura 3). As figuras mostram os perfis de NH₃, NO e N₂ obtidos para os catalisadores WT, W10TA e WA com amônia previamente adsorvida.

Os resultados de TPSR de NO para a amostra WT não mostraram desorção de amônia em toda a faixa de temperatura, indicando que esta foi consumida mesmo a temperaturas baixas. De fato, observam-se picos de desorção de N₂ a 178°C e na faixa de 330°C a 500°C. A reação de redução seletiva iniciou-se a 330°C, com consumo de NO e formação de N₂ e H₂O (não mostrada nas figuras 2 e 3), simultaneamente. O primeiro pico de N₂ corresponde provavelmente apenas à oxidação da amônia.

Os perfis para a amostra W13TA também mostraram a presença da reação de redução do NO. A reação começou numa temperatura mais alta, a 400°C, havendo formação de N₂ num pico com máximo a 487°C.

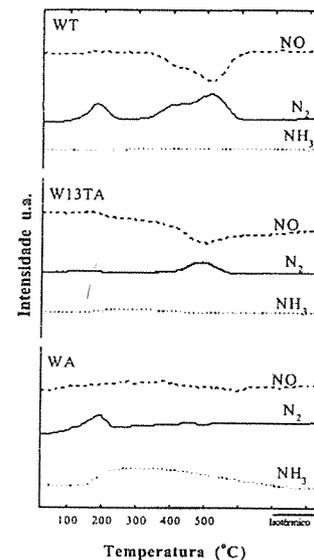


Figura 2. Perfis de TPSR de amônia com NO das amostras WO₃/TiO₂, WO₃-13,5%TiO₂/Al₂O₃ e WO₃/Al₂O₃.

A amostra de WA não apresentou reação de redução de NO. Observou-se principalmente desorção de amônia numa ampla faixa de temperatura (150-500°C). A pequena quantidade de N₂ formada a 190°C deveu-se à oxidação de uma fração de amônia adsorvida, pois não houve consumo correspondente de NO.

Observando as temperaturas onde se inicia a reação de RCS, vê-se claramente que a reatividade dos catalisadores aumenta na seguinte ordem: WT > W13TA > WA. Isto sugere que a incorporação de TiO₂ induziu a uma maior redutibilidade do catalisador em comparação àquele com suporte de alumina pura. Em concordância com essa hipótese, o trabalho de Ramirez et al. (1997)⁶ com catalisadores de tungstênio suportado em TiO₂(x)/Al₂O₃ reportou que a medida que cresceu o teor de titânio nos catalisadores, aumentou a população de espécies de tungstênio octaédricas mais facilmente redutíveis.

Liatti et al. (1996)¹⁴ realizaram experimentos de TPSR de NH₃ com NO em WO₃-TiO₂, V₂O₅-TiO₂ e V₂O₅-WO₃/TiO₂ e sugeriram que a ocorrência da reação de RCS requer a participação de oxigênio da estrutura do catalisador, resultando na redução deste. Sendo assim, a temperatura limite para o início da reação de redução do NO estaria relacionada à disponibilidade dos átomos de O₂ da rede do catalisador, ou seja, à redutibilidade do catalisador.

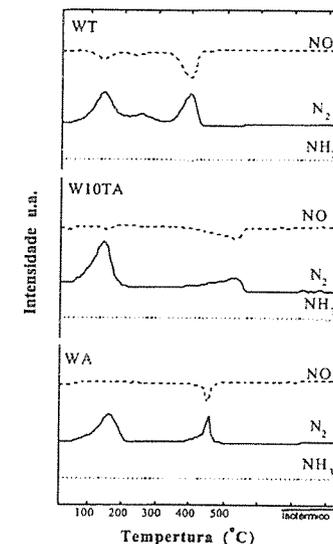


Figura 3. Perfis de TPSR de amônia com mistura NO+O₂ das amostras WO₃/TiO₂, WO₃-10%TiO₂/Al₂O₃ e WO₃/Al₂O₃.

Quando a reação TPSR foi conduzida na presença de O₂ (figura 3), todos os catalisadores apresentaram formação de N₂ a temperaturas baixas, com máximo em torno de 140°C. Porém, o consumo de NO correspondente à reação de RCS foi muito pequeno, não sendo observado para o catalisador WA. Isto indica que o N₂ formado foi principalmente produzido pela oxidação da amônia. Observa-se que a presença de O₂ aumentou a oxidação da amônia a baixas temperaturas.

Observou-se também um aumento significativo na conversão do NO para todas as amostras. A reação de redução do NO ocorreu em todos os catalisadores, em diferentes temperaturas. Não houve qualquer desorção de NH₃ em nenhum dos catalisadores, indicando que ela foi completamente consumida nas reações de oxidação e de RCS.

Os perfis de TPSR para o catalisador WT mostraram que a reação de RCS ocorreu inicialmente entre 100-300°C, juntamente com a oxidação da amônia, e mais intensamente a 394°C. A reação de redução do NO completou-se já a 430°C devido ao rápido consumo das espécies de amônia adsorvidas.

Para o catalisador W10TA observou-se a reação de oxidação do NH₃, propiciada pelo O₂, com máximo do pico de N₂ a 143°C. Este primeiro pico de N₂ recebeu uma pequena contribuição da reação de redução do NO. Entretanto, a reação de RCS foi mais expressiva a 375°C, estendendo-se até 500°C, numa taxa de reação mais lenta que aquela mostrada pelo catalisador WT.

O catalisador WA também apresentou as reações de oxidação da amônia, com máximo do pico de N₂ a 164°C, e de redução do NO, que ocorreu entre 381°C e 490°C.

Os resultados ora apresentados confirmam a ordem de reatividade dos catalisadores apontada anteriormente nos experimentos de TPSR com NO, indicando que a presença de oxigênio aumentou a taxa de remoção de NO e deslocou o início da reação para temperaturas menores. Este comportamento está em concordância com mecanismos de oxidação-redução propostos na literatura⁹ para a reação de RCS sobre óxidos, onde o oxigênio acelera a reação associado à reoxidação da superfície do catalisador.

Conclusões

Os perfis de TPD de amônia das amostras WO₃-TiO₂/Al₂O₃ apontaram a presença de várias espécies de amônia com diferentes estabilidades térmicas.

A acidez superficial dos catalisadores ternários aumentou com o teor de titânio na ordem W13TA > W10TA > W7TA.

Os resultados de TPSR com NO mostraram a maior reatividade dos catalisadores com suporte de titânio, WO₃/TiO₂ e WO₃-TiO₂/Al₂O₃. O catalisador WO₃/Al₂O₃ não foi ativo para a reação de RCS nestas condições.

Os perfis de TPSR em presença de oxigênio mostraram aumento na conversão de NO para todas as amostras,

sendo a ordem de reatividade dos catalisadores WT > W13TA > WA.

A presença de O₂ acelerou a taxa de redução do NO e deslocou o início da reação para temperaturas menores.

Agradecimentos

À Maria Helena de Oliveira Nunes e ao Marcos Anacleto da Silva pela realização dos experimentos de TPD e TPSR.

Ao Núcleo de Catálise do COPPE/UFRJ pela caracterização dos catalisadores.

Referências Bibliográficas

1. H. Bosch; F. Janssen, *Catal. Today* **1988**, *2*, 369.
2. M. Bañares; L. Alemany; M. Jiménez; M. Larrubia; F. Delgado; M. Granados; A. Martínez-Arias; J. Blasco; J. Fierro, *J. Sol. Sta. Chem.* **1996**, *124*, 69.
3. G. Busca; L. Lietti; G. Ramis; F. Berti, *Appl. Catal. B* **1998**, *18*, 1.
4. N. Resende; M. Schmal; J.-G. Eon in *Proceedings of the International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Bélgica, **1995**, Vol. 1, 1059.
5. N. Resende; J.-G. Eon; M. Schmal, *J. Catal.* **1999**, *183*, 6.
6. J. Ramírez; A. Gutiérrez-Alejandre, *J. Catal.* **1997**, *170*, 108.
7. S. Egues; M. A. Baldanza; N. Resende; M. Schmal in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, **1999**, Vol. 2, 360.
8. G. Bond; S. Flamerz; L. van Wijk, *Catal. Today* **1987**, *1*, 229.
9. N.-Y. Topsøe; H. Topsøe; J. Dumesic, *J. Catal.* **1995**, *151*, 226.
10. G. Ramis; L. Yi; G. Busca, *Catal. Today* **1996**, *28*, 373.
11. L. Lietti; J. Svachula; P. Forzatti; G. Busca; G. Ramis; F. Bregani, *Catal. Today* **1993**, *17*, 131.
12. I. Nova; L. Lietti; L. Casagrande; L. Dall'Acqua; E. Giamello; P. Forzatti, *Appl. Catal. B* **1998**, *17*, 245.
13. J. Engweiler; J. Harf; A. Baiker, *J. Catal.* **1996**, *159*, 259.
14. L. Lietti; J. Alemany; P. Forzatti; G. Busca; G. Ramis; E. Giamello; F. Bregani, *Catal. Today* **1996**, *29*, 143.



Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni e Pt-Cu/HUSY na Isomerização do n-Hexano

Maura Hebling Jordão, Frederico Kaor Kobayashi, Dilson Cardoso

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, CEP 13.565-905, S. Carlos-SP, Brasil.

e-mail: dilson@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho preparou-se catalisadores bifuncionais contendo de 1 a 2% em massa de metal (Pt, Ni ou Cu) suportados na zeólita HUSY, os quais foram empregados na reação de isomerização do n-hexano. A composição química da rede da zeólita foi estimada por DRX e ²⁹SiMAS-RMN, e os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de RTP, MET e análise química localizada por EDX. Os resultados mostram que a adição da Pt em catalisadores contendo níquel ou cobre resultou em uma diminuição da temperatura de redução das espécies Ni ou Cu e também em um aumento apreciável na atividade catalítica, quando comparados aos catalisadores monometálicos. Os picos de redução do Ni²⁺, Cu²⁺ e Pt²⁺ obtidos por RTP nos catalisadores monometálicos foram atribuídos à localização dos cátions nas diferentes posições da zeólita Y. A MET permitiu identificar que as partículas bimetalicas possuem a estrutura do Ni com a Pt possivelmente na superfície externa.

In this work, it was utilized bifunctional bimetallic catalysts containing 1 and 2% (wt.%) of metal (Pt, Ni and Cu) supported on a protonic ultrastabilized zeolite (HUSY). The framework zeolite composition was characterized by XRD and ²⁹SiMAS-RMN, and the samples by TPR, HRTEM, EDX analysis and tested in the n-hexane isomerization reaction. The addition of the platinum in Ni or Cu catalysts resulted in a diminution of the reduction temperature of the Ni and Cu and a strong catalytic activity increase of the bimetallic catalysts. The reduction peaks of the Ni²⁺, Cu²⁺ and Pt²⁺ obtained by TPR of monometallic catalysts were attributed to the cation location in the different position inside the zeolite.

Introdução

Uma das formas empregadas para o aumento da octanagem da gasolina é através da isomerização de alcanos lineares em ramificados [1,2]. Essa reação requer o emprego de catalisadores bifuncionais, ou seja, que possuam sítios ácidos e metálicos, como, por exemplo, metais de transição depositados em suportes com propriedades ácidas.

Dentre os metais de transição, a platina suportada em alumina são, respectivamente, o metal e o suporte mais utilizados para este tipo de reação. Em trabalhos recentes, o suporte vem sendo substituído por zeólitas [3-5] devido à sua maior acidez. Uma possível alternativa para diminuição do custo do catalisador utilizado nessa reação é substituir a platina por um metal de mais baixo custo ou por sua combinação com outros metais (níquel ou cobre).

Com base neste contexto, e dando continuidade aos nossos prévios trabalhos com catalisadores bimetalicos bifuncionais Ni-Pt [6,7], foram preparados catalisadores mono (Pt, Ni e Cu) e bimetalicos (Pt-Ni e Pt-Cu) suportados na zeólita Y ultraestabilizada (HUSY), os quais foram caracterizados e suas propriedades catalíticas avaliadas.

Experimental

Preparação das amostras

Como suporte utilizou-se uma zeólita HUSY comercial (EZ-190P, da Engelhardt), com razão Si/Al_{GLOBAL} = 6. A razão (Si/Al)_{REDE} foi calculada sendo igual a 11, dando resultados similares através das técnicas de XRD e ²⁹SiMAS-RMN.

O processo de dispersão do metal na zeólita utilizado foi a troca iônica competitiva com NH_4^+ [8], empregando as razões $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}=20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}=10$ [9]. O método consistiu em adicionar lentamente solução aquosa dos precursores metálicos na zeólita já suspensa em água, e deixar agitado por 72 horas. Os precursores utilizados foram $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Após a troca, a suspensão foi filtrada e lavada para a retirada dos íons Cl^- . A composição química do filtrado foi determinada por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) para calcular a eficiência de troca.

Os sólidos, contendo diferentes proporções dos metais citados, foram submetidos à calcinação sob fluxo de ar sintético até 500°C para a decomposição do complexo, e à redução dos íons de transição sob fluxo de hidrogênio para redução dos cátions M^{2+} a M^0 , nesta mesma temperatura. Os catalisadores contendo Pt-Ni foram preparados com um teor de metal total de 2% (% em peso) nas proporções de 5, 10, 20, 30 e 60% de Pt. Para os catalisadores Pt-Cu foram utilizadas as mesmas porcentagens de Pt e teores totais de metal de 1 e 2%

Caracterização por RTP

As amostras calcinadas foram caracterizadas pela técnica de Redução a Temperatura Programada (RTP) em um equipamento Micromeritics (Chemisorb 2705). Após a secagem da amostra a 200°C por 60min, realizada no próprio equipamento, uma mistura gasosa contendo 5% H_2 em N_2 foi passada pela amostra a uma vazão de 40 ml/min. A taxa de aquecimento de 10°C/min foi programada em um controlador de temperatura Flyever FESORP30 conectado ao forno, que promoveu a variação da temperatura ambiente até 1000°C. O reator utilizado foi de quartzo e em forma de U, no interior do qual se depositava lâ de quartzo e, sobre esta, a amostra.

Caracterização por MET

Alguns miligramas de catalisador com granulometria aproximada de 100nm foram dispersos em acetona com ajuda de ultra-som. Depositou-se uma gota desta suspensão em uma grade (diâmetro de 2 mm) coberta com um filme de carbono, e após a evaporação do líquido em uma câmara de vácuo, examinou-se no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

As análises MET foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP) no microscópio JEM 3010, operando a 300 kV com um filamento de LaB_6 . O microscópio é de ultra-alta resolução, permitindo inclinação da amostra de 20 graus em relação ao feixe e resolução de 0,17 nm.

O equipamento também é provido de um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), System Noran Voyager, composto de um detector de Si(Li) com uma janela de berílio de 30 mm^2 e energia de resolução de 143eV. As microanálises foram obtidas utilizando uma sonda de 10 ou 5nm, um tempo de contagem de 100 segundos e um intervalo (dead time) menor que 25%.

Avaliação Catalítica

Os ensaios catalíticos na reação de isomerização do n-hexano foram realizados em um reator de leito fixo a 250°C e pressão atmosférica, mantendo uma relação molar de $\text{H}_2/\text{n-C}_6\text{H}_{14} = 9$. Os produtos foram analisados em linha, por cromatografia gasosa em uma coluna capilar LM-1 (50m e 0,25mm d.i.) acoplada a um cromatógrafo a gás Varian com detector de ionização de chama (FID). Para cada catalisador, a avaliação catalítica foi realizada por um período de até 6 h e, para a determinação da atividade inicial (A_0), a conversão foi extrapolada para o tempo zero de reação.

Resultados e Discussão

Redução a Temperatura Programada (RTP)

As Figuras 1 e 2 apresentam os perfis de RTP dos sistemas bimetalícos Pt-Ni e Pt-Cu, respectivamente.

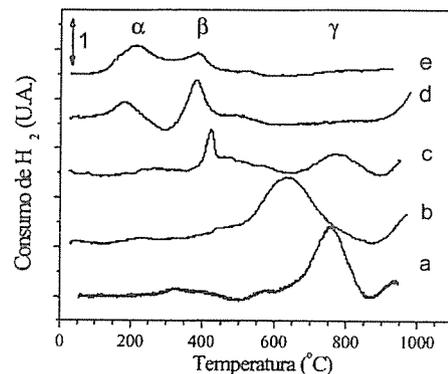


Figura 1. RTP do sistema Pt-Ni HUSY11: a) 2%Ni; b) 0,1Pt+1,9Ni; c) 0,4Pt+1,6Ni; d) 1,2Pt+0,8Ni e e) 2%Pt.

Os picos de redução do Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pt^{2+} foram atribuídos [10] à localização dos cátions nas diferentes posições da zeólita Y, sendo que uma temperatura de redução mais baixa significa que estes estão localizados na grande cavidade (δ) e as maiores temperaturas nas cavidades sodalita (α) e prismas hexagonais (β).

A diminuição da intensidade dos picos a altas temperaturas, e aumento da intensidade dos picos a baixa

temperatura, à medida que se adiciona a Pt, indica que esta ajuda na redução dos cátions Ni^{2+} ou Cu^{2+} . Resultados similares foram obtidos por diversos autores [11-14]. Segundo Feeley e colaboradores, que trabalharam com o sistema Ni-Pd/NaY [14], esse resultado pode ser atribuído à dissociação do H_2 sobre o Pd⁰, o qual auxilia a redução do Ni^{2+} . Ou seja, o metal que mais facilmente reduzido age como sítio de dissociação do H_2 e de nucleação para a formação do segundo cátion [15]. Para o sistema bimetalíco Pt-Re suportado na zeólita Y, observou-se o mesmo efeito, ou seja, na presença de Pt, o Re pode ser reduzido temperaturas mais baixas [16].

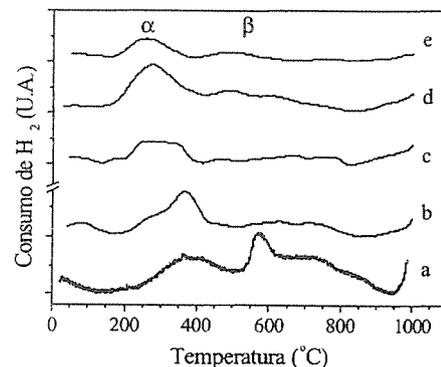


Figura 2. RTP do sistema Pt-Cu HUSY11: a) 1%Cu; b) 0,05Pt+0,95Cu; c) 0,3Pt+0,7Cu; d) 0,4Pt+0,6Cu e e) 0,6Pt+0,4Cu

Para o sistema contendo cobre, observa-se na Figura 2, que o catalisador contendo somente Cu^{2+} (curva a) inicia sua redução a temperaturas mais baixas que o Ni^{2+} , e são observados 3 picos de redução: a 390°C, 590°C e 670°C. Segundo Moretti e colaboradores [15], o primeiro pico é atribuído à redução do Cu^{2+} localizado na grande cavidade, e que não é completa devido à grande presença de prótons na amostra: $\text{Cu}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{Cu}^+ + \text{H}^+$. Os demais picos do mesmo perfil podem ser atribuídos a redução do precursor do Cu^{2+} ou Cu^+ localizado nas cavidades sodalita e nos prismas hexagonais. Ao se adicionar Pt, observou-se um deslocamento dos picos a temperaturas mais baixas, como já citado anteriormente.

Nesse sentido, foi observado que a coloração da amostra contendo somente Cu^{2+} se modificava com o aumento da temperatura na presença de H_2 , mas que até 500°C permanecia uma coloração cinza clara, indicando que a redução do cobre não era total até essa temperatura. Já quando aquecido na presença de Pt até essa temperatura, as amostras apresentavam coloração avermelhada, semelhante à do cobre metálico.

Avaliação Catalítica

Os resultados da atividade catalítica inicial (A_0) dos sistemas Pt-Ni e Cu-Pt, ambos com 2% de metal total em peso e diferentes proporções de Pt, estão apresentados na Figura 3. Neste gráfico, os catalisadores monometálicos são os que contêm 0 e 100% Pt, para o Ni e Pt puros, respectivamente.

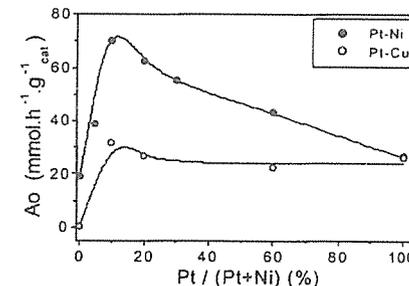


Figura 3. Atividade inicial (A_0) de catalisadores Pt-Ni e Pt-Cu em função do teor total de metal e % de Pt.

Pode-se observar que os dois sistemas possuem comportamentos similares, onde a atividade inicial dos catalisadores bimetalícos é superior à dos monometálicos, até mesmo para o catalisador contendo Pt pura. Para ambos sistemas, a proporção ótima na mistura é para o teor contendo a em torno de 10% de Pt e 90% do outro metal.

O catalisador contendo somente Cu não possui atividade catalítica para esta reação. No entanto, ao adicionar pequena quantidade de Pt no catalisador contendo Cu, a atividade é aumentada significativamente. O sistema Pt-Ni apresentou melhor atividade que o sistema Pt-Cu, sendo que a atividade daquele sistema é 2 vezes superior aquele contendo Cu.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por MET foi utilizada com amostras do sistema Ni-Pt, a fim de se explicar a maior atividade catalítica dos catalisadores bimetalícos frente ao monometálico.

Em estudos de MET anteriores [6], do catalisador contendo 1% total de metal, imagens em campo escuro da amostra que apresentou maior atividade catalítica (0,2Pt+0,8Ni/HUSY11) demonstraram que todas as partículas possuíam a estrutura do níquel, não sendo identificadas partículas de platina. Dessa forma, foi sugerido que a platina provavelmente estaria localizada na superfície externa das partículas de Ni. Em outras palavras, o Ni estaria suportando os átomos de Pt.

Para a amostra (0,4Pt+1,6Ni/HUSY11) que também apresentou alta atividade catalítica, puderam ser obtidas

imagens de MET em alta resolução e EDX, mostradas nas Figuras 4 e 5.

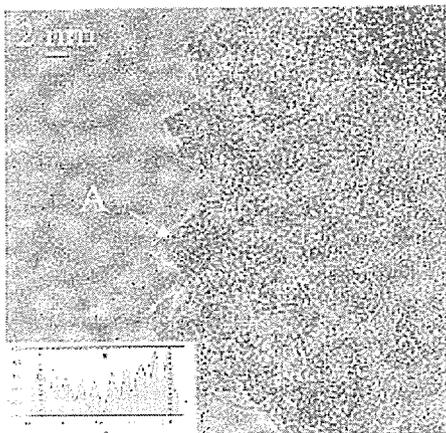


Figura 4. Imagem de alta resolução da amostra (0,4Pt+1,6Ni) HUSY11. Partícula A: analisada por EDX (ver Figura 5)

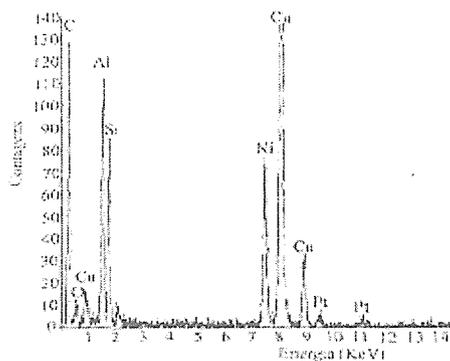


Figura 5. Análise de EDX pontual da partícula A (ver Fig. 4).

A Figura 5 apresenta uma análise de EDX pontual da partícula A (Figura 4), no qual é mostrado a presença de ambos os metais Ni e Pt, sendo que partículas isoladas de Ni ou Pt não foram observadas. Fazendo uma imagem em alta resolução (Figura 4), foi possível observar partículas com diâmetros inferiores a 20Å. Analisando a partícula "A" desta Figura, pôde-se estimar a distância interplanar dessa partícula em aproximadamente 2,05 Å, a qual

corresponde ao plano cristalográfico (111) da estrutura cúbica do Ni (JCPDS-ICDD, file 4-850).

Associando esses dados de MET, juntamente com os obtidos das imagens em campo escuro em trabalhos anteriores [6], pode-se sugerir que o catalisador bimetalico que apresenta maior atividade catalítica é formado por uma solução sólida dos metais Ni e Pt, sendo que a estrutura do Ni é preservada, e a Pt deve estar localizada na superfície externa das partículas de Ni, uma vez que ela é a responsável pelo aumento da atividade nesta reação.

Semelhantemente, Arai e colaboradores [17], trabalhando com o sistema Pt-Ni em sílica, atribuíram a maior atividade desses catalisadores, na reação de hidrogenação da acetonitrila, ao enriquecimento de um dos metais na superfície do outro.

Conclusões

Resultados de RTP mostraram que a redução de catalisadores contendo Ni e Cu foi facilitada pela presença de Pt, e que os picos de RTP estão relacionados às diferentes posições dos cátions nas zeólitas.

A presença da platina nos catalisadores contendo Ni e Cu favoreceu no aumento da atividade catalítica, quando comparados aos sistemas monometálicos Ni/HUSY e Cu/HUSY e até Pt/HUSY. Os resultados mostraram também que o sistema Pt-Ni foi 2 vezes mais ativo que o sistema Pt-Cu.

Combinando resultados de atividade e MET, sugere-se que os catalisadores bimetalicos, que apresentaram alta atividade catalítica, estejam formados por partículas de Ni enriquecidas na sua superfície por átomos de Pt.

Agradecimentos

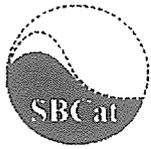
Agradecemos à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro aos projetos de pesquisa, ao 'Laboratório de Microscopia Eletrônica' do 'Laboratório Nacional de Luz Síncrotron' pela análise de Microscopia e à Engelhard pela concessão da zeólita HUSY.

Referências Bibliográficas

1. P. J. Kuchar, J.C. Bricker, M. E. Rhine and R.S. Haizmann, Fuel Processing Technology, 1993, Vol. 35, 183.
2. M. Belloum, Ch. Travers and J. P. Bournonville. Revue de L'Institut Français du Pétrole, 1991, Vol. 46, 89.
3. J. K Lee e H. K. Rhee, Catalysis Today, 1997, Vol. 38, 235.
4. A. Van of Runstraat, J. A Kamp, P.J. Stobbelaar, J.V. Grondelle, S. Krijnen e R. A. V. Santen, Journal of Catalysis, 1997, Vol. 171, 77.

5. A. K. Aboul-Gheit, S. A. Ghoneim e A. A. Al-Owais, Applied Catalysis A: General, 1998, Vol. 170, 277.
6. M. H. Jordão, V. Simões, A. Montes and D. Cardoso, Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, Vol. 130C, 2387.
7. M. H. Jordão, E. V. V. Simões, D. Cardoso, Materials Research, 1999, Vol. 2 (3), 1.
8. Figueiredo, J.L., Ribeiro, F. R., Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
9. Simões, V., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1999
10. M. Suzuki; K. Tsutsumi; H. Takahashi; Y. Saito, Zeolites, 1989, Vol. 9, 98.
11. H. J. Jiang; M. S. Tzou; W. M. H. Sachtler, Catal. Lett., 1988, Vol. 1, 99.

12. R. M. Jao; T. B. Lin; J. R. Chang, Journal of Catalysis, 1996, Vol. 161, 222-229.
13. V. Simões; A.R. Montes; R. Cardoso; D. Cardoso, in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, 1997, Vol. 2, 85.
14. J. S. Feeley; W. M. H. Sachtler, Zeolites, 1990, Vol. 10, 738.
15. G. Moretti; W. M. H. Sachtler, Journal of Catalysis, 1989, Vol. 115, 205.
16. S. M. Augustine; W. M. H. Sachtler, J. Phys. Chem., 1987, Vol. 91, 5953.
17. M. Arai, T. Ebina and M. Shirai, Applied Surface Science, 1999, Vol. 148, 155.



Reacción de Fischer-Tropsch Usando Catalizadores de Fe sobre Soportes no Tradicionales. Fe/MCM-41.

José F. Bengoa*, María V. Cagnoli, Norma G. Gallegos, Ana M. Alvarez, Avedis A. Yeramian y Sergio G. Marchetti.

Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA, CONICET, CICBA): Facultad de Ciencias Exactas y Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 N° 257, (B1900AJK) La Plata, ARGENTINA.

bengoajf@quimica.unlp.edu.ar.

Resumo - Abstract

Se ha sintetizado un material mesoporoso, MCM-41, y se ha utilizado como soporte de partículas de hierro para ser usado como catalizador en la síntesis de Fischer-Tropsch. Los sólidos fueron caracterizados por Espectroscopía Mössbauer (EM), Difracción de Rayos X (DRX), Superficie Específica (BET), Análisis Térmico Superficial (ATG), Quimisorción de CO y Oxidación Volumétrica (OV). Aunque el catalizador mostró una alta conversión de CO en la síntesis de hidrocarburos a partir de CO e H₂ (14.3% a la hora de reacción), el principal producto formado fue metano. Esta alta producción de metano se relacionó con el pequeño tamaño de cristal metálico obtenido. En el presente trabajo se sugieren algunas maneras de mejorar la selectividad.

It has been synthesized mesoporous MCM-41 and it has been used as support for iron particles to be used as a catalyst in the Fischer-Tropsch reaction. The solids were characterized by Mössbauer Spectroscopy, X-ray Diffraction, BET, TGA, CO chemisorption and Volumetric Oxidation. Although the catalyst showed a high CO conversion (14.3% at 1 h of reaction time) when it was used in the hydrocarbon synthesis from CO and H₂, it formed mainly methane. This high methane production is likely related to the very small size of the metal particles obtained. Same ways to improve the selectivity are suggested in the present paper.

Introducción

La MCM-41 pertenece a la familia de tamices moleculares mesoporosos M41S, con un arreglo hexagonal de canales uniformes de diámetro 15-100 Å. Debido a su alta área superficial y a su estrecha distribución de tamaño de poro (1), MCM-41 aparece como un buen material para ser utilizado como soporte de partículas de hierro metálico que permitan obtener un catalizador para la síntesis de hidrocarburos. Con este fin, se ha preparado MCM-41 y dentro de los canales del sólido mesoporoso se han dispersado muy pequeñas partículas de Fe.

En este trabajo se muestra la caracterización de los materiales obtenidos: MCM-41 y Fe/MCM-41 y los tests de actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación de CO.

Experimental

Se sintetizó una MCM-41 de acuerdo a la metodología de Beck et al. (1). Se mezclaron con agitación 40.0 g de H₂O, 20.6 g de silicato de sodio (26.1% SiO₂), y 1.2 g de H₂SO₄. Después de 10 min de agitación se agregó la solución de surfactante (16.8 g de (C₁₆H₃₃)X(CH₂)₃NBr en 50.2 g de H₂O). El gel resultante fue agitado por media hora. Luego fueron agregados 20.0 g de H₂O seguido de un calentamiento a 373 K por 144 h. La mezcla fue filtrada después de enfriar hasta temperatura ambiente (TA) y el sólido resultante fue lavado con agua y secado en aire, a TA. Luego se calcinó a 813 K, en corriente de N₂ (150 cm³/min), durante 1 h y en aire (150 cm³/min) durante 6 h. El sólido fue caracterizado por BET, DRX y ATG.

El precursor del catalizador fue preparado por impregnación a seco de MCM-41 con solución acuosa de Fe(NO₃)₃·9H₂O obteniéndose un sólido con una

concentración de 6.3 % p/p de Fe que fue determinada por Absorción Atómica.

La muestra fue secada y luego calcinada en corriente de N₂ seco (60 cm³/min) desde 298 a 598 K a 0.2 K/min y mantenida a 598 K por 1 h. El precursor fue caracterizado por DRX, BET y EM a 298 y 30 K. El precursor fue reducido en corriente de H₂ (120 cm³/min) desde 298 a 698 K a 0.28 K/min y mantenido a 698 K por 26 h. El catalizador fue caracterizado por Quimisorción de CO, Oxidación Volumétrica (2), y EM "in situ" a 298 y 15 K.

Las medidas de actividad y selectividad fueron llevadas a cabo en un reactor de lecho fijo a 543 K, H₂:CO = 2:1, presión atmosférica, Q = 20 cm³/min y una velocidad espacial de 0.14 s⁻¹. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa.

Resultados y Discusión

Caracterización de los sólidos

El diagrama de rayos X del soporte (Figura 1) es típico de un material MCM-41 (1).

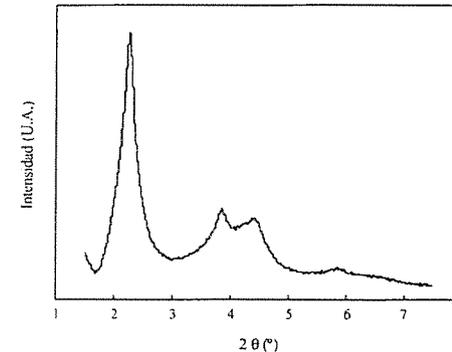


Figura 1. Espectro de DRX de MCM-41

La distancia entre las paredes de los poros correspondiente a la distancia entre planos hkl:100, resultó de 39 Å. Se determinó una superficie específica de 1084 m²/g y una distribución estrecha de tamaños de poros similar a las encontradas en bibliografía para MCM-41. La distribución de tamaño de poros conduce a un valor medio de 29 Å (Figura 2). A partir de los resultados de rayos X, se obtuvo un espesor de pared de 10 Å. En el diagrama de ATG de la muestra (Figura 3) se observó una pérdida de peso en dos etapas. La primera entre 298 y 373 K está asignada a la eliminación de moléculas de agua superficiales y la segunda entre 546 y 923 K

correspondientes a la pérdida irreversible de agua asociada a los grupos silanoles.

Después de la impregnación con la sal de hierro y calcinación, el mantenimiento de la estructura fue verificado por DRX. La superficie específica disminuye de 1084 a 730 m²/g y el diámetro de poro de 29 a 25 Å (Figura 2).

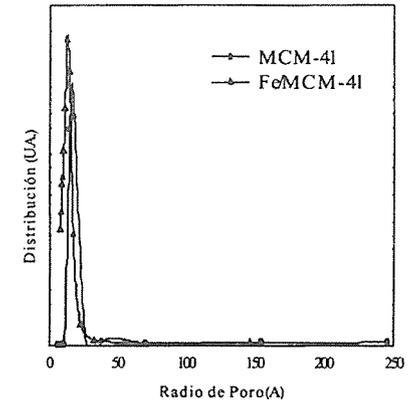


Figura 2. Distribución de tamaño de poros de MCM-41 y Fe/MCM-41

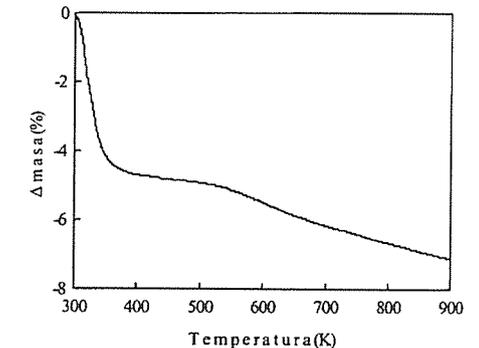


Figura 3. Diagrama de ATG de MCM-41

El espectro Mössbauer a 298 K del precursor (Figura 4) muestra un doblete. Cuando la temperatura es disminuida a 30 K el espectro muestra dos señales: un doblete paramagnético y un débil y ancho sextuplete magnético. Los valores de los parámetros hiperfinos a ambas temperaturas son característicos de microcristales de α -Fe₂O₃ y/o iones Fe³⁺ paramagnéticos coordinados con grupos Si-O. Estos grupos podrían provenir de la deshidroxilación de los grupos silanoles ubicados sobre la superficie de la MCM-41, verificada por los experimentos de ATG.

Los espectros Mössbauer "in situ" del sólido reducido a ambas temperaturas (Figura 5) muestran tres componentes: un singlete, un doblete y un sextuplete magnético. Los parámetros hiperfinos pueden ser asignados a la presencia de Fe⁰ superparamagnético (Fe⁰_{sp}) (3, 4), a Fe²⁺ (5) y a α -Fe⁰ (Fe⁰_m). La Tabla 1 muestra los valores de los parámetros y los porcentajes de las especies evaluadas a 15 K, ya que a esta temperatura las fracciones libres de retroceso de todas ellas pueden suponerse iguales.

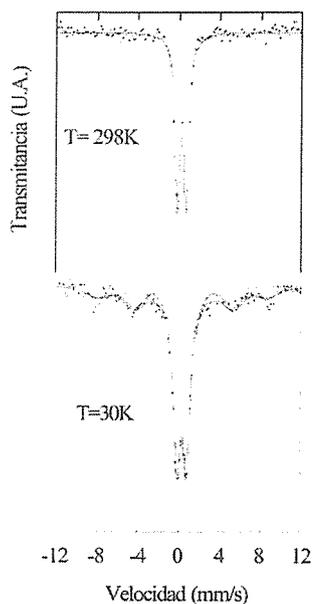


Figura 4. Espectro Mössbauer del precursor de Fe/MCM-41 a 298 y 30 K

Tabla 1: Parámetros hiperfinos Mössbauer de Fe/MCM-41 reducido

Temp.	Especies	%	Parámetros	Fe/MCM-41
298 K	Fe ⁰ _(m)	—	H(T)	32.9±0.2
			δ (mm/s)	0.00±0.02
			2 ϵ (mm/s)	-0.02±0.04
	Fe ⁰ _(sp)	—	δ (mm/s)	-0.02±0.01
	Fe ²⁺	—	Δ (mm/s)	1.78±0.03
			δ (mm/s)	1.17±0.01
15K	Fe ⁰ _(m)	8±1	H(T)	34.0±0.2
			δ (mm/s)	0.11±0.02
			2 ϵ (mm/s)	0.03±0.05
	Fe ⁰ _(sp)	17±1	δ (mm/s)	-0.01±0.01
	Fe ²⁺	75±1	Δ (mm/s)	2.18±0.01
			δ (mm/s)	1.32±0.01

H: campo magnético hiperfino
 δ : corrimiento isomérico respecto de Fe⁰
 2ϵ : corrimiento cuadrupolar
 Δ : desdoblamiento cuadrupolar
Fe⁰_(m): Fe⁰ magnético
Fe⁰_(sp): Fe⁰ superparamagnético

Para estimar el tamaño de los cristales de Fe⁰_(m) se aplicó el Modelo de las Excitaciones Magnéticas Colectivas (6), suponiendo que la disminución del campo magnético hiperfino se debe al muy pequeño tamaño de cristal metálico (7). Se estimó un diámetro de alrededor de 173 Å. Fue posible calcular un consumo teórico de CO teniendo en cuenta el porcentaje de Fe⁰_(m) determinado por EM (Tabla 1), considerando partículas esféricas de 173 Å de diámetro, de densidad igual a la de Fe⁰ másico. Con estos datos se calculó el número total de átomos de Fe⁰ superficiales en las partículas de 173 Å. Suponiendo una estequiometría Fe:CO=2:1, se obtuvo el número de micromoles de CO que teóricamente quimisorben estas partículas. El consumo de CO producido por la fracción de Fe⁰_(sp) se obtuvo restando al consumo de CO experimental, el debido a los cristales de Fe⁰_(m) (Tabla 2).

El diámetro promedio calculado, suponiendo igual tamaño y forma esférica para todas las partículas de esta fracción, es de 13 Å (8). Si se consideran las dimensiones de la estructura regular del soporte, la fracción de Fe⁰_(m) debe estar localizada afuera de los canales y la fracción de Fe⁰_(sp) debería estar ubicada dentro de ellos, teniendo en cuenta la disminución de tamaño de poro luego de los tratamientos de impregnación y calcinación (Figura 2). El

alto contenido de Fe²⁺ (Tabla 1) indica una fuerte interacción Fe-soporte originada por su coordinación a grupos conteniendo silicios del tipo: (Si-O)₂-Fe²⁺. Estas especies provendrían de la reducción de los iones Fe³⁺ paramagnéticos presentes en el precursor.

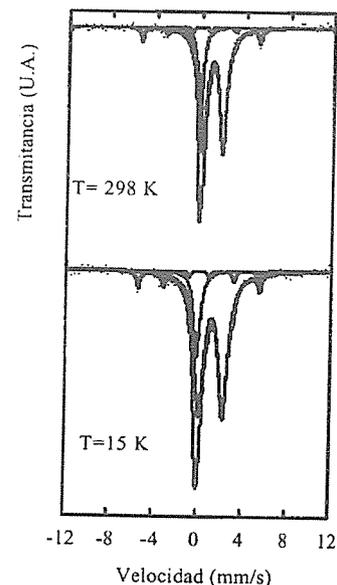


Figura 5. Espectro Mössbauer a 298 y 15 K de Fe/MCM-41 reducido.

Tabla 2: Resultados de Quimisorción de CO y Oxidación Volumétrica

Muestra	Fe/MCM-41
Quimisorción de CO (μ mol CO/g)	75±4
D _{VA} (Å)	13
OV teórica (μ mol O ₂ /g)	394±12
OV experimental (μ mol O ₂ /g)	353±18

D_{VA}: Diámetro volumétrico-superficial promedio.

El consumo de O₂ experimental necesario para la completa reoxidación de la muestra reducida se muestra en la Tabla 2. Hay un muy buen acuerdo entre este valor y el consumo de Q teórico calculado a partir de los porcentajes de cada una de las especies obtenidos por EM a 15 K suponiendo iguales factores libres de retroceso para todas las especies de Fe. El uso conjunto de los resultados de OV y E.M. del catalizador es el único método confiable (9) para verificar las asignaciones de las especies Mössbauer.

Experimentos de actividad y selectividad

La Tabla 3 muestra los resultados de actividad y selectividad a diferentes tiempos de reacción para Fe/MCM-41 en la reacción de Fischer-Tropsch. La distribución de hidrocarburos se muestra en los histogramas de las Figuras 6, 7 y 8.

Tabla 3: Tests de actividad y selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Tiempo (min)	66	1385	2474
Producción de HC (moléc/g s) 10 ⁻¹⁷	12.3	6.4	4.6
Olefinas/parafinas	0.096	0.176	0.186
CH ₄ (%)	83	82	85
Conversión (%)	14.3	7.8	5.4
Coefficiente de Schultz-Flory (α)	0.187	0.159	0.150

Condiciones de reacción: reactor de lecho fijo, 543 K, 1 atm, H₂:CO=2:1, 460mg de catalizador, 0.14 s⁻¹ de velocidad espacial
HC: hidrocarburos de C₁ a C₈
 α : probabilidad de crecimiento de cadena (0 ≤ α ≤ 1)

Comparando Fe/MCM-41 con un buen catalizador tradicional para esta reacción tal como Fe/SiO₂ (10) en condiciones similares de reacción, el primero produce una conversión de CO (7.8 %), seis veces mayor que el segundo (1.4 %) en estado pseudoestacionario.

La Fe/MCM-41 mostró una alta producción de metano lo cual puede justificarse teniendo en cuenta que el crecimiento de cadena de hidrocarburos, sobre partículas de pequeño tamaño, termina en productos de bajo peso molecular de hasta C₄ (11). Aunque no existen restricciones de tipo estéricas dentro de la estructura porosa, el muy pequeño tamaño de cristal metálico no permite acomodar suficiente cantidad de grupos CH_x como para producir crecimiento de la cadena.

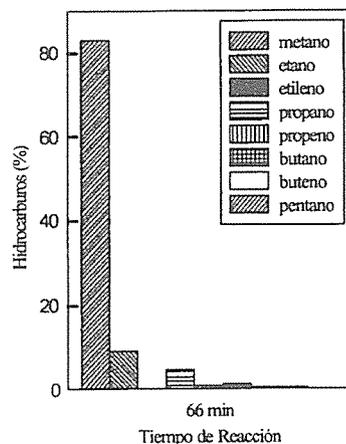


Figura 6. Histograma de selectividad del catalizador Fe/MCM-41 en la reacción de Fischer-Tropsch, a 66 minutos de reacción.

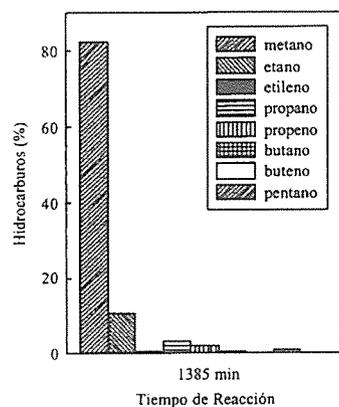


Figura 7. Histograma de selectividad del catalizador Fe/MCM-41 en la reacción de Fischer-Tropsch, a 1385 minutos de reacción.

Si se tiene en cuenta que cuando el tamaño de cristal de hierro disminuye, la energía de activación y la cantidad de hidrógeno débilmente adsorbido aumenta (12), la alta producción de metano puede, también, atribuirse a este hecho ya que el mismo conduce al predominio de la etapa de terminación sobre la de crecimiento de cadena dentro del esquema de las reacciones que ocurren durante la síntesis de Fischer-Tropsch. El comportamiento de adsorción de hidrógeno sobre la superficie de este catalizador, también es responsable de la baja relación olefinas/parafinas obtenida dada la mayor capacidad hidrogenante de este sistema.

Para mejorar la selectividad hacia hidrocarburos superiores, se están realizando experimentos con el objeto de controlar el tamaño de cristal de Fe en los canales del material mesoporoso. Además, se tratará de aumentar la relación olefinas a parafinas intercambiando el soporte con iones de metales alcalinos.

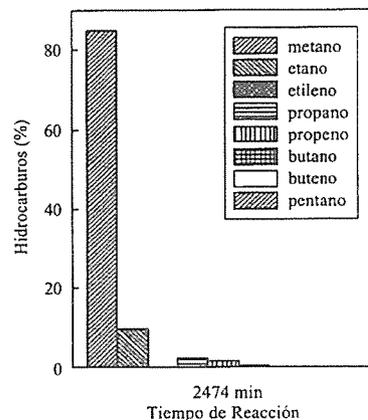


Figura 8. Histograma de selectividad del catalizador Fe/MCM-41 en la reacción de Fischer-Tropsch, a 2474 minutos de reacción.

Conclusiones

Se ha logrado dispersar muy pequeños cristales de α -Fe₂O₃ en los canales del material mesoporoso denominado MCM-41, sintetizado en el laboratorio, que posee un diámetro de poro de alrededor de 29 Å. El sólido reducido tiene 25% de Fe⁰ y 75% de Fe²⁺. El 68 % del total de los cristales de Fe⁰ está localizado en el interior de los canales del material mesoporoso y poseen un

diámetro promedio de 13 Å. Es probable que los iones Fe²⁺ que permanecen en ese estado de oxidación luego de la reducción estén coordinados a grupos Si-O⁻ que surgen de la deshidroxilación de varios grupos hidroxilos ubicados en las paredes de los poros.

Fe/MCM-41 es un catalizador muy activo en la síntesis de hidrocarburos, con una alta producción de metano. El diámetro de los canales de este material es lo suficientemente grande como para no producir impedimentos estéricos para el crecimiento de cadena. Por lo tanto, la gran selectividad a C₁ puede atribuirse al muy pequeño tamaño de cristal metálico, que no permite el desarrollo de la reacción hacia hidrocarburos superiores.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y a la Universidad Nacional de La Plata.

También desean agradecer la contribución de la Srta. Ximena González Oddera.

Referencias Bibliográficas

1. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, M.V. Cagnoli, J.F. Bengoa, R.C. Mercader, A.A. Yeramián, *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 100.
3. F. Bækker, S. Mørup, C.A. Oxborrow, S. Linderoth, M.B. Madsen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Cond. Mat.* **1992**, *4*, 6555.
4. J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, W.N. Delgass, M.A. Vannice, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 67.
5. B. S. Clausen, H. Topsøe, *Appl. Catal.* **1989**, *48*, 327.
6. S. Mørup, H. Topsøe, *Appl. Phys.* **1976**, *11*, 63.
7. F. Bækker, S. Mørup, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.*, **1992**, *13*, 195.
8. J. R. Anderson in *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, New York, San Francisco (1975).
9. S.G. Marchetti, M.V. Cagnoli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, R.C. Mercader, A.A. Yeramián, *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 91.
10. N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, J.F. Bengoa, S.G. Marchetti, R.C. Mercader, A.A. Yeramián, *J. Catal.*, **1996**, *161*, 132.
11. L. Guzzi in *New Trends in CO Activation*, L. Guzzi, Ed., Elsevier, **1991**, Vol. 64, 350.
12. C.K. Bartholomew in *Hydrogen Effects in Catalysis. Fundamentals and Practical Applications*, Z. Paál, P.G. Menon, Eds., Marcel Dekker Inc., **1988**, Vol.5, 139.



Propriedades Térmicas de Zeólitas NaY Contendo Diferentes Terras-Raras Pesadas

Flávia E. Trigueiro^{1,2*}, Fatima M. Z. Zotin³ e Eduardo Falabella S.-Aguilar^{2,4}

¹ CETEM/MCT, Centro de Tecnologia Mineral, Av. Ipê, 900, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, CEP 21941-590 (e-mail: ftrig@terra.com.br)

² EQ/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, Cid. Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 21949-900

³ IQ/UERJ, Av. São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

⁴ PETROBRAS S.A. – CENPES - Cidade Universitária - Qd. 7 - Ilha do Fundão - 21949-900 – Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

Resumo - Abstract

A estabilidade térmica em catalisadores de craqueamento é um ponto fundamental no desempenho dos mesmos face às elevadas temperaturas as quais são expostos, principalmente na etapa de regeneração. Este trabalho teve por objetivo verificar a contribuição dos cátions de terras-raras (TR) da fração pesada na estabilidade térmica de uma zeólita NaY comercial, usada como precursora no preparo de catalisadores de craqueamento, além de se analisar as modificações texturais que proporcionam. Foi constatado que, a exemplo dos elementos de TR leves, a introdução dos elementos da fração pesada em zeólitas NaY gera um aumento da estabilidade térmica, associada à temperatura de colapso da estrutura, a qual independe do tipo de TR introduzida para elevados percentuais de troca. Com relação às propriedades texturais, a introdução de TR na zeólita NaY levou a uma redução na área específica microporosa, a qual é também função do percentual de troca.

Thermal stability of fluid catalytic cracking catalysts is of fundamental importance for their performance due to the high temperature at which they are exposed, specially during the regeneration step. The aim of this work was to verify the effect of heavy rare earth (RE) cations on the thermal stability and textural properties of a commercial NaY zeolite, used as precursor for cracking catalysts. It was observed that, like RE elements from the light group, the introduction of the elements from the heavy group causes an increase in the thermal stability of the zeolite, associated to structure collapse temperature, which is independent of the RE nature introduced for high exchange level. Micropore surface area decreases as function of the exchange level of RE cations.

Introdução

Grande parte dos catalisadores de FCC utilizam em sua formulação zeólitas Y dopadas com elementos de terras-raras (TR), normalmente uma mistura de terras-raras da fração leve (principalmente lantânio, cério, neodímio e praseodímio)[1]. A literatura especializada apresenta inúmeros artigos que discutem a influência dessa mistura no desempenho dos catalisadores. Sabe-se que o lantânio apresenta um papel importante na formulação, uma vez que está associado a um aumento das estabilidades térmica e hidrotérmica e, também, a uma maior acidez do catalisador [2,3,4,5].

No entanto, nos últimos anos, o mercado de TR tem sofrido grandes mudanças, também motivado pelo aumento no número de aplicações desses elementos em tecnologias de ponta. Com isso, a mistura

tradicionalmente usada no preparo de catalisadores de craqueamento teve seu preço elevado e o mercado passou a oferecer misturas mais baratas, com uma composição diferente da anterior, envolvendo novos elementos, inclusive da série dos TR pesados. Diante desse cenário, este trabalho teve por meta preparar zeólitas tipo TRNaY, compostas por TR individuais da fração pesada, tais como hólmio (Ho), érbio (Er) e túlio (Tm) e caracterizá-las, com ênfase ao estudo da estabilidade térmica desses sistemas.

Experimental

- Preparo dos Catalisadores.

Os catalisadores foram preparados a partir de uma zeólita NaY comercial (cedida pelo CENPES/PETROBRAS) usando o processo de troca iônica convencional [6, 7, 8]. Os cátions de TR (Ho, Er e Tm) foram introduzidos na

zeólita a partir da troca iônica com soluções individuais de nitratos de TR (TR(NO₃)), com concentrações variando entre 0,1 a 0,8 mols/L, obtidas a partir da abertura dos respectivos óxidos de TR com ácido nítrico (6 mols/L), a quente. Após a troca e lavagem com água deionizada, as zeólitas foram secas por 18 h à 110°C e, em seguida, calcinadas à 500°C por 2 h, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

- Caracterização.

O teor de TR nos catalisadores foi determinado através de análise por espectrometria de emissão de plasma, após a abertura das amostras com HCl a quente.

A área específica BET das zeólitas foi determinada em um analisador Gemini 2375 V1.01, sendo a área microporosa obtida pelo método t, empregando-se a equação de Harkins e Jura [9].

A razão Si/Al foi obtida usando a técnica de espectroscopia no infravermelho, em equipamento BOMEM com acessório para reflectância difusa (DRIFTS). Nesse caso, as zeólitas foram misturadas em KBr ultrapurpo na proporção de 1:30.

- Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das zeólitas foi avaliada pelas técnicas TG/DTA, utilizando o equipamento Universal VI.7F TA Instruments, sob atmosfera de N₂. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de 25°C a 1050°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Cerca de 20 mg de amostra foi colocada em um cadinho de platina para a análise. O material empregado como referência foi a α -alumina.

Resultados e Discussão

- Composição.

Na tabela 1 são apresentadas informações relativas ao teor de terras-raras, percentual de troca e razão Si/Al dos catalisadores estudados.

Nota-se que, com o avançar da troca iônica, ou seja, aumentando-se o teor de TR nas zeólitas, houve um aumento significativo na razão Si/Al. Isso indica uma desaluminização da zeólita, provavelmente decorrente da troca iônica ter sido realizada em meio ácido (pH \approx 3,5), seguida de calcinação à alta temperatura. Essa hipótese já foi confirmada para zeólitas TRNaY da fração leve, que seguiram o mesmo procedimento de preparo ora utilizado [8]. Através de análise de RMN Al²⁷, verificou-se que a maior desaluminização ocorreu na zeólita trocada com lantânio, onde 11% dos átomos de alumínio presentes estavam fora da rede. No entanto, em função do elevado caráter paramagnético dos elementos da fração pesada, não foi possível realizar ensaios de RMN nestas amostras e, portanto, confirmar os resultados de razão Si/Al determinados por IV.

Tabela I – Composição química dos catalisadores.

Catalisador	Teor de TR (%p/p)	Grau de troca iônica (%)	Razão Si/Al
NaY	0	0	2,7
HoNaY	5,7	26	2,5
	9,3	44	2,7
	13 ^a	62	3,0
ErNaY	5,3	24	2,9
	10,1	47	3,2
	9,7	45	3,5
	12,5 ^a	59	4,3
TmNaY	13,9 ^b	66	4,5
	3,9	17	2,8
	6,4	29	2,9
	8,7	40	2,9

(a) 2 trocas consecutivas com a solução de TR indicada; (b) 3 trocas consecutivas com solução de TR indicada.

- Área Específica.

Na figura 1 são apresentados os resultados das áreas específicas externa e microporosa dos catalisadores que apresentam um teor de TR entre 9 e 11%. A área BET é indicada pelo topo de cada barra uma vez que ela é a somatória dessas duas áreas.

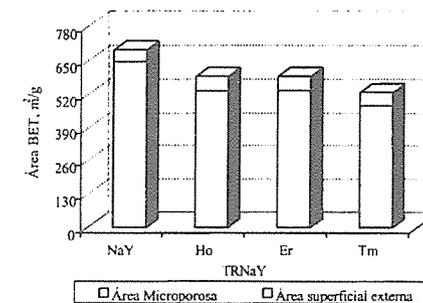


Figura 1 – Área específica dos catalisadores com teor de TR entre 9 e 11%.

Observa-se que a introdução de cátions de TR promoveu uma diminuição da área BET devido fundamentalmente a uma queda no valor da área microporosa. Tal efeito pode ser atribuído à presença dos cátions de TR hidratados ([TR(H₂O)_n]³⁺) ou de espécies de alumínio fora da rede cristalina no interior dos poros e canais da zeólita, causando uma diminuição da área de microporos. Uma outra explicação seria uma possível perda de cristalinidade da zeólita após a troca com TR. Nota-se que a diminuição da área ocorreu de forma semelhante para os elementos Ho e Er mas se mostrou mais significativa para a zeólita TmNaY.

A influência do teor de TR na área específica microporosa dos catalisadores pode ser observada na Figura II.

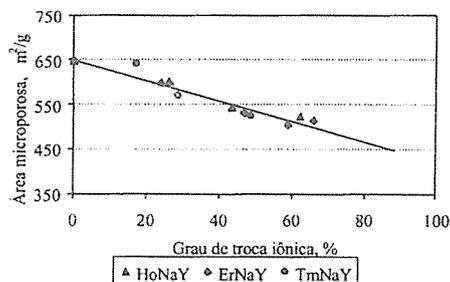


Figura II - Áreas microporosas dos catalisadores em função do percentual de troca.

Nota-se uma diminuição dessas áreas com o aumento do conteúdo de TR nas zeólitas, provavelmente associado a um maior bloqueio dos microporos.

Estabilidade térmica: Temperatura de desidratação

Uma curva típica na análise de TG/DTA para zeólitas trocadas com terras-raras é mostrada na Figura III.

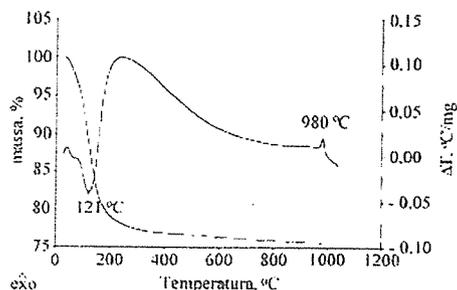


Figura III - Termograma da zeólita ErNaY (10,1%).

O primeiro pico, endotérmico, que aparece em todos os termogramas na faixa de 115-130°C, corresponde à perda de moléculas de água das cavidades zeolíticas ou de outras espécies voláteis, quando presentes. Um segundo pico endotérmico, porém muito largo e pouco definido, também pode ser visto na faixa de 300-800°C e corresponde à perda de massa devido às hidroxilas estruturais das zeólitas. O

terceiro pico, de alta temperatura e exotérmico, atribuído ao colapso estrutural da rede zeolítica ou a uma mudança de fase, foi usado como medida da estabilidade térmica das zeólitas.

As temperaturas de desidratação e de colapso cristalino obtidas na análise térmica das zeólitas estudadas são mostradas na Tabela III.

Sabe-se que quando uma zeólita Y é aquecida a temperaturas na faixa de 500°C, os grupos hidroxila associados aos átomos de alumínio são parcialmente removidos, resultando na formação de átomos de alumínio tricoordenados e eliminação de água. Isso confere mudanças significativas no número, distribuição e natureza dos grupos ácidos presentes no catalisador [10]. Nos experimentos de análise térmica realizados não foi possível identificar a temperatura na qual esse fenômeno ocorre nas zeólitas estudadas. No intervalo entre 300 e 800°C observam-se pequenas variações de massa e energia associadas a esse processo porém, difíceis de serem quantificadas.

Tabela III - Resultados de análise térmica dos catalisadores.

Catalisador	Teor de TR % (p/p)	Temperatura, °C	
		Desidratação	Colapso
NaY	---	127	889
HoNaY	5,7	116	980
	8,4	121	988
	13,0	129	988
ErNaY	5,3	119	969
	9,7	123	984
	10,1	121	980
	12,5	113	993
TmNaY	13,9	127	993
	3,9	116	972
	6,4	119	980
	8,7	121	977

Por outro lado, a temperatura de desidratação das zeólitas é bem definida, e pode oferecer informações úteis a respeito da intensidade da força de ligação das moléculas de água nas zeólitas. Uma comparação entre as temperaturas de desidratação das zeólitas contendo entre 9 e 11% de TR, pode ser vista na Figura IV.

Observa-se que a temperatura de desidratação diminui com a introdução das TR na zeólita, na faixa de concentração apresentada. Uma possível explicação para esse comportamento está na razão Si/Al, que, de modo geral, sofreu um aumento após a introdução das TR. Segundo Martins [11], a temperatura de desidratação das zeólitas tende a diminuir com o aumento da razão Si/Al, uma vez que a superfície torna-se mais hidrofóbica.

Em concordância com os resultados anteriores, tem-se o trabalho de Chandwadkar e Kulkarni [12] que estudaram

o efeito da desaluminização de zeólitas NaY e concluíram que a desaluminização interfere diminuindo a temperatura de desidratação da zeólita.

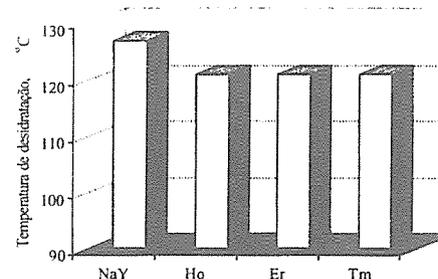


Figura IV - Temperatura de desidratação das zeólitas TRNaY para teores de TR entre 9 e 11%.

Uma análise da energia de hidratação dos cátions de TR (Tabela IV) mostra que o $\Delta G_{\text{hidratação}}$ dos mesmos são semelhantes, com um ligeiro aumento observado em função do aumento do número atômico, o que está de acordo com o comportamento indicado na Figura IV.

Tabela IV - Energia de hidratação dos cátions de TR [13].

TR ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺
$\Delta G_{\text{hidratação}}$ (erg-ion)	5,80	5,83	5,86

Quando analisa-se o efeito do teor de TR na $T_{\text{desidratação}}$ da zeólita (Figura V) nota-se que um aumento do teor promove um aumento nessa temperatura.

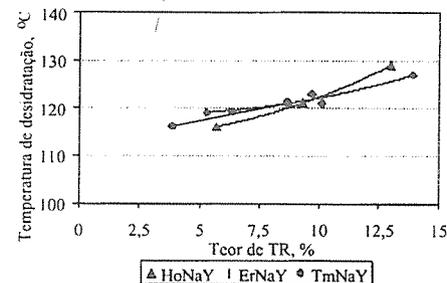


Figura V - Influência do teor de TR na temperatura de desidratação das zeólitas TRNaY.

Esses resultados parecem incoerentes com o anterior pois um aumento no teor de TR está associado a uma

maior razão Si/Al e também a uma maior desaluminização da zeólita devido às condições de preparo tornarem-se mais agressivas. A justificativa provavelmente está num outro parâmetro que começa a ter influência para trocas superiores a, aproximadamente, 30-40% conforme observado na Figura V, e que compete com o fenômeno da desaluminização.

Shiralkar e Kulkarni [14] obtiveram resultados semelhantes quando estudaram zeólitas TRNaY com altos teores de TR. Ao nosso entender, isso pode ocorrer devido a alterações importantes nas forças de campo às quais a água é submetida. Para baixos teores de TR, as forças são relativamente pequenas, mas, à medida que se aumenta a quantidade de íons de terras-raras que, por característica própria, apresentam um alto poder de polarização, a força de ligação das TR com as moléculas de água torna-se cada vez mais intensa, ocasionando um justificável aumento na $T_{\text{desidratação}}$.

Estabilidade térmica: Temperatura de colapso estrutural

Nota-se que introdução de TR na zeólita sempre é acompanhada de um aumento da temperatura de colapso estrutural, ou seja, gera-se um aumento na estabilidade térmica do sistema, conforme observado na Figura VI. Dessa forma, não apenas o lantânio, que já foi muito estudado, mas as terras-raras da fração pesada, aqui analisadas, também conferem uma maior estabilidade térmica à estrutura zeolítica.

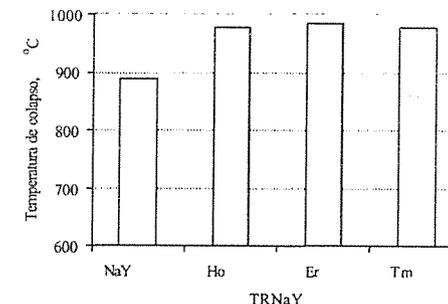


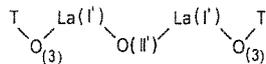
Figura VI - Temperatura de colapso dos catalisadores para teores de TR entre 9 e 11%.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Trif *et al.* [2] que também estudaram a estabilidade térmica de uma zeólita TRNaY, onde TR correspondia a uma mistura de elementos de terras-raras. Os autores encontraram uma temperatura de colapso cristalino da zeólita TRNaY cerca de 50°C acima da obtida para a zeólita NaY original.

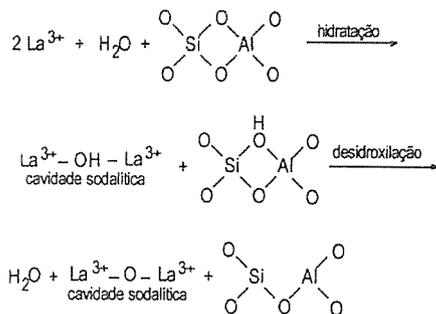
Esse efeito positivo das TR na estabilidade térmica das zeólitas pode ser explicado em função da valência do

cátion trocado. Os cátions divalentes têm um efeito estabilizador muito maior do que os monovalentes, enquanto as zeólitas trocadas com cátions trivalentes tendem a ser ainda mais estáveis [15].

Além disso, no caso particular das zeólitas modificadas com elementos de TR, o aumento da estabilidade térmica tem sido atribuído à formação de ligações tipo TR-O-TR no interior das cavidades sodalíticas, as quais estabilizariam a estrutura cristalina ao formarem pontes com seus tetraedros estruturais, seguindo o esquema proposto por vários pesquisadores para o La [16, 17, 18, 19]:



Rabo [5] propôs um mecanismo de formação de ligações tipo La-O-La na estrutura das zeólitas trocadas com La, partindo-se do princípio de que uma única molécula de água estaria presente em cada cavidade sodalítica e que o grupo hidroxila associado à molécula de água é compartilhado por dois cátions de La:



De fato, a hipótese proposta por Rabo [5] de que as ligações La-O-La estabilizariam a rede zeolítica é plausível, uma vez que essas ligações são muito resistentes a tratamentos térmicos a altas temperaturas. A ruptura das ligações entre os íons La^{3+} nas estruturas La-O-La dos tetraedros dos prismas hexagonais levaria ao colapso da rede cristalina [19]. O mesmo mecanismo também pode ser esperado para os outros elementos de TR, uma vez que o aumento da estabilidade foi bastante similar em todas as zeólitas TRNaY. Isso indica que a natureza dos elementos de TR aparentemente não é muito importante, sendo suficiente a presença de qualquer um desses elementos na zeólita para se promover uma maior estabilidade.

Um outro aspecto bastante interessante que deve ser considerado no estudo da estabilidade térmica das zeólitas é a influência do teor de TR nas zeólitas modificadas. A Figura VII mostra as curvas de colapso

estrutural das zeólitas TRNaY como função do grau de troca iônica.

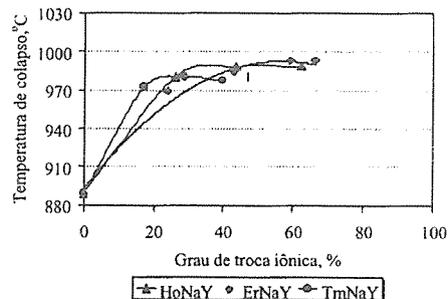


Figura VII - Influência do grau de troca iônica na estabilidade térmica das zeólitas.

Observa-se que a temperatura de colapso estrutural aumenta progressivamente com o teor de TR, até atingir um patamar. A partir desse valor, um aumento no teor de TR (ou no grau de troca iônica) não mais ocasiona um aumento na temperatura de colapso da estrutura zeolítica. O valor máximo da estabilidade térmica ocorre a, aproximadamente, 40% de troca. Estes resultados estão em acordo com a literatura, onde outros trabalhos relacionando o aumento da estabilidade térmica de zeólitas com o aumento do teor de TR leves já foram anteriormente publicados [19,20].

O efeito das TR na estabilidade térmica das zeólitas poderia ainda ter sido maior se não fosse a presença de sódio na rede. De fato, já é bastante conhecida a influência negativa do sódio na estabilidade térmica das zeólitas [21]. Segundo Witoshkin [22], o sódio pode interagir com o vanádio (se presente na alimentação), formando um eutético de baixo ponto de fusão, acelerando o processo de desativação hidrotérmica do catalisador no regenerador. Nos catalisadores industriais, o teor de Na é mantido o menor possível, de forma a impedir o colapso estrutural da zeólita sob as condições de temperatura encontradas pelo catalisador [23].

Conclusões

Em relação às propriedades texturais, a adição dos cátions de terras-raras da fração pesada, independentemente da sua natureza, tende a diminuir a área microporosa da zeólita NaY. Esse efeito torna-se ainda mais pronunciado à medida que o teor de terra-rara introduzido na zeólita aumenta.

A razão Si/Al das zeólitas NaY parece ser afetada pela introdução das terras-raras, principalmente naquelas com elevado grau de troca iônica. Uma pequena desaluminização foi observada nas zeólitas,

provavelmente decorrente das condições ácidas da troca iônica e/ou do tratamento térmico de calcinação.

Os resultados de análise térmica mostraram que, não apenas o lantânio, mas também as terras-raras da fração pesada aqui estudadas (Ho, Er, Tm), promovem um aumento na estabilidade térmica da zeólita, indicado por uma maior temperatura de colapso da zeólita dopada. O teor de TR utilizado é um parâmetro importante pois um aumento do mesmo gera uma maior estabilidade térmica até que se atinja um valor máximo (40% de troca, aproximadamente), que é praticamente o mesmo para todas as TR. Para percentuais de troca superiores a 40% o aumento na estabilidade térmica conferido independe do tipo de TR utilizado.

Referências Bibliográficas

- G.N. Sauvion; P. Ducros *Journal of Less-Common Metals*, 1985, 111, 23.
- E. Trif; D. Strugaru; I. Ivan; R. Russu; G. Gheorghe; A. Nicula *Journal of Thermal Analysis*, 1994, 41, 871.
- C. Li; L.V.C. Rees *Zeolites*, 1986, 6, 60.
- C.V. McDaniel; P.K. Maher *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Rabo, J. A. Ed., ACS Monograph 171, capítulo 4, p. 285, 1976.
- J.A. Rabo; C.L. Angell; V. Schomaker in IV International Congress on Catalysis, Moscow, 1968.
- F. Lemos, F.R. Ribeiro, M. Kern, G. Giannetto, M. Guisnet *Applied Catalysis*, 1987, 29, 43.
- F. Lemos, F.R. Ribeiro, M. Kern, G. Giannetto, M. Guisnet *Applied Catalysis*, 1988, 39, 227.
- F.E. Trigueiro, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- W.D. Harkins; G. Jura *Journal of The American Chemical Society*, 1944, 66, 1366.

- B.W. Wojciechowski; A. Corma *Catalytic Cracking - Catalysts, Chemistry and Kinetics*, H. Heinemann, Ed., Chemical Industries, Vol.25, Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
- R.L. Martins; Técnicas Termoanalíticas Aplicadas ao Estudo de Peneiras Moleculares. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares - CYTED, (D. Cardoso, E.A.U. Gonzalez, S. L. Jahn, Ed.), São Carlos-SP, p. 203-237, 1995.
- A.J. Chandwadkar; S.B. Kulkarni *Journal of Thermal Analysis*, 1980, 19, 313.
- J. M'Halla C. R. *Acad. Sc. Paris*, 1984, 2(7), 259.
- V.P. Shiralkar; S.B. Kulkarni *Journal of thermal Analysis*, 1982, 25, 399.
- R.W. Baker; P.K. Maher; J.J. Blazek *Hydrocarbon Process.*, 1968, 47(2), 125.
- J.V. Smith; J.M. Bennett; E.M. Flanigen *Nature*, 1967, 215, 241.
- J. Scherzer; J.L. Bass; F.D. Hunter *Journal of Physical Chemistry*, 1975, 79, 1194.
- M.L. Castenoble; W.J. Mortier; J.B. Uytterhoeven *Journal of Chemical Society, Faraday I*, 1977, 73, 466.
- F. Mauge Tesis doctoral, Universidad Claude Bernard Lion I, Francia, 1984.
- A.P. Bolton *Experimental Methods in Catalytic Research*, Vol. II, Academic Press, New York, p.1, 1976.
- G.R. Bond *U.S. Patent 2.617.712*, 1949.
- A. Witoshkin in *Petroleum Catalysts and Process Seminar*, Geneva, Switzerland, September, 1988.
- P.B. Venuto; E.T. Habibi *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, 18, 1.



Modificações no Estado de Oxidação do Metal e na Superfície do Suporte Induzidas por "Backspillover" de Hidrogênio em Catalisadores de Ru e Ru-Pt Suportados em NaY.

Ruth L. Martins¹, Maria Auxiliadora Baldanza¹, Marcos T. Lima¹, Martin Schmal^{1,2}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502- Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

² Escola de Química- UFRJ, Caixa Postal 68542, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil
e-mail: Ruth@peq.coppe.ufrj.br.

Resumo - Abstract

Através da adsorção de moléculas sondas como CO, NO e piridina, pode ser observado, por espectroscopia ao infravermelho, a reatividade das espécies de H₂ armazenado no suporte quando da redução dos catalisadores de RuNaY, e Ru-PtNaY. No catalisador de RuNaY, estas espécies reduziram o Ru^{III} formado em presença de CO e NO (por ruptura oxidativa de aglomerados Ru⁹ e por adsorção dissociativa de NO), bem como o Ru catiônico que não foi reduzido inicialmente (por forte interação com a zeólita), fazendo com que estas moléculas sonda ficassem adsorvidas no Ru⁰ em forma de ponte para o CO, e linearmente, para o NO ou fosse protonada, no caso da piridina, pelo sítio de Brønsted formado pela redução do Ru catiônico. Nos catalisadores bimetalícos não foram observadas formação de CO ligado em ponte ao Ru⁰, nem a adsorção dissociativa do NO no Ru⁰ por efeitos geométricos da presença do segundo metal.

Infrared spectroscopy showed to be an excellent tool to investigate the reactivity of H₂ species to probe molecules like CO, NO and pyridine adsorbed on the reduced Ru and Ru-PtNaY catalysts. On RuNaY catalyst, H₂ was able to reduce the Ru^{III} species formed by oxidative disruption of Ru clusters, in the presence of CO, or by dissociative adsorption of NO, being the CO and NO chemisorbed on bridge and linear form respectively. Pyridine was protonated by Brønsted acids formed when H₂ reduced the Ru cations which were in strong interaction with the support. Bimetallic catalyst was not able to chemisorb CO on bridge form or to dissociate NO due to the presence of the second metal which avoid two Ru⁰ atoms in close neighborhood.

Introdução

Muitos fenômenos importantes, em catálise têm sido atribuídos ao "spillover" de Hidrogênio, H₂, ou seja, atribuídos à migração de espécies de H de uma fase onde é adsorvida, para outra onde, normalmente, não adsorve. Estes fenômenos são relativos a melhorias na capacidade de adsorção, trocas isotópicas realizadas em condições menos severas, forte interação metal-suporte, modificações mássicas no suporte, etc. Relativamente ao processo catalítico, as espécies de H₂ mantêm a superfície do catalisador limpa, criando e regenerando sítios ativos através de um mecanismo designado como "controle remoto"¹, aumentando a atividade e inibindo a desativação.

Na literatura encontram-se vários trabalhos referentes à natureza das espécies de H₂ os quais, em sua grande maioria, apoiam a hipótese da espécie atômica. Esta, encontra suporte no fato de que muitas reações observadas por H₂ também o são quando o substrato é submetido ao H atômico proveniente de fontes externas (descarga de micro-ondas ou filamento aquecido). Entretanto espécies carregadas mono-atômicas, tri-atômicas bem como tri-atômicas neutras, também têm sido relatadas². Certamente pode admitir-se que a formação de H atômico, quer por adsorção dissociativa no metal (pré-requisito para o H₂) ou por atmosfera gasosa submetida à descarga de micro-onda ou filamento aquecido, é o caminho para produzir-se espécies H na superfície do suporte. As espécies H⁺ não exibem memória de sua

criação, particularmente após difusão em distâncias macroscópicas através do suporte. Após a sua formação, a natureza física das espécies atômicas dependem do sistema catalítico, da interação específica com o suporte e com as espécies co-adsorvidas.

Roland e Roessner³ concluíram, após interpretarem uma grande variedade de dados experimentais, que a natureza das espécies de H₂ podem ser descritas considerando sua interação com o suporte. Elas funcionam como doadoras de elétrons, e sua ocupação eletrônica vai depender da razão entre espécies de H fracamente adsorvidas (neutras) e as fortemente adsorvidas (ionizadas). Espécies de H e H⁺ coexistem na superfície e a razão entre estas espécies é determinada pelas propriedades eletrônicas do sistema adsorvato / sólido.

Em geral, experimentos publicados na literatura baseados no fenômeno de "spillover" utilizam H₂ na fase gasosa, por considerarem as espécies provenientes de "backspillover", que afloram à superfície, pouco reativas.

Em trabalhos anteriores^{4,5}, investigou-se as formas do CO e NO adsorvidos em catalisadores de Ru suportados em zeólitas trocadas com diferentes cátions, utilizando-se a espectroscopia ao infravermelho. Esta ferramenta analítica mostrou ser um excelente meio de estudar-se interações metal-suporte, estado de oxidação dos átomos metálicos da superfície, natureza das espécies de CO e NO adsorvidas e sua estequiometria com o metal, efeito do tamanho das partículas metálicas, etc.

Neste trabalho, abordamos a reatividade das espécies de H₂ que afloram à superfície quando são "ativadas" por aquecimento, com moléculas co-adsorvidas e com o suporte, em catalisadores de Ru e Ru-Pt suportados em NaY

Experimental

Catalisadores de Ru e Ru-Pt suportados em NaY foram preparados por troca iônica com solução de Ru(NH₃)₆Cl₃, e mistura desta com solução aquosa de Pt(NH₃)₄Cl₃, respectivamente, por 50 horas, à temperatura de 313 K e agitação mecânica.

As análises ao Infravermelho foram realizadas em aparelho com transformada de Fourier da Perkin Elmer, modelo 2000, utilizando pastilhas auto-suportadas dos catalisadores com "espessura" de 9,8 mg cm⁻² e célula com janelas de CaF₂, equipada para operar em alto vácuo e aquecimento.

As amostras foram aquecidas à temperatura de 723 K em vácuo de 10⁻⁵ Torr e a seguir, hidrogênio foi introduzido nesta temperatura, por uma hora, em fluxo de 50 ml min⁻¹, seguida de vácuo de 10⁻⁵ Torr a 723 K, para assegurar a superfície livre de hidrogênio quimissorvido.

Os espectros das amostras assim reduzidas foram obtidos e usados como "background" para obtenção dos espectros das amostras com CO e NO adsorvidos irreversivelmente. Para a observação da região de hidroxilas os espectros das amostras reduzidas foram

divididos pelo "background" da atmosfera do compartimento de amostra do aparelho.

Cerca de 30 Torr de CO foi deixado equilibrar com a superfície por 30 minutos, à temperatura ambiente, seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr. A estabilidade térmica das espécies de CO adsorvidas foi avaliada por aquecimento sucessivo das amostras até 573 K. Experimentos com NO foram realizados com 7,6 Torr do gás e a estabilidade térmica das espécies formadas na superfície, avaliadas. O experimento com piridina foi realizado com o catalisador a 423K, exposto a 4 Torr da base, seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr.

Resultados e Discussão

Os espectros dos catalisadores de RuNaY e Ru-PtNaY reduzidos, são mostrados na figura 1.

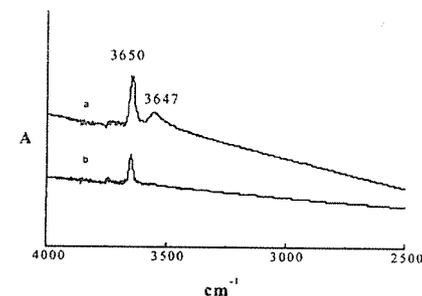


Figura 1-a-Ru NaY reduzido a 723 K; b- Ru-Pt NaY reduzido a 723 K.

Observa-se que nos catalisadores de RuNaY e Ru-PtNaY, após redução, formam-se bandas de hidroxilas estruturais localizadas prioritariamente nas cavidades α , para o primeiro e exclusivamente para o segundo, posições estas onde situavam-se os cátions de Ru e Pt que foram trocados com o Na e que, juntamente com este último, neutralizavam os Al da rede.

Adsorção de CO

Os espectros da adsorção irreversível de CO a 298K nos catalisadores de RuNaY e Ru-PtNaY reduzidos são mostrados nas figuras 2 e 3, respectivamente, bem como a estabilidade térmica das espécies na superfície.

No catalisador de RuNaY, figura 2, observam-se bandas em 2145, 2088 e 2036 cm⁻¹. A primeira foi atribuída a CO ligado a ions de Ru²⁺ não reduzidos, por forte interação destes com o suporte. A segunda foi atribuída a carbonilas múltiplas de Ruⁿ, onde n = 1-3, e a última a CO adsorvido linearmente em Ru⁰⁻⁸.

A fim de avaliar-se a estabilidade térmica das espécies de CO na superfície, a temperatura da pastilha foi elevada em etapas, e os respectivos espectros registrados (b-d).

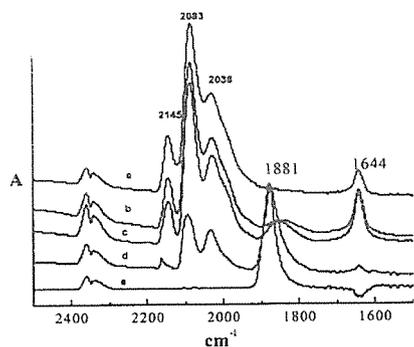


Figura 2-Ru NaY reduzido: a- quimissorção de CO a 298 K; b- aquecimento à 328 K, em vácuo de 10^{-5} Torr; c- aquecimento a 373 K em vácuo de 10^{-5} Torr; d- aquecimento a 473 K em vácuo de 10^{-5} Torr; e- aquecimento a 573 K em vácuo de 10^{-5} Torr.

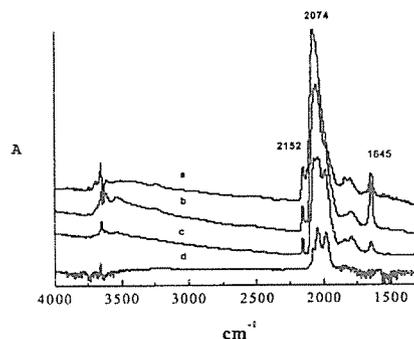


Figura 3-Ru-Pt NaY reduzido: a- quimissorção de CO a 328 K, em vácuo de 10^{-5} Torr; b- aquecimento a 373 K em vácuo de 10^{-5} Torr; c- aquecimento a 473 K em vácuo de 10^{-5} Torr; d- aquecimento a 573 K em vácuo de 10^{-5} Torr.

As três bandas observadas à temperatura ambiente, foram diminuindo de intensidade à medida que outra banda entre 1843 e 1880 cm^{-1} era formada, deslocando-se para número de onda maior, a medida que sua concentração crescia na superfície. Sugeriu-se que esta corresponderia a CO quimissorvido em ponte, em duas

partículas metálicas de Ru⁰ próximas. A redução do Ru com o aumento da temperatura, foi atribuída ao fenômeno de "back spillover" do hidrogênio. Este gás, armazenado na rede do suporte por ocasião da redução do catalisador aflorou à superfície sob forma reativa quando a temperatura foi elevada. Esta forma reativa de hidrogênio foi suficiente para reduzir o Ru^{II} ligado a multicarbonilas e formado pela fragmentação oxidativa do Ru^{VI}, e reagir com o oxigênio proveniente da adsorção dissociativa ou decomposição / desproporcionamento do CO⁶, formando água, evidenciada pela banda de 1645 cm^{-1} . Esta última tem sua intensidade aumentada até 373K, diminuindo a partir desta temperatura.

É interessante observar que o Ru⁰ formado por "back spillover" tem dispersão diversa do formado na redução inicial, o que permitiu a quimissorção do CO na superfície, sob a forma de ponte, ao invés da forma linear.

No catalisador de Ru-PtNaY, figura 3, um comportamento diferente foi observado: primeiramente, uma banda intensa e ligeiramente assimétrica no ramo direito, centrada em 2074, com um ombro em 2030 cm^{-1} aparece, sugerindo espécies lineares de CO adsorvido em Pt e Ru metálicos respectivamente.

Pequenas bandas situadas em 1843 e 1804 cm^{-1} sugerem presença de pequenas ilhas isoladas de Pt e Ru metálicos, respectivamente, provavelmente situadas na superfície externa da zeólita, onde a partícula metálica tende a crescer propiciando que o CO fosse ligar-se em ponte a estes metais.

Com a elevação da temperatura a 373K, a banda de 2074 cm^{-1} , atribuída a CO linearmente ligado à Pt metálica, praticamente não mais é observada e a de 1843 cm^{-1} também diminui de intensidade. Com a temperatura em 473K, bandas em 2152, 2078, 2041 e 1985 cm^{-1} aparecem bem delineadas, evidenciando a presença de multicarbonilas ligadas a Ru²⁺, Ru^{III} e as duas últimas, segundo Goodwin e Naccache⁶, a CO ligado a partículas com diâmetros iguais ou maiores que 1,0nm, de Ru⁰, respectivamente. A diferença nos números de onda observados, quando comparada ao espectro do catalisador monometálico de Ru, é atribuída ao efeito eletrônico da presença da Pt no catalisador bimetálico. Também a ausência da formação das multicarbonilas adsorvidas em Ru^{III} em CO ligado em ponte a dois átomos de Ru⁰ quando a temperatura foi elevada, no catalisador bimetálico, deve-se a efeitos geométricos da presença da Pt, que estaria impedindo situações onde dois átomos adjacentes de Ru⁰ estivessem disponíveis para ligarem-se ao CO. O fenômeno de "backspillover" de hidrogênio ainda é detectado no catalisador bimetálico, como pode ser observado pela formação de água, (1645 cm^{-1}) e redução de mais Ru ou Pt na forma de cátion trocado, observada pelo surgimento de hidroxilas estruturais, de alta e baixa frequências, na zeólita (3650 e 3550 cm^{-1}) a 373K e 473 K.

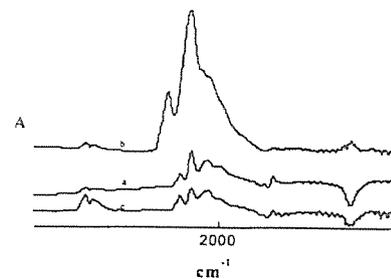


Figura 4 RuNaY reduzido: a- adsorção de CO a 573 K.; b- adsorção de CO a 298 K; c- aquecimento de b a 573 K.

O experimento descrito na figura 4, evidencia a necessidade do H₂, para que haja nova redução das espécies de CO em Ru^{III} e formação de CO ligado em ponte a dois átomos de Ru⁰ vizinhos. A amostra após ser reduzida e resfriada, como descrita no experimento relativo a figura 2, foi novamente aquecida a vácuo a 573 K, objetivando-se eliminar os H₂, que, por "backspillover", migra para o metal e desorve como H₂, sendo bombeado pelo sistema de vácuo. Nesta temperatura então expôs-se a pastilha a 30 Torr de CO. O espectro a da figura 4 mostra as três bandas exibidas na figura 2a, com intensidades bem menores devido à temperatura de adsorção. Ao se expor a pastilha novamente a 30 Torr de CO à temperatura ambiente, (b), a intensidade das bandas devidas às espécies carbonilas foram semelhantes, em intensidade, às mostradas na figura 2a. Ao aquecer-se novamente a pastilha a 573 K, (c) as bandas retornaram à intensidade inicial, (espectro a, figura 4).

Adsorção de NO

A figura 5 mostra a adsorção de NO na amostra de RuNaY reduzida.

A exposição do catalisador reduzido ao NO mostrou o aparecimento de duas bandas em 1938 e 1889 cm^{-1} , atribuídas ao NO adsorvido em Ru oxidado e Ru reduzido, respectivamente. A origem das espécies de Ru^{III} foi atribuída à adsorção dissociativa do NO em dois átomos de Ru⁰ vizinhos. Bandas adicionais em 1411 e 1271 cm^{-1} referem-se a espécies nitrato e nitrito formadas no suporte. Observa-se que a simples exposição da superfície ao NO conduziu à formação de hidroxilas estruturais absorvendo em 3648 e 3549 cm^{-1} . Sugere-se que estas foram formadas por deslocamento das espécies de H₂ de posições onde provavelmente espécies nitrato e nitrito formaram-se no suporte. Este deslocamento permitiu que este H ativo reduzisse espécies de Ru incompletamente reduzidas, por

forte interação com a zeólita, dando origem, então a novas hidroxilas estruturais. Quando a temperatura da pastilha foi elevada, mais espécies de H₂ foram "ativadas" e a redução das espécies de Ru^{III} prosseguiu, diminuindo a intensidade da banda em 1938 cm^{-1} e aumentando a intensidade da banda em 1889 cm^{-1} a qual foi a única que prevaleceu a 573 K.

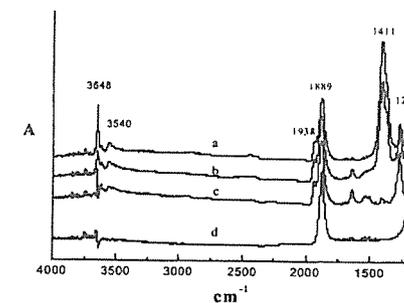


Figura 5 RuNaY reduzido: a-adsorção de NO a 298 K; b- aquecimento a 373 K em vácuo de 10^{-5} Torr; c- aquecimento a 473 K; d- aquecimento a 573 K em vácuo de 10^{-5} Torr.

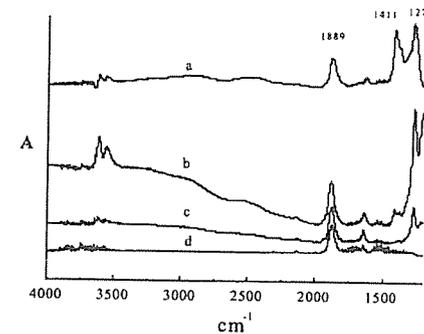


Figura 6 Ru-Pt NaY reduzido: a- adsorção de NO a 298 K; b- aquecimento a 373 K em vácuo de 10^{-5} Torr; c- aquecimento a 473 K em vácuo de 10^{-5} Torr; d- aquecimento a 573 K em vácuo de 10^{-5} Torr.

A figura 6 mostra a adsorção de NO no catalisador bimetálico de Ru-Pt. Diferentemente do mono-metálico, NO não adsorve dissociativamente no Ru, pois a presença do segundo metal não permite dois átomos de Ru vizinhos, condição necessária para que a adsorção dissociativa ocorra. Bandas em 1889, 1411 e 1271 cm^{-1} fizeram-se presentes, relativas a NO ligado a Ru⁰ e às espécies nitrato

e nitrito no suporte, respectivamente. As formações de água e hidroxilas estruturais resultantes de "backspillover" de H também ficaram evidentes principalmente à temperatura de 373 K.

Adsorção de Piridina

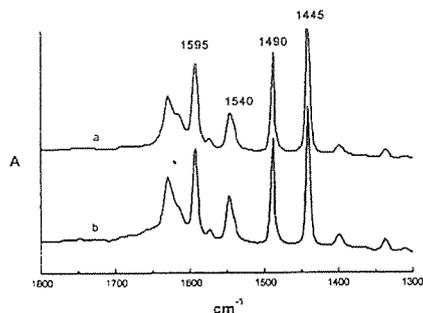


Figura 7-RuNaY reduzido: a- adsorção de piridina a 423 K seguida de vácuo a 10^{-5} Torr.; b- aquecimento a 573 K.

A figura 7 mostra os espectros obtidos quando o catalisador de RuNaY reduzido foi exposto a 4 Torr de piridina. No espectro a, as bandas em 1595 e 1450 cm^{-1} são devidas à interação dos cátions (Na e algum Ru que não tenha sido reduzido) com a base, uma vez que as zeólitas, tal qual sintetizadas, não devem conter sítios ácidos de Lewis. A banda em 1540 cm^{-1} refere-se à piridina protonada nos sítios de Brønsted, tendo a banda em 1490 cm^{-1} contribuições dos sítios de Brønsted e dos cátions presentes. Ao aquecer-se a pastilha a 573 K, os H_2O foram "ativados" e reduziram algum Ru que tenha permanecido catiônico, após a redução da pastilha, por forte interação com a zeólita. As novas hidroxilas estruturais assim formadas, protonaram a piridina deslocada do cátion que foi reduzido, aumentando as áreas das bandas em 1540, 1490 cm^{-1} e diminuindo a de 1445 cm^{-1} (tabela 1)

Tabela 1 - Área das bandas devidas às interações da piridina com os sítios ativos

Espectros	1540 cm^{-1}	1490 cm^{-1}	1450 cm^{-1}
a	0,569	1,573	2,337
b	0,70	1,644	2,176

Conclusões

O presente trabalho conduziu às seguintes conclusões:

-Catalisadores de Ru e Ru-PtNaY, quando reduzidos a 773 K experimentam o fenômeno de "spillover" de H, ficando estas espécies armazenadas no suporte.

-Catalisadores de RuNaY (figura 2) após reduzidos e expostos a CO, experimentam o fenômeno de ruptura oxidativa dos aglomerados de Ru^0 e formam bandas em 2088 e 2036 cm^{-1} atribuídas a multicarbonilas de CO ligada a Ru^{2+} e CO ligado linearmente ao Ru^0 , respectivamente. A banda observada em 2145 cm^{-1} refere-se ao CO ligado ao Ru catiônico que manteve-se neste estado de oxidação após a redução do catalisador, por forte interação com a zeólita.

-Por ação de "backspillover" do H_2O "ativado" pelo aquecimento da pastilha, as espécies oxidadas de Ru são reduzidas novamente, e o Ru^0 formado, bem como o já existente na superfície, adquirem uma dispersão menor do que a observada quando da redução da pastilha. Isto reflete-se na forma com que o CO fica quimissorvido no metal, apresentando-se sob a modalidade ponte, ligado a dois átomos de Ru^0 vizinhos. Ao mesmo tempo, novas hidroxilas estruturais são formadas e água na superfície da zeólita foi detectada pela presença das bandas em 3650, 3450 e 1645 cm^{-1} , respectivamente.

-O experimento mostrado na figura 4 onde as espécies de H_2 foram eliminadas antes da introdução de CO na superfície confirma que a migração das espécies de H_2 , "ativadas" por aquecimento, é condição necessária para que as espécies de Ru^{2+} sejam reduzidas e para que o CO ligue-se às espécies de Ru^0 na modalidade ponte.

-Catalisadores bimetalicos de Ru-Pt, apesar de experimentarem o fenômeno de "spillover" de H com a redução da pastilha não formam espécies de CO ligados em ponte ao Ru^0 , quando estas espécies são "ativadas" por elevação da temperatura, devido a efeitos geométricos da presença do segundo metal, que não permitem dois átomos de Ru^0 em vizinhança próxima.

-Catalisadores de RuNaY adsorvem NO molecular e dissociativamente, formando espécies de NO ligadas a Ru^0 e Ru^{2+} , respectivamente (bandas em 1989 e 1938 cm^{-1}). Por "backspillover" as espécies de NO ligadas ao Ru^{2+} são convertidas às espécies de NO ligadas linearmente ao Ru^0 , em decorrência da redução do Ru^{2+} .

-A presença do segundo metal (Ru-PtNaY) elimina a possibilidade da adsorção dissociativa do NO, por razões eletrônicas e geométricas. A Pt interagindo com o Ru, faz com que a interação deste último com o NO seja fraca, e a ligação NO não é então rompida (efeito eletrônico). Por outro lado, a presença do segundo metal impede que tenha-se dois átomos de Ru^0 vizinhos, para a adsorção dissociativa do NO (efeito geométrico). O efeito do "backspillover" das espécies de H_2O "ativadas" é observado pelo aparecimento de novas bandas de hidroxilas estruturais e formação de água na superfície à temperatura ambiente e a 373 K.

-Quando a superfície do catalisador de RuNaY reduzido foi exposta à piridina e aquecida a 573 K, os cátions de Ru

não reduzidos inicialmente, por estarem em forte interação com a zeólita, foram então reduzidos por ação de "backspillover" das espécies "ativadas" de H_2O formando hidroxilas estruturais que protonaram a piridina deslocada do cátion.

Referências Bibliográficas

- 1-B. Delmon, C.R. Hebdou, Séances Acad. Sci. (Paris) Serie C 1979, 289, 173.
- 2-G.M. Pajonk in Studies in Surface Science and Catalysis, New Aspects of Spillover Effect in Catalysis, T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchima, M. Masai Ed; Elsevier, Amsterdam-London-New York- Tokyo, 1993, Vol. 77, 85-94.
- 3-U. Roland e F. Roessner in Surface Science and Catalyst, Spillover and Migration of Surface Species on Catalyst, Can Li, Qin Xin Ed Elsevier, Amsterdam, 1997, Vol. 112, 191-200.
- 4-R.L.Martins, C. Barbosa, E.F.S Aguiar in Anais do XVI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Cartagena, Colombia, Vol 3, 1931.
- 5-R.L. Martins, M. A. Balanza, M.T. Lima, M. Schmal, in Anais do X Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, Bahia, 1999, 57.
- 6-J.G. Goodwin Jr., C. Naccache, J. Catal., 1980, 64, 482.
- 7-F.Solymosi, J. Raskó, J. Catal., 1989, 15, 107.
- 8-J.L.Robbins, J. Catal., 1989, 115, 120.

Efeito do Cátion de Compensação na Reatividade de Cloreto de t-Butila sobre Zeólita Y

Rodrigo J. Corrêa e Claudio J. A. Mota*

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

Resumo - Abstract

Estudou-se a reação de cloreto de t-butila em zeólitas NaY, AgY, CuY e FeY, verificando a formação do intermediário alcóxido e do produto de eliminação. A reação foi monitorada por espectroscopia no infra-vermelho sendo observado que, principalmente à baixa temperatura, as zeólitas trocadas com Na⁺ e Ag⁺ tendem a favorecer o produto de eliminação, enquanto as zeólitas trocadas com Cu²⁺ e Fe³⁺ favorecem a formação do intermediário alcóxido, caracterizado pela presença de bandas em 1362 e 1397 cm⁻¹. A diferença de comportamento das zeólitas pode ser explicada pela força de interação entre o cátion de compensação e os oxigênios da rede.

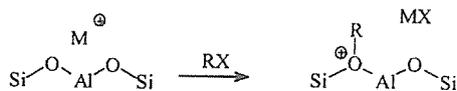
The reaction of t-butyl chloride with NaY, AgY, CuY and FeY zeolites were studied to verify the formation of the alkoxide and elimination products. The reaction was followed by infrared spectroscopy. It was observed that, at low temperature, the NaY and AgY zeolites favor the elimination product, probably isobutene, while the CuY and FeY zeolites favor the alkoxide, which was characterized by the bands at 1362 and 1397 cm⁻¹. The difference in the behavior of the zeolites can be explained by the strength of the coordination between the cations and the framework oxygen atoms.

Introdução

Zeólitas são amplamente usadas em catálise heterogênea devido a sua capacidade de adsorver e transformar compostos de tamanho apropriado às suas cavidades. A catálise ácida está envolvida em muitos processos industriais e acredita-se que os carbocátions sejam os transientes chave nestas reações. Normalmente, estas espécies são formadas a partir de zeólitas ácidas e alquenos ou álcoois¹⁻⁴. Em ambos os casos não foram identificados carbocátions livres no interior das zeólitas, mas espécies adsorvidas à superfície dos catalisadores, denominadas íons alcóxidos⁵.

A possibilidade de oligomerização dos alcóxidos formados pela reação de olefinas com zeólitas ácidas requer um estudo sobre a formação de intermediários alcóxidos por reações que não envolvam estas espécies. A proposta é estudar a reação de halogenetos de alquila com zeólitas trocadas com metais^{6,7}, de forma que os contra íons da zeólita atuem como ácidos de Lewis, arrancando o halogeneto e formando um intermediário alcóxido (esquema 1). Uma vez que não há acidez de Bronsted neste sistema e a concentração de olefinas é

baixa, espera-se diminuir sobremaneira, as reações laterais de oligomerização.



Esquema 1: Formação de intermediário alcóxido pela reação de halogenetos de alquila e zeólitas trocadas com metais.

A oligomerização é particularmente importante no sistema t-butila. Alguns trabalhos tentaram preparar o intermediário t-butóxido a partir da reação de t-butanol⁸ e isobuteno⁹ em zeólitas protônicas. Entretanto, os resultados espectroscópicos^{10,11} apontam para a rápida formação do dímero, evidenciando a alta reatividade da t-butila adsorvida na zeólita. Aparentemente, ainda não foi possível caracterizar espectroscopicamente esta espécie, já que os métodos de geração, via de regra utilizam

zeólitas protônicas, que promovem uma rápida oligomerização do substrato.

Este trabalho visou estudar a formação e reatividade do alcóxido da t-butila em zeólitas Y trocadas com diferentes contra íons. A idéia central é verificar como o cátion de compensação afeta a reação com o cloreto de t-butila, visando encontrar condições que favoreçam à caracterização da t-butila adsorvida.

Experimental

Troca iônica das zeólitas.

Uma zeólita NaY (Si/Al = 2,6) foi submetida a troca iônica de forma a ter 25 % de seus íons Na⁺ trocados por cátions Ag⁺, Cu²⁺ e Fe³⁺. As trocas foram realizadas à temperatura ambiente, agitando-se uma suspensão da zeólita em uma solução contendo a quantidade desejada do sal correspondente (AgNO₃, Cu₂SO₄ e FeCl₃) por 18 horas. Após este tempo, a zeólita foi filtrada, lavada com excesso de água deionizada e seca em estufa. As análises químicas mostraram que as trocas foram eficientes, dando uma variação de cerca de 2% para mais ou menos do valor desejado, consistente com as incertezas do preparo e das análises.

Reatividade das zeólitas

As reações entre o cloreto de t-butila e as zeólitas trocadas foram acompanhadas por espectroscopia na região do infra-vermelho. Uma pastilha de 0,01 g/cm² da zeólita NaY foi acondicionada à uma célula reacional de pirez e tratada a 450 °C por 2h até vácuo de 10⁻⁴ Torr. As zeólita trocadas foram tratada a 450 °C com fluxo de ar seco por 2h, para evitar a redução do metal pela água de hidratação. Após este período a célula reacional foi evacuada à temperatura ambiente até a pressão de 10⁻⁴ Torr e exposta a 5 Torr de cloreto de t-butila. A reação foi realizada nas temperaturas de -160 °C e 25 °C, sendo monitoradas por espectroscopia de infravermelho.

Resultados e Discussão

A figura 1A mostra o espectro da zeólita NaY após tratamento térmico. Pode-se observar que não há nenhuma banda na região do espectro entre 4000-1250 cm⁻¹. A adsorção do cloreto de t-butila à temperatura ambiente dá origem a sinais em 1640 cm⁻¹ e 1629 cm⁻¹, relacionados à formação de olefina⁴. Como pode ser visto na Figura 1, o espectro C é bastante similar ao observado ao final da reação (espectro D), mostrando que a conversão do reagente ao produto é imediata. Na região de 4000-2000 cm⁻¹ podem ser vistas as bandas de estiramento CH em 2954, 2910 e 2865 cm⁻¹. Além destas, há um sinal largo em 3542 cm⁻¹ associado às hidroxilas ácidas da zeólita, bem como um sinal em 2387 cm⁻¹ relacionado à formação de HCl dentro da cavidade zeolítica¹². A formação de OH ácido é consistente com a formação de defina, sugerindo que

houve eliminação. Na região de 1700-1250 cm⁻¹ há sinais de deformação angular de CH₂ e CH₃ em 1479 e 1468 cm⁻¹ e as bandas em 1393 e 1366 cm⁻¹ (com intensidades de 1:2, respectivamente), indicando a presença de um grupamento t-butila.

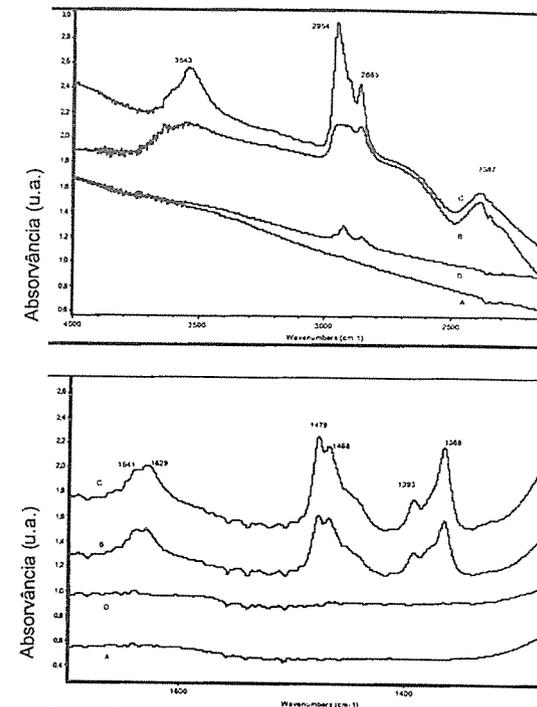


Figura 1: Reação de cloreto de t-butila em NaY a 25 °C. (a) zeólita tratada; (b) adição de cloreto de t-butila; (c) 20' e vácuo de 10⁻⁴ Torr e (d) zeólita após dessorção dos reagentes.

Após o tratamento térmico a 450 °C e 10⁻⁴ Torr (figura 1D) para remoção de produtos voláteis e reagente não consumido, a zeólita apresenta-se totalmente regenerada e sem sinal de compostos orgânicos depositados no interior das cavidades (os sinais próximos a 2960 cm⁻¹ são devido a contaminação nas janelas de BaF₂ da célula reacional).

Para o cloreto de t-butila em NaY houve substancial formação de olefinas, possivelmente isobuteno, assim que o reagente é adicionado à temperatura ambiente. Concomitantemente, formou-se OH na superfície da zeólita e HCl no interior das cavidades. De acordo com os resultados apresentados por ISHIKAWA et al¹, onde foi estudada a reação de isobuteno em mordenita ácida, a

semelhança entre os espectros sugere que o produto final da reação entre cloreto de t-butila e a zeólita NaY a 25 °C seja o alcóxido dimerizado de t-butila, o 2,4,4-trimetil-2-pentoxi ao invés do alcóxido da t-butila. Os autores concluíram que o produto da reação de isobuteno com a mordenita ácida é o dímero 2,4,4-trimetil-2-pentoxi baseado nos seguintes fatos: (1) comparando-se os espectros da reação de isobuteno com HMor com os espectros das reações de 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2,4,4-trimetil-2-penteno em HMor, os quais dão origem aos mesmos perfis na região de 4000-1300 cm⁻¹; (2) quando t-butanol reage com ZrO₂ o espectro na região do infra-vermelho (é observada a ligação C-O com o catalisador em 1036 cm⁻¹) não coincide com o obtido com isobuteno e HMor; (3) a concentração de sítios ácidos OH da zeólita reduz-se a metade ao fim da reação entre isobuteno e HMor, mostrando que após formação de t-butoxido, ocorre o equilíbrio entre as formas alcóxido e isobuteno, havendo alquilação do isobuteno regenerado pelos alcóxidos presentes.

Figura 2: Reação de cloreto de t-butila e NaY a -160 °C. (a) zeólita tratada, (b) 11 min, (c) 13 min, (d) 15 min, (e) 23 min, (f) 10⁻⁴ Torr e (g) zeólita após dessorção dos produtos.

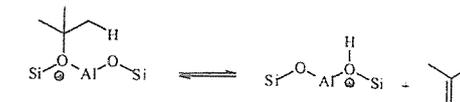
A adsorção de 5 Torr de cloreto de t-butila em NaY na temperatura de -160 °C levou à formação imediata de olefina (provavelmente isobuteno), cuja banda aparece em 1642 cm⁻¹. Também pode ser evidenciada a banda de estiramento de CH olefínico em 3061 cm⁻¹, não observada nos espectros à temperatura ambiente, provavelmente devido à baixa concentração de olefina naquelas condições experimentais. As bandas em 2954, 2950, 2910, 2931 e 2867 cm⁻¹ são características de estiramento das ligações CH₃ e CH₂. Além destas, surgem bandas de deformação angular em 1475 cm⁻¹ (CH₃), 1465 cm⁻¹ (CH₂ e CH₃) e 1445 cm⁻¹ (CH₂). A razão destas bandas varia com o tempo/temperatura de reação, sendo que nos instantes iniciais não há sinal em 1475 cm⁻¹. Por outro lado, com o desenvolvimento da reação esta banda intensifica-se em detrimento daquela em 1445 cm⁻¹. Ocorre concomitantemente o aparecimento de uma banda em 1380 cm⁻¹, respectiva a CH₃ em olefina (isobuteno). Com o desenvolvimento da reação, esta banda é consumida e forma-se uma outra em 1374 cm⁻¹, também de CH₃, possivelmente de cloreto de t-butila não reagido. Ao final da reação (após ter sido feito vácuo a 25 °C para eliminar reagentes não consumidos e substâncias voláteis), pode-se constatar a presença das bandas em 1477 e 1468 cm⁻¹ de CH₃, assim como o sinal característico do grupo t-butila em 1366 cm⁻¹ e 1392 cm⁻¹, com intensidade 2:1 respectivamente. A dessorção dos produtos da reação com vácuo de 10⁻⁴ Torr e aquecimento a 450 °C deixa a zeólita limpa, mostrando a reversibilidade do grupo ácido de Brønsted que se forma durante a reação (banda em 3635 cm⁻¹). Inicialmente, a banda do grupo C=C aparece em 1639 cm⁻¹, caracterizando uma pequena interação com a zeólita. Com a evolução da reação, forma-se outra banda em 1631 cm⁻¹, relacionada com a presença¹³ de olefinas C8. Esta banda também está presente nos espectros a 25 °C, suportando a formação do dímero.

A reação do cloreto de t-butila com as zeólitas AgY, CuY e FeY passou-se de forma bastante similar à zeólita NaY, produzindo, essencialmente, os mesmos espectros (não mostrados) à temperatura ambiente. Isto demonstra que o produto formado à 25 °C é basicamente o mesmo, independente do contra íon da zeólita. Entretanto, a -160 °C a situação é um pouco diferente. A zeólita AgY apresenta um comportamento muito parecido à NaY, com grande formação de olefina e essencialmente o mesmo espectro de IV. Já as zeólitas CuY e FeY apresentam comportamento distintos.

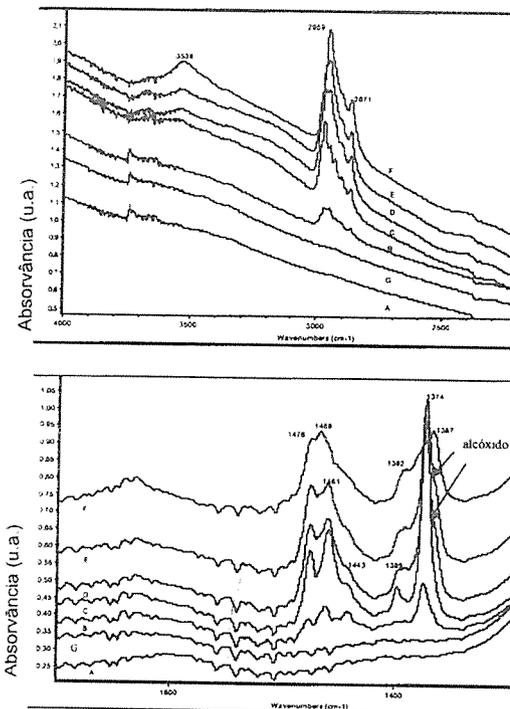
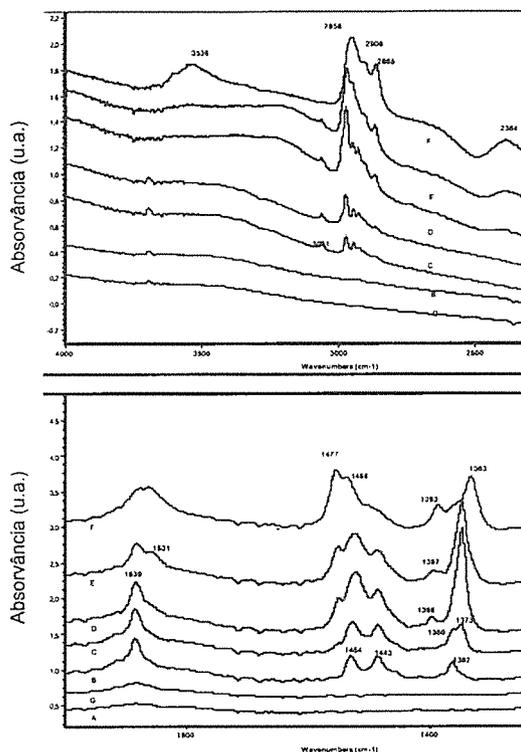
Analisando-se os espectros da reação do cloreto de t-butila com a zeólita FeY a frio (figura 3), pode-se observar a ausência da banda em 1640 cm⁻¹, referente a olefina. A região de estiramento de CH₂ e CH₃ apresenta bandas em frequências semelhantes quando comparadas à NaY. Os

sinais estão presentes em 2959, 2952, 2908 e 2969 cm⁻¹, desde os instantes iniciais da reação. Na região de 1500-1300 cm⁻¹ observa-se que para FeY a banda em 1442 cm⁻¹ praticamente não se desenvolve, indicando, novamente, que isobuteno não é formado em quantidades detectáveis pelo espectrômetro de infravermelho. As demais bandas formadas são 1477 (CH₃), 1459 (CH₂ + CH₃), 1398 (CH₂) e 1374 cm⁻¹ (CH₃), possivelmente de cloreto de t-butila não reagido. Após ser feito vácuo de 10⁻⁴ Torr para eliminar substrato e produtos voláteis não ligados quimicamente à superfície das zeólitas, pode-se observar bandas em 1392 e 1366 cm⁻¹, características do grupo t-butila. Nesta zeólita, portanto, devido à pequena quantidade de olefina formada é razoável assumir que o equilíbrio químico entre a olefina

muita olefina à frio, e a zeólita FeY que praticamente não forma olefina à baixa temperatura. A figura 4 mostra o espectro para a adsorção do cloreto de t-butila a -160 °C nesta zeólita. Pode-se observar o aparecimento de uma pequena banda em 3061 cm⁻¹, referente a C-H olefínico e uma banda de deformação axial C=C em 1640 cm⁻¹. A medida que tempo/temperatura de reação aumentam, o aparecimento da banda em 1640 cm⁻¹ se intensifica, demonstrando maior probabilidade de eliminação.



Esquema 2: Equilíbrio entre o alcóxido e a olefina



e o alcóxido esteja deslocado para o lado do intermediário (Esquema 2).

Figura 3: Reação de cloreto de t-butila com FeY a -160 °C. (a) zeólita tratada, (b) 10 min, (c) 11 min, (d) 13 min, (e) 16 min (f) 21 min e (g) vácuo de 10⁻⁴ Torr.

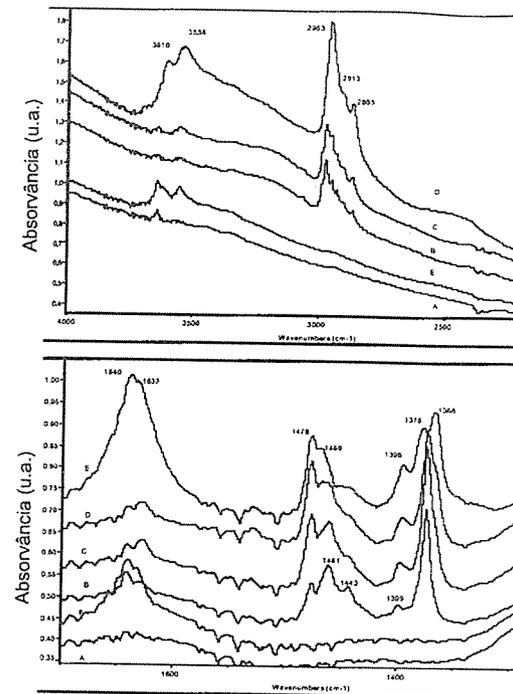
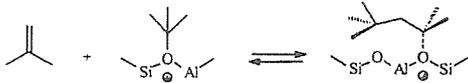


Figura 4: Reação de cloreto de t-butila com CuY a -160 °C. (a) zeólita tratada, (b) 12 min, (c) 14 min, (d) 15 min, (e) 20 min (f) vácuo de 10⁻⁴ Torr.

Os resultados mostraram que à temperatura ambiente o produto formado em todas as zeólitas é similar, estando provavelmente o alcóxido dímero da t-butila, em equilíbrio com a olefina correspondente (esquema 3). A baixa temperatura o comportamento das zeólitas é influenciado

pelo contra íon. Os cátions Na^+ e Ag^+ tendem a eliminar prótons, possivelmente direto do cloreto de t-butila. Desta forma, a zeólita agiria como uma base de Brönsted, abstraindo os prótons metílicos. Já os cátions Cu^{+2} e Fe^{+3} têm um maior caráter de ácido de Lewis, e abstraem o cloreto do substrato gerando um intermediário alcóxido. Entretanto, a caracterização do alcóxido de t-butila continua em aberto. A temperatura ambiente as evidências são para a rápida dimerização. Entretanto, em FeY e CuY a baixa temperatura é possível que o intermediário t-butóxido esteja sendo formado, uma vez que nestas zeólitas e nestas condições de temperatura a concentração de olefinas é pequena.



Esquema 3: Alquilação de isobuteno pelo alcóxido de t-butila.

Ainda não está claro qual o papel do contra íon nesta reação. Uma possibilidade é que cátions mais carregados, como Cu^{+2} e Fe^{+3} necessitem de maior coordenação com os oxigênios da estrutura zeolítica, diminuindo assim a basicidade. Eles também seriam ácidos de Lewis mais fortes, dentro da estrutura zeolítica que os cátions Na^+ e Ag^+ . Assim, nas zeólitas CuY e FeY a etapa inicial de interação do cloreto de t-butila é a formação do alcóxido correspondente que, pelo efeito da temperatura pode estar em equilíbrio com o isobuteno e levar à formação do dímero (2,4,4-trimetilpentoxi). Já nas zeólitas NaY e AgY o caminho mais provável é a eliminação do cloreto com formação do isobuteno e um sítio ácido de Bronsted na zeólita. Com o aumento da temperatura o isobuteno formado pode ser então protonado dando origem ao alcóxido, que reage com excesso de isobuteno para dar o dímero.

Um outro ponto interessante é que, após aquecimento a 450 °C sob vácuo para remoção de produtos voláteis, as zeólitas se regeneram quase que completamente. Apesar de na eliminação haver formação de uma hidroxila estrutural ácida, esta não permanece com o tratamento térmico. Uma possível explicação é a interação desta hidroxila com o cloreto inorgânico formado no interior dos poros. Com isto, haveria formação de HCl, regenerando a zeólita original. De fato, no espectro da figura 1, referente à zeólita NaY pode ser observada banda de HCl adsorvido, suportando este fato (esquema 4).



Esquema 4: Formação de HCl e regeneração da zeólita

Conclusões

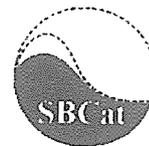
A reação de cloreto de t-butila com zeólitas NaY, AgY, CuY e FeY a 25 °C levou à formação de um mesmo produto, provavelmente o dímero do alcóxido da t-butila (2,4,4-trimetilpentano). A reação a -160 °C é todavia, dependente do cátion de compensação. Em NaY e AgY houve grande formação de olefina, indicando que estas zeólitas atuam mais como bases de Bronsted. Já em CuY e FeY a formação de olefina a baixa temperatura foi muito pequena, indicando a formação do alcóxido.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq, PRONEX, CTPETRO e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

- Haw, J.F., Richardson, B.R., Oshiro, I.S., Lazo, N.D. e Speed, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2052.
- Gorte, R.J. e Grady, M.C. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1305.
- Haber, J., Hlodzik, J.K. e Romotowski, T. *Zeolites* (1982), 179.
- Ishikawa, H. Yoda, E. Kondo, J.N. Wakabayashi, F. e Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5681.
- Haw, J. F.; Nicholas, I B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 259.
- Haw, J.F., Murray, D.K. e Chang, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4732.
- Haw, J.F., Murray, D.K., Howard, T., Goguen, P.W. e Krawietz, T.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6354.
- Aronson, M. T.; Gorte, R. J.; Farneth, W. E.; White, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 840.
- Lazo, N. D.; Richardson, B. R.; Schettler, P. D.; White, J. L.; Munson, E. J.; Haw, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9420.
- Stepanov, A. G.; Zamaraev, K. I.; Thomas, J. M. *Catal. Lett.* **1992**, 13, 407.
- Kondo, J.N., Ishikawa, H. Yoda, E., Wakabayashi, F. e Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8538.
- Ozins, G.A., Özkur, S. e Stucky, G.D. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7562.
- Kondo, J.N., Wakabayashi, F. e Domen, K. *Catal. Letters* **1998**, 53, 215.



Isomerização de n-Butenos sobre a Zeólita K-ZSM-22: Influência de Variáveis Operacionais na Seletividade da Reação

Carla Maria Salerno Polato ¹; Cristiane Assumpção Henriques ²; José Luiz Fontes Monteiro ¹.

1. Núcleo de Catálise (NUCAT) – Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ

2. Instituto de Química -UERJ

* polato@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

A transformação de n-butenos a isobuteno foi conduzida nas temperaturas de 623 e 773K sobre uma zeólita K-ZSM-22 (Si/Al = 28,5), para diferentes tempos de contato, de forma a obter-se uma ampla faixa de conversão (5 a 80%). Independentemente da temperatura de reação, observou-se um aumento da seletividade a isobuteno com o tempo de campanha, sendo este efeito tanto mais pronunciado quanto menores as conversões. A reação foi acompanhada da formação de vários produtos. A 623K, o isobuteno e os octenos apareceram como produtos primários enquanto propeno e pentenos foram gerados a partir do craqueamento dos octenos. A 773K, a transformação dos n-butenos apresentou como único produto primário o isobuteno. De maneira geral, os resultados indicaram uma redução na formação de hidrocarbonetos maiores com o aumento da temperatura, mostrando que a dimerização é favorecida a temperaturas menores e que, a temperaturas maiores, o mecanismo monomolecular, mais seletivo, seria favorecido, o que estaria consistente com a maior energia de ativação associada à formação de um intermediário do tipo ciclopropano protonado, envolvido neste mecanismo.

The n-butenes transformation into isobutene was performed at the temperatures of 623 and 773K over K-ZSM-22 zeolite (Si/Al = 28.5) for different WHSVs, resulting in a large conversion range (5 to 80%). Independently of the reaction temperature, it was observed an increasing in the selectivity to isobutene with time on stream, being this effect more important with smaller conversions. The reaction was accompanied by the formation of several products. At 623K, the isobutene and the octenes have appeared as primary products while propene and pentenes were produced from the cracking of the octenes. At 773K, the transformation of the n-butenes presented the isobutene as the only primary product. In general, the results indicated a reduction in the formation of larger hydrocarbons with the increase of the temperature, showing that, the dimerization is favored to smaller temperatures and that, at larger temperatures, the monomolecular mechanism, more selective, would be favored, that would be consistent with the largest activation energy associated to the formation of a very unstable primary carbenium ion as intermediate, involved in this mechanism.

Introdução

Na década de 90, a crescente preocupação com a poluição causada por veículos automotivos levou à aprovação, nos Estados Unidos, de uma legislação específica (*Clean Air Act*) que, objetivando garantir a qualidade do ar atmosférico, trouxe modificações significativas à formulação da gasolina. Um dos principais pontos abordados diz respeito à redução da formação de monóxido de carbono por combustão incompleta e, portanto, um elevado percentual de oxigênio tem sido exigido na gasolina.

Em vista disso, álcoois e, principalmente, éteres têm sido utilizados na formulação da gasolina, com o propósito de garantir o número de octanas adequado e atender aos percentuais de oxigênio exigidos.

Dentre os éteres, o MTBE (éter metil-t-butílico) tem sido preferencialmente utilizado dado seu excelente desempenho como aditivo para a redução das emissões de CO e hidrocarbonetos, apesar de alguns questionamentos recentes ligados a possíveis danos à saúde [1].

A obtenção de MTBE dá-se pela etificação do isobuteno com metanol, via catálise ácida. Entretanto, a corrente de isobuteno que se obtém nas unidades de FCC

não é suficiente para suprir a crescente demanda de MTBE e por isso, nos últimos anos, tem-se considerado a possibilidade de isomerizar os n-butenos, mais abundantes, a isobuteno como uma via alternativa para aumentar a produção de MTBE.

Além do seu uso na produção de MTBE, o isobuteno é também uma importante matéria-prima na produção de isopreno e ácido metacrílico, usados como aditivos na indústria de polímeros. O isobuteno é ainda empregado na produção de vários produtos químicos, destacando-se dentre eles, a metacroleína e os fenóis e cresóis alquilados.

Muitos catalisadores ácidos têm sido testados na isomerização de n-butenos, mas, em geral, as zeólitas de poro médio (10MR) têm mostrado uma boa seletividade a isobuteno, devido a restrições estéricas à ocorrência das reações competitivas de oligomerização, diminuindo, assim, a formação de subprodutos. Portanto, a reação catalisada por zeólitas deste tipo vem sendo amplamente investigada, particularmente no caso da ZSM-5 e da ferrierita [2, 3]. Além destas, a zeólita ZSM-22, que apresenta um sistema de canais unidimensional sem interconexões ou cavidades, com abertura elíptica formada por anéis de 10 membros, com dimensões 5,5 x 4,5 Å, também tem sido estudada, embora de modo mais limitado [4].

Como parte de uma linha de pesquisa ampla voltada para a isomerização de n-butenos sobre zeólitas de poros médios, o presente trabalho objetiva avaliar a influência de parâmetros reacionais, tais como a temperatura, o tempo de campanha e velocidade espacial sobre a atividade e a seletividade à formação de isobuteno no caso da reação catalisada pela zeólita ZSM-22.

Experimental

A zeólita ZSM-22 foi sintetizada de acordo com a metodologia empregada em [5], com algumas adaptações, a partir de uma mistura de síntese com a seguinte composição molar: 1,28K₂O/ 3,00R/ 0,110Al₂O₃/ 10SiO₂/ 402H₂O (R = 1,6 diaminoexano). O material obtido foi calcinado sob fluxo de 100mL/min de ar, a 823K por 9h, tendo sido empregado na reação de interesse sem posterior troca iônica para a forma protônica.

A amostra foi caracterizada por difração de raios X (identificação da (s) fase (s) presente (s)); fluorescência de raios X (determinação da composição química global); análise textural por adsorção/dessorção de N₂ a 77K (área BET e volume de microporos) e ressonância magnética nuclear do ²⁷Al e ²⁹Si (SAR de rede, presença de espécies extra rede e defeitos estruturais).

A reação de isomerização esquelética do 1-buteno foi conduzida em um micro-reator de leito fixo, em presença de N₂ (razão N₂/1-C₄H₈ = 3), a temperaturas iguais a 623, 773 e 823K e sob pressão atmosférica. Os produtos de reação

foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás (CHROMPACK - CP9001), equipado com uma coluna capilar KCl/Al₂O₃ de 50m de comprimento, munido de um detector de ionização de chama e acoplado a um integrador (CHROMJET - CHI).

Resultados e Discussão

Caracterização Físico-Química da Amostra K-ZSM-22.

A análise por difração de raios X indicou a presença de uma única fase pura (ZSM-22), confirmando uma síntese bem sucedida.

Na Tabela 1 são apresentados os principais resultados da caracterização físico-química da zeólita K-ZSM-22.

Tabela 1. Caracterização físico-química da zeólita K-ZSM-22

SAR _{global} ^(a)	57
SAR _{rede} ^(b)	110
KAR _{global} ^(a)	0,23
S _{BET} (m ² /g)	202
Vol. Microporos (cm ³ /g) ^(c)	0,083

(a) FRX; (b) RMN ²⁷Al; (c) t-plot; (d) BJH

A SAR global da amostra foi inferior ao do gel de síntese (SAR = 90), indicando uma incorporação apenas parcial do silício. As análises por MAS/NMR do ²⁷Al, com e sem impregnação de ACAC, indicaram que apenas 50% do alumínio presente encontrava-se em coordenação tetraédrica, correspondendo àqueles pertencentes à rede cristalina da zeólita. Quando associado ao teor de potássio presente na amostra, este resultado levou a um valor de KAR de rede igual a 0,44, indicando que apenas 56% dos aluminios da rede estariam na forma protônica. Como os espectros de ²⁷Al NMR da amostra calcinada não mostraram diferenças significativas em relação aos da amostra original, foi proposto que as espécies de Al não tetraédricas presentes estariam associadas a uma outra fase presente na amostra, possivelmente sílica-alumina (não detectada por DRX em função do reduzido teor de Al na amostra), e não às espécies de ALER clássicas.

A caracterização textural mostrou-se consistente com a literatura, indicando que a provável presença de uma pequena quantidade de fase amorfa (± 1%) não estaria obstruindo o seu sistema de canais.

Efeito do Tempo de Campanha e de WHSV.

Os resultados da evolução da conversão total de n-butenos, das atividades de isomerização esquelética e das reações competitivas, bem como da seletividade específica ao isobuteno (n° de moles de i-C₄* produzido/ n° de moles de n-C₄* consumidos) com o tempo de campanha são mostrados nas Figuras 1 e 2, para várias velocidades espaciais e duas temperaturas diferentes (623 e 773K).

Independentemente da temperatura de reação, pode ser observado um aumento da seletividade a isobuteno com o tempo de campanha, tanto por um leve incremento da atividade de isomerização esquelética (apenas para uma WHVS = 100h⁻¹ foi observado um suave decréscimo desta atividade), como também por um decréscimo da atividade das reações competitivas. Este efeito foi tanto mais significativo quanto menores as conversões. Tendência similar foi também reportada na literatura para outras zeólitas como a H-FER, ZSM-23 e a própria ZSM-22. Tal tendência pode ser atribuída à deposição do coque no interior dos poros, aumentando os impedimentos estéricos às reações envolvidas no mecanismo bimolecular (intermediários mais volumosos), ou ainda a uma deposição preferencial do coque sobre os sítios ativos para as reações competitivas (oligomerização, craqueamento), desativando-os preferencialmente frente aos sítios ativos para a isomerização esquelética [3, 4]. Além disso, uma outra explicação proposta na literatura é a de que os precursores de coque passassem a atuar como sítios ativos para a reação de isomerização por um mecanismo pseudo-monomolecular, totalmente seletivo ao isobuteno [6].

Influência da Temperatura

A influência da temperatura sobre a isomerização de n-butenos foi avaliada na faixa de temperaturas entre 623 e 823K, em condição de isoconversão (40 ± 4%) e para

baixos tempos de reação (5 min), nos quais a presença de coque pode ser desprezada.

Na Tabela 2 pode ser observada uma variação substancial nas atividades e na seletividade quando os resultados obtidos a 623K se comparados com aqueles obtidos a 773 e 823K. Já os resultados obtidos a temperaturas mais altas são muito semelhantes. Embora as atividades de isomerização esquelética e das reações competitivas tenham aumentado com o aumento da temperatura, de 773 para 823K, este aumento foi relativamente mais importante para a atividade das reações competitivas, levando a uma seletividade levemente inferior à obtida a 773K.

Pode-se observar ainda que o rendimento inicial em isobuteno aumenta com o aumento da temperatura. É possível observar ainda que, embora os resultados obtidos a 773 e 823K sejam muito semelhantes, o rendimento inicial de subprodutos passa por um mínimo a 773K, justificando a maior seletividade à formação de isobuteno, nesta temperatura.

Na Tabela 2 são apresentados também os valores iniciais para a razão molar (C₃*+C₅*/i-C₄*). Estes valores podem ser utilizados como parâmetros de referência na identificação do mecanismo preponderante da formação de isobuteno.

No presente trabalho, os valores iniciais para a razão (C₃*+C₅*/i-C₄*) foram menores que a unidade para todas as temperaturas estudadas, indicando que o mecanismo predominante foi sempre o monomolecular. A contribuição do mecanismo bimolecular, particularmente na temperatura mais baixa, fica evidenciada, principalmente, pela presença de propeno e pentenos.

Verificou-se, ainda, a redução na formação de hidrocarbonetos maiores com o aumento da temperatura, indicando que a dimerização é favorecida a temperaturas menores e que, a temperaturas maiores, o mecanismo monomolecular, mais seletivo, seria favorecido, o que estaria consistente com a maior energia de ativação associada à formação de um intermediário do tipo ciclopropano protonado, envolvido neste mecanismo.

Tabela 2. Influência da temperatura na reação de isomerização esquelética de n-butenos sobre a zeólita K-ZSM-22 para tempos iniciais de reação (5 min) e condição de isoconversão (40±4%)

Temperatura (K)	Atividade inicial x 10 ³ (gmol/min/g _{cat})		Seletividade Inicial (razão das atividades esquelética/competitivas)	Seletividade Específica ao Isobuteno	Rendimento (%molar)	(C ₃ * + C ₅ */i-C ₄ *)
	Esquelética	Competitivas				
623	0,85	1,02	0,83	0,45	18,4	0,54
773	9,68	2,34	4,15	0,80	32,2	0,19
823	10,0	2,70	3,70	0,79	34,7	0,21

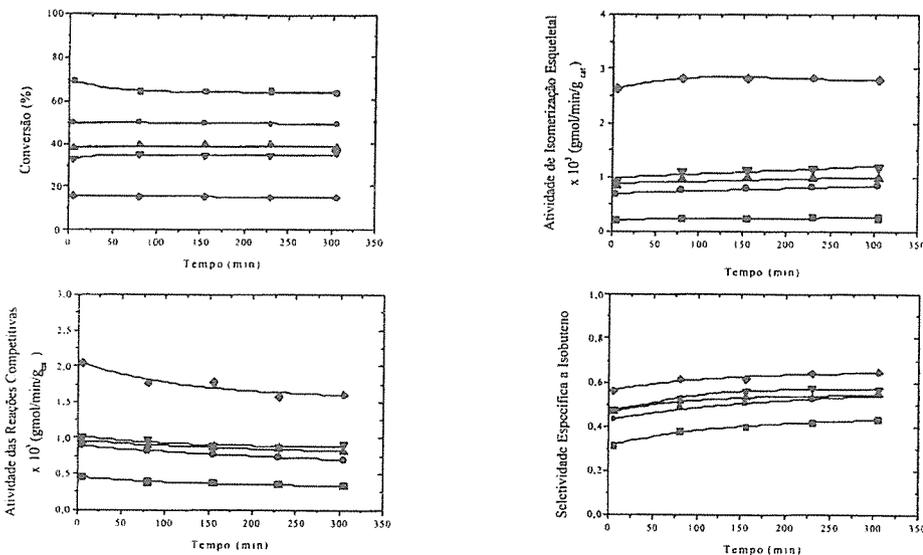


Figura 1. Resultados dos testes catalíticos sobre a zeólita K-ZSM-22 em função do tempo de campanha. Condições de reação: T=623K; p = 1atm; razão molar N₂/1-C₄H₈ = 3; WHSV = ■ 3h⁻¹; ● 10h⁻¹; ▲ 15h⁻¹; ▼ 20h⁻¹; ◆ 100h⁻¹

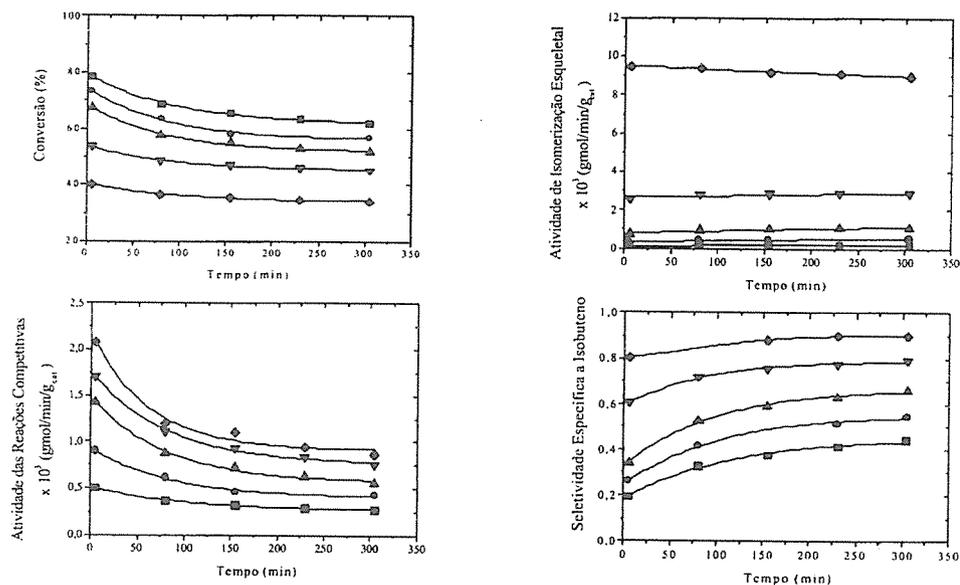


Figura 2. Resultados dos testes catalíticos sobre a zeólita K-ZSM-22 em função do tempo de campanha. Condições de reação: T=773K; p = 1atm; razão molar N₂/1-C₄H₈ = 3; WHSV = ■ 3h⁻¹; ● 5h⁻¹; ▲ 10h⁻¹; ▼ 25h⁻¹; ◆ 100h⁻¹

Influência da Conversão.

As Figuras 3 e 4 mostram que, nas duas temperaturas avaliadas, o aumento da conversão determinou uma redução das atividades iniciais, sendo este efeito muito mais pronunciado no caso da isomerização esquelética a 773K. Em função disto, uma queda acentuada na seletividade inicial com o aumento da conversão foi observada nesta temperatura, conforme indicado na Figura 5.

Podem ser observado que a 623K a atividade de isomerização esquelética superou a atividade das reações competitivas apenas para conversões inferiores a 30%, enquanto a 773K o predomínio da isomerização esquelética foi observado para conversões de até 60%, refletindo a maior probabilidade de ocorrência das reações bimoleculares a temperaturas mais baixas.

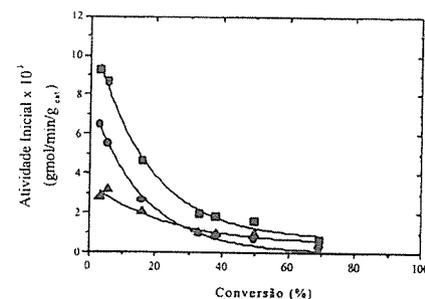


Figura 3. Atividades iniciais (gmol/min/g_{cat}) em função das conversões iniciais, a 623K. ■ Atividade total; ● atividade de isomerização esquelética e ▲ atividade das reações competitivas

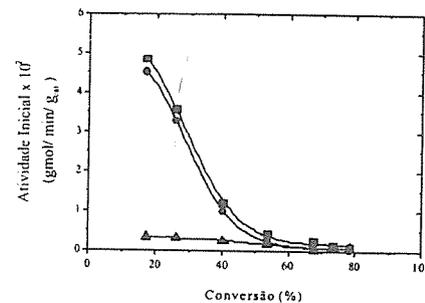


Figura 4. Atividades iniciais (x 10³ gmol/min/g_{cat}) em função das conversões iniciais, a 773K. ■ Atividade total; ● atividade de isomerização esquelética e ▲ atividade das reações competitivas

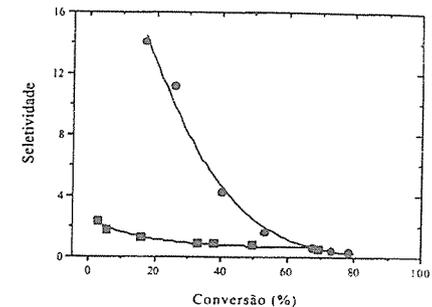


Figura 5. Seletividade inicial à reação de isomerização esquelética em função da conversão. Temperaturas avaliadas: ■ 623K e ● 773K

A fim de obterem-se informações sobre as diferentes reações que ocorrem paralelamente ou consecutivamente à reação de isomerização dos n-butenos sobre a zeólita K-ZSM-22, a distribuição dos produtos da reação (em %molar) é apresentada em função da conversão nas Figuras 6 e 7. A partir destas figuras foi possível deduzir a natureza cinética dos produtos formados como proposto por ABBOT & WOJCIECHOWSKI [7].

Na transformação dos n-butenos, a 623K, isobuteno e octenos são formados a baixas conversões e podem ser considerados produtos primários formados nesse sistema através de reações independentes, ocorrendo simultaneamente. Propeno e pentenos são produtos secundários, gerados a partir do craqueamento dos octenos, já que a razão C3/C5 foi sempre próxima à unidade, indicando que estes produtos viriam de um intermediário comum. Os demais subprodutos formam-se por reações sucessivas de transferência de hidreto, oligomerização e craqueamento dos produtos primários. Embora ambos os mecanismos de reação (monomolecular e bimolecular) possam estar contribuindo para a formação do produto de interesse, a reduzida razão (C3⁺+C5⁺)/i-C4⁺ indica que a formação do isobuteno estaria ocorrendo predominantemente via mecanismo monomolecular [7, 8]. Estes resultados diferem daqueles reportados para a FER [6], onde para tempos de campanha iniciais haveria o predomínio do mecanismo bimolecular. Por outro lado, reforçam a importância da estrutura porosa da zeólita sobre a seletividade da reação, pois no caso de duas zeólitas de poros médios (ZSM-22 e FER) com dimensões similares, aquela possuindo interconexões e/ou cavidades seria menos seletiva à formação do isômero esquelético no início da reação, quando os efeitos ocasionados pelo coque não são significativos e há espaço para acomodação dos intermediários mais volumosos associados às reações bimoleculares.

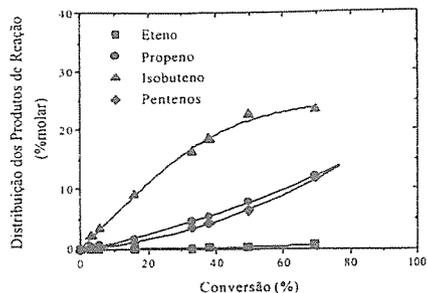


Figura 6. Distribuição inicial dos produtos de reação (% molar) em função das conversões iniciais, a 623K

A 773K, a transformação dos n-butenos apresentou como único produto primário o isobuteno, de forma que a reação de isomerização esquelética pareceu ocorrer predominantemente via mecanismo monomolecular, para conversões inferiores a 60%. Por outro lado, os demais produtos da reação foram produtos secundários, já que eles seriam formados apenas para conversões maiores. A Figura 7 mostra que o rendimento em isobuteno primeiramente aumenta, passando por um máximo em aproximadamente 40% de conversão, quando então diminui para níveis de conversão maiores. Este comportamento poderia ser justificado pela ocorrência da reação de dimerização do próprio isobuteno, seguida de craqueamento.

Acima de 65% de conversão, as reações de dimerização e craqueamento tornam-se as reações predominantes. Também é possível observar que para baixas conversões a razão C3/C5 é aproximadamente igual a um, indicando que C3 e C5 são inicialmente formados a partir de um intermediário comum, ou seja, dímeros C8 que são rapidamente craqueados por cisão β sobre os sítios ácidos fortes da KZSM-22. Entretanto, a razão C3/C5 aumenta muito para conversões elevadas sugerindo que parte do C3 esteja sendo formado pelo craqueamento de outros hidrocarbonetos que não os C8. Nas condições estudadas, verifica-se que a relação $(C3-C2)/(C5+C2)$ manteve-se próxima do valor teórico (1:1), de forma que o craqueamento dos pentenos gerados no meio reacional também poderia justificar a elevada razão C3/C5. O aumento do teor de eteno com a conversão reforça essa atribuição.

A combinação dos fragmentos C3 e C4 pode ser considerada para explicar a formação de hexenos e heptenos durante a isomerização dos n-butenos, já que a ZSM-22, possuindo um sistema de canais monodimensional de 5,5 x 4,5 Å de diâmetro, impediria fortemente a formação das frações de hidrocarbonetos C12 ou maiores, no interior dos seus canais, as quais também originariam as frações C6 e C7 por craqueamento.

O posterior craqueamento das frações C6 e C7 formadas poderia influenciar no aumento da razão C3/C5, à medida que a conversão aumenta. Estas hipóteses podem ainda ser suportadas pelo acréscimo significativo da razão C2/C6 para conversões maiores.

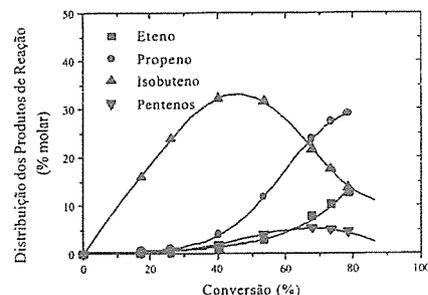


Figura 7. Distribuição inicial dos produtos de reação (% molar) em função das conversões iniciais, a 773K

Conclusões

Com o aumento do tempo de campanha, o catalisador tornou-se mais seletivo ao produto de interesse e a atividade das reações competitivas sofreu um decréscimo significativo. Tal resultado pode ser associado à deposição de coque ao longo da reação, favorecendo o mecanismo monomolecular de isomerização, mais seletivo frente ao bimolecular.

Independentemente da temperatura de reação estudada, conversões menores favoreceram a formação de isobuteno, em detrimento dos subprodutos provenientes das reações bimoleculares, e o mecanismo predominante foi sempre o monomolecular, contrariando os resultados reportados na literatura para a HFER [6], na qual o mecanismo bimolecular era predominante para pequenos tempos de campanha. Tal resultado deixa clara a influência da estrutura porosa sobre a seletividade da reação.

Referências Bibliográficas

1. D. L. Fields, P. K. Lim, G. W. Roberts *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 15, 93.
2. CH. L. O'Young, R. J. Pellet, D. G. Casey, et al. *Journal of Catalysis*, 1995, 151, 467.
3. A. Corma, M. A. Asensi, A. Martinez in Anais do Simposio Iberoamericano de Catálise, 1998, Vol. 1, 211.
4. R. Byggningsbacka, L. Lindfors, N. Kumar *Industrial Engineering Chemistry Research*, 1997, 36/8, 2990.
5. J. Verduijn WO93/25475 PCT/EP93/01359, 1993
6. M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, et al. *Journal of Catalysis*, 1996, 158, 551.
7. J. Abbot, B. W. Wojciechowski *Journal of Catalysis*, 1984, 90, 270.
8. J. Houzvicka, O. Diefenbach, V. Ponc *Journal of Catalysis*, 1996, 164, 288.



Efeito da Temperatura de Calcinação na Natureza das Espécies de Pt Presentes em Zeólitas NaX

Lisiane V. Mattos^{1,†}, Fábio B. Noronha² e José Luiz F. Monteiro^{1,*}

¹NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, CP:68502-CEP:21945-970 - Rio de Janeiro/RJ-Brasil; e-mail: monteiro@peq.coppe.ufrj.br.

²Instituto Nacional de Tecnologia (INT) - Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, n°82 - CEP :20084-310-Rio de Janeiro/RJ-Brasil.

Resumo - Abstract

O efeito da temperatura de calcinação na natureza das espécies de Pt presentes em zeólitas NaX foi estudado, utilizando-se análises de redução a temperatura programada (TPR) acompanhadas por um espectrômetro de massas. Os resultados mostraram que, após a calcinação a 633 ou 773 K, três diferentes espécies de Pt (PtO₂, Pt²⁺ e íons de Pt tetravalente) foram obtidas, sendo que a calcinação a temperaturas mais altas favoreceu a formação dos íons de Pt tetravalente. Além disso, foi observado um consumo de H₂ acima daquele necessário para a redução das espécies de Pt. Esse excesso de consumo foi atribuído à ocorrência da reação entre o H₂ e o O₂ adsorvido na zeólita, que foi mais intensa na amostra calcinada a 633 K.

The effect of the calcination temperature on the nature of Pt species on NaX zeolites was studied by temperature programmed reduction (TPR), monitored by mass spectrometer. The results showed that three Pt species (PtO₂, Pt²⁺ and Pt ions with valence 4+) were obtained, after the calcination at 633 or 773 K. The calcination at 773 K favored the formation of the Pt ions with valence 4+. Moreover, it was observed that the H₂ consumption was higher than that necessary to the reduction of Pt species. This excess of consumption was attributed to the reaction between H₂ and O₂ adsorbed on zeolite. This reaction was more intensive on the samples calcined at 633 K.

Introdução

Metas sobre zeólitas são considerados catalisadores de grande importância. A estrutura cristalina das zeólitas, contendo poros de dimensões uniformes, permite a obtenção de partículas metálicas altamente dispersas e com tamanho uniforme. Entretanto, a determinação das condições adequadas de preparo destes catalisadores (troca iônica, calcinação e redução) é fundamental para a obtenção da atividade/seletividade desejada. Estas condições irão controlar a localização e o tamanho das partículas metálicas no interior das cavidades das zeólitas^{1,2}. Íons de Pd e de Pt são normalmente introduzidos em zeólitas X e Y através de troca iônica com complexos tetraminados. A eliminação dos ligantes NH₃ é

feita durante a etapa de calcinação. Durante esta etapa, os íons metálicos podem migrar das supercavidades para as pequenas cavidades (cavidades sodalita e primas hexagonais). Esta migração é indesejável pois pode gerar, durante a redução, partículas metálicas localizadas nessas pequenas cavidades, onde ficarão inacessíveis às moléculas reagentes. Além disso, a liberação dos grupos NH₃ pode criar um ambiente redutor dentro das cavidades da zeólita, causando a redução dos íons metálicos (autoredução)³. Este fenômeno provoca a formação de partículas metálicas, que serão oxidadas, após a saída dos produtos da decomposição. Os óxidos do metal assim formados irão gerar, por sua vez, grandes partículas, durante a redução, que migrarão para a superfície externa.

[†] Endereço atual: Instituto Nacional de Tecnologia (INT)-Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, n°82-CEP:20084-310-Rio de Janeiro/RJ-Brasil

Segundo a literatura^{2,3}, a eliminação da autoredução em zeólitas Pt/L e Pt/X não é fácil. Embora existam muitos trabalhos de caracterização de partículas metálicas em zeólitas, são escassos os estudos sobre a caracterização da natureza das espécies presentes antes da redução, principalmente em zeólitas X. Diversos autores²⁻⁶ consideram como sendo Pt²⁺ a espécie presente, após a calcinação. No entanto, apenas Tzou et al.¹ justificaram essa conclusão, usando a razão H₂/Pt obtida durante análises por TPR de amostras Pt/NaY. Entretanto, outros autores^{6,7}, empregando essa mesma técnica, encontraram consumo de hidrogênio incompatível com aquela consideração. Bischoff et al.⁸, por sua vez, referem-se à presença de espécies iônicas e oxidadas, sem defini-las com precisão. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da temperatura de calcinação na natureza das espécies de Pt presentes em zeólitas NaX, através da técnica de TPR.

Experimental

O material de partida utilizado foi uma zeólita X na forma sódica (NaX) com SAR igual a 2,5 fornecida pelo IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo). O precursor metálico foi introduzido através da troca iônica com uma solução de Pt(NH₃)₄Cl₂ 5x10⁻³ mol/l. A amostra NaX e a amostra trocada foram calcinadas sob O₂ puro (1000 ml/g_{cat}.min), a 1 K/min, até 633 ou 773 K, durante 2h. A nomenclatura adotada para as amostras foi a seguinte: (i) NaXx e (ii) PtXx, onde: x = 6 (temperatura de calcinação = 633 K) ou 7 (temperatura de calcinação = 773 K).

As análises de TPR foram feitas em um equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics. A evolução de gases na saída foi monitorada por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, modelo PRISMA-QMS 200). Foram acompanhadas as seguintes razões m/e: 2, 4, 12, 15, 18, 28, 30, 32, 36, 40, 44 e 46. Antes da realização das análises de TPR, as amostras calcinadas e o óxido PtO₂ (Aldrich), usado como referência, foram secos a 633 K, sob N₂ puro (25 cm³/min) a uma taxa de 5 K/min. Após resfriamento a 257 K, iniciou-se um aquecimento até 823K, a uma taxa de 8 K/min, sob atmosfera de 10% H₂/Ar. As amostras foram mantidas a 823 K durante 30 min. Para a determinação do consumo de hidrogênio a 257 K levou-se em conta o volume morto do reator. O cálculo das quantidades de água e de hidrogênio (em T > 257 K) foi feito utilizando-se as áreas obtidas através do processo de decomposição dos picos e os fatores de calibração previamente determinados. Nas decomposições, as áreas dos picos a temperaturas menores que 773 K e os seus máximos, praticamente, não sofreram alterações, quando foram feitas diferentes tentativas de ajuste. O mesmo não ocorreu para os picos obtidos em temperaturas superiores a 773 K. Como a temperatura foi mantida constante a partir de 823 K, esses picos eram assimétricos e com máximos mal definidos, o que prejudicou a decomposição nessa

região (T > 773 K). Sendo assim, a área correspondente ao consumo em temperaturas acima de 773 K foi obtida pela diferença entre a área total e a soma das áreas dos demais picos.

Resultados

A composição das amostras calcinadas obtida por absorção atômica foi Na₄₅Al₈₅Si₁₀₇O₃₈₄ e Pt_{0,62}Na_{83,8}Al₈₅Si₁₀₇O₃₈₄ (0.90 % de Pt em peso).

Durante a análise de TPR do PtO₂, observaram-se sinais somente para as razões m/e iguais a 2 e 18 (Figura I). As alterações observadas na razão m/e igual a 2, a 257 K, podem ser atribuídas ao consumo de hidrogênio e ao volume morto, enquanto o segundo seria devido, apenas, ao volume morto. As alterações observadas para a razão m/e igual a 18 (257-298 K), são devidas à liberação de água. Observou-se, também, que as quantidades de água (moles H₂O/moles Pt = 1,92) e hidrogênio (moles H₂/moles Pt = 1,94) são praticamente iguais entre si e correspondem ao dobro do número original de moles do óxido de platina.

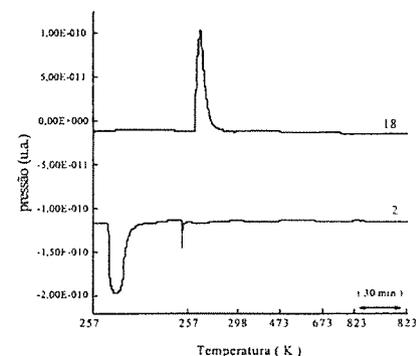


Figura I. Evolução das razões m/e iguais a 2 e 18, durante a análise de TPR do óxido PtO₂.

Para as amostras NaX6, PtX6 e PtX7 foram observados sinais para as razões m/e iguais a 2, 12, 18, 28, 32 e 44. As demais razões m/e acompanhadas não sofreram nenhuma alteração. Para a amostra NaX7, também foram observadas alterações nas razões m/e iguais a 12, 18, 28, 32 e 44. No entanto, nenhum sinal perceptível foi detectado para a razão m/e igual a 2. Nas amostras NaX6 e PtX6 (Figuras II e III), o perfil da água apresentou um pico com máximo a 667 ± 2 K, enquanto que, para as amostras NaX7 e PtX7 foi observado a presença de um pico a 630 ± 4 K. Além desse pico, observou-se também, para todas as amostras, a liberação de água até 823 K, sendo esta liberação mais

suave para as amostras sem Pt. As amostras contendo platina também apresentaram um consumo de hidrogênio a 257 K, não representado nas Figuras II a V. A amostra NaX6 (Figura II) apresentou um pequeno consumo de hidrogênio, em temperaturas superiores a 623 K. Por outro lado, para a amostra PtX6, foi observada a presença de picos com máximos a 377, 503 e 567 K (Figura III). Além disso, observou-se, também um pequeno consumo de hidrogênio a temperaturas superiores a 623 K. Para a amostra NaX7 (Figura IV), não foi observado nenhum consumo significativo de hidrogênio. Entretanto, para a amostra PtX7 (Figura V), foram observados máximos a 507, 556, 636 e 758 K e um suave consumo de hidrogênio em torno de 351 K.

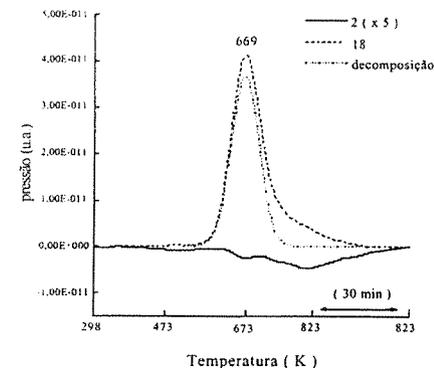


Figura II. Evolução das razões m/e iguais a 2 e 18, durante a análise de TPR da amostra NaX6.

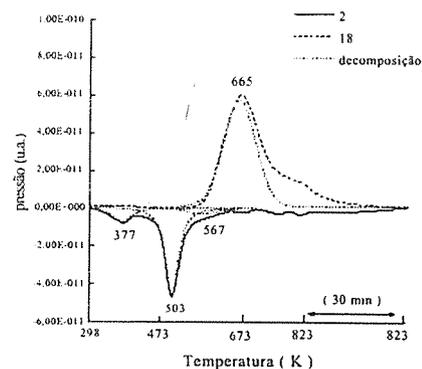


Figura III. Evolução das razões m/e iguais a 2 e 18, durante a análise de TPR da amostra PtX6.

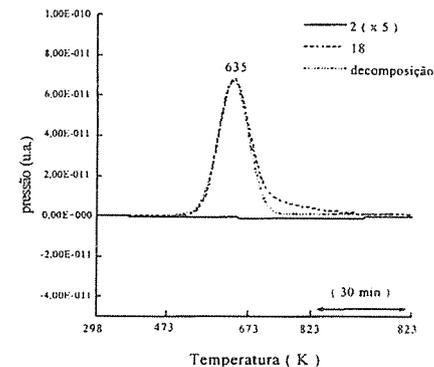


Figura IV. Evolução das razões m/e iguais a 2 e 18, durante a análise de TPR da amostra NaX7.

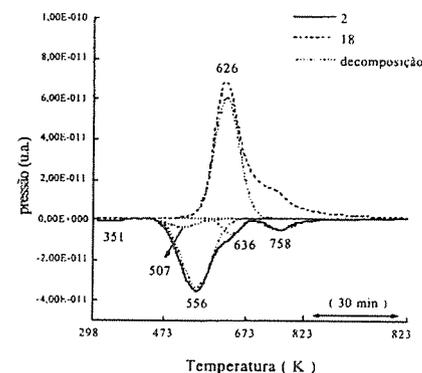


Figura V. Evolução das razões m/e iguais a 2 e 18, durante a análise de TPR da amostra PtX7.

A Tabela I mostra a quantidade de água (moles de água/cela unitária), a quantidade de hidrogênio (moles de hidrogênio/cela unitária) e o consumo de hidrogênio por mol de platina, obtidos para as amostras calcinadas a 633 e 773 K. Essa tabela reflete o observado nas Figuras II a V, isto é, o consumo de hidrogênio não é acompanhado, necessariamente, de liberação simultânea de água. Além disso, nas temperaturas em que esses dois processos se dão simultaneamente, as quantidades e os perfis de água e de hidrogênio não guardam uma correspondência, indicando que a água liberada não decorre exclusiva nem principalmente da redução de óxidos. Os valores da relação H₂/Pt obtidos para as amostras PtX6 e PtX7

(Tabela I) são muito superiores àqueles correspondentes à simples redução da platina, ainda que esta estivesse toda sob a forma de Pt^{4+} (esse valor limite seria 2). Assim, fica claro que outros fenômenos estão, também, contribuindo para o consumo de hidrogênio. Esse elevado consumo vem sendo observado para zeólitas X^{6,7}.

As alterações nas razões m/e iguais a 12, 28, 32 e 44 não estão apresentadas nas Figuras II a V. Os picos observados para as razões m/e iguais a 12 e 44, nas amostras com e sem Pt, podem ser atribuídos à liberação de CO_2 do ar ambiente, que estaria adsorvido na zeólita⁹. Eles apresentaram forma semelhante e proporções relativas coerentes com essa atribuição. Por outro lado, o perfil observado para a razão m/e igual a 28 e a sua proporção em relação às razões m/e iguais a 12 e 44 mostraram, nitidamente, que as alterações observadas

Tabela I. Quantidades de água e de hidrogênio por cela unitária e consumo de hidrogênio por mol de platina (H_2/Pt), obtidos durante as análises de TPR para as amostras calcinadas a 633 K ou 773 K.

		Temperatura (K)											
		257	351	377	505 ± 2	562 ± 5	630 ± 4	636	667 ± 2	758	*623-823	*713-823	total
$H_2O/c.u.$	NaX6							6,5				2,7	9,2
	PtX6							9,8				5,0	14,8
	NaX7						12,9					3,6	16,5
	PtX7						9,4					2,7	12,1
$H_2/c.u.$	NaX6									0,3		0,3	
	PtX6	0,1		0,3	1,0	0,4				0,09		1,9	
	PtX7	0,07	0,08		0,1	1,0		0,2		0,1		1,6	
H_2/Pt	PtX6	0,2		0,5	1,6	0,7				0,2		3,2	
	PtX7	0,1	0,1		0,2	1,8		0,2		0,2		2,6	

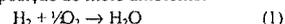
*Os valores de temperatura separados por hífen representam uma faixa de temperatura.

Discussão

As zeólitas NaX não contêm espécies redutíveis. Logo, o consumo de hidrogênio observado para a amostra NaX6 se originou da adsorção desse gás ou da sua reação com alguma espécie previamente adsorvida. Como esse consumo se deu a temperaturas superiores a 623 K e foi acompanhado da liberação de água e oxigênio, a primeira hipótese foi descartada. Alguns estudos sobre zeólitas X^{9,10} mostraram que esses materiais são capazes de adsorver oxigênio em sua superfície. Assim, sugere-se a ocorrência da reação (1), na fase gasosa entre o

para essa razão não podem ser atribuídas, apenas, à liberação de CO_2 . No caso das amostras NaX6 e NaX7 sugere-se que estaria ocorrendo liberação de nitrogênio, proveniente do ar, que, como o CO_2 , estaria adsorvido na zeólita. No entanto, para as amostras PtX6 e PtX7, além do nitrogênio do ar, haveria uma pequena contribuição do nitrogênio, proveniente da redução do NO, que permanece adsorvido na zeólita, após a decomposição do complexo tetraminplatina⁹. A razão m/e igual a 32 apresentou picos em temperaturas acima de 623 K, para todas as amostras. Esses picos podem ser atribuídos à liberação de oxigênio, proveniente da calcinação e do ar ambiente, que estaria adsorvido na superfície da zeólita.

hidrogênio e o oxigênio que se adsorveu na amostra durante a sua exposição ao meio ambiente.



Parte do oxigênio adsorvido estaria sendo liberado, juntamente com a água, sem reagir. A água formada na reação (1) sairia juntamente com a água fisissorvida na zeólita, que não teria sido totalmente eliminada durante a secagem. A maior parte dessa água seria liberada na faixa de temperatura de 635 a 669 K e o restante seria liberado em temperaturas superiores a 713 K. Para a amostra NaX7 não foi observado consumo significativo de H_2 e a quantidade de O_2 desorvido (0,21 moles O_2 /cela unitária) é maior do que a observada para a amostra NaX6 (0,10

moles O_2 /cela unitária). A maior quantidade de O_2 observada para a amostra NaX7 é compatível com o menor consumo de H_2 ; entretanto não fica claro porque a reação não teria ocorrido para esta amostra. É possível que o consumo tenha se dado de forma gradual, ao longo do aquecimento, podendo ter sido confundido com o ruído de fundo.

A redução do PtO_2 mássico ocorreu apenas a 257 K, gerando átomos de platina metálica e água. Entretanto, esse consumo de hidrogênio não é acompanhado pela liberação de água, que saiu somente em temperaturas acima de 257 K. Isso pode ser atribuído ao fato de que, a 257 K, a água condensa e fica retida, sendo somente liberada após o início do aquecimento. Sendo assim, o consumo de hidrogênio observado a 257 K, para as amostras contendo platina, pode ser atribuído à redução do PtO_2 . Esse óxido seria proveniente da oxidação dos átomos de platina metálica, gerados pela autoredução. O consumo de hidrogênio a 257 K não foi acompanhado pela liberação de água, em nenhuma das amostras contendo platina. Essa água, gerada pela redução do PtO_2 , ficaria retida na estrutura da zeólita e só sairia em temperaturas mais altas, juntamente com a água fisissorvida¹¹. Conforme observado nas Figuras III e V e na Tabela I, o consumo de hidrogênio deu-se, até cerca de 600 K, em temperaturas muito semelhantes para as duas amostras contendo platina. Assim, nessa faixa de temperatura, parece provável que esse consumo seja proveniente da redução de diferentes espécies de platina, comuns às duas amostras, porém presentes em proporções diferentes. Ostgard et al.¹¹ observaram que os íons Pt^{2+} , em zeólitas L, se reduzem na faixa de 353 a 423 K e que os íons Pt^{4+} são reduzidos a 523 K. Esses autores detectaram a presença de íons Pt^{4+} , para amostras preparadas por impregnação a partir de um sal de platina divalente. Eles sugeriram que, durante a decomposição dos precursores metálicos, pode ocorrer a autoredução, formando átomos de platina metálica. Esses átomos seriam oxidados a PtO_2 , que reagiria com os prótons gerados durante a autoredução, formando H_2O e íons Pt^{4+} . Além disso, análises de DRS⁹, feitas para uma amostra NaX7 contendo 5% de Pt e calcinada a 773 K, mostraram a presença de uma banda a 450 nm, correspondente aos íons Pt^{4+} apresentando átomos de oxigênio ao seu redor¹², indicando a presença dessa espécie, após a calcinação a 773 K. Dessa forma, neste trabalho, os consumos de hidrogênio observados nas faixas de 351 a 377 K e de 556 a 567 K, poderiam ser atribuídos à redução dos íons Pt^{2+} e espécies de Pt com valência 4+, respectivamente. Sendo assim, de acordo com esses resultados ocorreria a formação de 3 diferentes espécies de Pt (PtO_2 , Pt^{2+} e espécies de Pt com valência 4+), nas duas amostras estudadas, cujas quantidades relativas seriam função da temperatura em que as amostras foram calcinadas. Levando em conta a redução dessas 3 espécies de Pt, foram obtidos, para as amostras PtX6 e PtX7, graus de redução bem próximos a 100% (92,5 e 106,7

%, respectivamente). O óxido PtO_2 deve estar localizado na superfície externa da zeólita. A sua formação, bem como a presença de espécies de Pt tetravalente, indica que ocorreu autoredução em ambas as temperaturas de calcinação. Nas amostras calcinadas a 633 K, a espécie Pt^{2+} é predominante, enquanto que, nas amostras calcinadas a 773 K, a maior parte da Pt se encontra na forma tetravalente (Tabela II). Segundo a literatura¹¹, a reoxidação a 773 K de zeólitas Pt/KL leva à formação de íons Pt^{4+} , através da reação do óxido PtO_2 com os prótons (gerados durante a redução).

Tabela II. Espécies de Pt e quantidade de Pt correspondente à quantidade de H_2 consumido (μ moles Pt/g_{cat}), obtidos para cada amostra.

Temperatura (K)	Espécie	μ moles Pt/g_{cat}	
		PtX6	PtX7
257	PtO_2	4,2	2,4
351-377	Pt^{2+}	23,1	5,7
556-567	Pt^{4+}	14,9	40,6

Sendo assim, sugere-se que, durante a calcinação até 633 K, parte dos átomos de platina do complexo decomposto teria sofrido autoredução, oxidando-se em seguida a PtO_2 . A maior parte deste, por sua vez, reagiria com os prótons gerados durante a autoredução produzindo espécies de platina tetravalente. Como o balanço dos prótons não admite a formação direta de Pt^{4+} , propõe-se que o óxido PtO_2 reagiria com os prótons, gerando espécies $[Pt(OH)_2]^{2+}$. Finalmente, quando a calcinação foi conduzida até 773 K, a decomposição do complexo restante geraria o hidrogênio necessário à redução de uma parte adicional da Pt^{2+} gerada anteriormente, que seria oxidada a PtO_2 . Este, por sua vez, reagiria com os prótons, gerando a espécie de platina tetravalente. Esses resultados mostram que a autoredução estaria sendo favorecida a temperaturas de calcinação mais altas.

O consumo de hidrogênio acima daquele necessário para a redução das espécies citadas anteriormente ocorre na faixa de 503 a 507 K e em temperaturas superiores a 623 K. Novaková et al.⁶ observaram um excesso de consumo de H_2 em análises por TPR, para zeólitas PtNaX e PtKX, que foi atribuído à redução do NO, proveniente da decomposição do complexo $Pt(NH_3)_4^{2+}$, durante a calcinação. Uma parte do NO formado ficaria fortemente adsorvido na superfície da zeólita, após a calcinação. Neste trabalho a quantidade de N_2 formada é muito pequena (0,05 e 0,01 moles $N_2/c.u.$), para as amostras PtX6 e PtX7, respectivamente) não sendo possível atribuir o excesso de consumo de H_2 observado apenas à redução

do NO. Rodrigues⁹, ao estudar a decomposição do complexo Pt(NH₃)₂²⁺, em zeólitas X, concluiu o mesmo e mostrou que os próprios resultados de Novaková et al¹⁰ exigiriam que grande parte do complexo ficasse retido na zeólita sob a forma de NO, o que contraria todos os resultados existentes a respeito. Foi sugerido, então, que o consumo de hidrogênio na faixa de temperatura de 503 a 507 K, observado somente para as amostras contendo Pt, seria proveniente da ocorrência da reação (1), sendo que essa reação seria catalisada pela platina metálica gerada durante a redução, principalmente, dos íons Pt²⁺. Os resultados discutidos anteriormente para a amostra NaX6 permitem associar o consumo de hidrogênio observado para as amostras contendo platina acima de 623 K à reação deste, na fase gasosa, com o restante do oxigênio desorvido na zeólita. Além disso, o consumo de hidrogênio a 503-507 K não foi acompanhado pela liberação de água, que ficaria retida na estrutura da zeólita, e só sairia em temperaturas mais altas. Por outro lado, o consumo de hidrogênio, em temperaturas superiores a 623 K, foi acompanhado pela liberação de água e de oxigênio. Sendo assim, sugere-se que, independentemente da origem da água formada, a maior parte dela, nessas zeólitas, é liberada a 626-665 K e o restante em temperaturas acima de 713 K. Não foi possível associar a faixa de temperatura de liberação da água à sua origem. Isso ocorre porque a quantidade de água fisissorvida é muito maior que a quantidade de água gerada pelas reações apontadas.

O aumento da temperatura de calcinação, quando se comparam as amostras PtX6 e PtX7, causou uma diminuição significativa do consumo de hidrogênio a 503-507 K, indicando que a calcinação em temperaturas mais baixas favorece a ocorrência da reação entre o hidrogênio e o oxigênio adsorvido na zeólita. A migração das partículas de Pt, durante a redução, do interior das cavidades para a superfície externa da zeólita só ocorreria em temperaturas acima de 573 K¹. Sendo assim, as partículas metálicas responsáveis pela ocorrência da reação (1), em torno de 500 K, seriam decorrentes da redução do PtO₂ e dos íons Pt²⁺. Isto explicaria a pouca importância dessa reação na amostra PtX7. Por outro lado, indicaria também que os íons Pt²⁺ na amostra PtX6 estariam presentes, em grande parte, nas supercavidades. Se esses íons estivessem nas cavidades sodalita, as partículas metálicas geradas também estariam, pois não ocorreria migração nessa faixa de temperatura, e, em consequência, seriam incapazes de catalisar a reação (1).

Conclusões

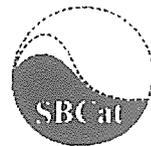
As análises de TPR mostraram que as amostras com ou sem platina apresentam capacidade de adsorver CO₂, O₂, H₂O e N₂. Foi observada, também, após a calcinação a 633 ou 773 K, a presença de 3 diferentes espécies de Pt (PtO₂, Pt²⁺ e íons de Pt tetravalente), cujas quantidades relativas dependeram da temperatura de calcinação. O aumento desta temperatura favoreceu a formação dos íons de Pt tetravalente. Além disso, o consumo de H₂ acima daquele necessário para a redução das espécies de Pt foi atribuído à ocorrência da reação entre o H₂ e o O₂ adsorvido na zeólita. Essa reação foi mais intensa na amostra calcinada a 633 K, o que pode estar relacionado à presença de uma quantidade maior de íons de Pt²⁺ nas supercavidades dessa amostra.

Agradecimentos

A João Guilherme Rocha Poço do IPT pela cessão da zeólita NaX.

Referências Bibliográficas

1. W.M.H. Sachtler, Z. Zhang, *Adv. Catal.*, **1993**, *39*, 129.
2. M.S. Tzou, B.K. Teo, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **1998**, *113*, 220.
3. D. Exner, N. Jaeger, K. Muller, G. Schulz-ekloff, *J. Chem. Soc. Faraday trans. 1*, **1982**, *78*, 3537.
4. M.S. Tzou, B.K. Teo, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **1988**, *113*, 220.
5. P. Gallezot, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1979**, *20*, 121.
6. J. Nováková, L. Brabec, *J. Catal.*, **1997**, *166*, 186.
7. L. V. Mattos, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
8. H. Bischoff, N.I. Jaeger, G. Schulz-ekloff, L. Kubelkova, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *80*, 95.
9. A.C.C. Rodrigues, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
10. M. Feuerstein, G. Engelhardt, P.L. Mc Daniel, J.E. Mac Dougall, T.R. Gaffney, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **1998**, *26*, 27.
11. D.J. Ostgard, L. Kustov, K.R. Poeppelmeier, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **1992**, *133*, 342.
12. T.L. Maesen, M.J.P. Botman, T.M. Slaghek, L.O. She, L-Q, J.Y. Zhang, V. Ponec, *Appl. Catal.*, **1986**, *25*, 35.



Efeitos da Estrutura Porosa nos Fenômenos de Desativação Catalítica pela Formação de Coque

Leônio Diógenes T. Câmara*, Donato A. G. Aranda¹, Krishnaswamy Rajagopal²

¹Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada, LATCA, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro DEQ/EQ/UFRJ, Ilha do Fundão - Centro de Tecnologia, bloco E, CEP 21949-900 - Rio de Janeiro, Brasil
*leonio@mail.eq.ufrj.br

Resumo - Abstract

Um modelo de rede tridimensional cúbico de sítio-ligação-sítio foi utilizado na simulação da desativação de catalisadores pela formação de coque. Foi simulada a desativação de um catalisador parcialmente amorfo de cromo alumina durante a desidrogenação de buteno a butadieno bem como a deposição de coque em um catalisador zeolítico estruturado tipo ZSM-5 durante o processo de conversão de metanol a gasolina. Um simples modelo de taxa do processo é usado para descrever a desativação em catalisadores amorfos de cromo-alumina enquanto um detalhado modelo de reação Monte Carlo é usado no processo de conversão do metanol. A última aplicação enfatiza aspectos como adsorção, desorção, reação e difusão. Os estudos mostram a importância das características topológicas e morfológicas da estrutura de poros do catalisador, representadas por parâmetros mensuráveis, como: conectividade da rede, distribuição de tamanhos de cavidades e canais e correlação dos tamanhos de cavidades e canais. A boa correlação entre os resultados simulados e os dados experimentais torna a metodologia aplicada uma ferramenta em potencial na determinação das constantes cinéticas de desativação.

A three-dimensional site-bond-site network model was used for simulating the deactivation of catalysts by coke formation. We have simulated the deactivation of a partly amorphous chrome-alumina catalyst during the dehydrogenation of butene to butadiene as well as the deposition of coke in a structured zeolite catalyst ZSM-5 during the conversion process of methanol to gasoline. A simple process rate model is used to describe the deactivation of chrome-alumina catalyst while a detailed Monte-Carlo reaction model is used for the conversion process of methanol. The last application give more importance to different aspects like adsorption, desorption, reaction and diffusion. The studies show the importance of morphological and topological characteristics of the pore structure of the catalyst, represented by measurable parameters like: connectivity of network, size distribution of cavities and channels, and correlation of sizes of cavities and channels. The good correlation between the simulated results and the experimental data make the applied methodology an useful tool for determining the kinetic constants of the deactivation.

Introdução

O tempo de vida dos catalisadores é um fator econômico chave em diversos processos industriais, especialmente aqueles associados com a formação e deposição de matérias carbonáceas na estrutura porosa do catalisador. Portanto, é grande o interesse na modelagem da desativação e regeneração dos processos catalíticos com o propósito de otimizar, controlar, operar e projetar tais sistemas.

Durante as transformações industriais das substâncias orgânicas, carbono pode tanto ser formado como parte do produto da reação principal como devido à decomposição térmica dos compostos envolvidos no processo químico.

Em ambos os casos, produtos carbonáceos secundários de alto peso molecular são formados e retidos nos poros do suporte catalítico antes da formação do coque propriamente dito [1]. Os compostos carbonáceos assim formados podem desativar o catalisador pelo encobrimento dos sítios ativos (mecanismo de envenenamento), pelo entupimento dos poros (mecanismo de bloqueio) e, numa menor extensão, pela formação de pontos específicos de alta temperatura que promovem a degradação térmica do catalisador (mecanismo de sinterização).

A estrutura de poros desempenha um papel fundamental tanto na formação e composição dos

compostos carbonáceos como nos efeitos da desativação. Guinest *et al.* [2] têm constatado o papel, geralmente mais importante, da forma e do tamanho das cavidades dos poros do catalisador em relação às propriedades químicas como a força e a densidade dos sítios ativos.

Recentemente, os modelos de rede têm sido amplamente aplicados na representação do meio intersticial poroso do catalisador. A caracterização da estrutura porosa por um modelo de rede compreende a descrição a nível microscópico do sistema físico químico em estudo. Somente nessa escala é possível conjugar de forma consistente aspectos estruturais e fenomenológicos associados ao processo. Isso permite que a natureza interatuante destes fatores seja avaliada, preservando-se a independência entre os fatores estruturais (topológicos e morfológicos) do meio poroso e os fatores fenomenológicos tendo lugar no interior dos poros.

A aplicação fenomenológica aplicada aos modelos de rede nos estudos da desativação pode ser verificada em diversos trabalhos. Mann [3] discute diferentes abordagens de deposição de coque utilizando diversas redes de poros, interconectadas ou não, no estudo do craqueamento do cumeno. O autor enfatiza que total realismo somente pode ser alcançado através da aplicação de redes tridimensionais. Mohammad e Kam [4] aplicaram modelos de rede estocásticos bidimensionais correlacionando os resultados simulados com dados experimentais de desproporcionamento de cumeno. Mais recentemente, Zgrablich e colaboradores [5,6] aplicaram o modelo de sítio-ligação-sítio de Mayagoitia [7] para estudar a desativação de catalisadores. Um modelo que associa conceitos de percolação com uma rede simples do tipo árvore ou *bethe* é utilizado nos cálculos de atividade relativa. Os autores comparam os resultados simulados com dados experimentais e também calculados por Froment *et al.* [8,9], o qual utiliza um modelo estatístico. Guo *et al.* [10], utilizando um modelo de reação probabilístico, simulou a formação de coque em zeólitas aplicando um modelo de rede bidimensional.

Neste trabalho, adotamos um modelo de rede tridimensional cúbico de sítio-ligação-sítio para descrever a desativação catalítica devido ao envenenamento dos sítios ativos e ao bloqueio dos poros do catalisador. Duas

diferentes aplicações são realizadas a partir do modelo estrutural tridimensional. A primeira aplicação estuda a desativação de um catalisador amorfo de cromo alumina utilizado na desidrogenação de buteno a butadieno. A segunda, concentra-se no estudo da desativação da zeólita ZSM-5 utilizada no processo de conversão de metanol a gasolina. Nesta etapa, um modelo de reação estocástico similar ao utilizado por Guo *et al.* [10] é utilizado

Modelo Estrutural e do Processo de Desativação

Estudos de simulações anteriores sobre a formação de coque em zeólitas indicaram que o coque é, preferencialmente, depositado nas interseções entre canais ou cavidades da estrutura porosa do catalisador [11]. Recentemente, Guinest e co-autores [2] têm constatado a importância determinada pela forma, tamanho e abertura das cavidades nos fenômenos de desativação de catalisadores zeolíticos ácidos. De maneira a considerar cavidades (sítios ou nós da rede) e canais (ligações entre sítios) independentemente e ser capaz de alterar a homogeneidade local do meio através da variação de parâmetros topológicos e morfológicos, adotamos um modelo de rede tridimensional cúbico de sítio-ligação-sítio para representar a estrutura porosa do catalisador nos processos de desativação simulados. A partícula catalítica, em ambas as aplicações, é representada por um *lattice* 3-D cúbico de dimensão 10x10x10, o que corresponde a 1000 cavidades e 2700 canais.

Modelo de Desativação para Catalisadores Amorfos: Aplicação ao processo de desidrogenação de buteno a butadieno

Os processos de desidrogenação em catalisadores heterogêneos são de grande importância para a indústria. Um exemplo deste tipo é o processo de desidrogenação de buteno a butadieno sobre catalisadores sólidos de cromo (20%) -alumina. Esta reação catalítica, que é desativada pela formação e deposição de coque, tem sido extensivamente estudada por Froment e co-autores [8,9]. Em trabalho mais recente, Vidales *et al.* [6] estudaram os efeitos desativantes nestes catalisadores, modelando o meio poroso através de uma rede *bethe* de sítio-ligação-sítio.

Figura 1 - Tipos estruturais formados a partir de diferentes valores de parâmetro de correlação (Ω)

Nesta etapa do trabalho, é utilizada a metodologia de Kornhauser *et al.* [7] para construir as cavidades e os canais da estrutura do catalisador. Os tamanhos de cavidades e canais são, estatisticamente, representados pelas respectivas funções de distribuição de frequência (veja figura 1). As distribuições de cavidades (F_c) e canais (F_b) são correlacionadas pela variação do parâmetro de correlação Ω . Este parâmetro interpeõe as distribuições de cada elemento na estrutura variando as faixas de domínio ($S1$ a $S2$ e $B1$ a $B2$) de cada distribuição. A vantagem desta metodologia reside na utilização de um menor número de parâmetros (média, desvio padrão e Ω), necessários para gerar as distribuições de cavidades e canais e para variar a homogeneidade local da estrutura de poros. A homogeneidade local é variada pelo parâmetro de correlação (Ω), como pode ser visto na figura 1, em que o meio poroso se torna, progressivamente, mais homogêneo à medida que Ω cresce. A figura 1 apresenta três tipos de estruturas porosas que podem ser determinadas a partir do parâmetro de correlação Ω . Pode-se notar no caso a. $\Omega = 0$, que as distribuições de cavidades e canais não são correlacionadas, o que corresponde a uma estrutura porosa formada de cavidades e canais com faixas de tamanho bem diferenciadas; um exemplo desta situação é o empacotamento randômico de partículas esféricas de tamanhos diferentes. No lado oposto, quando $\Omega = 1$ (caso c), temos uma estrutura com segregação de tamanhos, o que resulta numa estrutura com diferentes regiões homogêneas. Para valores intermediários de Ω a estrutura formada é mais complexa, em que cavidades e canais conectados entre si podem ter tamanhos completamente diferentes. Esta situação pode ser uma representação da grande maioria das estruturas porosas complexas da natureza. O caso d da figura 1 apresenta uma representação esquemática do parâmetro de correlação Ω para o caso específico de funções uniformes de distribuição de cavidades e canais. Nesta condição Ω equivale a: $\Omega = (B2-S1) / (B2-B1)$.

Segundo Faccio *et al.* [5], o processo de desativação foi simulado utilizando um simplificado modelo de taxa de desativação (modelo de atividade relativa), em que a atividade relativa A é determinada por:

$$A = w^{ac} \cdot \exp(-kt) \quad (1)$$

em que w^{ac} representa a fração da área superficial acessível aos reagentes e produtos da reação. A área superficial acessível do catalisador é função do raio crítico da cavidade e do canal, representados, respectivamente, por S^* e L^* . Os raios críticos simulam o crescimento, com o tempo, de moléculas de coque que venham a bloquear os poros do catalisador. As cavidades e canais são bloqueados no tempo t se seus respectivos

raios tornam-se menores que os correspondentes raios críticos.

$$S^* = S1 + 3 \cdot \alpha (1 - \exp(-kt)), L^* = L1 + 2 \cdot \alpha (1 - \exp(-kt)) \quad (2)$$

onde $S1$ e $L1$ são os limites inferiores das respectivas distribuições de tamanhos de cavidades e canais (Os tamanhos das cavidades e canais do catalisador neste trabalho referem-se sempre ao diâmetro do devido elemento considerado). O parâmetro α representa o bloqueio, que é função da concentração total de superfície ativa do catalisador (C_t [Kg mol de sítios ativos/Kg de catalisador]), da área superficial específica BET ($s[m^2/Kg]$), da massa molecular do coque (M_c [Kg/Kgmol]) e da densidade do coque (ρ_c [Kg/m³]).

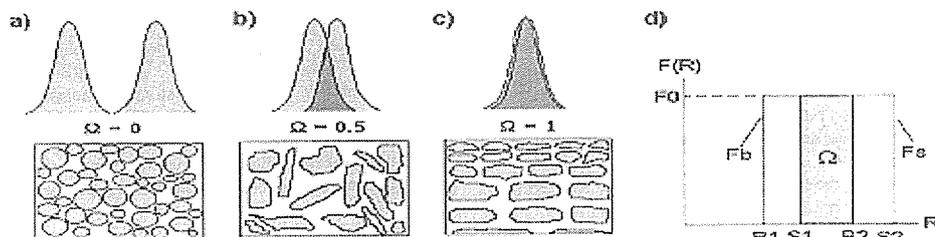
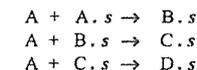
$$\alpha = C_t \cdot M_c / s \cdot \rho_c \quad (3)$$

Na análise do processo de desativação fizemos algumas considerações que se seguem: i. o espaço poroso da partícula do catalisador foi representado por um *lattice* interconectado, em que as cavidades são consideradas como esferas e os canais são considerados como cilindros. ii. a superfície ativa do catalisador foi considerada estar uniformemente distribuída por todo o catalisador; iii. durante a reação catalítica, as cavidades e/ou canais considerados bloqueados não participavam com suas devidas áreas superficiais ativas; também não bloqueavam com área ativa as superfícies inacessíveis bloqueadas pelas moléculas de coque.

Modelo de desativação para estruturas zeolíticas cristalinas: Aplicação ao processo de conversão de metanol a gasolina

As zeólitas são materiais porosos que apresentam uma estrutura espacial bem definida. Os sítios ativos das zeólitas são, geralmente, localizados nas cavidades que são conectadas por canais de dimensões moleculares. Devido a estas características próprias, as zeólitas têm sido amplamente aplicadas como catalisadores nas indústrias Química e Petroquímica. Um exemplo é o catalisador zeolítico ZSM-5, usado na conversão do metanol a gasolina (processo MTG). Este tipo de catalisador apresenta uma estrutura porosa uniforme que é responsável pela seletividade na transformação do metanol em hidrocarbonetos na faixa do ponto de bolha da gasolina.

Já é reconhecido que a formação de coque pode seguir etapas, tais como polimerização, ciclização, aromatização e condensação. Baseado nestas observações, assumimos que a formação de coque segue etapas sucessivas de reações como as seguintes:



em que A, B, C e D representam reagente, produto, precursor de coque e coque, respectivamente. A letra minúscula *s* representa o sítio ativo do catalisador, que é o local na estrutura porosa onde a molécula interage para promover a reação. No caso da ZSM-5, a atividade catalítica ocorre, principalmente, nas interseções entre canais, com distribuição média de um sítio ativo por interseção. Com base nessas observações, nosso modelo considera que os sítios ativos estão localizados nas interseções entre canais ou cavidades do catalisador. Considera-se, também, que cada interseção contém somente um sítio ativo e que somente é permitida uma molécula por canal ou interseção entre canal.

No *lattice*, os planos *y-z* (direções *x*) eram condicionados a uma pressão constante de reagentes, e os demais planos superficiais, estarem sujeitos a uma condição de contorno, em que uma molécula era reintroduzida no sistema pelo plano oposto, quando esta se difundia para fora do *lattice*. As reações moleculares somente eram permitidas acontecerem nas cavidades do catalisador.

A simulação pode ser dividida em etapas Monte Carlo que correspondem à adsorção, difusão/reação e dessorção das moléculas. Na adsorção das moléculas, toda cavidade superficial exposta ao reagente era checada uma por uma. A molécula de reagente era adsorvida superficialmente se a cavidade externa checada estivesse desocupada e um número randômico sorteado fosse menor que a probabilidade de adsorção pré especificada p_{ads} . A difusão molecular era determinada por saltos das moléculas entre os elementos da rede. A cada molécula era associada uma probabilidade de difusão na estrutura, tendo estes valores fixados em: 1.0, 0.5 e 0.5 para reagente, produto e precursor, respectivamente. As direções das moléculas na estrutura eram escolhidas aleatoriamente. A difusão de uma molécula de um canal para outro canal, passando por uma cavidade também ocupada era permitida, sendo esta difusão relacionada à probabilidade de passagem, que foi fixada em 0.2. Na reação, uma molécula entrando numa cavidade ocupada por uma molécula adsorvida podia reagir com uma probabilidade de reação de 0.1. As moléculas de coque na estrutura, além de não difundirem, pela consideração de involatilidade, também não reagiam com outras moléculas. Na dessorção, ao contrário da adsorção, toda cavidade externa era checada uma a uma, lançando para a fase gasosa reagente, produto e precursor com as seguintes probabilidades de dessorção: 0.8, 0.6 e 0.4. Nas simulações, o conteúdo de coque (*X*) foi definido pela razão entre o número de cavidades ocupadas pelas moléculas de coque (N_c) e o número total de cavidades (N_t) no *lattice*.

Resultados e Discussão

As figuras 2,3 e 4 apresentam os resultados relativos ao modelo de desativação para catalisadores amorfos (primeira aplicação). Estes gráficos mostram a variação

da atividade relativa com o tempo adimensional kt . Nestas análises foram utilizadas funções distribuição de tamanhos uniformes para cavidades e canais. A faixa de distribuição de diâmetros de poros utilizada em todos os cálculos, inclusive na aplicação aos dados experimentais, foi de 2 a 50 nm (dados extraídos por Froment *et al.* [9]). O comprimento dos canais foi fixado em 5 nm.

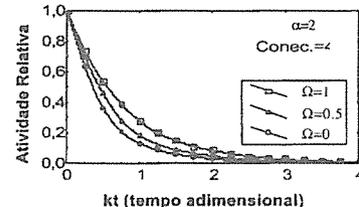


Figura 2 – Influência do parâmetro de correlação Ω .

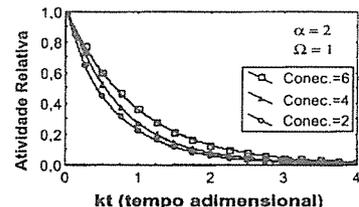


Figura 3 – Efeito da conectividade média da rede.

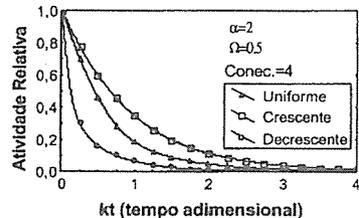


Figura 4 – Efeito da função de distribuição de tamanhos.

A figura 2, mostra a influência do parâmetro de correlação (Ω) na desativação, apresentando um aumento da resistência à desativação com o aumento deste parâmetro. Os efeitos da conectividade, figura 3, mostra o aumento da resistência à desativação com o aumento da conectividade da estrutura. Na figura 4, maior resistência à desativação é verificada pela utilização de uma função distribuição de tamanhos crescente *bias* de 2 %. Ao contrário, a utilização de uma função decrescente (*bias* de 2 %) apresentou uma menor resistência se comparado às distribuições uniforme e crescente. A influência de fatores topológicos e morfológicos, constatada nas figuras

anteriores, somente é observada nas condições de domínio global do mecanismo de bloqueio, representado pelo fator de bloqueio α diferente de zero. Nas condições de α igual a zero o domínio passa a ser o envenenamento dos sítios ativos do catalisador, o que corresponde a um perfil único de atividade com o tempo representado pela parte exponencial da equação (1).

A figura 5 a seguir apresenta a comparação entre os dados simulados e os dados experimentais de desativação de um catalisador de cromo (20%)-alumina utilizado no processo de desidrogenação do buteno a butadieno. Resultados simulados por Froment *et al.* [8] e Vidales *et al.* [6] também são plotados na mesma figura. O fator de bloqueio foi estimado a partir dos parâmetros físicos do catalisador e do coque utilizados por Froment *et al.* [8]: $\alpha = C.M_c / s. \rho_c = 0.6$ nm.

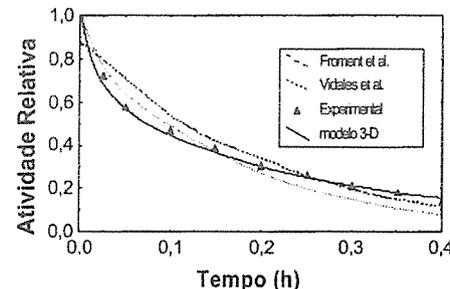


Figura 5 - Comparações entre os dados experimentais e os simulados por Froment *et al.* [8], Vidales *et al.* [6] e nosso modelo (3-D)

Constata-se uma boa correlação entre o modelo tridimensional implementado neste trabalho e os dados de atividade obtidos por Froment *et al.* [8]. O melhor ajuste com os dados experimentais foi obtido com os seguintes parâmetros: $\Omega = 0.75$, conectividade = 50 % e $k = 2.3h^{-1}$. Foi utilizada uma função distribuição de tamanhos decrescente com *bias* de 2 %. O modelo utilizado por Froment *et al.* [8] é o utilizado por Vidales *et al.* [6] fracassam na representação do processo de desativação em longos e em curtos períodos de tempo, respectivamente. Vidales associa o fraco ajuste em tempos menores à utilização de uma distribuição de tamanhos uniformes de poros, a qual não consegue representar a fração de poros menores, que são mais rapidamente bloqueados. O bom ajuste do modelo tridimensional deve-se, em parte, à maior formação interna de ilhas sujeitas ao bloqueio por parte do coque, o que permite também um rápido bloqueio dos poros do catalisador.

As figuras seguintes 6 e 7 apresentam os resultados relativos ao modelo estocástico implementado aos catalisadores zeolíticos tipo ZSM-5. Os resultados estão

em função do conteúdo de coque com o tempo, determinado pelas etapas de Monte Carlo (EMC).

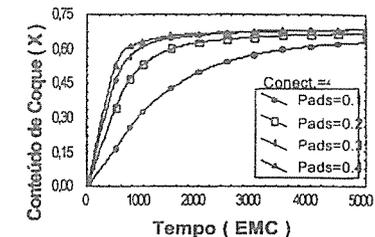


Figura 6 – Efeito da concentração de reagente (p_{ads}).

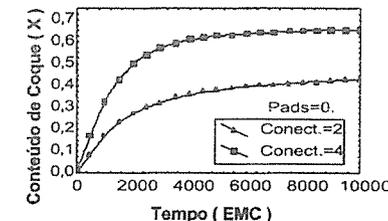


Figura 7 - Efeito da conectividade.

A figura 6 mostra a influência da probabilidade de adsorção (p_{ads}) na taxa de coqueamento do catalisador. Estes valores de probabilidade podem ser relacionados ao tempo de contato no sistema catalítico, que é determinado pela razão entre a massa de catalisador e o fluxo molar de metanol no leito do reator (W/F_0). Estes resultados estão de acordo com evidências experimentais em que baixos valores de W/F_0 (alta concentração de metanol) aumentam a taxa de coqueamento (Benito *et al.* [12]), geralmente observado na entrada do leito fixo dos reatores catalíticos, onde a pressão de metanol é alta. As curvas mostram uma taxa de deposição de coque proporcional à probabilidade de adsorção, apresentando uma influência decrescente à medida que a probabilidade aumenta. As curvas apresentam um comportamento assintótico exibindo valores finais de concentração de coque bem próximos ($X=0.68$, conectividade = 4). No estudo da conectividade, figura 7, cada valor específico de conectividade exibe um perfil significativamente diferente de deposição, apresentando cada curva uma saturação da deposição em tempos longos. A conectividade limita significativamente a quantidade final de coque depositada na estrutura. Esta constatação pode ser atribuída ao menor acesso ao sistema, providenciado por valores inferiores de conectividade, que reduz a concentração de reagente dentro do catalisador e torna o bloqueio mais facilmente alcançado. A formação de coque, por depender diretamente da concentração de

reagente (mecanismo consecutivo), sofre uma diminuição. A estrutura mais fragilizada torna-se mais facilmente saturada por quantidades menores de materiais carbonáceos. Vale lembrar que a variação da conectividade da rede nada altera a concentração inicial de sítios ativos por *lattice*, que é igual a 1000.

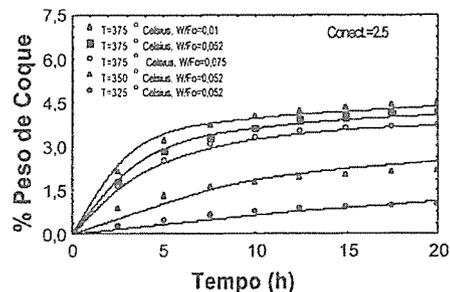


Figura 8 – Comparação entre os dados experimentais de Benito *et al.* [12] e os simulados pelo modelo 3-D estocástico.

A validação dos cálculos simulados foi feita através de comparações com os resultados experimentais obtidos por Benito *et al.* [12], figura 8. Os cálculos estão representados pelas linhas cheias na figura, sendo cada simulação correspondente a uma condição da análise experimental, a qual é representada pelos pontos isolados. É verificada uma boa correlação entre os dados experimentais e os resultados simulados. A transformação dos valores em forma de frequência de deposição de coque (X) para porcentagem em peso de coque foi obtida usando os seguintes dados: densidade de coque, densidade de catalisador, dimensão da interseção entre canal da H-ZSM-5 e dimensão do *lattice* tridimensional (considerada em 10 Å a distância entre cada cavidade). Associamos a influência do tempo de contato ou velocidade espacial (W/Fo) e da temperatura às probabilidades de adsorção e de reação, respectivamente. As temperaturas experimentais correspondentes a 375, 350 e 325 graus Celsius correspondem às seguintes probabilidades de reação: 10%, 2,5% e 1%, respectivamente. Os valores de W/Fo de 0,01, 0,052 e 0,075 (g de catalisador.h)/ g de metanol correspondem às probabilidades de adsorção: 25%, 20% e 16%. Pode-se notar um perfil de saturação das curvas experimentais no aumento da velocidade espacial de 0,052 para 0,01 (g de catalisador. h)/g de metanol (19,23 para 100 g de metanol/(g de catalisador. h)). O aumento significativo de W/Fo produz uma pequena resposta em termos de quantidade de coque depositada. Esta saturação pode ser vista em termos de probabilidade de adsorção, correspondente ao aumento de 20% para 25%. A conectividade da rede de poros foi fixada em 2,5.

Conclusões

As evidências mostram que o modelo de rede tridimensional cúbico de sítio-ligação-sítio proposto consegue facilmente representar as características tanto morfológicas quanto topológicas do suporte catalítico. Este modelo pode ser usado nas simulações Monte Carlo de cinética de desativação como também através de modelos empíricos de bloqueamento de poros. Nossas simulações mostram que o modelo estrutural é efetivo, descrevendo a desativação de um catalisador amorfo tão bem como de uma estrutura zeolítica cristalina. Os dados experimentais de desativação são satisfatoriamente correspondidos em ambos os casos pelo modelo estrutural tridimensional. Tal metodologia pode ser ampliada em relação ao estudo e à determinação das constantes cinéticas de desativação de outros sistemas catalíticos amorfos. Esta torna-se uma ferramenta em potencial na determinação dos parâmetros cinéticos em curtos períodos de tempo, em cujas condições os dados experimentais são mais facilmente obtidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio dado pelas seguintes instituições: CNPq, FAPERJ e PRONEX/CNPq/FINEP.

Referências Bibliográficas

1. A. J. M. Vieira; D. A. G. Aranda; K. Rajagopal, *XVI North Amer. Meet-Cat. Soc. Boston, 1999, PII*, 132.
2. M. Guisnet; P. Magnoux; D. Martin *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, 111, 1.
3. R. Mann *Catalyst today* 1997, 37, 331.
4. O.H.J. Muhammad; E.K.T. Kann *Catalyst today*, 1997, 38, 85.
5. R.J. Faccio; A. M. Vidales; G. Zgrablich, V. P. Zhdanov, *Langmuir* 1993, 9, 2499.
6. A. M. Vidales; R. J. Faccio; G. Zgrablich, *Langmuir* 1995, 11, 1178.
7. I. Kornhauser; F. Rojas *Fractais*, 1997, 5, 355.
8. G. B. Marin; J. W. Beeckman; G. F. Froment *J. Catal.* 1986, 97, 416.
9. J. W. Beeckman; G. F. Froment *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979, 18, 245.
10. X. Guo; Z. Liu; B. Zhong *Microporous and Mesoporous Materials* 1998, 23, 203.
11. P.H. Nelson; D.M. Bibby; A.B. Kaiser *Zeolites* 1991, 11, 337.
12. P. L. Benito; Gayubo A. G.; Aguayo A. T., *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3991.



Estudo da Natureza do Coque Depositado sobre Mordenita na Transalquilação de Benzeno com Compostos Aromáticos C₇:

Jaildes Marques Britto¹, Suzana Marques Domingues¹, Antoninho Valentini², Adriana Santos de Oliveira², Patrício Reyes³, Jorge Mauricio David² e Maria do Carmo Rangel²

¹Copene Petroquímica do Nordeste S.A., Rua Eteno, 1561, 42.810-000 Camaçari, Bahia, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Federação, 40 170-280, Salvador, Bahia, Brazil, e-mail: mcarmov@ufba.br

³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepcion, Casilla 3-C Concepcion, Chile

Resumo - Abstract

Os catalisadores à base de zeólitas têm recebido cada vez mais atenção e adquirido cada vez mais importância na indústria química e de refino de petróleo devido à suas propriedades ácidas e à seletividade de forma. Entretanto, esses sólidos são desativados, durante os processos industriais, devido principalmente ao depósito de coque que pode bloquear o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Este trabalho aborda o estudo da formação do coque sobre mordenita, durante a transalquilação de benzeno com compostos aromáticos C₇⁺, sob diferentes condições de reação, a fim de estabelecer a condição que resulte na menor desativação do catalisador, para fins industriais. Observou-se que coque foi produzido em todas as amostras mas permaneceu em cerca de 4% (peso) sem prejudicar a atividade e a seletividade a tolueno e xilenos. O coque foi hidrogenado e pôde ser facilmente removido. O coque solúvel era principalmente constituído por hidrocarbonetos alifáticos, enquanto o coque insolúvel era amorfo. Esses resultados foram explicados pela estrutura da mordenita e pela presença de hidrogênio. Concluiu-se que ambas as condições testadas podem ser usadas sem prejuízo para o catalisador.

Zeolite catalysts have received increasing attention and importance in petroleum refining and chemical industry due to their acid properties and their shape selectivity. However, these solids go on deactivation during the industrial processes due mainly to coke deposition that can block the access of the reactants to the active sites. This work deals with the study of the coke formation on H-mordenite during the benzene transalkylation with C₇⁺ aromatics, under several reaction conditions, in order to evaluate the condition which results in the lowest catalyst deactivation for industrial purposes. It was found that coke was produced in all samples but it was maintained around 4% (weight) without damage to activity and selectivity to toluene and xylenes. The coke was hydrogenated and could be easily removed. The soluble coke was mostly constituted by aliphatic hydrocarbons, while the insoluble coke was amorphous. These results were explained by the mordenite structure and by the presence of hydrogen. It was concluded that both conditions tested can be used without damage to the catalyst.

Introdução

Nas últimas décadas, o interesse pelo estudo e pelo emprego de zeólitas como catalisadores tem aumentado de modo significativo, como consequência da elevada acidez desses materiais e da sua peculiar estrutura de canais e cavidades. Entre os vários aspectos estudados, os mais abordados são a seletividade dos catalisadores, sua resistência à desativação e o envelhecimento desses materiais¹. A desativação é um dos problemas mais importantes do ponto de vista industrial, constituindo o principal obstáculo a muitas aplicações das zeólitas. Por

essa razão, o tema tem sido amplamente abordado em diversas publicações¹⁻³.

A desativação das zeólitas, observada durante os processos industriais, pode ser devido a várias causas: (i) envenenamento dos sítios ativos por componentes e impurezas da alimentação ou pela não desorção dos precursores do coque; (ii) bloqueio ao acesso dos reagentes aos sítios ativos pelo coque ou por espécies situadas fora da rede básica, como resultado da desaluminização; (iii) alterações estruturais e (iv) sinterização dos metais suportados⁴. A formação de coque

é, em geral, a principal causa de desativação das zeólitas, podendo envenenar os sítios ativos ou bloquear seu acesso⁵. Por outro lado, o processo de regeneração exige a remoção do coque, geralmente por tratamento oxidativo a altas temperaturas, que pode degradar permanentemente os catalisadores, por desaluminização ou sinterização¹⁻⁴. Na maioria dos processos industriais, o custo da desativação dos catalisadores é elevado, de modo que controlar a estabilidade do catalisador se tornou tão importante quanto controlar a sua atividade e seletividade⁶. Dessa forma, se procura desenvolver catalisadores que sejam resistentes à formação de coque ou se estabelecer condições de processo que minimizem a sua desativação.

É conhecido⁷ que a velocidade de formação do coque, sua composição e seu efeito desativante dependem da estrutura de poros das zeólitas, da sua acidez e das condições operacionais, tais como temperatura, pressão e natureza da carga. É de se esperar, por exemplo, que a mordenita seja rapidamente desativada devido à sua estrutura monodimensional, formada por canais de anéis de doze membros (6,7x7,0 Å), que são conectados por canais de anéis de oito membros (2,9x5,7 Å)⁸. A presença de uma molécula de coque num canal torna inacessível todos os sítios ativos desse canal a partir do local onde a molécula está localizada^{8,9}.

Apesar de ser susceptível ao depósito de coque, a mordenita é amplamente utilizada em processos comerciais da indústria de petróleo, sobretudo aqueles envolvendo hidrocarbonetos de alto peso molecular^{8, 10}. Nas reações de transalquilação de tolueno com cargas C₉ (hidrocarbonetos com nove átomos de carbono) essas zeólitas também têm se apresentado como promissoras¹¹.

Considerando esses aspectos, neste trabalho estudou-se a natureza do coque depositado sobre a mordenita, durante a transalquilação de benzeno com correntes ricas em compostos G⁺ (hidrocarbonetos com nove ou mais átomos de carbono), usando cargas de diferentes composições, visando ao aproveitamento de correntes de baixo valor comercial para a obtenção de tolueno e xilenos. Essas cargas são geradas como sub-produtos na reforma de nafta e no craqueamento de nafta para a produção do etileno (gasolina de pirólise), nos quais se formam quantidades apreciáveis de compostos aromáticos C₇ e C₈^{10,12}. A produção de xilenos é, então, otimizada valorizando essas cargas por reações de transalquilação. Essas reações também oferecem a possibilidade de se desenvolver processos que não prejudicam o meio ambiente, a custos de operação relativamente baixos¹².

A transalquilação de tolueno com trimetilbenzenos é uma das reações de conversão de metil aromáticos mais estudadas, com a principal finalidade de produzir xilenos. Entretanto, com a recente redução do preço do benzeno, como resultado das restrições ambientais, a transalquilação do benzeno com compostos aromáticos C₉ surge como uma reação potencialmente importante

para aplicações comerciais e sua investigação tem sido cada vez mais intensa.

Experimental

Pastilhas cilíndricas ($\phi = 1,6$ mm, $l = 5$ mm) de mordenita, previamente secas sob nitrogênio a 350°C, por 1h, foram usadas como catalisadores. A reação de transalquilação de benzeno com uma corrente G⁺ foi conduzida num reator CSTR, com controle automático de temperatura e pressão, em linha com um cromatógrafo a gás HP5890. Os experimentos foram conduzidos a 30 Kg.cm⁻². H₂/hidrocarboneto = 8 e WHSV = 1h⁻¹, usando diferentes cargas de alimentação, obtidas pela mistura de benzeno (99,8% de pureza) e uma corrente C₉⁺, numa razão benzeno/C₉⁺ = 70/30 (em peso). A corrente C₉⁺ foi coletada numa unidade industrial como sub-produto da reforma catalítica de nafta.

Foram usados dois tipos de cargas: (i) com 2% de compostos aromáticos C₁₀⁺, 9% de propilbenzeno, 43% de etiltolueno, 45% de trimetilbenzeno e 0,6% de indano e (ii) com 20% de compostos aromáticos C₁₀⁺, 7% de propilbenzeno, 32% de etiltolueno, 40% de trimetilbenzeno e 1% de indano. Antes dos testes, os catalisadores foram aquecidos a 350°C sob hidrogênio, por 1h.

Em cada experimento, o seguinte procedimento foi usado: o catalisador foi avaliado a 350°C, por 5h, seguindo uma sequência de testes a 380, 410, 440 e 470°C sucessivamente, com a mesma duração. Após essas etapas, o catalisador foi testado novamente a 350°C para avaliar sua desativação. Com esse procedimento, se pretende simular as condições industriais que poderiam levar à desativação do catalisador.

Os catalisadores usados foram caracterizados por análise química (teor de carbono), oxidação com temperatura programada acoplada a um espectrômetro de massas (TPO/MS) e análise térmica (DTA, TG).

As amostras foram também submetidas à extração do coque solúvel, num aparelho soxhlet, usando n-hexano e diclorometano sucessivamente, por 24 h, após o tratamento com ácido fluorídrico (40%) à temperatura ambiente (2h), seguido por refluxo com ácido clorídrico (36%) por 2h. Os extratos foram analisados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), espectroscopia com transformadas de Fourier (FTIR) e espectroscopia no ultravioleta (UV). A fração insolúvel do coque foi analisada por difração de raios X e FTIR.

A quantidade de coque, nos catalisadores, foi determinada num aparelho LECO modelo CS-444, usando amostras previamente moídas em almofariz de ágata e peneirados em 140 mesh.

As análises por TPO/MS foram conduzidas num equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900, acoplado a um quadrupolo de massas Hiden modelo HAL 200. As amostras foram secas a 120°C, durante a noite e, em seguida, novamente secas a 125°C por 30 min,

sob argônio, imediatamente antes da análise. A seguir, foram resfriadas à temperatura ambiente e aquecidas numa velocidade de 15 graus/min sob fluxo de uma mistura 5,3% O₂/He (50 ml/min) até 862°C. Foram monitorados os seguintes sinais de massa (m/e): 18 (H₂O), 28 (CO) e 44 (CO₂). O número total de mols de monóxido e dióxido de carbono foram medidos pela quantidade de oxigênio consumido durante a queima do coque.

A análise térmica diferencial (DTA) foi conduzida num instrumento Shimadzu modelo DTA50 a uma velocidade de aquecimento de 10 graus/min desde a temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de ar (50 ml/min). Os experimentos de termogravimetria (TG) foram executados nas mesmas condições, usando um equipamento Shimadzu modelo TG50.

A fração solúvel do coque foi extraída mantendo-se as amostras, por 24 h, num aparelho soxhlet, usando hexano e diclorometano p.a. sequencialmente (nessa ordem). Empregou-se cerca de 300 mL de cada solvente e os extratos foram concentrados num evaporador rotativo. O coque solúvel foi então passado por uma coluna cromatográfica de silicagel (60-230 mesh). O coque foi em seguida eluído com uma mistura hexano/acetato de etila (3:2) para purificar as amostras, que foram injetadas num cromatógrafo Hewlett Packard HP5790A acoplado a um espectrômetro de massas MS5970.

Os experimentos de FTIR foram conduzidos num equipamento Jasco modelo Valor-III usando amostras do coque solúvel (em suspensão de nujol) e coque insolúvel (em pastilhas de brometo de potássio).

Os difratogramas de raios X foram obtidos num equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, usando radiação CuK α gerada a 30 KV e 30 mA e filtro de níquel.

Resultados e Discussão

A conversão dos compostos G⁺ e a seletividade a tolueno e xilenos, em função da temperatura, estão mostrados na Tabela 1. As expressões usadas nos cálculos de conversão total (CT) e seletividade (S) foram:

$$CT = \frac{\text{reagentes(carga)} - \sum \text{reagentes(produtos)}}{\sum \text{reagentes(carga)}} * 100$$

$$S = \frac{[X(\text{produtos}) - X(\text{carga})] * 100}{\sum \text{reagentes(carga)} - \sum \text{reagentes(produtos)}}$$

em que: X = xilenos ou tolueno
reagentes = Benzeno + C₉⁺

Tabela 1. Conversão total (CT) e seletividade a xilenos (SX) e tolueno (ST) em função da temperatura (T). Amostras M2 e M20: coqueadas com cargas com 2% e 20% de compostos C₁₀⁺ respectivamente

Amostras	T (°C)	CT (%)	SX (%)	ST (%)
M2	350	25	41	47
	380	32	38	51
	410	31	29	61
	440	39	22	58
	470	45	19	54
M20	350	23	42	47
	380	15	48	42
	410	20	45	46
	440	29	37	54
	470	38	28	59
	470	43	21	58
	350	12	48	41

Em todos os casos, a conversão aumentou com a temperatura e os catalisadores não foram desativados durante a reação, mostrando o mesmo desempenho no final do ciclo.

Como pode-se observar, após os testes conduzidos na temperatura mais alta (470°C), os catalisadores mostraram a mesma conversão que aquela do primeiro teste (350°C), indicando que não ocorreu desativação, apesar do aumento de temperatura.

Pode-se também notar que o aumento na quantidade de compostos C₁₀⁺ na carga levou a um decréscimo na conversão total, em concordância com trabalhos anteriores¹⁰. Entretanto, esse efeito só foi significativo a baixas temperaturas. Por outro lado, a seletividade a xilenos aumentou e a seletividade a tolueno diminuiu, com o aumento do teor de hidrocarbonetos pesados. A Figura 1 ilustra este comportamento.

Embora o desempenho dos catalisadores não tenha sido afetado pelo aumento da temperatura de reação, houve produção de coque em todas as amostras, como mostra a Tabela 2. As análises de carbono mostram que o aumento no teor de compostos C₁₀⁺, na carga, favorece um leve aumento na produção de coque.

As curvas de TPO apresentaram dois picos a cerca de 120 e 300°C e não se notou diferença significativa entre os perfis das amostras. A Figura 2 mostra os termogramas obtidos. O primeiro efeito está relacionado

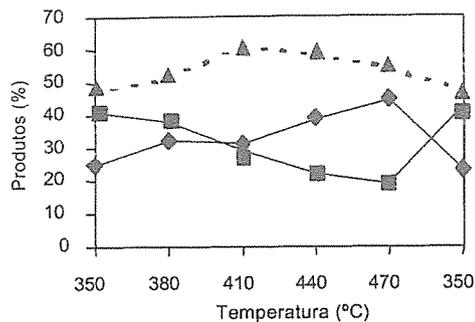


Figura 1. Efeito da temperatura sobre a formação dos produtos sobre a Amostra M2 (coqueada com a carga 2% C10⁺).

—■— tolueno —●— xilenos -▲- conversão total

Tabela 2. Teor de carbono (C), teor de coque solúvel relativo ao coque total (CS/CT) e teor de coque solúvel relativo ao catalisador (CS/CAT). Amostras M2 e M20: coqueadas com cargas com 2% e 20% de compostos C10⁺ respectivamente

Amostras	C (%)	CS/CT (%)	CS/CAT (%)
M2	3,1	11,2	0,4
M20	3,6	36,2	0,6

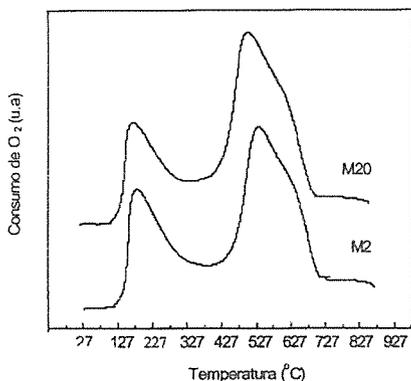


Figura 2. Termogramas de TPO dos catalisadores coqueados. Amostras M2 e M20: coqueadas com cargas com 2% e 20% de compostos C10⁺ respectivamente

com a saída de água, como mostraram as análises por MS. O outro é devido à eliminação do monóxido e do dióxido de carbono e está relacionado à queima do coque. A baixa temperatura de queima sugere que o coque é

hidrogenado. A razão molar CO/CO₂ por massa de catalisador permaneceu na faixa de 1,0-2,2 x 10⁻³, o que confirma a natureza hidrogenada do coque¹³.

Os termogramas obtidos por DTA e TG são mostrados na Figura 3.

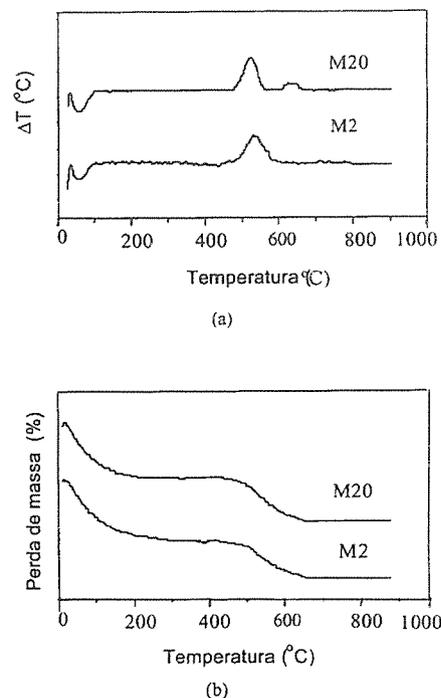


Figura 3. Termogramas de (a) DSC e (b) TG dos catalisadores obtidos. Amostras M2 e M20: coqueadas com cargas com 2% e 20% de compostos C10⁺ respectivamente

Nota-se algumas diferenças nos perfis, como consequência da quantidade de compostos C₁₀⁺ na carga. Ambas as curvas mostraram um pico endotérmico abaixo de 100°C, que é principalmente devido à presença de água adsorvida e que também foi detectado com a mordenita nova. Pode-se ainda observar um pico a cerca de 550°C nos perfis de DTA, que é provavelmente devido à queima do coque mais hidrogenado localizado fora dos poros. Esse processo é acompanhado de perda de massa, como mostra a Figura 3(b). A curva da Amostra M20 mostra um pico adicional a cerca de 640°C, que pode ser atribuído à queima do coque situado dentro dos poros, que é provavelmente menos hidrogenado.

A partir dos experimentos de extração, observou-se que uma parte significativa do coque é solúvel. A amostra

coqueada com a carga mais concentrada em hidrocarbonetos de alto peso molecular (Amostra M20) produziu a maior fração de coque solúvel, como mostrado na Tabela 2. Isto significa que, embora mais coque tenha sido produzido nesta amostra, grande parte dele é hidrogenado e, portanto, fácil de ser removido.

Os espectros de FTIR da fração solúvel do coque mostrou bandas a 3010, 1480 and 780 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de estiramentos GH e C-C e às vibrações de deformação C-H e C-C respectivamente, que são típicas de compostos aromáticos¹⁴.

Os espectros também mostraram bandas de absorção típicas de hidrocarbonetos alifáticos a 2960 and 2800 cm⁻¹, referentes aos grupos CH₃, e a 2930 cm⁻¹, correspondente aos grupos CH₂¹⁴.

A banda atribuída ao coque, devido à presença de compostos poliolefinicos e/ou poliaromáticos^{15,16}, apareceu como um ombro a 1585 cm⁻¹.

Nenhuma diferença significativa foi observada entre os espectros de FTIR. A presença de compostos aromáticos foi confirmada por uma banda a 262 nm no espectro no UV¹⁷.

A análise por MS/GC indicou que as amostras de coque solúvel são constituídas por eicosano (C₂₀H₄₂), docosano (C₂₂H₄₆),tricosano (C₂₃H₄₈), tetracosano (C₂₄H₅₀), pentacosano (C₂₅H₅₂), hexacosano (C₂₆H₅₄), heptacosano (C₂₇H₅₆), octacosano (C₂₈H₅₈), nonacosano (C₂₉H₆₀), triacontano (C₃₀H₆₂) e hentriacontano (C₃₁H₆₄). Não foi encontrado nenhum composto aromático, através dessa técnica, o que pode ser atribuído ao limite de detecção do equipamento utilizado, aliado ao baixo teor desses compostos nos sólidos.

A Figura 4 mostra a distribuição desses compostos, em cada extrato. Nota-se que o catalisador coqueado por cargas mais leves (Amostra M2) apresentou uma distribuição do tamanho de moléculas deslocada para valores de pesos moleculares mais altos. Assim, a maior parte das moléculas da fração solúvel da Amostra M2 possui entre 35 e 40 átomos de carbono, enquanto, na Amostra M20 a maior parte das moléculas possui entre 25 e 30 átomos de carbono.

Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores⁹, conduzidos com a mordenita, em que observou-se que a fração solúvel do coque continha um baixo teor de compostos aromáticos, quando se formava pouca quantidade de coque (cerca de 2%). Entretanto, o coque solúvel se tornava essencialmente não aromático, quando quantidades maiores de coque eram formadas sobre o catalisador (cerca de 4%). Isto foi atribuído ao fato das moléculas de coque poderem crescer apenas ao longo do comprimento dos canais da mordenita. Dessa forma, com o aumento do teor de carbono, o crescimento de cadeias lineares seria preferencial em relação à condensação de núcleos aromáticos.

Embora no presente trabalho, a alimentação seja constituída principalmente por compostos aromáticos, é

possível que o hidrogênio possa reagir com os carbocátions produzidos nos sítios ácidos, como resultado

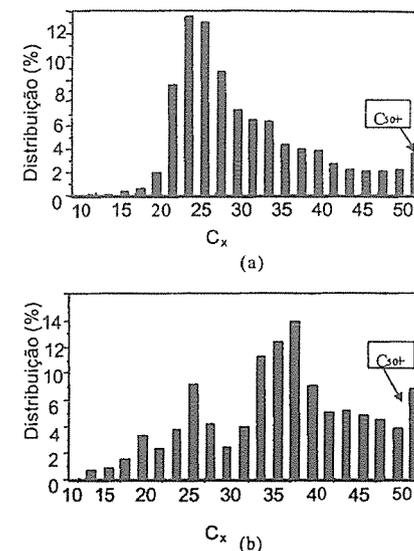


Figura 4. Distribuição de tamanho de moléculas de hidrocarbonetos (expressa como número de átomos de carbono C_x), presentes na fração solúvel do coque extraído dos catalisadores obtidos. Amostras M20 (a) e M2 (b): coqueadas com cargas com 2% e 20% de compostos C10⁺ respectivamente.

das reações de craqueamento, levando à formação de compostos alifáticos. Essa reação pode ocorrer mesmo na ausência do metal, como observado em outros trabalhos^{10, 18}.

Os resultados também concordam com outros autores¹⁹ que encontraram que o coque formado na faixa de 300-450°C é bastante "leve", ou seja, formado por hidrocarbonetos de baixo peso molecular, quando comparado ao "coque real", que foi definido como um material carbonáceo tratado a altas temperaturas e possuindo uma baixa razão H₂/hidrocarboneto.

Os difratogramas de raios X da fração insolúvel do coque não mostraram picos devido ao coque grafítico, o que indica que o coque é hidrogenado²⁰. Como os difratogramas foram obtidos após a remoção da mordenita, por dissolução com ácido fluorídrico, o padrão de difração obtido refletiu apenas as características do coque.

Os espectros de FTIR também não mostraram a banda a 1620 cm⁻¹, que é característica do coque com estrutura grafítica²¹.

Isto pode ser explicado considerando-se a quantidade de hidrogênio no sistema²⁰, assim como o alto valor de pressão usado nos experimentos, em concordância com outros trabalhos¹⁰.

A partir desses resultados, pode-se concluir que as duas condições experimentais usadas, na reação de transalquilação podem ser empregadas sem prejuízo para o catalisador. Nessas condições, a mordenita apresenta cerca de 4% de coque, sem perda de atividade e seletividade. O coque produzido é principalmente leve, constituído por uma parte solúvel, com grandes quantidades de compostos alifáticos, e uma parte insolúvel, amorfa aos raios X.

De acordo com vários autores⁹, a formação de coque em zeólitas é controlada pela estrutura dos poros e acidez e, portanto, a mordenita seria facilmente desativada. Nos resultados mostrados que o coque produzido é "leve" (formado por hidrocarbonetos com baixo peso molecular e hidrogenado) e principalmente localizado fora dos poros, não prejudicando o catalisador. Essa conclusão está de acordo com trabalhos anteriores, em que se observou que a formação de coque e a desativação das zeólitas também dependem das condições de operação⁹.

Conclui-se, dessa forma, que o catalisador é estável nas duas condições empregadas, e que escolha de uma delas (cargas com 2% ou com 20% de compostos C10⁺) depende do objetivo de se produzir tolueno ou xilenos. Em virtude do interesse econômico dos processos de transalquilação e das constantes oscilações de preços desses produtos no mercado, o emprego de uma carga como maior ou menor teor de compostos C₁₀⁺ (para produzir tolueno ou xilenos) será principalmente definido pelas condições de mercado e não por aspectos relacionados à desativação.

Conclusões

O coque depositado sobre a mordenita, durante a transalquilação do benzeno com hidrocarbonetos C₉⁺ não desativa o catalisador, independentemente do teor de hidrocarbonetos C₁₀⁺ na carga.

Nas condições experimentais avaliadas (P=30Kg.cm⁻², H₂/hidrocarboneto=8 e WHSV= 1h⁻¹), o coque produzido é leve (formado por hidrocarbonetos com baixo peso molecular e hidrogenado) e não afeta o desempenho do catalisador. Isto foi atribuído à estrutura da mordenita, à presença de hidrogênio e ao valor de pressão usado.

O emprego de correntes com diferentes composições (com 2% ou 20% de compostos C10⁺) afeta a seletividade a tolueno e a xilenos, não influenciando na desativação do catalisador.

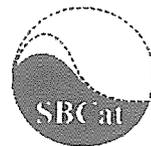
Dessa forma, a escolha de uma ou outra corrente em processos industriais, será função do objetivo da empresa de produzir tolueno ou xilenos, o que dependerá portanto do valor desses produtos no mercado.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do PADCT/FINEP e CNPq. ACSO e AV agradecem as bolsas de estudos. Os autores também agradecem a ajuda de S. T. Brandão e M. L. Correa nos experimentos de difração de raios X.

Referências Bibliográficas

1. S. Bhatia; J. Beltramini; D. D. Do *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1990, 31, 431.
2. M. Guisnet; M. Magnoux; P. Cartraud; S. Mignard *J. Catal.* 1987, 106, 242.
3. L. D. Rollmann; D. E. Walsh *J. Catal.* 1979, 56, 139.
4. M. Guisnet; M. Magnoux *Catal. Today* 1997, 36, 477.
5. M. Guisnet; M. Magnoux in *Catalyst Deactivation 1994 (Studies in Surface Science and Catalysis)* B. Delmon; F. Froment, Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1994, Vol. 88, 53-68.
6. G. F. Froment in *Progress in Catalyst Deactivation*, J. L. Figueiredo, Ed.; Martinus Nijhoff, The Hague, 1982, 103-26.
7. V. Fouche; P. Magnoux; M. Guisnet *Appl. Catal.* 1990, 58, 189.
8. J. Das; Y. S. Bhat; A. B. Halgeri; *Catal. Lett.* 1994, 23, 161.
9. M. Guisnet; M. Magnoux *Appl. Catal.* 1989, 59, 1.
10. T. Tsai; S. Liu; I. Wang Ikai; *Appl. Catal. A: General* 1999, 181, 355.
11. J. C. Wu; L. J. Lew; *Appl. Catal.* 1983, 7, 283.
12. G. Forni; F. Cremona; G. Missineo; C. Bellusi; C. Perego; G. Pazzuconi *Appl. Catal. A: General* 1995, 121, 355.
13. V. R. Choudhary; C. Sivadinarayana; P. Devadas; S. D. Sansare; P. Magnoux; M. Guisnet *Microporous and Mesoporous Materials* 1998, 21, 91.
14. R. Silverstein; G. C. Basslerand; T. C. Morrill, *Spectrometry Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, New York, 1979.
15. H. G. Karge; E. P. Boldingh *Catal. Today* 1988, 3, 53.
16. H. G. Karge; E. P. Boldingh *Catal. Today* 1988, 3, 379.
17. C. Flego; G. Pazzuconi; E. Bencini; C. Perego in *Catalyst Deactivation 1999 (Studies in Surface Science and Catalysis)*, B. Delmon; G. F. Froment, Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1999, Vol. 126, 461-4.
18. J. Grau; J. Parera in *Actas de 12º Simposio Iberoamericano de Catalisis*, Rio de Janeiro, 1990) 418.
19. A. M. Radwan; T. Kyotani; A. Tomita *Appl. Catal. A: General* 2000, 192, 43.
20. J. Barbier in *Catalyst Deactivation 1987 (Studies in Surface Science and Catalysis)*, B. Delmon; G. F. Froment, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1987, Vol. 34, 1-20.
21. D. Eisenbach; E. Gallei *J. Catal.* 1979, 56, 377.



Síntese, Caracterização e Estudo Catalítico do Complexo [Vo(EtOsal)₂(xilen)] na Oxidação de Metil Fenil Sulfeto em Quatro Sistemas Diferentes: Livre, Encapsulado na Zeólita Nh₄Y, Encapsulado na Zeólita Wersalith® P e Suportado em Alumina

Ana Paula A. Marques^{1*}, Edward R. Dockal¹ e Ieda L. V. Rosa¹

e-mail: anapaula@dq.ufscar.br

¹Laboratório de Cinética e Luminescência, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, Km235, cep 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

Resumo - Abstract

O Vanádio tem despertado o interesse dos pesquisadores devido a descoberta de espécies marinhas que possuem o metal como elemento essencial[1]. A bioquímica deste metal avançou bastante na década de 80, pois foram isoladas enzimas contendo o Vanádio. Estas enzimas são capazes de exercer atividades de nitrogenase ou de bromoperoxidase[1]. Complexos de oxovanádio(IV), VO²⁺, contendo Bases de Schiff tetradentadas têm sido assunto de vários estudos em nosso laboratório[2]. Este trabalho teve como objetivo a síntese do complexo [VO(3-EtOsal)₂(xilen)], onde [(3-EtOsal)₂(xilen)] é a Base de Schiff, N,N'-bis(3-etoxisalicilaldeído)-m-xililenodiamina e a oxidação do metil fenil sulfeto com o complexo em quatro sistemas diferentes: em solução, encapsulado na zeólita NH₄Y, encapsulado na zeólita Wersalith® P (Degussa) e suportado na γ -alumina. O produto desta reação, metil fenil sulfoxido, pode ser empregado como reagente intermediário na fabricação de fármacos[3].

Vanadium has aroused the interest of researchers since the discovery that various marine species have this metal as an essential element[1]. The biochemistry of this metal greatly advanced in the 1980's, when enzymes containing vanadium were isolated. These enzymes are capable to exercise the activities of nitrogenase and bromoperoxidase[1]. Tetradentate Schiff base complexes of oxovanadium(IV), VO²⁺, are the subject of various studies in our laboratory[2]. The present work deals with the synthesis of the complex [VO(3-EtOsal)₂(xilen)], where [(3-EtOsal)₂(xilen)] is the Schiff base, N,N'-bis(3-ethoxysalicylidene)-m-xylylenediamine, and the oxidation of methyl phenyl sulfide in four different systems with the complex: in solution, encapsulated in the zeolite NH₄Y, encapsulated in the zeolite Wersalith® P (Degussa) and supported on γ -alumina. The product of the reaction, methyl phenyl sulfoxide, can be used as an intermediate in the fabrication of pharmaceuticals[3].

Introdução

Recentemente isolaram-se enzimas contendo vanádio, capazes de atividades de nitrogenase ou bromoperoxidase [1]. Estas e outras descobertas tais como: a atividade de compostos de vanádio em organismos marinhos [1], complexos de vanádio com ligantes polidentados sendo utilizados como compostos modelos de sistemas biológicos [4], a habilidade para "imitar" insulina [5]; despertaram ainda mais o interesse na química do Vanádio. A atividade catalítica do Vanádio têm sido muito estudada pelos pesquisadores, complexos de Vanádio(IV) são usados como catalisadores na oxigenação de catecóis, na oxidação de sulfetos aos sulfoxidos [3].

Complexos de Vanádio(IV) com Bases de Schiff encapsulados na supercavidade da zeólita hidrofóbica Y

agem como mimetizadores da peroxidase, oxidando o sulfeto ao sulfoxido [6]. Os materiais denominados zeólitas são capazes de encapsular complexos metálicos formando sistemas potencialmente utilizáveis em processos catalíticos [6], mas pouco se sabe sobre o complexo [VO(salen)] encapsulado na cavidade das zeólitas NH₄Y e Wersalith® P (Degussa)[6]. Complexos de oxovanádio(IV) contendo Bases de Schiff tetradentadas têm sido assunto de vários estudos em nosso laboratório[2].

Experimental

Síntese do Ligante [(3-EtOsal)₂(xilen)]

A base de Schiff foi preparada por condensação de 3-ethoxysalicylaldehyde (3-EtOsal) e m-xylylenediamine (xilen) na proporção de 2:1 em etanol[7].

Síntese do Complexo [VO(3-EtOsai)₂(xilen)]

O complexo foi preparado em etanol através da reação de sulfato de oxovanádio(IV) com o ligante previamente sintetizado na presença de dois equivalente de acetato de sódio[7].

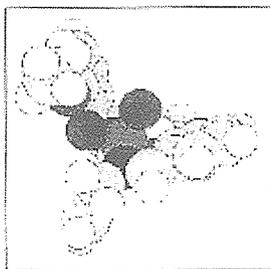


Figura 1. Complexo [VO(3-EtOsai)₂(xilen)]

Encapsulamento do complexo nas supercavidades das zeólitas NH₄Y e Wessalith® P (Degussa)

Para preparar o complexo encapsulado na zeólita NH₄Y e Wessalith® P (Degussa), primeiramente o oxovanádio(IV) foi encapsulado na zeólita, formando zeólita-VO²⁺. Após este procedimento, o ligante Base de Schiff [(3-EtOsai)₂(xilen)] foi coordenado ao íon metálico encapsulado[6].

Complexo [VO(3-EtOsai)₂(xilen)] suportado em γ alumina

O complexo livre foi suportado em γ alumina através de agitação e leve aquecimento do complexo com a alumina em solução de etanol[6].

Catálise de Sulfeto à Sulfóxido

Foram realizadas as catálises de sulfeto ao sulfóxido utilizando-se os seguintes catalisadores: o complexo [VO(3-EtOsai)₂(xilen)] livre, zeólitas NH₄Y e Wessalith® P (Degussa) sem e com o complexo [VO(3-EtOsai)₂(xilen)] encapsulado e γ -alumina sem e com o complexo suportado.

No processo catalítico o catalisador e o substrato metil fenil sulfeto são solubilizados em acetonitrila. O doador de oxigênio BUOOH foi adicionado à mistura do catalisador. As reações catalíticas foram acompanhadas por GC. Em alguns processos catalíticos foi adicionado o dobro de doador de oxigênio após o término convencional da catálise e feita nova medida no GC.

Resultados e Discussão

Foram realizadas as sínteses do ligante [(3-EtOsai)₂(xilen)] e do complexo [VO(3-EtOsai)₂(xilen)]. As caracterizações dos produtos foram feitas por infravermelho, visível-ultravioleta, análise de CHN e ponto de fusão.

Tabela 1. Caracterização do Ligante e Complexo

Caracterização	Ligante	Complexo
Rendimento	83%	97%
Microanálise	C-71.9/71.3 H-6.2/6.0 N-6.8/6.9	C-60.0/62.9 H-5.5/5.6 N-5.4/5.4
Ponto de Fusão (°C)	121-123	264
Infravermelho (cm ⁻¹)	vC=N 1617 vC-N 1328 vC-O 1248	vC=N 1610 vC-N 1301 vC-O 1241 vV=O 960
Visível-Ultravioleta (nm)(dm ³ .cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) 338(14600) $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) 280(17800)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) 334(21300) $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) 272(17000)

Na Tabela 1 podemos observar que o ligante e o complexo foram eficientemente obtidos, na figura 2 estão representadas: a estrutura do ligante e a do complexo. Ambas reações tiveram bons rendimentos, existe uma coerência entre os valores de microanálise obtidos experimentalmente e os calculados. A alteração no ponto de fusão do ligante para o complexo nos mostra que houve a formação do complexo e que sua estrutura cristalina é bem mais estável que a do ligante. Os principais estiramentos no infravermelho e as bandas do visível-ultravioleta demonstram que o produto esperado foi obtido, na figura 3 estão apresentados os espectros de infravermelho do ligante e do complexo.

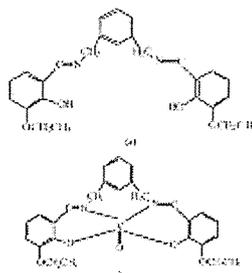


Figura 2. Estrutura do (a) ligante e (b) complexo

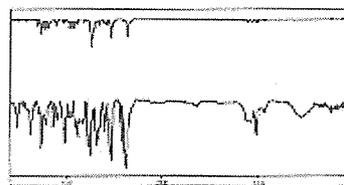


Figura 3. Espectroscopia na região do infravermelho do ligante (linha superior) e do complexo (linha inferior)

O encapsulamento do complexo nas zeólitas não afetou a cristalinidade, o que podemos observar na figura 4 onde está apresentada a espectroscopia de Raio-X da zeólita NH₄Y-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)].

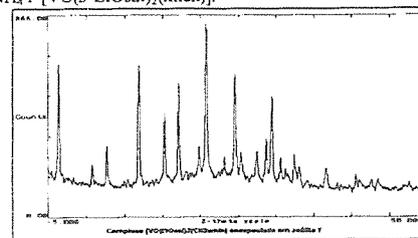


Figura 4. Espectroscopia de Raio-X da zeólita NH₄Y-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)]

No estudo catalítico, foi realizada a extração dos produtos otimizando-a a cada sistema[4]. Os produtos destes estudos foram caracterizados por infravermelho, espectroscopia de ¹H RMN e GC. Na Figura 5 estão representados os possíveis produtos obtidos pela reação catalítica.

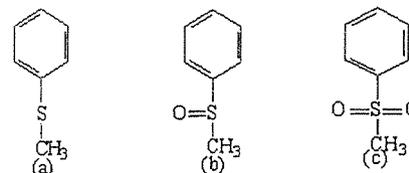


Figura 5. Estrutura do (a) sulfeto, (b) sulfóxido e (c) sulfona

Foram realizados estudos com as zeólitas em branco, ou seja, a zeólita NH₄Y pura e a zeólita Wessalith® P (Degussa) pura e também da γ -alumina pura. Em todos os sistemas em branco não houve a formação de nenhum produto catalítico, ou seja, o substrato não foi oxidado.

Podemos verificar na Tabela 2 as conversões de sulfeto obtidas para todos os sistemas em estudo. Observamos que nos sistemas com as zeólitas em branco, com a alumina em branco e no sistema zeólita Wessalith® P (Degussa)-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)] não houve conversão do substrato, ou seja, não houve oxidação. Já no sistema com a zeólita NH₄Y-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)] houve a formação de uma mistura de produtos, formando sulfóxido e sulfona e tendo também parte do substrato no final da reação. No sistema homogêneo houve a formação somente de sulfóxido, porém o grau de conversão não foi tão alto.

O sistema Alumina-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)] foi o mais eficiente na obtenção do metil fenil sulfóxido, pois não formou sulfona como sub-produto e a taxa de conversão observada foi bastante eficiente.

Tabela 2. Caracterização dos produtos das reações de oxidação por Espectroscopia de Infravermelho(cm⁻¹), ¹HRMN e conversão

Caracterização	Infravermelho (cm ⁻¹)	¹ HRMN	Conversão
Alumina-[VO(3-EtOsai) ₂ (xilen)]	Sulfona ----(vSO ₂) Sulfóxido 1089(vS=O) Sulfeto ----(vS-C)	Sulfeto ----(-CH ₃) Sulfóxido 2.73 (-CH ₃) Sulfona ----(-CH ₃)	98%
Zeólita NH ₄ Y-[VO(3-EtOsai) ₂ (xilen)]	Sulfona 1161 (vSO ₂) Sulfóxido 1089(vS=O) Sulfeto 739 (vS-C)	Sulfeto 2.47 (-CH ₃) Sulfóxido 2.81 (-CH ₃) Sulfona 3.06 (-CH ₃)	92%
Zeólita Wessalith® P-[VO(3-EtOsai) ₂ (xilen)], alumina e zeólitas puras	Sulfona ----(vSO ₂) Sulfóxido ----(vS=O) Sulfeto 740 (vS-C)	Sulfeto ----(-CH ₃) Sulfóxido ----(-CH ₃) Sulfona 3.06 (-CH ₃)	0%
Homogênea	Sulfona ----(vSO ₂) Sulfóxido 1089(vS=O) Sulfeto 739 (vS-C)	Sulfeto 2.48 (-CH ₃) Sulfóxido 2.73 (-CH ₃) Sulfona ----(-CH ₃)	66%

Foram adicionados aos sistemas após 24 horas de reação o dobro da quantidade de doador de oxigênio no início da reação. Porém, nestes estudos não houve qualquer variação na reação de oxidação.

Na Figura 6 está representado o gráfico de conversão das catálises estudadas. As catálises realizadas com as zeólitas e a alumina sem complexo encapsulado e suportado respectivamente apresentaram o mesmo resultado da zeólita Wessalith® P (Degussa)-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)], e, portanto não foram representados no gráfico. É observado que a alumina suportada foi a que teve maior índice de conversão e foi convertido totalmente em sulfóxido. Estudo com a zeólita NH₄Y-[VO(3-EtOsai)₂(xilen)] também apresenta grande taxa de conversão, porém devemos observar que juntamente com o sulfóxido houve a formação de sulfona como sub-produto. Na catálise homogênea houve uma taxa de conversão menor, mas observa-se a formação somente de sulfóxido, sem sulfona como sub-produto.

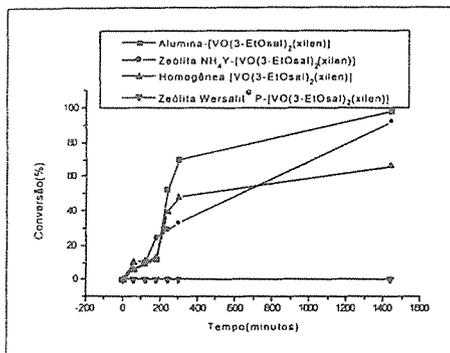


Figura 6. Cinética da reação de oxidação do metil fenil sulfeto por catálise homogênea como complexo $[VO(3-EtOsal)_2(xilen)]$, Zeólita $NH_4Y-[VO(3-EtOsal)_2(xilen)]$, Zeólita $Wersalit^{\text{®}} P-[VO(3-EtOsal)_2(xilen)]$ Alumina- $[VO(3-EtOsal)_2(xilen)]$

Conclusões

Os resultados apresentados indicam que a síntese do ligante e a do complexo foram eficientes. O estudo catalítico mostrou que a γ -alumina pura, a zeólita NH_4Y e zeólita Wersalit $P^{\text{®}}$ (Degussa) não apresentaram atividade catalítica no processo de oxidação do metil fenil sulfeto. A catálise homogênea apresentou taxa de conversão bastante razoável com a formação do produto desejado. A zeólita $NH_4Y-[VO(3-EtOsal)_2(xilen)]$ apresentou taxa de conversão muito boa, porém com a

formação de sulfona como sub-produto, e a alumina- $[VO(3-EtOsal)_2(xilen)]$ apresentou a melhor reação de oxidação catalítica, pois formou somente sulfóxido como produto da reação e teve taxa de conversão bastante razoável.

Agradecimentos

Agradecemos a Fapesp, Capes e CNPq pelo auxílio científico e a todos do grupo de Química Inorgânica da UFSCar que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. K., Kakkar; M. S., Khan. *Coordination Chemistry Reviews* 1995, 146, 203.
2. J. R., Zamian; E. R., Dockal; G., Castellano; G. Oliva. *Polyhedron* 1996, 15, 245.
3. M. C., Carreño. *Chemical Reviews* 1995, 95, 1717.
4. X., Li; M. S. Lah; V. L. Pecoraro. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4657.
5. D. C., Crans. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2000, 80, 123.
6. K. L., Balkus, Jr.; A. K., Khanmamedova; K. M., Discon; F., Bedioui. *Appl. Catal. A* 1996, 143, 159.
7. S., Bunce, et alii. *Polyhedron* 1998, 17, 4179.



Dimerização do Eteno Catalisada pelos Sistemas $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$ e $Ni(acac)_2/NaX$

Michèle O. de Souza*, Fabiana M. T. Mendes, Roberto F. de Souza, Leticia Caumo, Vanessa Conz e Leonardo V. Barbosa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS- Instituto de Química- Av. Bento Gonçalves, 9500, cep 91501-970. Porto Alegre, RS
e-mail: mich@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Complexos de níquel impregnados em zeólitas, $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$ e $Ni(acac)_2/NaX$ foram preparados e caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), DRX e adsorção de N_2 . Os sistemas catalíticos foram avaliados frente à reação de dimerização do eteno. Estes sistemas catalíticos foram ativos na reação de dimerização do eteno e na isomerização do 1-buteno, nas condições testadas. Os sistemas suportados apresentaram maior seletividade para a formação de 1-buteno em comparação com os sistemas homogêneos. O sistema $Ni(acac)_2/NaX$ apresentou uma seletividade em 1-buteno ligeiramente superior ao sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$, quando comparados em atividades similares. Estes comportamentos foram atribuídos a novas espécies formadas nos sistemas suportados, que foram confirmadas pelas análises de XPS. O ambiente químico em torno do cátion níquel no sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$ apresentou características mais ácidas que no sistema $Ni(acac)_2/NaX$, fato que pode explicar uma maior tendência para reações de isomerização.

Nickel complex-containing zeolite materials, $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$ and $Ni(acac)_2/NaX$ have been prepared and characterized by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-Ray diffraction (DRX) and N_2 adsorption. These materials are catalytically active for ethylene dimerization and 1-butene isomerization. The supported systems show higher selectivity towards 1-butene formation in contrast to the homogeneous reaction. The $Ni(acac)_2/NaX$ system shows a slightly higher selectivity towards 1-butene than $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$, for the same activity conditions. This behaviour was attributed to new species formed in the supported systems, which is confirmed by XPS analysis. The chemical environment around nickel in the $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/NaX$ system seems to be more acidic than in $Ni(acac)_2/NaX$, fact that can explain the highest isomerization reactions.

Introdução

O 1-buteno é industrialmente empregado na produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), sendo utilizado também como aditivo para a gasolina, além de outros empregos em processos de química fina. Esta olefina leve pode ser obtida através da reação de dimerização do eteno. Vários complexos de níquel apresentam alta atividade para esta reação quando utilizados em meio homogêneo [1], mostrando alta seletividade em 1-buteno (*cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno são considerados co-produtos). Os sistemas catalíticos heterogêneos utilizando metais reduzidos foram amplamente investigados nesta reação, entretanto, uma alta seletividade para 1-buteno ainda permanece um

desafio. Os sistemas heterogêneos são mais vantajosos para aplicações industriais e, deste modo, a imobilização dos complexos metálicos em zeólitas representam uma otimização no projeto de novos catalisadores.

O sistema catalítico estudado é do tipo Ziegler-Natta e é formado por um complexo de níquel ($Ni(acac)_2$ ou $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$) suportado sobre uma zeólita Faujasita e associado ao co-catalisador $AlEt_3$.

Foi mostrado anteriormente [2], que o complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ suportado em uma resina Amberlyst-15 foi ativo na reação de dimerização do eteno. Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades catalíticas dos complexos $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ e $Ni(acac)_2$ suportados em zeólitas Faujasitas do tipo NaX, buscando um aumento na seletividade para a formação de 1-buteno.

Experimental

Preparo dos catalisadores

O material de partida utilizado foi uma zeólita NaX com razão Si/Al = 1,17, fornecida pela PQ-corporation.

Os complexos Ni(acac)₂ e Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ foram sintetizados em laboratório, segundo metodologia descrita anteriormente [3]. Todas as manipulações foram realizadas empregando a técnica dos tubos de Schlenk, sob argônio e o solvente utilizado (diclorometano) foi destilado e seco antes do uso.

A zeólita foi pré-aquecida ao ar a uma taxa de aquecimento de 3K/min da temperatura ambiente até 723K. Logo após, a zeólita foi submetida a um sistema de alto vácuo (10⁻⁴ torr), por 15 h.

Os precursores foram preparados por impregnação da zeólita com uma solução de Ni(acac)₂ ou Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ em 40 mL de diclorometano, sob refluxo e agitação por 24h. Foi utilizada a relação de 0,1 mmol Ni/g zeólita. Após a impregnação o material foi lavado com solvente (CH₂Cl₂) para eliminar as espécies fisissorvidas. Após a lavagem o material foi seco até que não fossem mais observadas variações na massa.

DRX e Adsorção de N₂

A adsorção de N₂ foi utilizada para a determinação das seguintes propriedades texturais: superfície específica da zeólita pelo método BET; área e volume de microporos pelo método t-plot e volume e distribuição de mesoporos pelo método BJH. O aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) modelo 2010 foi utilizado para as medidas das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K. As amostras não sofreram pré-tratamento.

Difratogramas das amostras NaX e impregandadas com os complexos foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X modelo Kristalloflex 810 e goniômetro modelo D500, operando com radiação Cu Kα.

XPS

As amostras foram analisadas em um equipamento da Physical Electronics PHI 5600, utilizando radiação monocromática AlKα (1486,6 eV). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, com energia de passagem de 235 eV no espectro geral (1000 a 0 eV) e energia de passagem de 23,5 eV nas regiões específicas. Foram realizadas varreduras nas regiões correspondentes ao Si(2p), Al(2p) e Ni(2p_{3/2}). As amostras foram manipuladas em atmosfera de nitrogênio. Os espectros analisados foram obtidos após correção dos efeitos de carga com relação à linha Au 4f_{7/2} (E.L. = 84,0 eV).

Dimerização do eteno

O teste catalítico foi realizado em um reator semi-contínuo de aço inox e volume de 100mL, com alimentação de eteno a pressão constante de 10atm e a 323K. Uma

suspensão do precursor catalítico (zeólita impregnada com o complexo) em CH₂Cl₂ foi introduzida no reator seguida por uma solução de AlEt₃ (razão molar complexo/AlEt₃ = 15). Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um equipamento da Varian modelo 3400 CX equipado com um detector de ionização de chama. Uma coluna Petrocol DH (100m, 0,25 mm DI, filme de 0,5µm) foi utilizada e a temperatura de análise foi mantida isotermicamente a 307K. Nestas condições 1-buteno, *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno foram detectados. Ciclohexano foi utilizado como padrão interno para quantificar as propriedades catalíticas (atividade, expressa como frequência de rotação (h⁻¹) e seletividade (% 1-buteno)) dos sistemas estudados.

Resultados e Discussão

DRX e Análise textural

Os difratogramas das zeólitas modificadas pela presença dos complexos de níquel mostraram que a estrutura cristalina da zeólita foi preservada após os tratamentos e a impregnação.

Os resultados da análise textural das amostras impregnadas com os complexos de níquel mostraram uma diminuição da área superficial de 80% em comparação com a zeólita pura NaX e uma redução do volume de microporos à metade. Estes resultados indicam a ocupação dos poros das zeólitas pelos complexos de níquel.

XPS

No presente estudo o espectro da região do nível Ni(2p_{3/2}) foi analisado. A partir dos espectros foram determinados: i) os valores das energias de ligação correspondentes ao nível Ni(2p_{3/2}), juntamente com as posições dos máximos dos picos; ii) a energia do pico satélite (SAT) e iii) a distância entre as energias de ligação do pico satélite e do pico principal (ΔE_{3/2}). Estes dados são reportados e comparados com dados da literatura na Tabela 1. Os espectros obtidos com os dois complexos de níquel puros e com os sistemas suportados na zeólita podem ser vistos nas Figuras de 1 a 4.

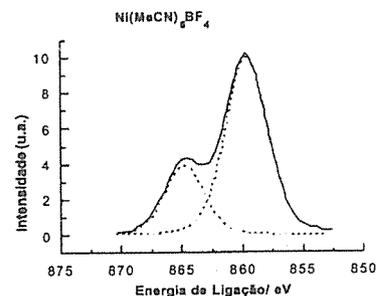


Figura 1. Espectro fotoeletrônico do nível Ni(2p_{3/2}) do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂.

Tabela 1. Energias de ligação dos complexos de níquel

Compostos	Ni(2p _{3/2}) (eV)	SAT* (2p _{3/2}) (eV)	ΔE _{3/2} (eV)
Ni(acac) ₂	856,3	861,3	5,0
Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂	859,3	864,6	5,3
Ni(acac) ₂ /NaX	856,5	862,9	6,4
	852,9	859,7	6,8
Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX	858,8	864,6	5,8
	855,3	862,5	7,2
NiO ^c	853,3	860,5	7,2
NiF ₂ ^d	857,2	860,7	3,5

(a) Energia de Ligação do pico satélite; (b) distância entre as energias de ligação do pico satélite e do pico principal; (c) dados da literatura [4]; (d) dados da literatura [5].

Os dados na Tabela 1 mostram uma alta energia de ligação (859,3 eV) para o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂, enquanto que o complexo Ni(acac)₂ apresenta uma energia de ligação (856,3 eV) usualmente encontrada na literatura [4]. Os dois complexos apresentam um único pico satélite para o sinal Ni(2p_{3/2}) (Figura 1 e Figura 2). Observa-se que a separação entre o pico satélite e o pico principal aumenta quando o complexo é suportado na zeólita. A energia de ligação do pico principal do sistema Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX decresce 0,5 eV em relação ao não suportado, enquanto que nenhuma variação na energia de ligação do sistema Ni(acac)₂/NaX é observada. Observa-se a presença de dois novos picos com máximos em 852,9 eV (Figura 3) e 855,3 eV (Figura 4) para os sistemas Ni(acac)₂/NaX e Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX, respectivamente. Estes dois novos picos apresentam satélites com energias de ligação em 859,7 eV e 862,5 eV. A Tabela 1 mostra ainda alguns dados encontrados na literatura para os compostos NiO e NiF₂ [5].

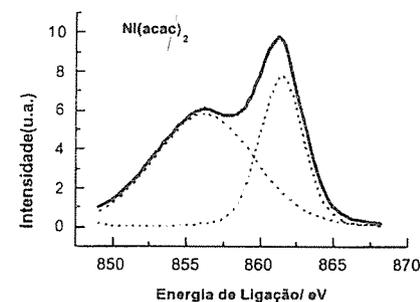


Figura 2. Espectro fotoeletrônico do Ni(2p_{3/2}) para o complexo Ni(acac)₂.

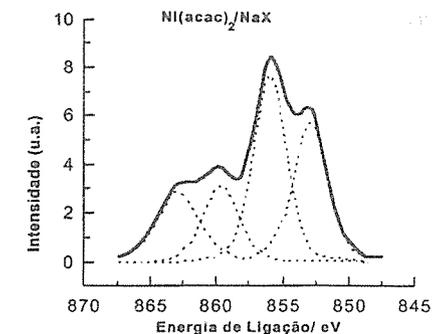


Figura 3. Espectro fotoeletrônico do Ni(2p_{3/2}) para o sistema Ni(acac)₂/NaX.

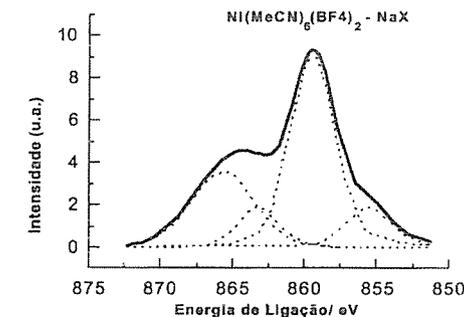


Figura 4. Espectro fotoeletrônico do Ni(2p_{3/2}) para o sistema Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX.

O complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX foi caracterizado anteriormente por Infravermelho e UV-visível, Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) e medidas magnéticas, como um complexo octaédrico possuindo seis nitrilas como ligantes [3], mas esta é a sua primeira caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

Matienco e colaboradores [5] reportaram medidas XPS de cerca de setenta complexos de níquel. Estes autores concluíram que a energia de ligação não pode ser utilizada como único meio para determinar o estado de oxidação de um íon metálico e que esta é proporcional a carga positiva do íon (em um dado estado de oxidação) e inversamente proporcional ao grau de covalência da ligação entre o metal e o ligante. Ao longo da série de complexos octaédricos de Ni(II) estudados, foi observado que a energia de ligação atingiu um valor máximo no composto NiF₂ (857,2 eV- Tabela 1). Eles também observaram, entre os haletos, a existência de uma correlação entre a energia

de ligação e a eletronegatividade do ligante. A energia de ligação também depende da capacidade dos ligantes removerem carga do íon metálico.

Os resultados apresentados na Tabela 1, mostram que o complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ possui uma energia de ligação muito alta. Este resultado confirma as interpretações de Matienzo e seu grupo [5], uma vez que este complexo de níquel deve ter uma alta carga positiva, devido a presença de ligantes elétron-retiradores.

Tabela 2. Atividade e seletividade em 1-buteno durante a reação de dimerização do eteno.

Corrida N°	Amostra	Atividade (h^{-1}) ^a	Seletividade (%)		Razão <i>cis/trans</i>
			1-buteno		
1	Ni(acac) ₂	12	69	-	-
2	Ni(acac) ₂ /NaX	243	24		0,5
3	Ni(acac) ₂ /NaX	195	33		0,6
4	Ni(acac) ₂ /NaX	112	70		0,6
5	Ni(acac) ₂ /NaX	79	84		0,6
6	Ni(acac) ₂ /NaX	7	86		0,6
7	Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂	54	62		
8	Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX	146	48		0,6
9	Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX	62	63		0,6
10	Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX	40	71		0,6
11	Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX	39	78		0,6

^a atividade = [mol butenos] / [(mol padrão interno) * (mol Ni) * (tempo)]

suporte. Uma comparação entre a energia de ligação do nível Ni(2p_{3/2}) do composto NiO (853,3 eV) e do complexo suportado sugere que uma ligação entre o oxigênio da rede e o níquel foi formada (853,4 eV). Outras características, como a distância entre o pico satélite e o pico principal reforçam estes resultados. O valor de 7,2 eV encontrado para o sistema suportado é similar ao esperado para uma ligação NiO "verdadeira" do óxido de níquel. É importante ressaltar que todas as manipulações foram feitas sob atmosfera inerte e portanto, uma oxidação parcial pelo oxigênio pode ser descartada. De acordo com Matienzo e colaboradores [5], o pico satélite deve ser utilizado em conjunto com a energia de ligação para se obter informações qualitativas a respeito do grau de covalência entre o ligante e o íon central: quanto mais covalente for a ligação, maior será a separação do pico satélite ao pico principal. A Tabela 1 mostra que esta separação aumenta 0,5 eV quando o complexo é suportado sobre a zeólita, sugerindo que o par isolado do oxigênio estaria sendo doado ao níquel, diminuindo a energia de ligação e aumentando a distância entre o pico satélite e o pico principal.

As análises de XPS do complexo suportado na zeólita (Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX) mostrou duas evidências que indicam a mudança do ambiente químico: (i) houve um deslocamento na energia de ligação do nível Ni(2p_{3/2}) e (ii) surgimento de uma nova linha fotoeletrônica (853,4 eV) no lado de menor energia do pico principal. Este fato sugere que um novo tipo de estrutura foi formada entre o complexo do metal de transição e o

As mesmas tendências foram observadas para o complexo de Ni(acac)₂ podendo serem aplicadas as mesmas considerações feitas anteriormente. Enquanto a energia de ligação permanece praticamente constante, a separação do pico satélite para o pico principal aumenta em 1,4 eV. Uma nova linha fotoeletrônica também foi observada no material suportado (853,4 eV). Entretanto, a ligação Ni-O parece ser menos efetiva do que no caso do sistema Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX devido aos outros ligantes oxigênicos do complexo Ni(acac)₂.

Dimerização do Eteno

A reação de oligomerização do eteno na presença da zeólita NaX e AlEt₃ não apresentou atividade nas condições reacionais empregadas neste trabalho. Entretanto, os complexos de níquel suportados sobre zeólitas na presença de AlEt₃ apresentaram atividade na dimerização do eteno e um comportamento esperado típico de sistemas Ziegler-Natta (dificuldade de reprodutibilidade dos valores de atividade devido à grande sensibilidade à presença de oxigênio e impurezas). Estudos de reações de oligomerização do eteno em zeólitas trocadas com níquel já foram reportados anteriormente [6].

No presente estudo, os dois complexos suportados sobre a zeólita NaX se mostraram ativos na produção de 1-buteno e *cis* e *trans*-2-buteno. Os resultados de atividade medida como frequência de rotação (h^{-1}), seletividade em 1-butenos (%), assim como a razão *cis*-2-butenos/*trans*-2-butenos (*cis/trans*) são mostrados na Tabela 2, juntamente com dados da reação conduzida com os complexos de níquel em meio homogêneo em condições similares.

Os resultados mostram que as atividades dos sistemas catalíticos suportados variam em uma ampla faixa e que a seletividade é dependente da atividade: observa-se que a seletividade em 1-buteno aumenta na medida em que a atividade diminui. A influência da atividade sobre os resultados de seletividade pode ser explicada pelas propriedades isomerizantes dos compostos de níquel. Para atividades elevadas podemos supor que o sistema além de produzir 1-buteno via dimerização do eteno, produz butenos internos (*cis* ou *trans*) via uma reação de isomerização do 1-buteno. Em condições de baixa atividade, a presença em maior proporção de eteno em relação ao 1-buteno no meio reacional favorece a reação de oligomerização em detrimento da reação de isomerização, o que leva à obtenção de uma alta seletividade em 1-buteno. Uma comparação entre sistemas homogêneos e heterogêneos que levam a seletividades similares, mostra que os sistemas suportados são mais ativos: comparação entre as reações 1 e 4 (Ni(acac)₂) e reações 7 e 9 (Ni(MeCN)₆(BF₄)₂). Isto nos permite concluir que, nas nossas condições, os sistemas heterogeneizados são menos isomerizantes do que os sistemas não suportados.

Comparando os sistemas Ni(acac)₂/NaX (reação 5) e Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX (reação 9), observa-se que apesar da atividade da reação 5 (79 h^{-1}) ser superior à reação 9 (62 h^{-1}), o sistema com o complexo Ni(acac)₂ é menos isomerizante do que o sistema com o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂; pois ele leva à uma maior seletividade em 1-buteno. Observa-se ainda que a relação *cis/trans* permanece constante independente do sistema catalítico utilizado. Tendo em vista que a seletividade em 1-buteno diminui na medida que a atividade aumenta podemos sugerir que os butenos internos (*cis* e *trans*) são oriundos da isomerização do 1-buteno inicialmente formado e que então o sistema Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX é mais isomerizante do que o sistema Ni(acac)₂/NaX.

Os resultados podem ser interpretados em termos das espécies precursoras formadas nos sistemas suportados em zeólitas. Os resultados de XPS sugerem que espécies similares estão presentes nos dois tipos de sistemas: Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX e Ni(acac)₂/NaX. Estas novas espécies podem ser as precursoras responsáveis pela reação de dimerização. A diferença relevante entre os dois sistemas catalíticos Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX e Ni(acac)₂/NaX é a ligação Ni-O formada com a rede da zeólita. O primeiro sistema possui um maior caráter covalente da ligação do níquel com o oxigênio da rede,

levando a um ambiente químico em torno do íon níquel com características mais ácidas. Isto foi confirmado pela maior distância entre o pico satélite e o pico principal, observada pelas análises de XPS. Logo, o sistema Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX é ligeiramente menos seletivo em 1-buteno e mais seletivo para a reação de isomerização que o sistema Ni(acac)₂/NaX. Hartmann e colaboradores [6] atribuíram a reação de isomerização aos sítios ácidos do suporte. Ou seja, a acidez ligeiramente acentuada do sistema Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX pode ser a responsável pela menor seletividade em 1-buteno.

Conclusões

A análise de DRX mostrou que a impregnação da zeólita com o complexo de níquel não afeta a estrutura cristalina da zeólita, enquanto que a análise textural da zeólita modificada pela presença do complexo revelou uma diminuição da área superficial e do volume de poros, indicando a ocupação dos mesmos por parte do complexo.

Os sistemas catalíticos estudados Ni(acac)₂/NaX e Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX, complexos de níquel suportados sobre zeólitas, são ativos na reação de dimerização do eteno e apresentam seletividades superiores aos sistemas homogêneos, para atividades similares. Foi evidenciado que a seletividade em 1-buteno é dependente da atividade: quanto menor a atividade, maior a seletividade em 1-Buteno.

Foi observado por meio da técnica de XPS que um novo ambiente químico em torno do níquel suportado foi formado, levando à formação de novas espécies precursoras. Estas espécies podem ser responsáveis pelo aumento na seletividade em 1-buteno e pelos altos valores de atividades obtidos em comparação com os sistemas homogêneos equivalentes.

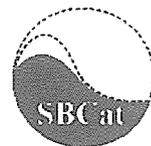
Uma comparação entre os sistemas Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/NaX e Ni(acac)₂/NaX mostra que o primeiro é mais ativo na reação de isomerização. Esta diferença pode estar relacionada ao maior caráter covalente da ligação Ni-O formada com a rede da zeólita. Os resultados de XPS confirmam esta característica por meio do surgimento de uma nova linha fotoeletrônica e pelo aumento do acoplamento spin-órbita obtidos quando os complexos encontram-se suportados.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro oferecido a J. H. Z. dos Santos pela Japan Society for Promotion of Science (JSPS), que realizou as análises de XPS, à OPP pela análise textural e também ao suporte financeiro oferecido pela FAPERGS e pelo CNPq para a realização do trabalho.

Referências Bibliográficas

1. R. B. A. Pardy; I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 495.
2. R.F. de Souza, M. O. de Souza, A. L. Monteiro, L. Almeida and M. Seferin, *New. J. Chem.*, 1993, 17, 437.
3. R.F. de Souza, Monteiro, A. L., Seferin, M., Souza, M. O., Stedile, F.C., Wyrvalski, C. N. and Baumvol, I. J. R., *J. Coord. Chem.* 1996, 40, 311.
4. C. A. Tolman; W. M. Riggs; W. J. Linn; C. M. King e R. C. Wendt, *Inorg. Chem.* 1973, 12, No 12, 2770.
5. L. J. Matienzo; L. I. Yin; S. O. Grim; W. E. Swartz Jr., *Inorganic Chemistry.* 1973, 12, No 12, 2762.
6. M. Hartmann; A. Pöpl; L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9906.



Reforma do Metano Utilizando Catalisadores Ru/NaY e Ru/USY Modificados com Titânio.

Simoni M. Gheno¹, Aline M. D. Natal², Ricardo Soares³, Clelia M. P. Marques², José M. C. Bueno*

¹DEQ/UFSCar; ²DQ/UFSCar; ³DEQ/UFU; Rod. Washington Luiz Km 235, CEP 13565-905, São Carlos-SP
e-mail: jmcb@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

A reforma do metano com CO₂ é estudada sobre os catalisadores de Ru suportados em zeólita Y e modificados com titânio. Os catalisadores de Ru/NaY e Ru/USY foram obtidos por troca iônica com solução aquosa de [Ru(NH₃)₆]Cl₃, ativados por autoredução em He e modificados com Ti a partir do [TiO(NH₄)₂(C₂O₄)₂].H₂O. Os catalisadores foram caracterizados através de ICP, DRX, DRS, TPD-H₂ e TEM. Os resultados mostram que os catalisadores Ru/NaY quando submetidos ao procedimento de modificação com Ti sofrem uma forte dealuminização, enquanto que os catalisadores Ru/USY apresentam-se estáveis nestas condições de preparação. Os resultados de atividade catalítica mostram que os catalisadores contendo Ti apresentam um aumento significativo de TOF_{CH₄} para reforma do CH₄ com CO₂, em relação aqueles que contém apenas Ru. Catalisadores contendo Ti apresentam também, um significativo aumento de atividade para a reação de hidrogenação do CO, a qual está acoplada a reação de reforma.

Carbon dioxide reforming of methane has been studied over Ru supported on Y zeolite (Ru/NaY) and ultrastable Y zeolite (Ru/USY) catalysts and over these catalysts modified with titanium. The Ru/NaY and Ru/USY catalysts were obtained by ionic exchange in aqueous solution of [Ru(NH₃)₆]Cl₃, activated by autoreduction of Ru in He. Ti-containing catalysts were obtained by ionic exchange from aqueous solution of [TiO(NH₄)₂(C₂O₄)₂] over Ru/NaY or Ru/USY catalyst. The catalysts were characterized by ICP, DRX, DRS, TPD-H₂ and TEM. Ru/NaY catalysts (after autoreduction) showed a strong dealumination when submitted to the procedure to incorporation of Ti, while the Ru/USY catalysts were stable in the preparation conditions. Ti-containing catalysts showed higher TOF_{CH₄} for CO₂ reforming of methane as well as higher activity to CO hydrogenation reaction.

Introdução

O gás natural possui reservas mundiais em torno de 10¹⁴ m³, tendo o CH₄ como um dos seus principais componentes. Os metais Fe, Co, Ni e metais nobres têm sido descritos como ativos na reforma do CH₄ com CO₂. ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN [1] propuseram a seguinte ordem de reatividade dos metais na reforma do CH₄ com CO₂: Ru > Rh > Ni ~ Ir > Pt > Pd. Os catalisadores preparados com metais nobres como o Ru e o Rh sobre vários suportes, são geralmente estáveis [2]. Catalisadores a base de Ru e Rh têm sido bastante estudados sobre suportes "amorfo" [1-5]. PORTUGAL-Jr. et al [3] estudaram a reação de reforma do metano com CO₂ sobre catalisadores de Ru suportado em sólidos microcristalinos, observando que estes catalisadores apresentam alta estabilidade quando comparado, com os catalisadores contendo Ru suportado em sólidos amorfo.

Os dados da literatura [3,4] mostram que a seguinte ordem de atividade entre diferentes catalisadores é obtida: Ru/TiO₂ >> Ru/Al₂O₃ > Ru/NaY. Os catalisadores de Ru/TiO₂ embora sejam muito ativos para reforma do metano com CO₂, apresentam uma forte desativação [4], por outro lado os catalisadores de Ru/NaY são menos ativos, porém muito mais estáveis à desativação [3]. Com base nestas informações e estudos, o objetivo deste trabalho é o de preparar e caracterizar catalisadores de Ru suportados em zeólita Y, modificados com Ti, visando a obtenção de catalisadores ativos e estáveis para a reação de reforma do CH₄ com CO₂.

Experimental

Preparação dos Catalisadores Ru/NaY e Ru/USY: A zeólita NaY utilizada como suporte, foi tratada a partir da zeólita LZ Y-54 da UOP (Si/Al=2,6). A zeólita HUSY EZ-

190P, da Engelhard Corporation Catalysts for Industry, contendo Si/Al na rede = 11 e Si/Al global = 6,1 foi modificada com solução 3mol/L de NH_4NO_3 , para obtenção da NH_4USY . A reação de troca iônica foi realizada por 24 horas à temperatura ambiente e repetida por duas vezes. Esta amostra é mantida em dessecador contendo NH_4Cl . O Rutênio foi encapsulado por troca iônica nas zeólitas NaY e NH_4USY utilizando-se uma solução aquosa de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Strem Chemicals -99%), com a finalidade de obtermos 3% p/p de Ru. A troca foi feita durante 24 horas e à temperatura ambiente. Filtrou-se, lavou-se abundantemente com água deionizada e secou-se sob vácuo as amostras que foram mantidas em dessecador contendo NH_4Cl , antes de sua utilização [6].

Ativação dos catalisadores: A autoredução das amostras contendo rutênio foi realizada em um reator de quartzo, com fluxo de 100ml/min de gás He (UHP-5.0, AGA-Brasil), à 2°C/min a partir da temperatura ambiente até 500°C e mantida nesta temperatura por cerca de 60 minutos.

Preparação dos Catalisadores Ru/TiO₂/NaY, Ru/TiO₂/USY, Ru/TiO₂/USY^V e Ru/TiO₂/USY^{VI}: Foi realizada seguindo-se o procedimento descrito por LIU e colaboradores [7], utilizando-se solução aquosa de $[\text{TiO}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich-99.998%), com a finalidade de obtermos 7,2 átomos de Ti por cada unitária da zeólita. A reação foi efetuada durante 12 horas à temperatura ambiente e em seguida a amostra foi filtrada e lavada com água deionizada e seca em dessecador sob vácuo. A amostra foi mantida em dessecador contendo NH_4Cl antes de sua utilização. A amostra Ru/TiO₂/USY^V foi obtida a partir do tratamento da amostra Ru/TiO₂/USY por aquecimento em vapor d'água ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$), à 2°C/min, a partir da temperatura ambiente até 500°C. Preparou-se também a amostra Ru/TiO₂/USY^{VI} por neutralização da amostra Ru/TiO₂/USY com solução de NaNO_3 (Aldrich-99.998%) [3].

Caracterização dos catalisadores: Os catalisadores foram caracterizados por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP), Difração de Raios-X (DRX), Dessorção de H₂ à Temperatura Programada (TPD-H₂), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia na Região UV-VIS (DRS). A análise por ICP foi realizada em um Espectrômetro modelo AtomScan 25 da marca Thermo Jarrel Ash, os difratogramas de raios-X das amostras foram coletados em um difratômetro Rigaku-Denki com ângulo rotatório, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($V=140\text{V}$, $i=40\text{mA}$) e as micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas utilizando-se um microscópio Zeiss CEM-902 com tensão de 80 KV. Os ensaios de TPD-H₂ foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705 utilizando-se 200mg de amostra, ativadas em gás argônio com fluxo de 50ml/min a

a partir da temperatura ambiente até 500°C com taxa de aquecimento de 4°C/min e mantida nesta temperatura por 1 hora. A seguir a amostra foi resfriada em fluxo de argônio com taxa de resfriamento de 10°C/min até 300°C. Nesta temperatura o fluxo de gás argônio foi substituído por hidrogênio para realizar a quimissorção. A seguir a amostra foi resfriada em fluxo de gás hidrogênio até a temperatura ambiente e então realizou-se a purga em argônio. A dessorção de hidrogênio foi realizada em fluxo de gás argônio com taxa de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 700°C. O H₂ dessorvido foi quantificado por detector de condutividade térmica acoplado a um computador. Os estudos espectroscópicos na região do UV-VIS foram realizados no aparelho Varian Cary 5. Os espectros das amostras com espécies de titânio variam com o tipo de zeólita, em função da sua estrutura [7].

Atividade Catalítica: A reação foi realizada a pressão atmosférica, em um reator de quartzo de fluxo contínuo. Os gases utilizados na mistura reacional (CH_4 , CO_2 , N_2) são provenientes da AGA-UP, com 99,999% de pureza. Os testes de atividade catalítica foram realizados com 200 mg de catalisador. Os catalisadores foram aquecidos em meio reacional a uma velocidade de 2°C/min a partir da temperatura ambiente até às temperaturas de 450°C e 500°C, usando-se vazões totais de 100ml/min, 200ml/min e 300ml/min com relações da mistura reacional $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2=20/20/60$. Os efluentes do reator foram analisados utilizando-se dois cromatógrafos Varian-3400 com detectores TCD e duas colunas de Porapak N e peneira molecular 13 X. Em um cromatógrafo empregou-se He e em outro N_2 como gás de arraste. As "frequências Turnover" (TOF) foram determinadas em diferentes conversões de CH_4 , obtidas através da variação do fluxo total de alimentação do reator.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Os resultados de análise química para os diferentes catalisadores estão apresentados na Tabela 1.

Os resultados das análises por DRX das amostras Ru/NaY e Ru/USY mostram que, após ativação em He, a estrutura da zeólita apresenta uma cristalinidade similar aos suportes NaY e USY (Figura 1(a), (b)), e estes resultados são consistentes com a literatura [3]. Os resultados de análise química para a amostra suportada em NaY mostram um aumento da razão Si/Al de 2,6 (NaY) para 3,0 (Ru/NaY) após o encapsulamento do Ru. As amostras suportadas em USY mostram um aumento da razão Si/Al de 5,4 (USY) para 9,4 (Ru/USY) após o encapsulamento do Ru. A amostra Ru/NaY após ativação, quando submetida à troca iônica em solução de oxalato de titânio (Ru/TiO₂/NaY) apresenta um forte decréscimo de intensidade da banda de difração, característica do

suporte NaY, e apresenta uma banda difusa de difração referente a presença de material amorfo. Os resultados da análise química mostram um forte decréscimo do teor de Al na amostra (Tabela 1). Resultados similares foram obtidos por CHEN e colaboradores [8] ao modificar a zeólita HY com TiO₂.

Tabela 1. Resultados da Análise Química obtidos por ICP (% em peso)

Catalisador	Na	Al	Si	Ru	Ti
NaY	8,95	10,3	25,2	0	0
3%Ru/NaY	6,91	8,79	29,8	2,91	0
3%Ru/TiO ₂ /NaY	3,89	2,62	34,5	2,88	3,03
USY	2,12	5,51	31,2	0	0
3%Ru/USY	2,10	4,11	40,0	2,15	0
3%Ru/TiO ₂ /USY	2,09	3,98	42,7	2,13	3,69

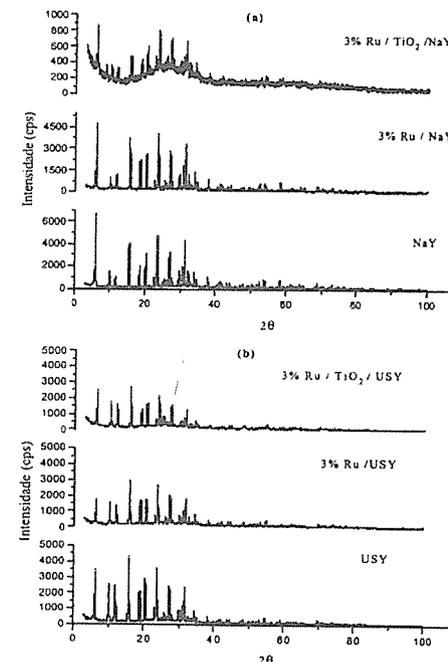


Figura 1. DRX das amostras: (a) NaY, Ru/NaY e Ru/TiO₂/NaY; (b) USY, Ru/USY e Ru/TiO₂/USY. O catalisador Ru/TiO₂/USY não apresentou praticamente nenhuma variação significativa de

cristalinidade em relação à amostra inicial, Ru/USY, e a razão Si/Al na amostra permaneceu praticamente constante antes e após o encapsulamento do Ti, sugerindo que a lixiviação do Al extra-estrutural, presente no suporte USY, ocorre durante o procedimento de troca iônica do Ru. CHEN et al. [8] demonstraram que para a amostra NaY, quando submetida a troca iônica em solução de oxalato de Ti, as partículas de TiO₂ são formadas nas cavidades da zeólita, ou em defeitos da estrutura zeolítica.

Na Figura 2 estão apresentados os perfis de dessorção de H₂ (TPD-H₂) para as amostras de Ru/NaY, Ru/TiO₂/NaY e Ru/TiO₂/USY^V.

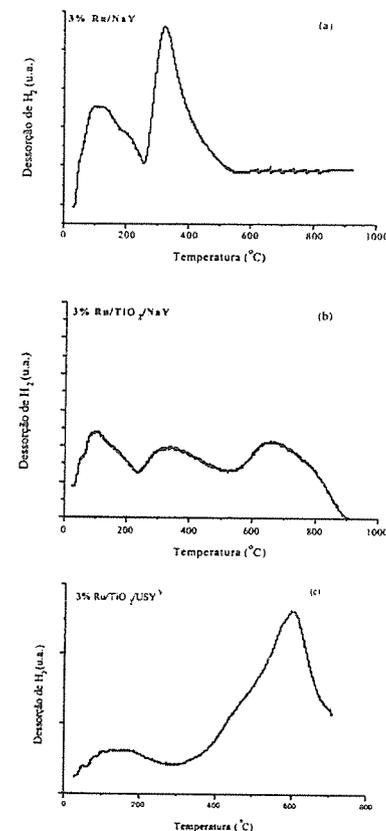


Figura 2. Perfil de TPD-H₂ para: (a) %Ru/NaY; (b) 3%/TiO₂/NaY, (c) 3%Ru/TiO₂/USY^V

Nesta Figura observa-se um pico de dessorção de H₂ a baixas temperaturas, característico da dessorção de H₂ das partículas de Ru localizadas na supercavidade da zeólita Y, verifica-se também a presença de um pico em

temperatura próxima a 300°C, atribuído a dessorção de H₂ do Ru que migrou nas cavidades sodalitas e/ou prismas hexagonais durante a autoredução [6].

Para as amostras contendo Ti, Figura 2(b) e 2(c), verifica-se modificação no perfil de dessorção de H₂ em relação às amostras contendo apenas Ru. Verifica-se a presença de um pico à temperatura elevada próximo à 600°C, a qual é extremamente alta e não usual para dessorção de H₂ adsorvido sobre a superfície de Ru. O perfil de TPD-H₂ varia de acordo com o tratamento aplicado às amostras. O perfil de TPD-H₂ da amostra contendo Ti quando aquecida em vapor d'água (H₂/H₂O), na temperatura de 500°C (Ru/TiO₂/USY^V), apresenta predominantemente a dessorção de H₂ à alta temperatura, conforme resultados demonstrados na Figura 2 (c).

Os catalisadores Ru/USY e Ru/TiO₂/USY apresentaram um perfil de TPD-H₂ similar aos catalisadores Ru/NaY e Ru/TiO₂/NaY, respectivamente.

Os dados das razões H/Ru, obtidas a partir a área dos dois primeiro picos de dessorção de H₂ dos perfis de TPD-H₂ (Tabela 2) mostram um forte decréscimo da razão H/Ru após a modificação dos catalisadores com Ti. Por outro lado, a razão de H/Ru, quando calculada a partir dos três picos de dessorção, apresenta uma pequena redução da razão H/Ru após o encapsulamento do Ti (Tabela 2).

Tabela 1. Razões H/Ru obtidas a partir dos TPD-H₂

Catalisador	H/Ru ^(a)	H/Ru ^(b)
3%Ru/NaY	0,76	0,76
3%Ru/TiO ₂ /NaY	0,31	0,57
3%Ru/USY	0,55	0,55
3%Ru/TiO ₂ /USY	0,22	0,41
3%Ru/TiO ₂ /USY ^V	0,10	0,70

^(a) considerando o primeiro e segundo picos

^(b) considerando o terceiro pico

A Figura 3 apresenta os espectros de reflectância difusa UV-Vis das amostras do suporte (NH₄USY e NaY), Ru/USY e TiO₂ P25 (Degussa). Nesta figura verifica-se que a amostra de TiO₂ apresentou uma banda de absorção com início à 420 nm. Os dois polimorfos do TiO₂, rutile e anatase, apresentam bandas de absorção com início à 420 e 405 nm, respectivamente [7]. Os espectros das amostras Ru/NaY e Ru/USY modificadas com titânio estão apresentados na Figura 4, onde se verifica uma mudança significativa nos espectros em relação a TiO₂ "bulk". A amostra Ru/TiO₂/NaY apresenta uma banda de absorção com início à aproximadamente 350nm (3,5 eV), enquanto que as amostras de Ru/TiO₂/USY apresentam uma energia menor à 375nm (3,3 eV). Nos espectros da Figura 4,

verifica-se também um pequeno ombro com início à aproximadamente 320nm. As amostras de zeólitas modificadas com Ti apresentam bandas de absorção com início na região de 300 a 360 nm [8 e 9], onde a posição da banda depende da estrutura da zeólita e do cátion de compensação. O deslocamento desta banda para menores energias sugere um aumento do tamanho das partículas de TiO₂ [7]. As duas bandas encontradas para as amostras de Ru/TiO₂/NaY ou Ru/TiO₂/USY sugerem a presença de pelo menos duas espécies de TiO₂. Sendo que a partícula que apresenta absorção a menor comprimento de onda (320 nm) é similar a TiO₂ suportado em zeólita [9,10]. O outro tipo de partícula apresenta absorção a maior comprimento de onda (375 nm), a qual poderia estar sendo influenciada pela presença das partículas de Ru. Os valores de energia encontrados para as bandas das amostras Ru/TiO₂/NaY e Ru/TiO₂/USY, quando comparados com os resultados da literatura para as amostras de TiO₂/Zeólita [7 e 10], sugerem que o tamanho das partículas de TiO₂ presentes nos catalisadores obtidos são de escala nanométrica.

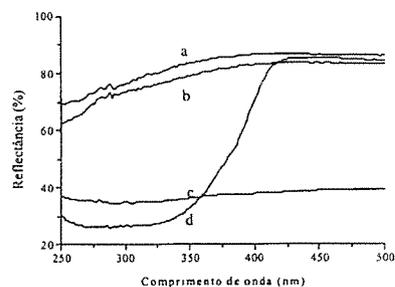


Figura 3 DRS dos catalisadores: (a) NH₄USY, (b) NaY, (c) 3%Ru/USY, (d) TiO₂ P25 (Degussa).

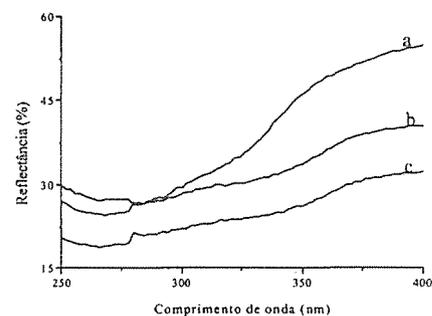


Figura 4 DRS dos catalisadores: (a) 3%Ru/TiO₂/NaY, (b) 3%Ru/TiO₂/USY, (c) 3%Ru/TiO₂/USY^N.

Atividade Catalítica

Os resultados de atividade em função do grau de conversão para os diferentes catalisadores estão apresentados na Figura 5. Nesta Figura verifica-se que os valores de TOF_{CH₄}, para as amostras contendo Ru (Ru/NaY e Ru/USY), apresentam um pequeno decréscimo com o aumento do grau de conversão. Os valores de TOF_{CH₄} para as amostras de Ru/NaY e Ru/USY foram similares. Em trabalho anterior [3] verificamos que os catalisadores de Ru/NaY, recém preparados apresentaram partículas de Ru da dimensão da supercavidade da zeólita Y de aproximadamente 13 Å. Estes catalisadores quando submetidos nas condições de reação sofrem desaluminação, criando vazios no interior do suporte NaY levando à aglomeração das partículas de Ru (20-40Å). Embora este catalisador apresente vazios na estrutura, o alumínio extra-estrutural não é lixiviado e o ligeiro aumento de TOF_{CH₄} para a amostra Ru/NaY em relação à Ru/USY é atribuído à presença do alumínio extra-estrutural.

Os catalisadores modificados com Ti apresentam uma significativa diminuição nos valores de TOF_{CH₄} com o aumento do grau de conversão do metano, ou seja com um decréscimo da vazão de alimentação do reator. A variação do TOF_{CH₄} com a vazão é um comportamento típico de resultados obtidos em condições nas quais a velocidade de reação está sendo controlada pela transferência de massa externa da partícula. Porém os valores dos gradientes de temperatura e concentração extra-partículas calculados, podem ser negligenciados nas condições experimentais adotadas e não podem explicar as variações de atividade observada.

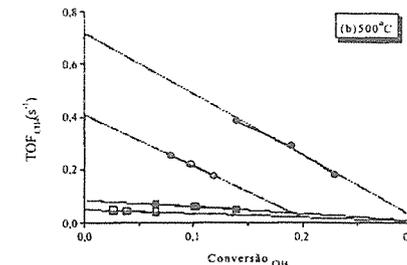
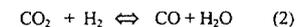
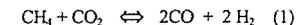


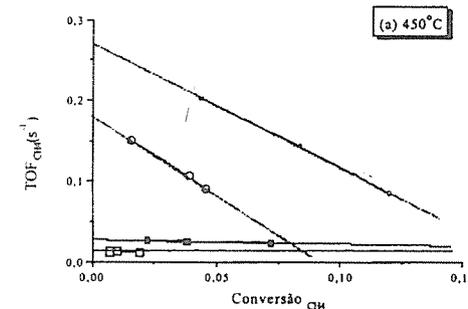
Figura 5. TOF_{CH₄} em função da Conversão do CH₄ para os catalisadores (-■-) Ru/NaY, (-●-)Ru/TiO₂/NaY, (- -)Ru/USY e (-○-) Ru/TiO₂/USY

Em trabalhos anteriores [3,4] demonstrou-se que a reação de reforma do metano com CO₂ sobre os catalisadores de Ru, encontra-se acoplada as reações inversa da Shift (2) e de hidrogenação do CO (3) representada por:



Nas condições adotadas de temperatura à 450°C os dados termodinâmicos mostram que a atividade a reação inversa da Shift encontra-se quase em equilíbrio [3] e as variações de TOF_{CH₄} com a conversão são devido à reação de hidrogenação do CO. Através dos resultados da Figura 5, verifica-se um aumento da inclinação das retas de TOF_{CH₄} em função do grau de conversão, quando se compararam os catalisadores com e sem Ti. Estes resultados sugerem que a presença de Ti nas cavidades da zeólita Y, promove simultaneamente a velocidade das reações de reforma do metano com CO₂ e a reação de hidrogenação do CO.

Considerando-se: a) o catalisador Ru/NaY apresenta vazios na estrutura do suporte NaY, o alumínio extra-estrutural não é lixiviado e encontra-se no interior da NaY; b) Na preparação do catalisador de Ru/TiO₂/NaY, na amostra de partida Ru/NaY, o alumínio extra-estrutural sofre lixiviação durante o processo de troca iônica com Ti. Desta forma a amostra Ru/NaY deve apresentar uma menor porosidade em relação à Ru/TiO₂/NaY. Estes resultados sugerem que o aumento de atividade observado para a amostra Ru/TiO₂/NaY em relação à Ru/NaY poderia estar relacionado com a menor resistência à transferência de massa interna à partícula devido a presença de mesoporos na amostra. Por outro lado verifica-se também que a adição de titânio na amostra



Ru/USY resulta no aumento de atividade para reação de reforma. Estas amostras Ru/USY apresentam mesoporos e não sofrem desaluminização e lixiviação quando submetidas ao processo de troca iônica com Ti. Ambas as amostras Ru/USY e Ru/TiO₂/USY apresentam mesoporos e porosidade similares entre si. Estes dados sugerem que o aumento de atividade observado, devido à adição do Ti, não pode ser explicado pela simples variação de porosidade entre as amostras antes e depois da modificação com Ti.

O efeito do Ti como promotor na reação de reforma do metano com CO₂ sobre catalisadores de Ru/TiO₂/NaY, possivelmente é similar ao observado para os catalisadores de Ru/TiO₂ [4], onde os resultados de DRIFTS mostram que o oxigênio do suporte pode reagir com CH₄ e CO₂ e que espécies CH_xO são formadas durante a adsorção do CH₄. BRADFORD e VANNICE [4] mostraram que o aumento da temperatura de redução de 300°C para 500°C no catalisador 0,5% Ru/TiO₂ leva a um forte aumento no valor do TOF_{CH₄} de 1,4 para 2,8 s⁻¹ respectivamente, para a reação de reforma do metano com CO₂. Os sítios Ru-TiO_x formados pelo aumento da temperatura de redução geram um forte efeito geométrico, destruindo assim os grandes aglomerados do metal necessários para a deposição de carbono.

Considerando-se que as amostras contendo Ti foram ativadas em alta temperatura, de 500 °C, e que o suporte USY é mesoporoso o que proporciona a formação de grandes partículas de metal, os resultados de TEM mostram que estes catalisadores apresentam um tamanho da partícula metálica de aproximadamente 40 Å. A alta estabilidade com o tempo em reação, observada para estas amostras de Ru/TiO₂/USY, é característica de catalisadores altamente dispersos [3]. A formação de sítios Ru-TiO_x na superfície das partículas de Ru, similares aos dos catalisadores Ru/TiO₂ [4], poderiam explicar a alta estabilidade dos catalisadores Ru/USY modificados com Ti. Interessante é que os catalisadores Ru/TiO₂ embora sejam mais estáveis que Ru/Al₂O₃ [4], apresentam desativação, enquanto que os Ru/TiO₂/USY apresentam uma excepcional estabilidade, após 144 horas em reação.

Conclusões

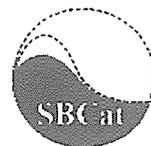
Os catalisadores Ru/NaY quando modificados com Ti, sofrem desaluminização e lixiviação, enquanto que os catalisadores Ru/USY são estáveis. A presença do Ti no interior das cavidades da zeólita promove simultaneamente as reações de reforma do metano com CO₂ e também a reação de hidrogenação de CO. Os catalisadores contendo Ti apresentam alta atividade associada à alta estabilidade nas condições de reação estudadas.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. J. R. Rostrup-Nielsen; J. H. Bak Hansen. *J. of Catal.* 1993, 144, 38.
2. M. F. Mark. *J. of Catal.* 1996, 164, 122.
3. U.L. Portugal; C.M.P. Marques; E.C.C. Araújo; E.V. Morales; M.V. Giotto; J.M.C. Bueno. *Appl. Catal. A: Gen.* 2000, 193, 173-183.
4. M. C. J. Bradford; M. A. Vannice. *J. of Catal.* 1998, 173, 157.
5. P. Ferreira- Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J. A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal.* 2000, 202, 183-196.
6. T. J. McCarthy; C. M. P. Marques; H. Treviño and W. M. H. Sachtler. *Catal. Letters* 1997, 43, 11-18.
7. X. Liu; K. K. Iu; J.K. Thomas. *Chem. Phys. Letters*, 1992, 19589(2,3), 163-168.
8. H. Chen; A. Matsumoto; N. Nishimiya; K. Tsutsumi. *Colloids and Surf. A: Phys. And Eng. ASP.* 1999, 157, 295-305.
9. W. M. H. Sachtler; Z. Zhang. *Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts, Advances in Catalysis*, 1993, 39, 150-151.
10. X. Liu; K. K. Iu; J.K. Thomas. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, 89(11), 1861-1865



Desenvolvimento de Catalisadores de Hidrocraqueamento com Resistência ao Envenenamento por Compostos Nitrogenados

Francisco Assis Barbosa¹, Ana Carlota Belizario dos Santos², Maria Isabel Pais da Silva¹, Alexandre Moura Stumbo³

¹ Departamento de Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

² Tecnologia em Hidrorrefino e Processos Especiais – CENPES – PETROBRAS

³ Laboratório de Ciências Químicas – Universidade Estadual do Norte Fluminense – Av. Alberto Lamego, 2000 – Horto, Campos dos Goytacazes, CEP 28015-620

*E-mail: stumbo@uenf.br

Resumo - Abstract

Peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41 de diferentes composições (razões sílica/alumina de 32, 49, 66 e infinita) foram preparadas e caracterizadas por diversas técnicas: DRX, adsorção de N₂, RMN (MAS) de ²⁷Al e FTIR de piridina adsorvida. Catalisadores de NiMo foram preparados por impregnação destes materiais e testados para o hidrocraqueamento (HCC) do cumeno, na ausência e na presença de quinolina. Comparando-se os resultados obtidos nas duas condições, observa-se que estes materiais apresentam alto grau de resistência ao envenenamento por compostos nitrogenados básicos, o que os torna interessantes para o desenvolvimento de catalisadores de HCC melhor adaptados ao processamento de petróleos nacionais.

A series of MCM-41 molecular sieves of different compositions (silica/alumina ratios of 32, 49, 66 and infinite) was prepared and characterized by several techniques: XRD, N₂ adsorption, NMR (MAS) of ²⁷Al and FTIR of adsorbed pyridine. NiMo catalysts were prepared by impregnation and tested in the cumene hydrocracking reaction in the presence and absence of quinoline. The comparison of the results obtained in both conditions indicates that those catalysts are resistant to the poisoning by basic nitrogen compounds. Therefore, these materials are highly interesting to the development of hydrocracking catalysts better suited to the processing of Brazilian crudes.

Introdução

Os petróleos da Bacia de Campos, que respondem por uma fração considerável da produção nacional (atualmente, cerca de 73%), têm uma composição química incomum, apresentando teores de compostos sulfurados relativamente baixos (0,75% p/p no petróleo Marlim, contra 1,63% num Árabe Leve), mas altos teores de nitrogenados (0,45% p/p no Marlim, contra 0,091% no Árabe Leve), que são venenos para os catalisadores empregados em processos como craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e hidrocraqueamento (HCC). Temos assim um sério problema, pois estes processos são fundamentais para a conversão das frações pesadas do

petróleo (gasóleos pesados e resíduos) em produtos mais leves, de maior valor agregado, tais como nafta, querosene e diesel. Neste trabalho, concentraremos nossa atenção no processo de hidrocraqueamento, cuja importância no cenário das refinarias nacionais tende a crescer no futuro próximo.

Os catalisadores de HCC caracterizam-se por apresentarem uma função hidrogenante-desidrogenante e uma função ácida. A primeira é normalmente associada a sulfetos de metais de transição ou a metais nobres, sendo responsável por reações de desidrogenação (etapa inicial do mecanismo de "hidrocraqueamento ideal") e de hidrogenação de olefinas, aromáticos e precursores de

coque. A função ácida, responsável pelas reações de craqueamento, é associada ao suporte, usualmente sólidos ácidos como silicas-aluminas e zeólitas, que sofrem com o envenenamento por parte de compostos nitrogenados [1-5].

Duas estratégias podem ser concebidas para solucionar este problema. A primeira é a condução do hidrocrackamento em dois estágios, empregando-se, no primeiro, um hidrotreatamento severo com um catalisador de alta atividade para hidrodessnitrogenação. A segunda é o desenvolvimento de catalisadores de hidrocrackamento com maior resistência a nitrogenados, seja para emprego em processos de um estágio, seja para permitir condições menos severas de hidrotreatamento em processos de dois estágios.

Recentemente, foi sintetizado um novo tipo material, denominado MCM-41, acrônimo que engloba uma família de peneiras moleculares mesoporosas, à base de Si, com poros hexagonais que são uniformes, mas que podem ter seu diâmetro ajustado numa faixa ampla (15-100 Å) simplesmente variando-se as condições de síntese [6,7]. Heteroátomos (Al, por exemplo) podem ser introduzidos na estrutura, gerando um nível de acidez comparável ao das silicas-aluminas [8]. Estes materiais foram testados para uma série de reações, incluindo hidrocrackamento brando (MHC) [9,10], hidrogenação de aromáticos [11], hidrodessulfurização [12,13] e hidrodessnitrogenação [9].

Uma das vantagens do uso destes materiais no processamento de frações pesadas de petróleo seria a maior facilidade de acesso aos sítios ativos para as moléculas volumosas que as compõem, devido à grande largura dos poros [14]. Além disso, em algumas patentes e artigos científicos [9,15], foi constatado que este material apresenta considerável tolerância à presença de nitrogenados, quando testado em condições semelhantes às usualmente empregadas no HCC.

Na patente WO 93/01884 [15], demonstrou-se que um catalisador de NiW/MCM-41/Al₂O₃ é capaz de hidrocrackear uma carga de destilado neutro pesado (ponto de ebulição inicial de 407°C) contendo altos teores de enxofre (0,72% p/p) e de nitrogênio (1500 ppm, sendo 466 ppm de nitrogênio básico). As condições operacionais foram: pressão de 13,9 MPa, temperatura na faixa de 385-401°C e LHSV de 0,54 h⁻¹.

Em alguns exemplos desta mesma patente, testes com carga e condições similares às descritas acima foram feitos com catalisadores de NiW suportados em zeólita USY, alumina, alumina fluorada e, novamente, MCM-41. Comparando-se os resultados obtidos, constatou-se que o catalisador à base de MCM-41 alcançava o mesmo nível de hidrocrackamento (cerca de 20% p/p convertidos em produtos com ponto de ebulição abaixo de 343°C) em temperatura mais baixa que os demais. Também foi demonstrado que um catalisador de NiW/MCM-41/Al₂O₃ é capaz de simultaneamente remover compostos de enxofre e de nitrogênio de um óleo de xisto contendo 2,2%

p/p de N (teor que foi reduzido a cerca de 2 ppm), 0,69% p/p de S (foi reduzido a cerca de 0,5% p/p), além de eliminar metais como Fe, Ni e As e também hidrogenar olefinas. Tudo isto pôde ser feito em condições operacionais comparáveis às empregadas em testes de hidrocrackamento brando (MHC): pressão de 7,0 MPa, temperatura na faixa de 260-399°C e LHSV de 2,0 h⁻¹.

Corma et al. [9] constataram que catalisadores de NiMo/MCM-41 apresentavam conversões de HDS, HDN e HCC mais elevadas e maior seletividade para destilados médios que catalisadores semelhantes suportados em zeólita USY ou sílica-alumina, quando a carga era um gasóleo de vácuo contendo alto teor de nitrogenados. Ao reduzir-se o teor de nitrogenados por meio de uma etapa de pré-tratamento, o catalisador à base de USY passava a ser o mais ativo para HCC.

Estas observações indicam que este tipo de material é potencialmente muito interessante para o desenvolvimento de catalisadores de hidrocrackamento adequados ao processamento de petróleos nacionais, pois aliam uma alta tolerância à presença de compostos nitrogenados (presentes em grande quantidade nestes petróleos) a uma boa seletividade para destilados médios (cuja produção deve ser maximizada para melhor atender ao perfil do consumo de combustíveis no país).

Neste trabalho, são relatados alguns resultados preliminares de um estudo voltado para o desenvolvimento de catalisadores de HCC à base de peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41 que possam ser empregados na presença de teores elevados de compostos nitrogenados básicos. Amostras com diferentes teores de Al foram preparadas e impregnadas com Ni e Mo. Suportes e catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas: DRX, fissorção de N₂ (BET), RMN de ²⁷Al e FTIR de piridina adsorvida. Os catalisadores foram testados no hidrocrackamento do cumeno, na ausência e na presença de quinolina, para testar sua resistência ao envenenamento por compostos nitrogenados.

Experimental

Síntese do MCM-41

Foram preparadas amostras de MCM-41 de diferentes razões sílica/alumina (SAR): 40, 30, 20 e infinita (sem Al; designada Inf). Para estes preparos foram utilizados uma sílica comercial (Gasil Aerojet) e aluminato de sódio (Carlo Erba, p.a.) como fontes de Si e Al, respectivamente. Como agente direcionador foi utilizado cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTMA), na forma de solução aquosa 25% p/p (Aldrich). Para manter o pH básico, foi utilizada solução de NaOH 50% p/p.

Tabela I. Razões Molares dos componentes na síntese de MCM-41 de diferentes SAR

SAR	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CTMA	H ₂ O
40	1	0,025	0,1	0,3	26
30	1	0,033	0,1	0,3	26
20	1	0,05	0,1	0,3	26

A solução de NaOH e o aluminato de sódio foram lentamente adicionados, sob agitação vigorosa e constante, à solução de CTMA, até que a dissolução do aluminato fosse completa. A sílica e a água foram misturadas em um recipiente diferente. As duas suspensões foram misturadas e mantidas sob agitação vigorosa por meia hora, à temperatura ambiente. A mistura foi então colocada em autoclave sem agitação e aquecida em estufa, a 423 K, por 48 horas.

Após resfriamento, o material foi filtrado e o precipitado foi lavado com água deionizada, até que o pH do filtrado fosse reduzido a pelo menos 8. O sólido foi então secado em estufa a 393 K, por uma noite.

Após a secagem, o material foi calcinado para a remoção do agente direcionador remanescente na estrutura porosa. A calcinação foi realizada num tubo de quartzo, a 813 K, sendo sua etapa inicial efetuada sob atmosfera inerte (N₂, 30 mL.min⁻¹): aquecimento da temperatura ambiente até 423 K a 10 K.min⁻¹, e patamar de 1 hora, seguido de novo aquecimento a 10 K.min⁻¹ até atingir 813 K, temperatura esta mantida por 1 h. Este tipo de precaução, o uso da atmosfera inerte, impede a queima do composto orgânico que agiu como direcionador, com a conseqüente produção de vapor d'água, que poderia remover todo ou parte do alumínio que havia sido incorporado à estrutura do MCM-41 [8]. Após esta etapa, a maior parte do direcionador já havia sido removida e o fluxo de N₂ foi então substituído por ar sintético (30 mL.min⁻¹), mantendo-se a temperatura de 813 K por mais 5 horas, para a queima do restante.

Preparo dos Catalisadores de NiMo/MCM-41

O preparo dos catalisadores foi feito por impregnação ao ponto úmido do MCM-41 puro, na forma de pó. O volume aparente de poros destes materiais era da ordem de 3,6 a 4,0 mL.g⁻¹.

Foram utilizados nitrato de níquel e heptamolibdato de amônio (ambos Vetec, p.a.) como precursores do Ni e do Mo, respectivamente. A composição desejada foi de 3,4% p/p de NiO e 10% de MoO₃. O molibdênio foi impregnado primeiro (solução em 20% vol. de H₂O₂ concentrada (30%), diluída com água; pH entre 2 e 3), seguindo-se uma etapa de secagem em estufa, a 120°C, por uma noite, seguida de calcinação em forno mufla, a 500°C, por 3 horas. O Ni foi impregnado a seguir (solução aquosa), sendo as etapas de secagem e calcinação idênticas às descritas anteriormente.

Caracterização

A composição dos suportes e catalisadores preparados foi verificada por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES), usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo P-1000.

As análises de difração de Raios X dos suportes puros foram realizadas em um difratômetro Miniflex - Rigaku com fenda variável, usando radiação Cu K α (1.54184 Å) a 30 kV (15 mA), utilizando o método de medida a tempo fixo em uma faixa de varredura de 1,2° a 10°, com passos de 0,02° e tempos de retenção a cada passo de 2 s.

A área específica, o volume de poros e o diâmetro médio dos poros, tanto dos suportes puros quanto dos catalisadores, foram determinados por fissorção de N₂, empregando-se um equipamento Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram previamente aquecidas sob vácuo, a 523 K, durante 30 minutos.

As análises de RMN do ²⁷Al dos suportes puros foram realizadas em um equipamento Varian Inova-300 equipado com sonda VT-CP/MAS para amostras sólidas. A frequência usada foi de 78,4 MHz com pulsos de 0,7 μ s e intervalos de pulso de 0,3 s. O número de transientes foi de 6000, utilizando rotor de zircônio de 7 mm e a velocidade de rotação no MAS foi de 6200 Hz. A referência usada foi o AlCl₃.6H₂O. As amostras foram pré-hidratadas (aproximadamente 48 h) em um sistema fechado, contendo água no fundo.

Os espectros de FTIR de piridina adsorvida nos suportes puros foram obtidos em um aparelho Nicolet, empregando pastilhas auto-suportadas de 10 mg.cm⁻², tratadas a vácuo a 673 K, durante 16 h. A piridina foi introduzida a temperatura ambiente e, após saturação, as amostras foram aquecidas sob vácuo a 423 K, por 1 h.

Hidrocrackamento do cumeno

Os catalisadores de NiMo foram submetidos a testes de hidrocrackamento de cumeno em micro-reator tubular, na ausência e na presença de um composto nitrogenado básico (quinolina). Os testes foram realizados com 0,30 g de catalisador, sob uma pressão de 51,7 bar (750 psig) e temperatura de 400°C. A vazão da carga foi de 12,5 mL.h⁻¹ e a de H₂ foi de 450 mL.min⁻¹. A composição da carga era de 76,5% (molar) n-hexano, 20% cumeno, 2% n-decano e 1,5% DMDS. Nos testes na presença de compostos nitrogenados, a carga continha ainda 0,14% de quinolina, suficientes para alcançar a concentração de 150 ppm de nitrogênio.

Testes semelhantes também foram realizados com um catalisador comercial (NiMo suportado em SiO₂-Al₂O₃) de composição semelhante ao deste trabalho (3,5% (p/p) NiO e 10,0% MoO₃; área específica de 300 m².g⁻¹), para serem usados como referência.

Resultados e Discussão

ICP/AES

O SAR real dos suportes de SAR teórico 40, 30 e 20 foi de 66, 49 e 32, respectivamente. Este valor praticamente não se alterou nos catalisadores. Os teores de Ni e Mo destes foram próximos dos valores esperados, exceto no de suporte de SAR Inf (1,7% NiO e 8,7% MoO₃).

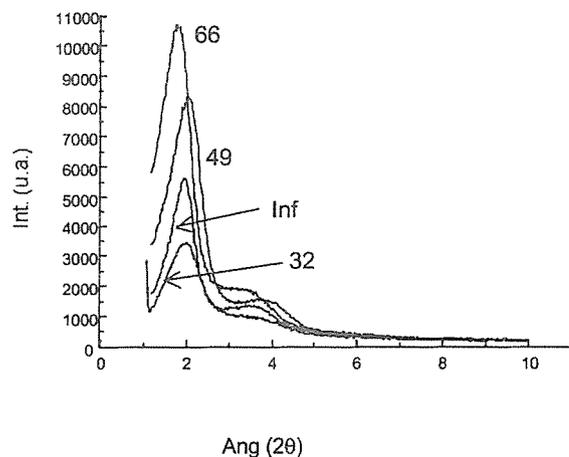


Figura I. Difratoformas de Raios X das amostras de MCM-41 puro (o SAR indicado é o real)

É nítida a redução da intensidade do pico em torno de 2° (2θ) com o aumento da quantidade de alumínio (diminuição do SAR), mais uma vez demonstrando que as estruturas em que foi inserido o heteroátomo são menos ordenadas. No caso do Si-MCM-41 (SAR Inf), onde este problema não deveria existir, seria de se esperar que este pico apresentasse uma intensidade maior que nas demais amostras e que se distinguísse os picos das reflexões 110 e 200, como resultado de uma maior ordem na estrutura. Porém, a baixa intensidade observada na prática mostra que a estrutura obtida não estava tão bem ordenada quanto esperado.

Adsorção de N₂

As isotermas de adsorção de N₂ são igualmente as típicas do MCM-41, em todas as amostras estudadas: isotermas reversíveis do Tipo IV, segundo a classificação IUPAC, e que praticamente não apresentam histerese na dessorção [16]. Este tipo de isoterma exibe tipicamente um súbito aumento na quantidade de N₂ adsorvida em pressões relativas (P/P₀) na faixa de 0,25 a 0,50, valor este que vai depender do tamanho médio dos poros. Este

Difração de Raios X

Os difratogramas mostrados na figura abaixo são característicos da fase MCM-41. O pico em torno de 2° (2θ) corresponde à reflexão 100. Não se distingue nitidamente os dois picos esperados (reflexões 110 e 200) em torno de 4° (2θ). Os mesmos aparecem juntos, na forma de uma banda larga, de baixa intensidade, o que pode ser atribuído a distorções na estrutura causadas pela presença do Al.

aumento da adsorção corresponde à condensação capilar nos mesoporos. O fato de o aumento ser brusco reflete a uniformidade do tamanho dos poros, enquanto que a amplitude deste aumento é função do volume total dos mesmos.

No caso das amostras estudadas, o aumento se dá numa pressão relativa de cerca de 0,35, valor que corresponde a poros de cerca de 40 Å. A distribuição dos valores de diâmetro de poros, calculada a partir das isotermas de adsorção e dessorção, varia pouco em torno deste valor médio, como seria de se esperar de uma estrutura regular como a do MCM-41.

Tabela II. Resultados da Fisissorção de N₂

	Área específica total (m ² .g ⁻¹)			
SAR real	Inf	66	49	32
Suportes	846	927	982	743
Catalisadores	489	704	727	521

	Volume de poros total (cm ³ .g ⁻¹)			
SAR real	Inf	66	49	32
Suportes	0,89	0,98	0,96	0,80
Catalisadores	0,56	0,73	0,69	0,56

	Diâmetro médio de poros (Å)			
SAR real	Inf	66	49	32
Suportes	45,5	41,7	38,2	43,2

Os resultados das amostras de SAR 66 e 49 são muito próximos, mas a de SAR 32 apresenta valores de área específica e volume de poros inferiores. Isto poderia ser atribuído a um menor grau de organização de sua estrutura, devido a distorções causadas pelo aumento da quantidade de Al incorporado. Esta explicação é corroborada pelos resultados de difração de Raios X, uma vez que as áreas específicas dos suportes puros variaram da mesma forma que as intensidades da banda principal de difração (reflexão 100).

Os valores de área específica e volume de poros encontrados para o Si-MCM-41 (SAR Inf) são maiores que os da amostra de SAR 32 e menores que os apresentados pelos materiais de SAR 49 e 66, o que também se encaixa na tendência observada para a variação da intensidade das bandas de difração.

A impregnação dos metais causou uma diminuição considerável tanto da área específica como do volume de poros de todos os suportes puros, provavelmente devido ao bloqueio da entrada de parte de seus poros.

RMN (MAS) de ²⁷Al

Os espectros de RMN de ²⁷Al apresentam picos correspondentes a Al em coordenação tetraédrica (deslocamento entre 20 e 80 ppm), que estão incorporados à rede, e Al em coordenação octaédrica (deslocamento entre 0 e 20 ppm), que encontram-se fora da rede. Na Tabela III estão indicadas as quantidades relativas destas duas espécies. Observa-se que quanto maior o teor de Al na amostra, maior é a quantidade de Al que foi incorporada à estrutura.

Tabela III. Percentuais de Al tetraédrico e octaédrico

	SAR real		
	66	49	32
% Al tetraédrico	28,2	35,2	40,8
% Al octaédrico	71,8	64,8	59,2

FTIR de piridina adsorvida

Na Tabela IV encontram-se os resultados obtidos pela integração das áreas das bandas correspondentes à

piridina adsorvida em sítios de Brønsted (em torno de 1540 cm⁻¹) e de Lewis (em torno de 1450 cm⁻¹) nos suportes puros. O suporte de SAR Inf não apresentou nenhuma acidez de Brønsted.

Comparando-se os resultados de FTIR com os de RMN, constata-se que o aumento da quantidade de Al em coordenação tetraédrica não resultou necessariamente em aumento do número de sítios de Brønsted. No caso da amostra de SAR 49, houve mesmo uma diminuição deste tipo de sítio ácido em relação à amostra de SAR 66. Na de SAR 32, há mais sítios de Brønsted que na de SAR 66, mas o aumento não foi na mesma proporção que o aumento observado no Al tetraédrico.

Tabela IV. Caracterização da acidez por FTIR de piridina adsorvida

	SAR real		
	66	49	32
Brønsted ^a	0,31	0,22	0,39
Lewis ^b	3,43	2,53	3,02

^a unidades arbitrárias

Hidrocrackeamento do cumeno

Os resultados do HCC do cumeno, vistos na Tabela V, mostram que, na ausência de compostos nitrogenados, a conversão do catalisador comercial e dos catalisadores à base de MCM-41 de SAR 66 e 49 foi do mesmo nível. O catalisador com suporte contendo apenas Si apresentou a menor atividade de todos, enquanto que a conversão do de suporte com SAR 32 ficou em nível intermediário.

Tabela V. Conversão (%) do cumeno na ausência e na presença de nitrogenados

N (ppm)	Catal. comercial	SAR real do suporte			
		66	49	32	Inf
0	94,6	99,7	98,6	76,4	57,6
150	30,8	92,8	91,3	73,1	44,5

Ao introduzir-se 150 ppm de nitrogênio orgânico na carga, na forma de quinolina, observou-se uma queda acentuada no nível de conversão do catalisador comercial, para cerca de um terço do valor inicial. Por outro lado, a diminuição da conversão dos catalisadores à base de Al-MCM-41 foi muito menor: cerca de 7% nos catalisadores com suporte de SAR 66 e 49 e aproximadamente 4% no de SAR 32. No catalisador suportado em Si-MCM-41 (SAR Inf), a redução da conversão foi mais pronunciada (cerca de 23%), mas ainda assim bem menor do que no catalisador comercial.

Não há correlação direta entre as conversões observadas nos catalisadores à base de Al-MCM-41 e o

número de sítios de Brønsted (onde se passaria uma das etapas do hidrocrackeamento) ou a quantidade de Al em coordenação tetraédrica (que poderiam dar origem a sítios ativos), tanto na ausência quanto na presença de quinolina. O catalisador com suporte de SAR Inf, embora não possua átomos de Al em sua estrutura, nem apresente acidez de Brønsted, tem um nível de conversão razoável, embora bem inferior ao das demais amostras. Os catalisadores com suporte de SAR 66 e 49 apresentam quantidades diferentes de sítios de Brønsted e de Al tetraédricos, mas têm conversões praticamente idênticas, tanto na ausência quanto na presença de nitrogenados. Além disso, a amostra com suporte de SAR 32 apresenta conversão menor que a das outras duas, mas é a que tem maior número de sítios ácidos e de Al na rede. Também não se observa nenhuma correlação clara entre estes dois parâmetros e o grau de resistência ao envenenamento por nitrogenados. Uma provável razão para estas discrepâncias é o fato de que estas caracterizações são feitas em condições de temperatura e pressão muito diferentes daquelas em que o catalisador opera.

A propriedade que parece estar determinando o nível de conversão é o grau de ordenação da estrutura. Os catalisadores com suportes de SAR 66 e 49, que apresentam os valores mais elevados de área específica e volume de poros, além de bandas de difração de maior intensidade (indicações de uma estrutura mais ordenada), são os de maior conversão. O de suporte com SAR 32, cuja conversão é mais baixa, tem área e volume de poros menores e uma banda de difração menos intensa, o que indica uma estrutura não tão bem ordenada quanto a das outras amostras.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que catalisadores de hidrocrackeamento à base de peneiras moleculares do tipo MCM-41 efetivamente apresentam um certo grau de resistência ao envenenamento por compostos orgânicos nitrogenados básicos, o que torna estes materiais potencialmente interessantes para o desenvolvimento de catalisadores melhor adaptados ao processamento de petróleos nacionais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio técnico e financeiro (Convênio PUC-CENPES, projeto BR-OI-039/97-Cnv) da PETROBRAS, em especial ao Setor de Tecnologia em Hidrorefino e Processos Especiais do CENPES. Agradecemos também ao Núcleo de Catálise (NUCAT/UFRJ) pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. J.W. Ward, *Fuel Proc. Techn.* 1993, 35, 55.
2. J. Weitkamp, P.A. Jacobs e J.A. Martens, *Appl. Catal.* 1983, 8, 123.
3. J.A. Martens, P.A. Jacobs e J. Weitkamp, *Appl. Catal.* 1986, 20, 239.
4. J.A. Martens, P.A. Jacobs e J. Weitkamp, *Appl. Catal.* 1986, 20 283.
5. J.A. Martens, M. Thielen e P.A. Jacobs, *Catal. Today* 1987, 1, 435.
6. J.S. Beck, C. Chu, Z.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth e J.C. Vartuli, World Patent WO 91/11390, 1991.
7. J.S. Beck, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth e J.C. Vartuli, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
8. A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 1994, 148, 569.
9. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria e J.B. Montón, *J. Catal.* 1995, 153, 25.
10. A. Corma, M.S. Grande, V. González-Alfaro e A.V. Orchilles, *J. Catal.* 1996, 159, 375.
11. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 1997, 169, 480.
12. M. Cheng, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu e T. Yashima, *Appl. Catal. A* 1999, 183, 199.
13. J. Ramirez, R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova, R. Zárate e R. Luna, *Appl. Catal. A* 2000, 197, 69.
14. X.S. Zhao, G.Q. Lu e G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 2075.
15. M.R. Apelian, T.F. Degnan, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, D.O. Marler, D.N. Mazzone, W.J. Roth e J.C. Vartuli, World Patent WO 93/01884, 1993.
16. A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996, 102, 1.



Síntese de Zeólita Tipo Faujasita por Tratamento de Gel Sólido com Vapor e sua Aplicação

Lam Yiu Lau *, Alvaro Saavedra, Alexandre de Figueiredo Costa, Anselmo da Silva Santos, Gustavo T. Moure, Rodolfo E. Roncolatto.

Centro De Pesquisas E Desenvolvimento (Cenpes), Petrobras, Cidade Universitaria, Q7, Ilha Do Fundão, 21949-900, Rio De Janeiro, Rj, Brasil.

e-mail: Y12@Cenpes.Petrobras.Com.Br

Resumo - Abstract

A síntese de NaY foi realizada com sucesso através de técnica não convencional de tratamento de gel precursor sólido com vapor de água (designada como a técnica VP). Géis precursores de várias composições foram misturados com sementes convencionais de faujasitas e NaOH, secos a 120 °C por 3 a 12 h e então tratados com vapor de água de 20 a 70 h. Os produtos são zeólitas NaY com relação molar sílica alumina da rede de aproximadamente 5,5 (determinado por método de infravermelho). Foi possível aplicar a técnica VP em géis precursores pré-moldados nas formas de pastilhas, extrudatos e micro-esferas obtidas via "spray drying", e na presença de materiais inertes como caulim e alumina. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a superfície externa das partículas foram cobertas com cristais de zeólitas. Esse aumento de acessibilidade de sítios zeolíticos foi refletido na melhora do desempenho em craqueamento catalítico.

The preparation of NaY zeolites through a non-conventional technique which involves treatment of solid gel precursor in water vapor (designated as the VP technique) was successfully demonstrated. Different precursor gels were mixed with faujasite forming seeds and NaOH, dried at 120 °C for 3 to 12 h, and then subjected to treatment by water vapor. Sodium Y phase was formed after 20 to 70 h. The products have SAR ~ 5.5 (determined by IR). The VP technique was applicable to precursor gels in the form of pellets, extrudates and micro-spheres obtained by spray drying, and in the presence of inert materials such as kaolin or alumina. In the last case, scanning electron microscopy showed that the external surface of the micro-spheres was covered with zeolite crystals. Micro-activity test showed that this enhancement in accessibility led to improved performance in catalytic cracking of gasoil.

Introdução

Em 1990, os pesquisadores chineses Xu Wenyang e colaboradores revelaram uma nova rota de síntese de zeólita tipo ZSM-5 através de contato de um gel precursor com vapores de compostos orgânicos ⁽¹⁾. Esse método, designado como a técnica de transferência de vapor (Vapor-Phase Transport, VPT, ou simplesmente VP), já foi estendido para obter outras estruturas como ZSM-21, ZSM-35, BZSM-5, AIPO-11, FER e MOR ⁽²⁻⁶⁾. Várias vantagens da técnica VP foram indicadas pela literatura: economia em reagentes, possibilidade de síntese contínua, aplicabilidade em corpos pré-moldados e síntese de membranas.

Entretanto, apesar do extenso trabalho de Kim e colaboradores, explorando uma larga faixa de composição do precursor amorfo, variando as relações molares SiO₂/Al₂O₃ e SiO₂/Na₂O, ambas de 2,5 a 80, não foi conseguida a estrutura faujasítica com essa técnica ⁽⁷⁾.

Somente um raro exemplo de J. Dong e P. Dong citou a obtenção de zeólita tipo X, com baixa relação molar sílica-alumina com a técnica VP ⁽⁸⁾.

Entre a síntese típica de ZSM-5 e de Y, podemos observar duas diferenças marcantes. A síntese de ZSM-5 utiliza um agente orientador de estrutura que conduz à nucleação. Além disso, a mistura reacional contém muito menos sílica em excesso em relação ao produto final. Ambos fatores favorecem a formação da zeólita ZSM-5 durante o tratamento VP. Assim, nesse estudo, apresentamos a preparação de zeólita tipo Y com a técnica VP, levando em consideração essas diferenças. Em lugar do agente orientador de estrutura, sementes típicas de faujasitas ⁽⁹⁻¹⁰⁾ foram incorporadas nos géis precursores. O excesso de sílica foi minimizado através da escolha das receitas ⁽¹¹⁾.

O presente trabalho também demonstra a aplicação da técnica VP com precursores pré-moldados em várias

formas. Em particular, a técnica tem potencial de formar cristais preferencialmente na superfície externa dos corpos pré-moldados, uma vez que o vapor seria mais disponível nessa região. Essa vantagem potencial foi explorada nesse estudo.

Experimental

Procedimento de preparo

O procedimento de preparação, em geral, contém as seguintes etapas: (1) preparação do gel precursor; (2) moldagem e/ou secagem do gel precursor; (3) tratamento por vapor de água; (4) pós-tratamento. As detalhes das condições experimentais variam conforme a aplicação e serão descritos juntos com os resultados.

A preparação do gel precursor foi realizada simplesmente misturando sob agitação, uma fonte de sílica-alumina⁽⁹⁾ e uma semente. Foram empregadas várias sementes testadas anteriormente na síntese de zeólita NaY pelo método convencional⁽⁹⁻¹⁰⁾. Outros agentes inertes, como caulim e alumina, ou fontes adicionais de sílica, como silicato de sódio ou mesmo água para melhorar homogeneização foram opcionalmente acrescentados.

O gel precursor foi seco em bandeja a 120 °C. Esse gel precursor foi moldado na forma de pastilhas ou extrudatos antes ou depois da secagem. Além disso, géis precursores com maior teor de água foram processados pelo método de "Spray Drying", obtendo-se um pó formado por micro-esferas.

O tratamento com vapor foi aplicado no gel precursor seco na forma de pó, ou num formato previamente selecionado. A figura 1 mostra o equipamento para a realização de síntese pela técnica VP no laboratório.

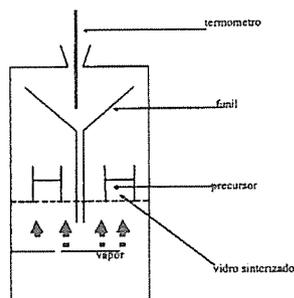


Figura 1. Dispositivo para Síntese a Vapor no Laboratório.

O pós-tratamento do produto após a síntese VP é uma etapa opcional. A síntese clássica de NaY sempre deixa um excesso de sílica na mistura reacional. No caso de VP, essa sílica em excesso que permanece no sólido pode ser removida com lavagem com NaOH 1N, a 80 °C durante 1,5 h. Em outras aplicações a sílica presente acrescenta outras propriedades ligantes mantendo a forma física dos produtos. Antes do teste catalítico, as amostras foram lavadas com solução de sulfato de amônio a 45 °C, para reduzir o teor de sódio, e calcinadas em 100% de vapor de água a 600 °C durante 1 h.

Caracterizações e teste catalítico

Na análise por difração de raios X, foi utilizado o equipamento Phillips PW1710, com radiação Cu K α e um monocromador de grafite. Uma amostra de zeólita Y preparada pelo método tradicional foi utilizada como padrão de referência e definida como 100%.

A medida da relação sílica/alumina da rede foi obtida por espectroscopia no infravermelho (SAR_{iv}), com o equipamento, Nicolet FT-IR 760, seguindo a correlação do Sohn e col.⁽¹²⁾

O método de caracterização por microscopia eletrônica de varredura já foi apresentado em outra publicação⁽¹³⁾.

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento ASAP 2400 da Micromeritics. O valor da área dos catalisadores foi calculado pelo método BET, e o volume de microporos calculado pelo método t-plot utilizando a equação de Harkins-Jura na faixa entre 6 e 9 Å.

A verificação do desempenho dos catalisadores na forma de micro-esferas foi realizada através de teste de micro-atividade (MAT) de acordo com procedimento ASTM D 3907-80, adaptado para cargas pesadas brasileiras. Diferentes relações catalisador/óleo foram testadas a fim de permitir a quantificação dos produtos para um mesmo nível de conversão. A conversão é definida como o percentual em peso da carga convertida em coque, gás e gasolina.

Antes do teste, os catalisadores foram equilibrados em 100% vapor de água a 788 °C durante 5 h.

Um catalisador comercial, contendo 40% de zeólita Y, ultra-estável, foi utilizado como referência.

Resultados e Discussão

Síntese em pó

A tabela I apresenta o resultado de experiências variando a receita, o teor de semente e o tempo de tratamento de vapor. Em geral, observou-se que quanto maior a razão de sílica/alumina (SAR) do gel original, mais lenta foi a formação de Y. Por exemplo, com SAR_{gel} ~6, a formação de 70% de Y foi observada em 21 h. Entretanto, com SAR_{gel} 7,6, esse valor foi atingindo após 48 h. A repetibilidade da síntese foi boa. A tabela I mostra um exemplo de duas preparações independentes com SAR_{gel}

7,67. Para a mesma receita, o aumento do teor de semente aumentou também a velocidade de cristalização, como na síntese convencional.

Tabela I. Formação de NaY sem impureza por técnica VP

Composição do gel			% NaY em função de tempo VP			Amostra com max. % NaY	
SAR	NAR	% s	21 h	48 h	72 h	SAR _{iv}	% Y cal. ^b
5,68	1,34	6	70	-	-	5,64	70
6,07	1,59	6	70	-	-	5,57	77
7,70	1,78	0,2	4	40	-	-	-
7,67	1,93	4	37	44	73	5,55	101
7,67	1,93	4	40	45	74	5,60	101
7,63	1,93	12	56	72	78	6,20	97
10,4	2,94	16	8	-	40	5,46	77

^a SAR e NAR : relação molar SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/Al₂O₃ s: semente

^b Y calculada = SAR_{gel}/SAR_{iv} * % Y_{max}

A figura 2 mostra um difratograma de um produto típico. A fase NaY pura foi observada.

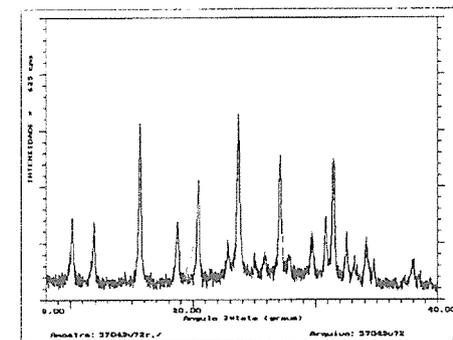


Figura 2. Difratograma do NaY formado após 72 h. VP. Composição do gel: [SiO₂: Al₂O₃: Na₂O] = [7,67 : 1 : 1,93]. Cristalinidade 73%.

Síntese com precursor pré-moldado

A tabela II resume exemplos de formação de NaY com precursores na forma de pastilha. A composição do gel foi [SiO₂:Al₂O₃: Na₂O] = [7,67 : 1 : 2,13] no exemplo 1 e no exemplo 2 foi [SiO₂:Al₂O₃:Na₂O] = [7,67 : 1 : 1,93]. A

pressão aplicada para formar as pastilhas não teve efeito negativo na velocidade de síntese.

Tabela II. Formação de zeólita Y com precursores na forma de Pastilhas.

exemplo	Pressão de formação de pastilha Ton/cm ²	Tempo de VP, h	% Y (DRX)
1	Ref. (pó)	21	55
1	0,283	21	60
1	0,707	16	51
1	2,625	16	55
2	Ref. (pó)	21	40
2	0,283	21	41

A tabela III resume exemplos de formação de NaY com precursores na forma de micro-esferas, obtidos pelo processo convencional de "Spray Drying". Nesses exemplos, para facilitar a formação de micro-esferas de morfologia mais adequada, o gel precursor foi misturado com uma quantidade desejada de caulim e silicato de sódio, diluída com água para formar uma suspensão com 20 % de sólidos, mais adequada para o processo de "Spray Drying". Observou-se que a presença de caulim retardou a síntese, enquanto silicato não. Em geral, esses parâmetros podem ser utilizados para otimizar a forma física e a resistência mecânica das micro-esferas formadas. As fotos de microscopia eletrônica de varredura dessas amostras já foram publicadas⁽¹³⁾.

Tabela III. Formação de zeólita Y em micro-esferas em função do tempo com tratamento VP. Influência da presença de material que melhora as propriedades físicas das partículas.

Material acrescentado	% Y, Amostra total	% Y, corrigida por caulim			
		48 h	72 h		
Caulim	Silicato	48 h	72 h	48 h	72 h
+	+	10	14	23	35
-	+	25	33	34	44
+	-	~ 0	9	~ 0	18
-	-	32	45	43	60

caulim + = 55 %, - = 25 % do peso total de sólido silicato de sódio : + = 10 %, - = 0 % em relação a sílica presente na mistura reacional

Transformação em catalisadores ativos.

Para se obter catalisadores ativos, as micro-esferas após VP foram lavadas com soda cáustica, trocadas com amônio e calcinadas a vapor. As tabelas IV e V resumem as condições de tratamento e as propriedades das amostras

após cada etapa. As amostras de partida foram a primeira e a segunda amostras apresentadas na tabela III. Pode-se observar em ambos os casos I e J, que a lavagem com soda cáustica diminuiu o teor de sílica, como esperado. Em consequência desta remoção de sílica, o teor de Y observado, a área e a microporosidade aumentaram. A troca iônica com amônia foi bastante efetiva e o teor de Na nas amostras atingiu o nível comparável com o catalisador comercial. Isto sugere que não existem fases tipo silicato de sódio ocluído nas micro-esferas, retendo o sódio. A calcinação a vapor a 600 °C, conduz a ultra-estabilização da zeólita. Assim, o CAT-O tem teor de zeólita e propriedades texturais similares ao catalisador comercial CAT-C. Convém indicar que em todos os tratamentos, o tamanho médio das micro-esferas não foi alterado.

Tabela IV. Ativação de micro-esferas para craqueamento catalítico: condições experimentais e composição química determinada por FRX.

Amostra	Tratamento	Y %	Na ₂ O %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
I	VP, 72h	14	4,83	33,1	61,7
I lav.	NaOH, 1N, 80 C, 1,5 h	18	4,71	38,0	56,8
CAT - N	NH ₄ , cal 600C, 1h	12	0,49	39,5	59,1
J	VP, 72h	32	7,31	26,6	65,8
J lav.	NaOH, 1N, 80 C, 1,5 h	41	7,04	33,1	59,6
CAT - O	NH ₄ , cal 600C, 1h	36	0,66	34,7	63,4
CAT - C	Cat Comercial	35	0,21	26,2	71,4

Tabela V. Ativação de micro-esferas para craqueamento catalítico: propriedades físico-químicas.

Amostra	Diam. Part. µ	Área BET m ² /g	Microporos ml/g
I	37	123	0,05
I lav.	36	206	0,06
CAT - N	36	151	0,05
J	34	240	0,10
J lav.	40	399	0,17
CAT - O	40	304	0,12
CAT - C	50	291	0,10

A figura 3 mostra que a superfície externa da partícula final (CAT-O, Tabela IV e V) foi coberta totalmente com cristais de Y.

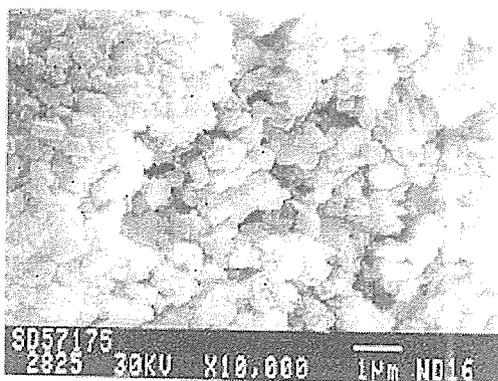


Figura 3. Superfície da micro-esfera após tratamento coberta com cristais de zeólita Y (CAT-O, na Tabela IV e V).

Teste Catalítico

O resultado do teste catalítico MAT é mostrado na Tabela VI. Observou-se que o CAT-O, que tem análise global similar ao catalisador comercial CAT-C, foi muito mais ativo e tem seletividade similar ao CAT-C à mesma conversão. Já o CAT-N, que somente tem cerca de 33 % de zeólita do CAT-C (determinada por DRX) ou cerca de 50% de zeólita do CAT-O (determinada por volume de microporos) mostrou conversão e seletividade similares. Essa melhoria em desempenho catalítico é uma forte indicação da vantagem do método VP que gerou cristais de zeólitas mais acessíveis nas micro-esferas pré-formadas.

Tabela VI. Desempenho em craqueamento catalítico a 520 °C. Catalisadores preparados com técnica VP vs catalisador comercial.

Cat	Conv. C/O 4,5 %	Rendimento (% p/p) a iso-conversão a conv. 45 % de peso				
		Gás	Gsln	LCO	Coqu	Resid e
N	42,1	1,8	34,8	22,4	1,8	32,6
O	78,6	1,3	36,6	21,4	1,0	33,6
C	40,1	2,1	34,2	19,4	1,4	35,6

Modelo de síntese

Para obter mais conhecimento sobre o mecanismo da síntese, precisamos incluir mais dados experimentais e isto

está fora do escopo do presente estudo. Entretanto, é interessante fazer algumas ponderações para discussão.

Os resultados de Kim e col.⁽⁷⁾ e de Dong e Dong⁽⁸⁾ podem ser explicados reconhecendo que a nucleação de faujasita não procede em baixa concentração de NaOH. Entretanto, em alta concentração de NaOH, só pode ser formada faujasita com baixa relação sílica/alumina da rede, da ordem de 3 ou menor⁽¹¹⁾. Esse dilema já foi contornado pelo uso de semente na síntese convencional.

A figura 4 compara a relação entre SAR e NAR dos géis precursores utilizados nesse estudo com técnica VP com composições típicas da literatura⁽¹¹⁾. Observou-se que os valores de SAR e NAR seguem aproximadamente as mesmas correlações. Assim, os géis precursores somente diferem das misturas de síntese convencionais em teor de água.

Convém enfatizar que neste trabalho as receitas foram escolhidas na região com menor excesso de sílica (a esquerda e em baixo do quadro). No exemplo de SAR 10,4, com maior excesso de sílica, uma grande quantidade de semente foi necessária para obter cristais de Y no tempo prático, na faixa de 72 h.

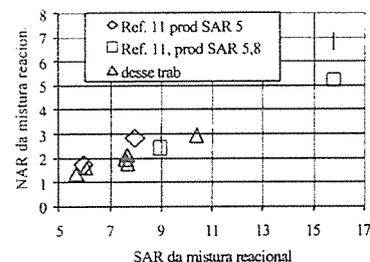


Figura 4. Correlações entre as relações molares SiO₂/Al₂O₃ (SAR) e Na₂O/Al₂O₃ (NAR) das misturas reacionais ou géis precursores.

Assim, o presente resultado aumentou os tipos de zeólita que podem ser preparados pela técnica VP. Como nos outros casos onde a técnica foi bem sucedida, somos obrigados a considerar a viabilidade do crescimento de cristais via modelo de transformação no estado sólido, muito perto da vizinhança do núcleo.

Seguindo esse raciocínio, a técnica VP não facilitaria a mobilidade de núcleos. Esse aspecto pode ser explorado para desenhar ou controlar os locais onde os cristais serão formados.

Finalmente, com uma visão mais macroscópica, as condições da VP impedem a dissolução e re-precipitação extensiva no meio reacional. Conseqüentemente, a técnica preservará melhor o formato dos corpos pré-moldados, em comparação com a síntese em suspensão.

Conclusões

Combinando o uso de semente e a seleção da receita, zeólita tipo Y foi sintetizada utilizando a técnica de transferência de vapor, VP. Essa técnica foi aplicada com sucesso na preparação de zeólita NaY nos corpos pré-moldados.

Além disso, utilizando um exemplo de micro-esferas, foi demonstrado que a superfície externa dos corpos pré-moldados foi recoberta com cristais, que foram estáveis a uma série de pós-tratamentos. Os catalisadores preparados nessa rota mostram-se muito promissores no teste catalítico de craqueamento. Esse desempenho pode ser uma consequência da grande melhoria na acessibilidade dos sítios zeolíticos, graças à técnica VP.

Agradecimentos

Os autores gostariam de registrar seus agradecimentos especiais para Cecília Figueiredo e Marta Metello pelas discussões incentivadoras e apoio valioso na exploração e na finalização dos trabalhos ligados a técnica VP.

Referências Bibliográficas

- W. Xu e col., *JCS Chem. Commun.* 1990, 10, 755.
- T. Dou e col., CN Patent 1,051,334, 1991.
- W. Xu e col., 9th International Zeolite Conference, Montreal, 1992, Reprint No. 252.
- W. Xu e col., 9th International Zeolite Conference, Montreal, 1992, Reprint No. 251.
- M. Matsukata e col., *Microporous Mater.* 1996, 7, 109.
- J. Dong e col., *J. Fuel Chem. & Tech.* 1997, 25, 7.
- M. H. Kim e col., *Microporous Mater.* 1993, 1, 191.
- J. Dong e P. Dong, *Shiyou Huagong* 1995, 24, 321.
- Ver por exemplo: J. Arika e col. US Patent 4587115.
- Ver, por exemplo: McDaniel e col. US Patent 3808326, e P. Kleinschmit e col. DE Patent 3538416.
- Ver, por exemplo: G. Campbell e col. GB Patent 2132597 e H. Lechert e col. *Zeolites* 1996, 16, 149 e as referências citadas.
- J.T. Sohn e col. *Zeolites* 1986, 6, 225.
- A. Saavedra, A. L. Silva da Souza e Y.L. Lam, *Acta Microscópica* 1996, 5(B), 114.



Síntesis y Caracterización de Zeolitas con In y Fe como Especies Activas para SCR de NOx

Oscar A. Anunziata*, Liliána B. Pierella, Eduardo Ledesma^a, Félix Requejo^{a1}, José Ramallo López^a, Daniel Resasco^b y Eduardo Miro^c.

CITEQ, F. Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, 5016 Córdoba, Argentina. oanunziata@scedt.frc.utn.edu.ar

^aIFLP (CONICET) y Dep. de Física, F. de Ciencias Exactas, Univ. Nac. de La Plata, La Plata, Argentina.

^bSchool of Chem. Eng. and Materials Science, University of Oklahoma, USA

^cINCAPE-UNL, Santa Fe, Argentina

Resumo - Abstract

Se trabajó con una serie de catalizadores de poro medio MEL y de poro grande BEA, para la reducción catalítica de NO_x con CH₄ como agente reductor y en exceso de oxígeno. Las propiedades ácidas de todas las muestras In-HBEA y Fe-MEL fueron investigadas por FTIR mediante la adsorción de una molécula sonda como piridina y por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPAD) de NH₄-Zeolitas, con el objetivo de delimitar la influencia de dichas propiedades para la reacción en estudio. La naturaleza de las especies In fue determinada por la técnica de Correlación de Perturbaciones Angulares (PAC) usando ¹¹¹In como sonda. Se emplearon zeolitas FeMEL con especies activas Fe²⁺ y Fe³⁺. Las evaluaciones catalíticas indican una elevada actividad del material con Fe²⁺ y muy baja selectividad a N₂O.

In this work we described the developing, characterization by FTIR, TPD and PAC and catalytic activity of catalytic material used to decompose NO_x to N₂ by SCR system with very high activity and low selectivity to non-desired N₂O compound. BEA and MEL zeolites obtained by novel sol-gel process with In and Fe³⁺ and/or Fe²⁺ respectively, as counter ion incorporated by reproducible post-synthesis methods are obtained. In-situ infrared spectroscopy lead to the conclusion that the NO₂ intermediate is involved in the reaction mechanism. In and Fe on the framework as counter ions also exist as a Lewis site. The catalysts emerging as the preferred choices due to their selectivity, availability, and relatively low cost.

Introducción

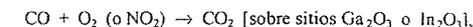
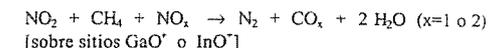
Li y Armor [1] fueron los pioneros en reportar Co-ZSM5 como un efectivo sistema para la reducción selectiva de NO_x en presencia de exceso de O₂ y metano como reductor. No obstante la actividad se ve disminuida en presencia de vapor de agua y elevadas temperaturas [2]. Muchos de estos materiales han sido estudiados con el mismo propósito [3]. Los metales nobles como Pt y Rh, intercambiados en ZSM5 [4] también resultaron efectivos, pero su aplicación se limitó por la baja selectividad y la generación de NO₂ y el corto rango de temperaturas a las cuales debió ser empleado. La zeolita Cu-ZSM5 [5-7] se

mostró activa para la reducción selectiva de NO_x en presencia de hidrocarburos y oxígeno en exceso, pero se desactiva en presencia de vapor de agua y altas temperaturas, debido probablemente a la sinterización del Cu o modificaciones estructurales de la zeolita, tales como dealuminación o pérdida de volumen de microporos [23,24]. Li y Armor sostienen que la topología de las zeolitas está directamente relacionada con la disponibilidad de mayor cantidad de sitios para la reducción de NO_x [10]. Estudios con FeZSM-5, realizados por Hall [11] y Sachtler [12] han demostrado que tales materiales resultaron activos, selectivos y estables en presencia de vapor de agua y SO₂, usando isobutano como reductor. Catalizadores en base a paladio, han sido

considerados como no selectivos en sistemas con oxígeno en exceso, ya que presentaban elevada actividad para la reacción de combustión de metano, dejando NO sin convertir. Esta situación fue mejorada por Nishizaka [13] al soportar al paladio sobre HZSM-5, mientras que Resasco [14] orientó su trabajo sobre otros soportes ácidos como H-MOR, circonia sulfatada y SiO₂-Al₂O₃. Recientemente se han reportado nuevos catalizadores, igual o más efectivos que los sistemas anteriores, tales como Ga-H-ZSM5 e In-H-ZSM5 [15-19]. Tabata y col. [20], trabajaron en un sistema por desorción a temperatura programada a ultra alto vacío (UHV-TPD) de metano adsorbido en zeolitas Ga-ZSM-5 e In-ZSM-5. Demostraron que cuando a las mismas se les adsorbía vapor de agua previamente, la cantidad de metano adsorbido en las Ga-Zeolitas disminuía considerablemente respecto del adsorbido en las In-Zeolitas, lo que además era corroborado por la correspondiente disminución de la actividad catalítica de las Ga-Zeolitas en presencia de vapor de agua respecto de la In-Zeolitas, surgiendo una fuerte inhibición en la adsorción de metano por la adsorción competitiva de vapor de agua en las zeolitas con galio, mientras que una débil inhibición ocurría en las zeolitas con indio, debido a una relativamente fuerte adsorción de metano. Ogura y col. [21] discutieron el rol de la estructura zeolítica para la reducción de NO con CH₄ usando In/H-ZSM-5 y Pd/H-ZSM-5. Los autores encontraron que la cantidad quimisorbida de NO₂ era proporcional a la actividad para la reducción de NO_x sobre la In/H-ZSM-5 y la actividad catalítica para la reacción NO_x-CH₄ sobre Pd/H-ZSM-5 se incrementaba con el incremento de la presión parcial de NO₂. Por otra parte el rol de la zeolita sobre la actividad catalítica fue diferente para ambos catalizadores. Por una parte la estructura de poro de la zeolita fue efectiva en In/H-ZSM-5 para concentrar las especies NO₂ adsorbidas sobre los sitios InO⁺, lo cual es el paso determinante de la velocidad; mientras que la zeolita tiene como propiedad provocar una elevada dispersión de los sitios Pd, en Pd/HZSM-5.

Hasta el momento se han realizado muchos estudios a fin de dilucidar el mecanismo de la reacción de la HC-SCR, siendo la propuesta más aceptada por la comunidad científica la oxidación del NO por el O₂ para formar NO₂ como primer paso [22], seguida de la reducción de NO₂ a N₂ por medio de un agente reductor, que en estos casos sería el hidrocarburo que su vez se oxida a CO₂. Estos hidrocarburos podrían provenir de aquellos hidrocarburos que no se han alcanzado a quemar en los procesos de combustión, particularmente el metano, principal componente del gas natural empleado como combustible en los sistemas de cogeneración; o bien de la adición de pequeñas cantidades de los mismos en las corrientes de efluentes gaseosos. Kikuchi y col. [16] proponen el siguiente sistema de reacciones para la reducción de NO con metano, donde los autores

adjudican al galio e indio sobre las HZSM-5 un rol preponderante en la aceleración de la reacción:



De lo formulado surge la existencia de cierta cantidad de iones galio e indio intercambiados [GaO⁺ o InO⁺] como también de especies galio e indio como óxidos [Ga₂O₃ o In₂O₃].

A continuación, se presentan resultados de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con metano como agente reductor en un medio rico en oxígeno, con zeolitas del tipo ZSM5 (tamaño de poro entre 5 y 6 Å) [34,38-39] y Beta (tamaño de poro entre 7 y 8 Å) [25] modificadas con indio y Fe. Se estudió la influencia del tamaño de poros en la matriz zeolítica, rol del indio y del Fe, propiedades ácidas de los materiales finalmente obtenidos, para ser aplicados a dicho proceso. Por otra parte, se correlacionó el comportamiento cinético de estas muestras con los resultados de caracterización superficiales, tales como TPAD, FTIR y PAC

Experimental

Preparación de las muestras

La zeolita ZSM-11 con relación Si/Al=17 fue obtenida por síntesis hidrotérmica. Las zeolitas Beta por el método de sol-gel [26]. La forma amonio del catalizador se preparó por intercambio iónico con cloruro de amonio 1M a 80°C por 40 h.

La incorporación del In en la zeolita Beta se realizó por dos métodos: a) intercambio iónico en fase líquida, donde se preparó una solución acuosa de InCl₃ con NH₄-Beta (en las cantidades necesarias como para incorporar un átomo de Indio por cada átomo de Aluminio) calentando luego a 80 °C durante 24 hs con agitador magnético. Posteriormente se filtró la muestra y se calcinó a 500 °C durante 12 hs. En todos los casos la sonda PAC fue introducida añadiendo ¹¹¹InCl₃ a la solución. Las muestras Fe²⁺ ó Fe³⁺ sobre MEL, se prepararon por intercambio iónico (a temperatura ambiente y durante el tiempo necesario para lograr la incorporación deseada del catión) o impregnación con FeSO₄·7H₂O ó Fe(NO₃)₃·9H₂O, a partir de las expresiones amónicas de estas matrices y posterior tratamiento térmico a 500°C

Actividad Catalítica

Los experimentos cinéticos en estado estacionario fueron llevados a cabo usando un reactor a flujo de simple paso, de sílica fundida con un diámetro interno de 5 mm y 300 mm de longitud cargado con 0.5 g de catalizador, operando a presión atmosférica. La mezcla reaccionante fue obtenida a partir del mezclado de cuatro

gases provenientes de líneas independientes y controlada por controladores de flujo máscico, a los fines de obtener 1000 ppm de NO, 1000 ppm de CH₄ y 10 % de Q₂, empleando He como gas portador. El rango de temperaturas empleado fue entre 300 y 700°C. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa, empleando una columna de sílice-alúmina/porapak Q de 2 mts y un detector TC-Masa.

Estudios de Desorción Térmica Programada (TPAD)

Los datos de TPAD de las NH₄-Zeolitas fueron realizados con un programador INSTRELEC, el cual admite cambios en las pendientes de calentamiento durante la corrida. Las pendientes fueron de 10-20°C/min y se utilizó nitrógeno a 20 ml/min como gas portador. Los productos desorbidos fueron analizados por un detector FID [27].

Estudios por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis de FTIR de las H-Zeolitas e In-H-Zeolitas se llevaron a cabo en un espectrómetro JASCO 5300 en la región de vibración de la red empleando la técnica de pastillas de abr 0.05 %. Los experimentos de adsorción de piridina sobre las muestras con In se llevaron a cabo sobre pastillas autoconsistentes, usando una celda termostatizada con una ventana de CaF₂ conectada a una línea de vacío.

Técnica de Correlación Angular Perturbada (PAC)

Esta técnica por medio de la determinación del gradiente de campo eléctrico local en el sitio de un átomo sonda, puede dar información sobre las características (coordinación, simetría, distorsión, etc.) de los diferentes entornos de la sonda, sus concentraciones y modificaciones por condiciones in-situ (temperatura, atmósfera, presión, etc.). Una de las mayores ventajas es la posibilidad de realizar las medidas mientras los catalizadores están siendo preparados, reducidos, oxidados o en condiciones de reacción. Esto es muy importante, ya que estos estudios in-situ no son factibles de realizar por técnicas convencionales [19].

Muchas veces la sonda PAC es introducida como una impureza pero en este caso la información PAC resulta ser más confiable ya que la sonda no constituye una impureza sino que es un constituyente natural del catalizador. Para las medidas PAC se utilizó un equipo de coincidencias rápido-rápido de cuatro detectores de CsF en un arreglo coplanar con una resolución de 1ns. Se registraron ocho espectros de coincidencias de las 12 posibles combinaciones start-stop de los cuatro detectores en un analizador multicanal.

Las medidas de actividad se realizaron utilizando un equipo de detección de radiación gamma estándar compuesto por un detector Geiger, un amplificador y un contador. La observación del tiempo diferencial de la correlación de perturbaciones angulares de los rayos

gama emitidos por ¹¹¹In radioactivo nos permite caracterizar diferentes especies In mediante interacciones hiperfinas. El principio de aplicación de PAC a compuestos con In consiste en determinar la interacción hiperfina entre el momento nuclear cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico (EFG) producido por todas las cargas extranucleares. La correlación de perturbaciones angulares se puede alcanzar por interacción de gradientes de campo eléctrico (EFG). El gradiente de campo eléctrico es un tensor de segundo rango y como tal también contiene información acerca de la simetría del entorno al ¹¹¹In. La naturaleza del enlace químico puede ser inferida de la distribución de densidad de carga entorno al ¹¹¹In. También es posible determinar sitios inequivalentes en una misma unidad de celda por existencia de distintas fases.

Resultados y Discusión

Caracterización de In-BEA Estudios por TPAD y FTIR

Los experimentos de TPAD y FTIR de piridina desorbida en vacío a diferentes temperaturas fueron llevados a cabo a los fines de estudiar las propiedades ácidas de las muestras de partida y el efecto del In incorporado por intercambio, sobre la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos.

Para el caso de la zeolita In-H-Beta, del análisis de termodesorción programada (TPD), surge que la máxima velocidad de pérdida de masa se alcanza a los 325°C para la muestra NH₄-Beta y a los 278°C para la muestra de In-NH₄-BEA, confirmando que la incorporación de In favorece la desorción de iones amonio enlazados con la red de la zeolita (figura 1)

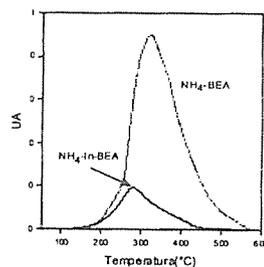


Figura 1: TPD de las muestras NH₄-Beta e y NH₄In-Beta

Los Análisis de Termodesorción Programada (TPD) del amoniaco de las amonio-Beta empleadas para la incorporación de In se muestran en la figura 1. La máxima velocidad de pérdida de masa alcanza los 325 y 278°C para la muestra NH₄-Beta y para la NH₄-In-Beta respectivamente. Estos resultados confirman que la incorporación de In se obtuvo por intercambio de los

iones amonio enlazados mas fuertemente con la red aniónica de la zeolita y que solo una baja proporción de iones amonio débilmente unidos a la zeolita no han sido intercambiados por In en el momento de su incorporación.

En la Tabla 1 se muestra la cuantificación de sitios de acuerdo a los datos de TPD. Si se comparan los resultados mostrados en la Tabla 1 con los datos de la

Tabla 1: Cuantificaron de sitios en función del amoniaco eliminado por TPD de acuerdo a los datos de la Figuras 1

Catalizador	Total: 120-580°C	Fuertes: 300-580°C
NH ₄ -BEA	633	552
NH ₄ -In-BEA	129	61
% Amonio Residual	20.38	11.05
% Amonio eliminado	79.62	88.95
In incorporado*	504	491

(*mV*cm

Tabla 2: Cuantificación de número de sitios ácidos de Bronsted y Lewis según los datos de FTIR de piridina

Catalizador	Sitios Bronsted (#)			Sitios Lewis (#)			
	Temp. desorción °C(*)	250	350	400	250	350	400
H-BETA		0.270	0.101	0.100	0.160	0.140	0.070
In-H-BETA		0.055	0.027	0.011	0.260	0.170	0.110

(*) y a 10⁻⁴ Torr (#) mmol de piridina/gr de catalizador

Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP)

En la figura 2 se muestra un espectro de presión de spin (R(t)) y su transformada de Fourier obtenido con una muestra de In/BEA luego de su preparación, medida a 500°C al aire. Los valores de los parámetros hiperfinos ajustados se muestran en la tabla 3. El ajuste se realizó proponiendo tres interacciones y los resultados obtenidos indican la presencia de al menos dos especies de In. Los

Tabla 2 (cuantificación de sitios por FT-IR para In-NH₄-Beta) se puede concluir que la zeolita Beta incorpora mayor proporción de In a su red, y que la mayoría están reemplazando iones amonio fuertes, generando sitios de Lewis también fuertes.

sitios asociados con los conjuntos de parámetros la y lb se corresponden con los reportados para el In₂O₃¹¹¹. Los parámetros lc pueden ser asignados a un tercer sitio correspondiente a una nueva especie, muy probablemente, producto del intercambio catiónico de átomos de In por iones amonio enlazados a la matriz zeolítica.

Tabla 3: Valores de los parámetros hiperfinos ajustados en el espectro mostrado en la figura 2

Muestra	Sitio	f(%)	Δ _Q (Mrad/s)	ϕ	Δ̄(Mrad/s)
In/BEA	1	33(12)	24.9(2)	0.17(3)	5.8(9)
	2	57(4)	19.3(1)	0.71(1)	5.8(6)
	3	10(4)	28.7(2)	0.33(2)	2(1)
In ₂ O ₃ *	In1	23(2)	24.38(8)	0	0.16(6)
	In2	77(2)	18.71(8)	0.71(1)	0.22(6)

*Parámetros hiperfinos de In₂O₃ puro medido a 600°C⁽¹⁾

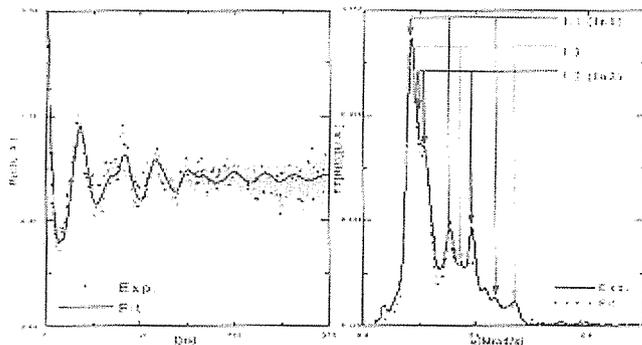


Figura 2: Espectro PAC (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) de una muestra de In/BEA, medido a 500°C en aire.

Caracterización de FeMEL

Estudios de FTIR

Se prepararon tres muestras: A: Fe-H-ZSM-11(Fe²⁺) al 3% de Fe; B: Fe-H-ZSM-11(Fe³⁺) al 3%; C: Fe-H-ZSM-11(Fe²⁺) al 1% de Fe. En la Tabla 4 se presenta la cantidad de sitios ácidos de Bronsted y Lewis, expresados en mmol/g de piridina retenida a las tres temperaturas para las muestras A, B y C.

Tabla 4. Cuantificación de número de sitios ácidos de Bronsted y Lewis para las muestras A, B y C.

Muestra A	Bronsted	Lewis	Bronsted/ Lewis
250	0.268	0.213	1.256
300	0.241	0.136	1.772
400	0.236	0.096	2.458
Muestra B	Bronsted	Lewis	Bronsted/ Lewis
250	0.410	0.078	5.256
300	0.344	0.061	5.639
400	0.272	0.045	6.044
Muestra C			
250	0.742	0.163	4.552
300	0.610	0.095	6.421
400	0.499	0.077	6.480

Los resultados indican que comparativamente las zeolitas a las que se les incorporo Fe²⁺ presentan mayor proporción de sitios de Lewis que la zeolita con Fe³⁺. Al mismo tiempo, en todos los casos los catalizadores presentan menor proporción de sitios de Lewis generados por la incorporación de Fe que para el caso de las zeolitas

con In, en concordancia con la menor actividad para la conversión de NOx a N₂ de las Fe-zeolitas (ver sección actividad catalítica). Sin embargo es de tener en cuenta que la baja selectividad a N₂O reside en el hecho que en el paso intermedio de conversión de NOx a NO₂ previo a la su reducción selectiva con Metano, el hierro impide la generación de N₂O mas hábilmente que la In-Zeolitas.

Actividad catalítica

En la Figura 3 y 4 se presentan los resultados de actividad catalítica para la reducción selectiva de NOx con metano en presencia de oxígeno, para In-BEA.

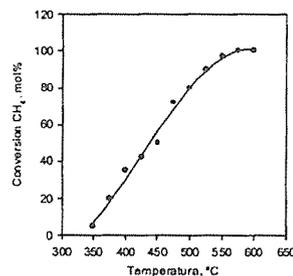


Figura 3. Actividad de InH-BEA para la conversión de Metano en la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de NO con CH₄ en presencia de O₂

Como se puede ver en las figuras 3 y 4, se alcanza una conversión de óxido de nitrógeno del 80% a los 450°C y una conversión de metano del 100% por encima de 580°C. En la figura 5 se muestra la Conversión de NOx para las muestras con Fe. Como se puede observar la muestra A es la más activa alcanzando niveles de 70% de conversión

de NO a temperaturas tan bajas como 350°C, al mismo tiempo la muestra C alcanza una conversión del 63% a mas de 400°C. Es importante indicar, que en estudios recientes encontramos muy baja selectividad de las muestras A y C a N₂O a 300°C, sin embargo la muestra B alcanza el 8% de selectividad a. Así, la mayoría del NO es convertido a N₂ y no a N₂O.

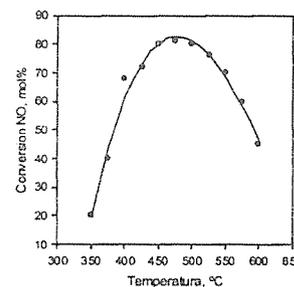


Figura 4. Actividad de InH-BEA para la conversión de NOx en la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de NO con CH₄ en presencia de O₂.

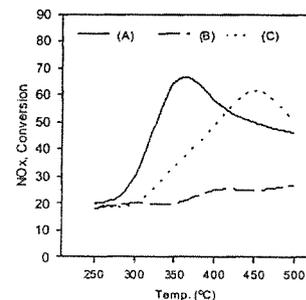


Figura 5. Actividad de Fe-Zeolitas: muestras A; B y C para la conversión de NOx en la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de NO con CH₄ en presencia de O₂.

CONCLUSIONES

La incorporación del In y Fe en las zeolitas no modifica su estructura esquelética. La incorporación por intercambio iónico tanto de In como de Fe, disminuye la presencia de los cationes amonio enlazados con la red aniónica de la zeolita. La concentración de sitios ácidos de Brønsted fuertes disminuye mientras que la de los sitios ácidos de Lewis fuertes aumenta.

La muestra obtenida por intercambio en fase líquida de Fe²⁺ al 3% se presenta activa para la conversión de NOx y muy poco selectiva para la formación de N₂O.

Las caracterizaciones de los catalizadores tanto por TPD, FTIR y CAP confirman la ventaja de la introducción

de cationes di o trivalentes por intercambio iónico o impregnación partiendo de las muestras en su expresión amonio (NH₄-Zeolitas)

Referencias

- [1] Y. Li, J.N. Armor, Appl.Catal.B 1(1992)131.
- [2] J.N.Armor, Catal.Today 26(1995)147.
- [3] Y.Li, J.N.Armor, J.Catal. 150(1994)376.
- [4] R.Burch, S. Scire, Appl.Catal.B 3(1994)295.
- [5] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, Appl.Cat.B 2(1993)207.
- [6] M. Iwamoto, Proc. of Meeting on Catal. Tech. for Removal of Nitrogen Monoxide-Tokyo (1990)17.
- [7] W. Held, A. Konong, T. Richter, L. Pupe, SAE paper 900496 (1990).
- [8] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, Appl.Cat.B 2(1993)225.
- [9] R.A. Grinstead, H.W. Jen, M.J. Robosz, M. Shelef, Zeolites 13(1993)602.
- [10] Y.Li, J.N.Armor, J.Catal. 150(1994)388.
- [11] X.G. Feng, W.K. Hall, Catal.Lett.46(1997)11.
- [12] H. Ying, W. Sachtler, Catal.Lett. 50(1998)125.
- [13] Y. Nishizaka, M. Misono, Chem.Lett. (1993)1295.
- [14] D.E. Resasco, II Panamerican Workshop on Catal. and Process Systems Eng.-Argentina (1999)41.
- [15] E. Kikuchi, K.Yogo, Catal. Today 22(1994)73.
- [16] E. Kikuchi, M. Ogura, Y. Terasaki, Y. Goto, J.Catal. 161(1996)465.
- [17] M. Ogura, N. Aratani, E. Kikuchi, Progress in Zeolite and Microporous Materials-Stud.Surf.Sci.Catal. 105(1997)1593.
- [18] R.M. Mihályi, H.K. Beyer, V. Mavrodinova, Ch. Minchev, Y. Neinska, Microporous and Mesoporous Materials 24(1998)143.
- [19] F.G. Requejo, J.M. Ramallo-López, E.J. Ledo, E.E. Miró, L.B. Pierella, O.A. Anunziata, Catal.Today 185(1999).
- [20] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, Appl.Catal.B: Environmental 6(1995)225.
- [21] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, Catal. Today 137(1998)1.
- [22] M. Shelef, C.N. Montreuil, H.W. Jen, Catal.Lett. 26(1994)277.
- [23] E.J. Ledo, J.M. Ramallo López, F.G. Requejo, E.E. Miró, L.B. Pierella, O.A. Anunziata, 83 Reunión Nacional de Física-AFA, La Plata-Argentina (1998)151.
- [24] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, E.E. Miró, E.J. Ledo, J.M. Ramallo López, F.G. Requejo, 2nd World Congress on Environmental Catal., Environmental Catal. and Reaction Eng., Miami Beach-USA (1998)17.
- [25] E.J. Ledo, F.G. Requejo, O.A. Anunziata, L.B. Pierella, E.E. Miró, 83 Reunión Nacional de Física, La Plata-Argentina (1998)151.
- [26] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, A.R. Beltramone, Stud.Surf.Sci.Cat. 125(1999)523-530.
- [27] O.A. Anunziata, L.Pierella, R.Marinó, Applied Catal. A, General, 165(1997)35-49



Estudo da Incorporação de Magnésio na Rede da Estrutura Vfi.

Maristela. A. Silva¹; Luiz Gustavo Barieri²; Marcus Vinícius Giotto²; Dilson Cardoso²; Heloíse de Oliveira Pastore³

¹ Universidade Estadual da Paraíba – (UEPB)- Campina Grande – Paraíba

² Universidade Federal de São Carlos – (UFSCar) - São Carlos - São Paulo

³ Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas- São Paulo.
stela02@terra.com.br

Resumo - Abstract

A peneira molecular Mg-VPI-5 foi sintetizada com duas fontes de alumínio, pseudoboehmita e isopropóxido de alumínio. Além das duas fontes de alumínio utilizadas, variou-se também o teor de magnésio na mistura reacional e o tempo de cristalização. A incorporação do magnésio foi comprovada por RMN, onde observou-se a presença de picos adicionais aos comumente observados para a estrutura VFI. Além dessa técnica, a análise termogravimétrica apresentou uma perda de massa relativa a volatilização de amina protonada, o que leva a acreditar que os sítios gerados pelo magnésio estão sendo compensados pela amina protonada.

The molecular sieve Mg-VPI-5 was synthesized with two sources of aluminum, pseudoboehmite and isopropoxide of aluminum. Moreover the two sources of aluminum used, it was also varied the content of magnesium in the reaction mixture and the time of crystallization. The incorporation of the magnesium was confirmed by n.m.r technique, where the presence of additional peaks was observed, commonly to the observed for the structure VFI. Beyond that technique, the thermogravimetric analysis presents a weight loss corresponds the decomposition of protonated amine, which takes to believe that the sites generated by the magnesium are being compensated by the protonated amine.

Introdução

A peneira molecular aluminofosfática VPI-5, cuja estrutura é denominada VFI, foi sintetizada pela primeira vez por DAVIS et al. em 1988 [1]. Esta estrutura, apresenta canais unidirecionais cuja abertura do microporo principal é de aproximadamente 12,1 Å, tornando este material potencialmente capaz de processar moléculas complexas, onde outras zeólitas devido a restrição do tamanho dos microporos não podem processar. A sua rede cristalina é constituída por 18 átomos tetraédricos rigorosamente alternados, AlO₄⁻ e PO₄³⁻, fazendo com que ao longo da rede a carga líquida seja neutra. Dessa forma, a sua aplicação em catálise ácida só é possível se forem gerados sítios ácidos pela substituição de elementos com carga inferior aos elementos substituintes. Os primeiros elementos incorporados na estrutura VFI, com o objetivo

de gerar acidez de Brønsted, foram o Si e o Co. Outros elementos como o Fe, Mn, Cr e Mg também foram estudados [2]. No estudo do SAPO-VFI, foi demonstrado que o silício pode substituir o átomo de fósforo gerando carga negativa na rede, ou o par alumínio e fósforo o que acarreta em neutralidade estrutural. Para o magnésio, a substituição é unicamente do alumínio, logo cada átomo de magnésio que entra na rede gera acidez no material. O estudo de magnésio na estrutura VFI foi pouco explorado até o momento, embora em outras estruturas este elemento tenha sido alvo de pesquisa [3-5].

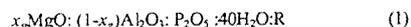
Neste trabalho, foram realizadas sínteses com o objetivo de aumentar a incorporação do magnésio na estrutura VFI. Para isso, utilizou-se como fonte de alumínio a pseudoboehmita e o isopropóxido de alumínio,

uma fonte de alumínio mais reativa do que a pseudoboehmita.

Experimental

Síntese

As amostras foram preparadas pelo mesmo procedimento descrito por DAVIS et al. [1], com algumas modificações. Um procedimento típico das sínteses foi o seguinte: uma porção de isopropóxido de alumínio (Aldrich) era deixado em dessecador com umidade controlada (35% de CaCl₂) por aproximadamente 12 horas. Este tratamento foi utilizado para que o isopropóxido fosse hidrolisado a hidróxido de alumínio (para a pseudoboehmita não foi necessário este tratamento). Em seguida, era pesada numa quantidade determinada da fonte de alumínio e dispersada sob agitação, com 90% (isopropóxido) e 50% (pseudoboehmita) da água necessária para a síntese. O ácido fosfórico (85% em peso, Carlo Erba) foi adicionado a dispersão. A mistura foi homogeneizada por 2 horas, sob agitação e em seguida a dipentilamina (Aldrich) e o acetato de magnésio (Aldrich), diluído na água restante, foram adicionados e deixados envelhecer por mais duas horas, sob agitação. A composição molar da mistura reacional foi a seguinte:



$$x_2 = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,1 \text{ e } 0,12$$

R = dipentilamina

A mistura reacional final foi colocada em autoclaves de aço inoxidável, revestida de Teflon, e levada a estufa pré-aquecida a 120°C (para as amostras sintetizadas com isopropóxido) e T = 130°C (amostras sintetizadas com pseudoboehmita), por um período que variou de 3 horas a 4 dias. O produto formado foi lavado com álcool etílico, centrifugado e seco por 12 horas a 60°C.

Troca iônica

O tratamento amoniacal feito nas amostras, teve como finalidade retirar o direcionador protonado através da troca com o íon amônio, para diminuir a temperatura de calcinação e evitar a formação do coque. A troca com NaCl foi realizada para verificar a incorporação de magnésio na rede VFI. Na troca com cloreto de amônio, 500mg da amostra foram transferidos para um balão contendo 100ml de uma solução de NH₄Cl 0,1mol.L⁻¹, permanecendo sob agitação por 3 horas. Após este tempo, o sólido foi recolhido por centrifugação e lavado com 400ml de água desionizada. Para as amostras trocadas com NaCl 0,1N, o procedimento foi o mesmo da troca com amônio, sendo que a massa de catalisador utilizada foi de 200mg. A secagem foi feita em estufa a 60°C por um período de 4 horas.

Caracterização

A difração de raios-X do pó foi realizada usando tubo de cobre e radiação CuKα, com tensão de 30kV e corrente de 10 mA. A faixa de varredura foi de 2θ variando de 3° a 40°, com velocidade do goniômetro de 2°/min. A determinação dos elementos químicos Al, P e Mg, foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), empregando um espectrômetro do tipo seqüencial 27,12MHz-tocha radial, marca Thermo Jarrel Ash, modelo AtomScan 25. As medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas utilizando um espectrômetro Varian-Unit 400 MHz, aplicando uma rotação de 8kHz para a obtenção dos espectros MAS-RMN. Os espectros de ³¹P foram obtidos com a frequência de ressonância de 161,9 MHz, os quais foram referenciados em relação ao H₃PO₄ a 85%. Os parâmetros espectrais foram os seguintes: pulso (π/2 de 7,3μs), tempo de repetição do experimento de 30 segundos, número de transientes de 60. A frequência de ressonância para obtenção dos espectros de ²⁷Al foi de 104,2 MHz aplicando pulso curto (<10°) (π/20) para obtenção de espectros quantitativos. A referência foi o Al(H₂O)₆³⁺ obtido de uma solução 1M de Al(NO₃)₃ em água. Os parâmetros espectrais foram os seguintes: pulso (π/20 de 1μs), tempo de repetição do experimento de 2s, número de transientes 200.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X, em função do teor de magnésio, são apresentados nas figuras 1 e 2. Qualitativamente, os difratogramas são idênticos aos publicados na literatura para a estrutura VFI [1]. Observa-se porém, que ocorre diminuição no pico a 2θ = 5,3 quando se adiciona magnésio na mistura reacional. Este comportamento foi observado em amostras sintetizadas com a ambas as fontes de alumínio. A cristalinidade das amostras, em função do tempo de cristalização, pode ser observada na figura 3 e 4 através das curvas de cristalização. Observando-se a figura 4, à medida que o magnésio é incorporado na mistura reacional em teores molares baixos (0,02 e 0,04), ocorre diminuição da cristalinidade. E, para teores acima destes valores ocorre um aumento na cristalinidade acima de 90% (amostras sintetizadas com isopropóxido). Porém, contrário ao que se observa com teores baixos de Mg em amostras sintetizadas com pseudoboehmita (figura 3) a cristalinidade cai rapidamente com o tempo de cristalização. Provavelmente, com a incorporação do magnésio na rede da estrutura VFI, é possível que ocorra distorção na rede da peneira molecular, pois o comprimento da ligação Mg-O é maior do que da ligação

¹ Endereço atual:

Al-O. Então, para altos teores desse elemento, na mistura reacional, ocorre o colapso da estrutura dando origem a outras fases cristalinas.

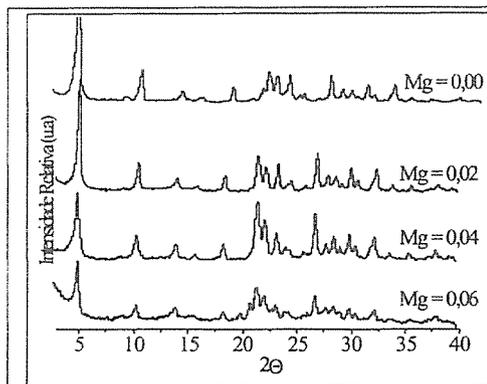


Figura 1. Difratoformas de raios X em função do teor de magnésio de amostra sintetizadas com pseudoboehmita.

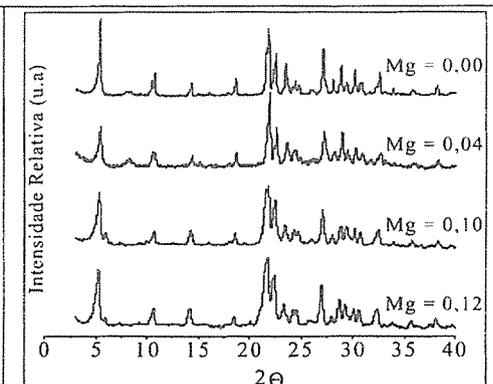


Figura 2. Difratoformas de raios-X em função do teor de magnésio de amostra sintetizadas com isopropóxido de alumínio.

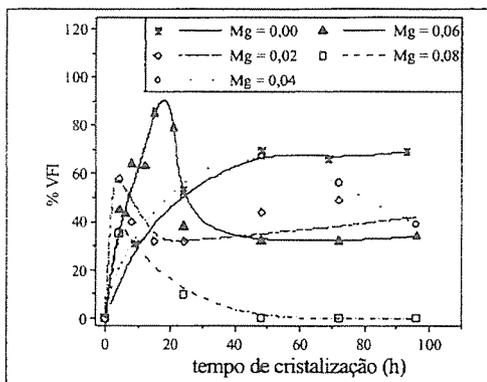


Figura 3. Curvas de cristalização em função do teor de magnésio de amostra sintetizadas com pseudoboehmita.

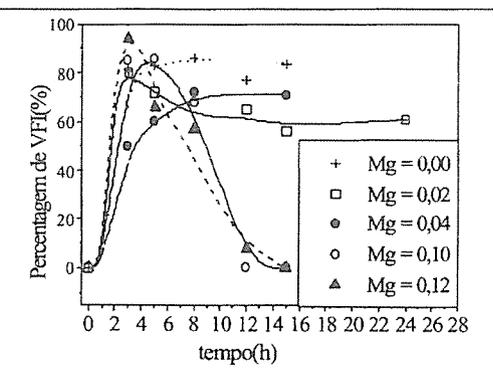


Figura 4. Curvas de cristalização em função do teor de magnésio de amostra sintetizadas com isopropóxido de alumínio.

Análise química

As tabelas 1 e 2, apresentam os resultados das análises químicas de amostras sintetizadas com pseudoboehmita e isopropóxido de alumínio, em função do teor de magnésio. Na tabela 1, amostras sintetizadas com pseudoboehmita, observa-se que a razão (Al + Mg)/P antes da troca é maior que 1 e que esse valor aumenta depois da troca, indicando que existe pseudoboehmita não reagida. Nesta tabela, se

encontra também o resultado da análise da amostra MP06 tratada com uma solução NaCl, onde observa-se que a relação Mg/Na \cong 1. Isto significa que cada átomo de sódio, está associado a uma carga negativa gerada pela incorporação de um magnésio estrutural. Comparando-se com os resultados encontrados com pseudoboehmita, observa-se que a eficiência de incorporação do magnésio é maior quando a fonte de alumínio é o isopropóxido de alumínio. Por ser

Tabela 1. Análise química de amostras sintetizadas com pseudoboehmita em função do teor de Mg antes e após troca iônica.

AMOSTRA	xg (mistura reacional)	recém sintetizado	após troca com NH ₄ Cl	Al+Mg/P ^a	Al+Mg/P ^b
MP0	0,00	Al _{0,507} P _{0,493}	-	1,03	-
MP02	0,005	Mg _{0,004} Al _{0,590} P _{0,406}	Mg _{0,001} Al _{0,609} P _{0,390}	1,46	1,56
MP04	0,010	Mg _{0,009} Al _{0,523} P _{0,468}	Mg _{0,003} Al _{0,584} P _{0,413}	1,14	1,42
MP06	0,015	Mg _{0,012} Al _{0,569} P _{0,419}	Mg _{0,005} Al _{0,603} P _{0,392}	1,39	1,55
MP08	0,020	Mg _{0,019} Al _{0,571} P _{0,410}	Mg _{0,010} Al _{0,596} P _{0,394}	1,44	1,54
MP06*	0,015	Mg _{0,012} Al _{0,569} P _{0,419}	Na _{0,004} Mg _{0,004} Al _{0,625} P _{0,371}	1,39	1,69

* amostra trocada com solução aquosa de NaCl 0,1N; ^a amostras não trocadas (sólido) ^b amostras trocadas com solução aquosa de NH₄Cl.

esta fonte mais reativa do que a pseudoboehmita, a incorporação de magnésio no sólido é mais facilitada. Observa-se ainda dois tipos de comportamentos nos valores da razão (Al + Mg)/P: 1) até o teor de magnésio $x_g = 0,015$, a razão no sólido antes da troca (Al + Mg)/P < 1 e 2) acima deste valor, esta razão Al/P é maior do que 1. No segundo caso, após a troca iônica a razão (Al + Mg)/P aumenta semelhante ao que ocorre com a pseudoboehmita. É provável, que com o aumento da quantidade de magnésio no sólido, o alumínio se encontre extra rede. No primeiro caso, contrário ao que foi

observado com as amostras sintetizadas com pseudoboehmita, a razão (Al + Mg)/P é menor do que 1 e diminui ainda mais após a troca iônica, o que deve ser resultado da solubilização de algum composto de alumínio. A tabela 2, mostra também que para a amostra trocada com NaCl, a razão molar Na/Mg = 0,94, ou seja, é aproximadamente igual a unidade, confirmando que o magnésio permanece no produto sólido, após a troca iônica, ocupando posições na rede.

Tabela 2. Análise química de Mg-VFI sintetizada com isopropóxido de alumínio em função do teor de Mg antes e após troca iônica.

AMOSTRA	xg (mistura reacional)	recém sintetizado	após troca com NH ₄ Cl	Al + Mg/P ^a	Al + Mg/P ^b
AlPOVFI	0,000	Al _{0,451} P _{0,549}	-	0,82	-
M1302	0,005	Mg _{0,006} Al _{0,445} P _{0,548}	Mg _{0,002} Al _{0,434} P _{0,564}	0,82	0,77
M1304	0,010	Mg _{0,012} Al _{0,481} P _{0,507}	Mg _{0,005} Al _{0,471} P _{0,524}	0,97	0,91
M1506	0,015	Mg _{0,007} Al _{0,434} P _{0,559}	Mg _{0,003} Al _{0,438} P _{0,559}	0,79	0,79
M1308	0,020	Mg _{0,025} Al _{0,521} P _{0,454}	Mg _{0,015} Al _{0,438} P _{0,547}	1,20	0,83
M1510	0,025	Mg _{0,007} Al _{0,521} P _{0,412}	Mg _{0,059} Al _{0,547} P _{0,394}	1,43	1,54
M1312	0,030	Mg _{0,046} Al _{0,582} P _{0,372}	Mg _{0,027} Al _{0,610} P _{0,363}	1,69	1,75
M1312*	0,030	Mg _{0,046} Al _{0,582} P _{0,372}	Na _{0,021} Mg _{0,022} Al _{0,569} P _{0,389}	1,69	1,52

* amostra trocada com solução aquosa de NaCl 0,1N; ^a amostras não trocadas (sólido) ^b amostras trocadas com solução aquosa de NH₄Cl.

Análise térmica

A figura 5, apresentada as curvas de perda de massa em função da temperatura, de amostras sintetizadas com pseudoboehmita. Observa-se a presença de três regiões de perda de massa. A primeira perda de massa de aproximadamente 12 a 22%, entre 25 e 145°C (região I), corresponde a dessorção de água presente na estrutura VFI. O perfil deste pico apresenta-se em forma de doublets. Esta forma também foi observada por DAVIS et al. [6], que atribuiu aos diferentes ambientes em que as moléculas se encontram na estrutura. A segunda perda de

massa, aproximadamente 5%, entre 200 e 360°C (região II), é designada a volatilização de material orgânico, ou seja, a saída do direcionador (dipentilamina) de dentro dos canais. O terceiro pico (região III), só é observado nas amostras com teor de magnésio 0,04 e 0,06, atribuído à moléculas do direcionador orgânico que está protonado, compensando a carga negativa gerada com a incorporação do Mg²⁺. Esta perda de massa corresponde a aproximadamente 5% do material volátil. Observa-se também, que com o aumento no teor de magnésio ocorre a diminuição do conteúdo de água ocluída nos canais, cerca

de 22% no AIPO-VFI para 12% no MP1506. Isto, provavelmente é causado pelo aumento na concentração de moléculas de direcionador nos canais, as quais aumentam de 3 para 10% nas amostras mencionadas.

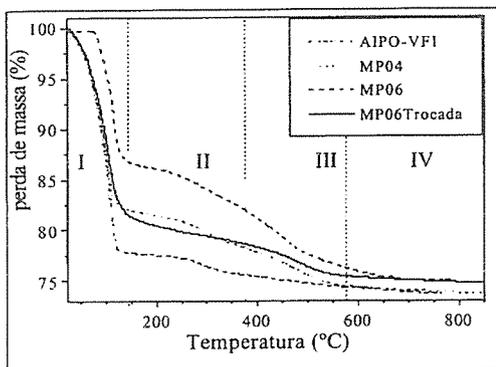


Figura 5. Análise termogravimétrica de amostras sintetizadas com pseudoboehmita

Após a troca com o ion NH_4^+ , amostra MP06T, ocorre a eliminação do material orgânico (região II, figura 4) e, observa-se um aumento de perda de água devido a

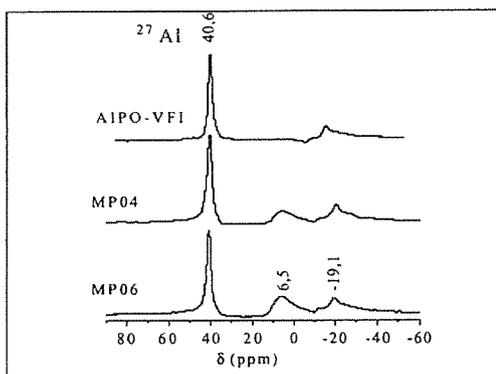


Figura 6. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al . Amostras sintetizadas com pseudoboehmita

Nas figuras 8 e 9, estão representados os espectros de RMN de ^{31}P de amostras sintetizadas com as duas fontes de alumínio. Com o teor de magnésio igual a zero, AIPO-VFI, o espectro obtido é semelhante aos descritos na literatura com os três sinais correspondentes a sítios cristalográficos de fósforo não equivalentes, devido a ligação com átomos de alumínio. A ressonância a campo alto (-32,7 ppm) no espectro de RMN de fósforo, pode ser atribuída a átomos de fósforo no centro de anéis de

desobstrução dos canais da estrutura. O pico observado na região III, é designado ao ion NH_4^+ . Comportamento semelhante foi observado para as amostras sintetizadas com isopropóxido de alumínio.

Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{31}P

As figuras 6 e 7, mostram os espectros de RMN de ^{27}Al do AIPO e Mg-VFI, para as amostras sintetizadas com as duas fontes de alumínio. Observa-se três sinais na faixa de deslocamento químico de -19,2 ppm; 6,3 ppm e 40,8 ppm. A ressonância a 40ppm é atribuída a átomos de alumínio tetraédricos, enquanto as espécies de alumínio octaédrico estão caracterizadas por duas bandas largas em -19,2 e 6,3 ppm. Nota-se que o sinal a 6,3 ppm, caracterizado por alumina não reagida, não é observado nas amostras sintetizadas com isopropóxido de alumínio, pois estas amostras foram sintetizadas com alta cristalinidade. Alguns átomos de alumínio da rede tem uma configuração octaédrica, envolvendo oxigênios da rede e duas moléculas de água. No caso da estrutura VFI, a água coordenada origina um alumínio octaédrico distorcido, aumentando a contribuição quadrupolar de segunda ordem para a forma de linha, a qual explica a ampla linha assimétrica a -19,2 ppm no espectro de RMN de alumínio da estrutura VFI [7].

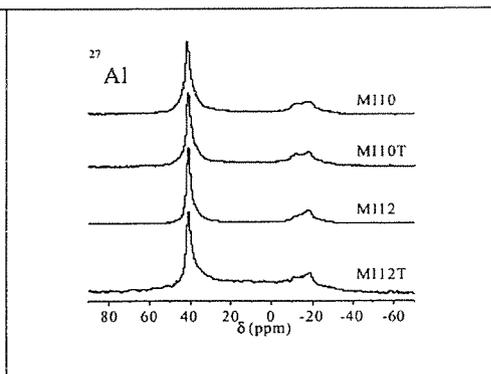


Figura 7. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al . Amostras sintetizadas com isopropóxido de alumínio.

quatro tetraedros, coordenados a $3(Al)_{tetra}$ e $1(Al)_{oct}$, os quais, tem alto ângulo de ligação Al-O-P. As outras duas linhas de ressonância a -27,3 e a -23,6 ppm são devido a fósforos nos anéis de 6 tetraedros, $[3(Al)_{tetra}$ e $1(Al)_{oct}]$ e $[2(Al)_{tetra}$ e $2(Al)_{oct}]$, respectivamente [8]. Uma banda larga, centrada em -8 ppm foi observada nos espectros de ^{31}P nas amostras sintetizadas com pseudoboehmita (figura7), e dois picos adicionais nas amostras sintetizadas com isopropóxido (figura 8). Porém, a forma APO-VFI não

apresentou nenhuma outra banda adicional.

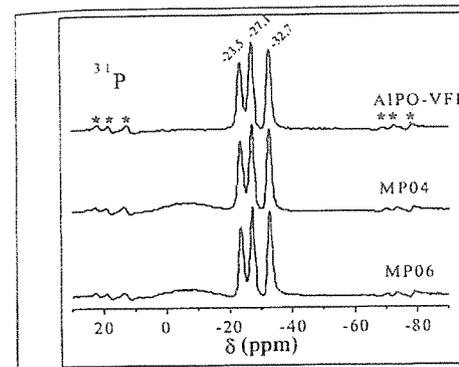


Figura 8. Ressonância magnética nuclear de ^{31}P . Amostras sintetizadas com pseudoboehmita.

Para esclarecer melhor a origem desses picos, foram realizados experimentos da amostra M112, com e sem CP MAS ^{31}P . A figura 10 (a e b), mostra os espectros obtidos desses experimentos. Nota-se, que a intensidade dos mesmos aumenta sensivelmente sob condições de polarização cruzada (CP-MAS), figura 10b, indicando a presença de espécies P-OH, possivelmente devido a magnésio substituindo isomorficamente os sítios de alumínio da rede. É pouco provável que uma parte deste sinal seja devido a hidrogênio de moléculas de água, pois devido a mobilidade da água, estes sinais se apresentariam na forma de uma banda larga. Estes dois novos sinais foram atribuídos a espécies P(3Al, 1Mg) em posições cristalográficas diferentes.

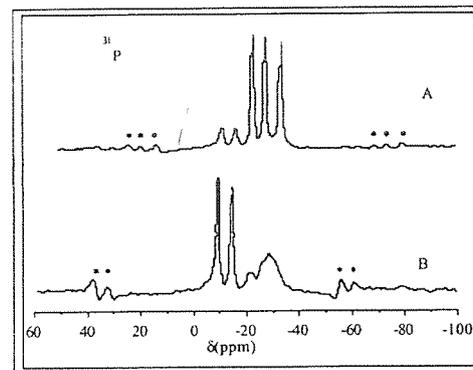


Figura 10. Espectro de RMN de ^{31}P de amostras sintetizadas com isopropóxido de alumínio: a) Mg = 0,12 e b) Mg = 0,12 - CP MAS. * bandas laterais.

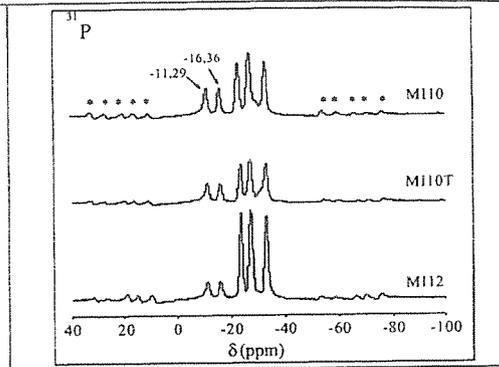


Figura 9. Ressonância magnética nuclear de ^{31}P . Amostras sintetizadas com isopropóxido de alumínio.

Conclusões

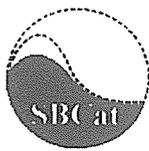
A incorporação do Mg^{2+} na rede da VFI foi confirmada pelas técnicas de caracterização apresentadas neste trabalho. Por TG, observou-se perda de massa na região de amina protonada em aproximadamente 480°C. Neste caso, a amina se encontra compensando carga estrutural, gerada com a incorporação de magnésio. Por RMN de ^{31}P , observou-se também o aparecimento de uma banda larga adicional aos três picos característicos da estrutura VFI para amostras sintetizadas com pseudoboehmita, e dois picos adicionais quando a fonte de alumínio foi o isopropóxido. Estes sinais adicionais, após experimento com polarização cruzada, aumentam de intensidade, mostrando que os mesmos estavam relacionados com grupos POH, devido ao magnésio incorporado além de possíveis defeitos estruturais.

Agradecimentos

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. E. Davis, *Letters to Nature*, 1988, 331
2. P. S. Singh; R. A. Shaikh; R.; Bandyopadhyay, B. S. Rao", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2255.
3. B. K. Czarnetzki; R. J. Dogterom.,; W. H. J. Stork; K. A. Emeis; J. P. Houckgeest, Van Braam *Journal of Catalysis* . 1993, 141, 140
4. R. Fernandez, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
5. S. P. O. Rios, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1998.
6. Davis, M.E. et. al *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3919.
7. E. G. Derouane; H. He; S. B. D. A. Hamid; I. Ivanova, *Catalysis Letters*, 1999, 58, 1.
8. H. Cauffriez; L. Delmotte; J.L. Guth; *Zeolites*, 1992, 12,121.



Aromatização do n-hexano sobre H-[Fe]ZSM5

Roberto Carlos Pontes Bittencourt ^{1*}, Yiu Lau Lam ², Martin Schmal ³, Cristina Pontes Bittencourt ⁴

¹PETROBRAS/CENPES/ Hidrorefino e Processos Especiais

²PETROBRASCENPES/Tecnologia de FCC

³UFRJ/COPPE/NUCAT

⁴UFRJIQ

* email para correspondência: rcarlospb@cenpes.petrobras.com.br

Resumo - Abstract

A conversão de n-hexano foi estudada sobre H[Fe]ZSM5 e HZSM5 à pressão atmosférica e temperaturas entre 450 °C a 500 °C. H[Fe]ZSM5 possui elevada seletividade para formação de compostos aromáticos, similar à observada sobre a zeólita HZSM5 promovida por ZnO. A influência do procedimento de ativação sobre a seletividade foi estudada, mostrando que a presença de ferro metálico aumenta a taxa das reações de hidrogenólise, sendo responsável pela maior produção de metano etano. Alguns aspectos do mecanismo reacional e das propriedades da H[Fe]ZSM5 são discutidos.

N-hexane conversion was investigated over H[Fe]ZSM5 and HZSM5 zeolites at 450 – 500 °C and 1 atm. H[Fe]ZSM5 shows higher aromatics selectivity than HZSM5, similar to Zn/HZSM5. The influence of the activation procedures on the selectivity is examined. The presence of iron metallic increased the selectivity to methane and ethane by hydrogenolysis reactions. Some aspects of the mechanism and properties of H[Fe]ZSM5 are discussed.

Introdução

A zeólita ZSM5 tem sido utilizada a longo tempo em formulações de catalisadores industriais, destacando-se como principais aplicações o uso como aditivo para o aumento da octanagem e do rendimento de olefinas em catalisadores de craqueamento fluidizado (FCC) [1]; a remoção de n-parafinas durante a produção de óleos lubrificantes no processo denominado, genericamente, de hidrodesparafinação [2,3]; e a conversão de metanol em olefinas [3]. O controle da acidez da zeólita ZSM5 é um dos fatores chaves para a otimização de catalisadores específicos para cada uma destas aplicações e para o desenvolvimento de novos processos baseados em catalisadores zeolíticos.

É conhecido que a introdução de elementos como B, Fe, ou Ga na estrutura de zeólitas do tipo ZSM5, altera as suas propriedades ácidas. Com base em resultados de IR e TPD de NH₃ [4,6]; cálculos teóricos [7] e reações com compostos modelos como craqueamento do n-hexano [5], oligomerização do propeno [5] e isomerização do xileno [6], tem sido mostrado que a reatividade dos sítios de

Bronsted em ferrosilicatos (H-[Fe]ZSM5) é muito menor do que na zeólita H-ZSM5.

A substituição isomórfica de elementos na estrutura da zeólita ZSM5, contribui também para modificação da seletividade de várias reações. H-[Fe]ZSM5, por exemplo, tem sido utilizado para a conversão direta de benzeno a fenol [8], oxidação do CO [9] e a desidrogenação oxidativa do etano [9]. Por sua vez, na reação de transformação de parafinas C₂⁺ em compostos aromáticos, tem sido reportado por alguns autores que H[Fe]ZSM5 não mostra nenhuma atividade de aromatização para etano ou eteno [9], enquanto outros autores reportam um aumento na produção de aromáticos com a incorporação do Fe na estrutura para a conversão de etano [10]. Este comportamento difere do bem estabelecido para a modificação da zeólita HZSM5 com espécies de Zn ou Ga, onde se observa que a introdução destes elementos na estrutura da zeólita ou sob a forma de óxidos acarreta uma elevada seletividade para aromatização de alcanos C⁺ [ex:11-13].

O presente estudo investiga as propriedades catalíticas de H-[Fe]ZSM5 para a conversão do n-hexano e modificação do mecanismo reacional devido a presença de espécies de ferro.

Experimental

Preparo das amostras.

A amostra de Na[Fe]ZSM5 foi sintetizada com o uso de silicato de sódio, sulfato férrico (VETEC), brometo de tetra-propil-amônio (MERCK) e ácido sulfúrico em meio aquoso. A composição do gel reacional em base molar foi: Fe₂O₃ = 0.01, SiO₂ = 1, OH⁻ = 0.26, TPABr = 0.2 e H₂O = 32. A mistura reacional foi envelhecida à temperatura ambiente por 24 horas sob agitação, e a seguir levada para autoclave revestida com teflon durante 50 horas a 160 °C. A calcinação para a retirada do direcionador foi efetuada com secação prévia a 150 °C por 30 minutos, seguida de calcinação em ar estático a 450 °C por 5 h. Para obtenção da forma ácida (H-[Fe]ZSM5) foram efetuadas 3 trocas iônicas sucessivas com solução aquosa 10 %p/p de NH₄Cl (VETEC). Ao término das trocas, a zeólita foi lavada com água desmineralizada, seca a 110 °C por 24 h e calcinada em ar estático por 550 °C durante 5 horas.

A zeólita HZSM5 utilizada foi uma amostra comercial (KM 607) fornecida pela Degussa (SiO₂ = 95.4, Al₂O₃ = 4.46, Na₂O < 0.05%). O preparo de Zn-ZSM5 utilizado em teste comparativos com H[Fe]ZSM5 já foi descrito anteriormente [14].

Caracterização das amostras.

As amostras foram caracterizadas em termos de cristalinidade, textura, acidez, composição química e espécies de ferro presentes, utilizando-se as técnicas de DRX, BET, TPDA, absorção atômica e TPR, respectivamente.

Na temperatura programada de dessorção de amônia (TPDA) utilizou-se: a- massa de 0.2 g e fluxo de 60 cm³/min de He em todas as etapas; b- pré-tratamento "in-situ" a 150 °C/1h, taxa de 10 °C/min e patamar de 500 °C/1h; c- adsorção de amônia por injeção de pulsos a 150 °C; d- purga a 150 °C/1h; e- dessorção com taxa de 10 °C/min entre 150 °C até 600 °C mantido por 1h. A deconvolução dos perfis de dessorção foi efetuada com o auxílio do programa Peak-Solve (Galactic), definindo-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 200 a 300 °C, 300 a 400 °C e acima de 400 °C, respectivamente.

No TPR utilizou-se as seguintes condições: a- massa de 0.1 gr; b- pré-tratamento em fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente até 150 °C com taxa de 5 °C/min, patamar a 150 °C por 30 minutos, rampa de 150 °C até 550 °C com taxa de 5 °C/min e patamar a 550 °C por 60 minutos;

c- redução da temperatura ambiente até 1000 °C (mantido por 1 hora) com taxa de 10 °C/min em fluxo de 20 ml/min de H₂ (5%v/v) em Ar.

Testes catalíticos.

O craqueamento do n-hexano (Aldrich) foi realizado em unidade de micro-atividade operando à pressão atmosférica, temperatura entre 450 e 500 °C e concentração de n-hexano de 6.8% v/v em fluxo de nitrogênio ou hidrogênio. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio (ou de hidrogênio) a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 500 °C por 40 minutos. A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1^o ordem. As curvas de iso-conversão foram obtidas pela variação da velocidade espacial. Um experimento típico teve duração de 4 horas de reação, com a desativação sendo inferior a 5% de conversão.

Resultados e Discussão

Nas condições de síntese descritas na parte experimental, observou-se por DRX a formação de uma estrutura do tipo ZSM5. A boa cristalinidade da amostra foi confirmada pelos resultados de caracterização textural, que mostram um elevado volume de microporos (tabela I).

Tabela I. Caracterização por DRX e BET.

Amostra	DRX (%)	S(m ² /g)	V.m. (cm ³ /g)
HZSM5	94	363	0.164
A	3	102	-
H[Fe]ZSM5	70	396	0.177

Obs: Amostra A obtida sem a etapa de envelhecimento da mistura reacional.; V.m = volume de microporos.; DRX = 100% assumido para amostra de HZSM5 utilizada como padrão; valores não corrigidos para a presença de ferro.

A etapa de envelhecimento da amostra se mostrou essencial para obtenção de um produto cristalino. Sem esta etapa obtém-se um produto (A) de baixa cristalinidade (tabela I).

Os resultados de TPR da amostra H[Fe]ZSM5 mostram a redução de espécies de ferro em três regiões distintas (figura I), com máximos em torno de 400 °C, 700 °C e 970 °C (parcial) para a amostra cristalina (tabela I); e entre 400 e 870 °C, com máximo em torno de 750 °C, para a amostra de baixa cristalinidade (figura II). Estes resultados estão de acordo com os observados por Brabec e co-autores [9] que combinando técnicas de TPR e ESR identificaram a redução de espécies de óxidos de ferro fora da rede na região entre 400 – 800 °C e de espécies de ferro presentes na estrutura em temperaturas acima de 800 °C. A amostra

H[Fe]ZSM5 contém portanto espécies de ferro presentes na estrutura (redução acima de 800 °C - figura I) e espécies de ferro sob a forma de óxidos redutíveis fora da estrutura cristalina da zeólita (picos de redução entre 340 a 850 °C - figura II). Visualmente pode-se observar que a etapa de calcinação da amostra leva à formação de espécies de óxido fora da rede, uma vez que a amostra H[Fe]ZSM5 originalmente branca, adquire uma coloração levemente castanha após a etapa de calcinação.

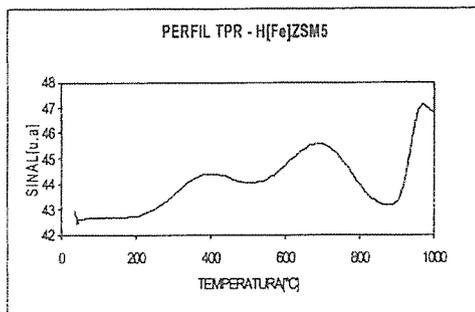


Figura I. Perfil de TPR para a amostra H[Fe]ZSM5 de boa cristalinidade (tabela I).

As curvas de TPDA para as amostras HZSM5 e H[Fe]ZSM5 são apresentadas na figura III. Podemos ver que para a amostra H[Fe]ZSM5 o teor desorvido acima de 400 °C é bem inferior a da amostra HZSM5 indicando uma redução do número de sítios ácidos fortes. Por outro lado sobre H[Fe]ZSM5 observa-se um aumento do teor desorvido em torno de 350 °C, caracterizando um aumento da "acidez média". Os resultados obtidos de distribuição de força ácida com base na figura III são apresentados na tabela II.

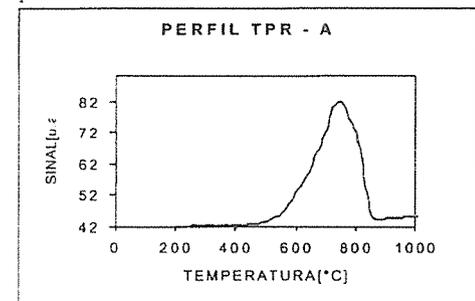


Figura II. Perfil de TPR para a amostra de baixa cristalinidade (A - tabela I).

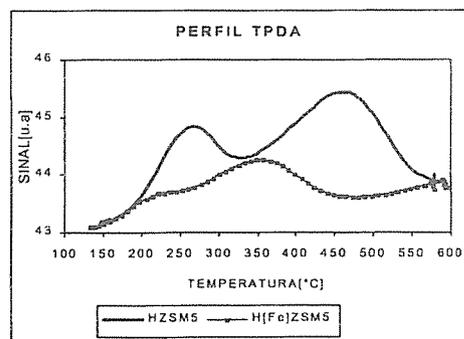


Figura III. Perfil de TPDA para as amostras HZSM5 e H[Fe]ZSM5.

A amostra de H[Fe]ZSM5 apresenta uma atividade de craqueamento do n-hexano a 450 °C bem inferior a amostra HZSM5, condizente com a menor força ácida observada por TPD de amônia. Estes resultados estão de acordo com a literatura [5-7, 9,13] que mostram uma menor força ácida para ferrosilicatos comparados com seus análogos aluminosilicatos.

Tabela II. Resultados de TPDA e atividade de craqueamento do n-hexano a 450 °C.

Amostra	Acidez fraca	Acidez média	Acidez forte	Acidez total	Kapp
HZSM5	1.1	0.4	1.5	3.0	126
H[Fe]ZSM5	0.2	0.7	-	0.9	2

Acidez em $\mu\text{mol/m}^2$, Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano em $\text{L/s.m}^2 \times 10^7$

A distribuição de produtos do craqueamento do n-hexano a 450 °C é apresentada nas figuras IV a XII. Podemos observar sobre H[Fe]ZSM5 um aumento da seletividade para formação de metano, etano e compostos aromáticos e uma redução da seletividade para propano e butanos. Por sua vez, a seletividade para olefinas leves (propeno e butenos) foi pouco alterada.

H[Fe]ZSM5 claramente mostra atividade de aromatização (figura XIII) comparável com zeólitas HZSM5 promovidas com Zn (tabela III). Estes resultados contrastam com os reportados recentemente por Brabec e colaboradores [9] que não observaram aumento na produção de aromáticos na conversão de etano ou etno sobre H[Fe]ZSM5. Os resultados do TPD de amônia (figura II e tabela II) mostram que amostra de H[Fe]ZSM5 não exibe o pico de alta temperatura característico da presença de sítios ácidos fortes. Este fator pode contribuir

para o aumento da seletividade em produtos aromáticos pela redução das reações de craqueamento e transferência de hidrogênio dos intermediários olefinicos.

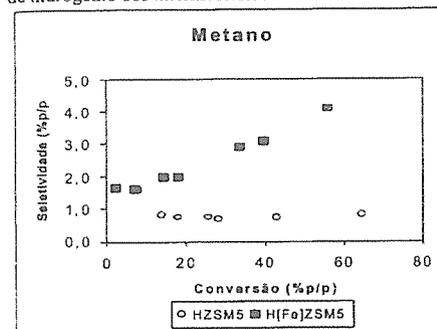


Figura IV. Seletividade para a formação de metano na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

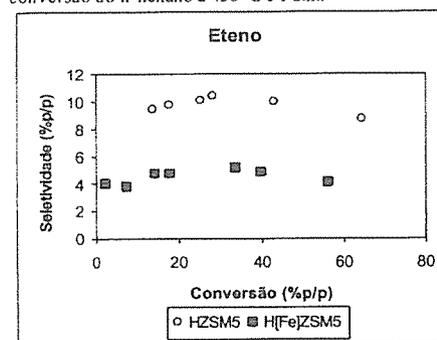


Figura V. Seletividade para a formação de eteno na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

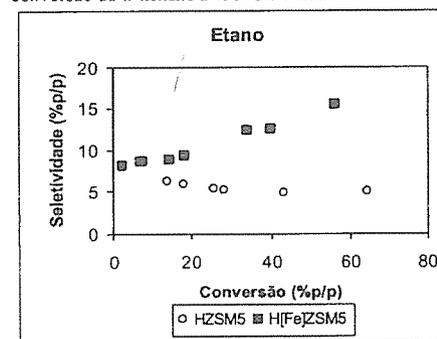


Figura VI. Seletividade para formação de etano na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

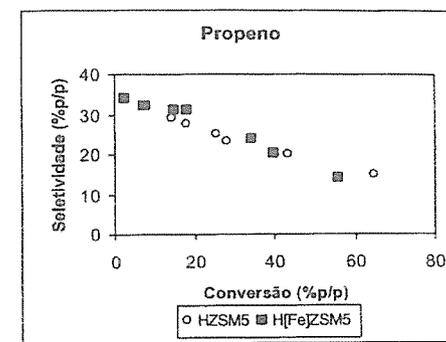


Figura VII. Seletividade para a formação de propeno na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

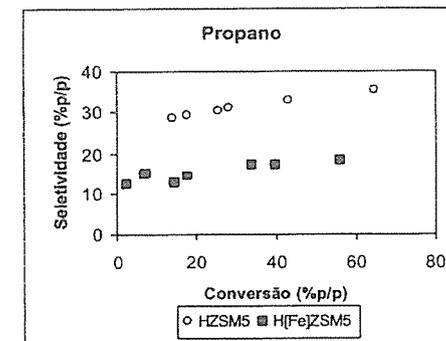


Figura VIII. Seletividade para a formação de propano na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

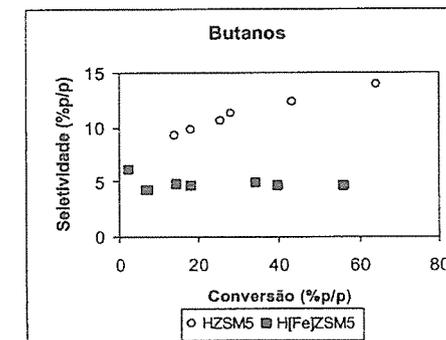


Figura IX. Seletividade para a formação de butanos na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

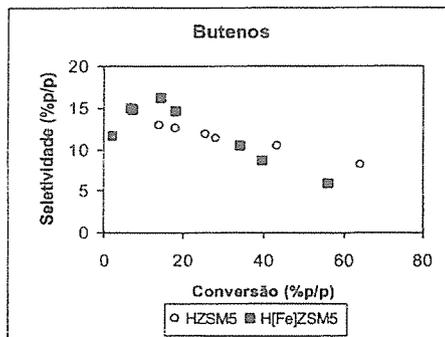


Figura X. Seletividade para a formação de butenos na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

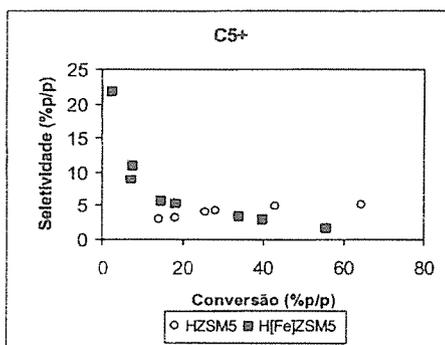


Figura XI. Seletividade para a formação de C5+ na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

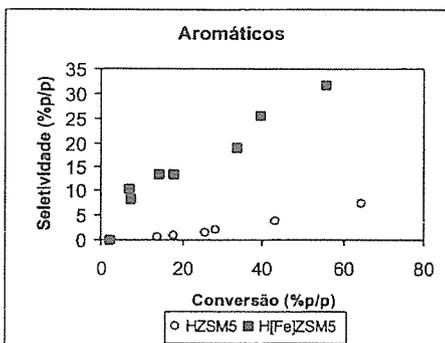


Figura XII. Seletividade para a formação de butanos na conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

Tabela III. Resultados comparativos da conversão do n-hexano a 450 °C e 1 atm sobre H[Fe]ZSM5, Zn/ZSM5 e HZSM5.

	HZSM5	H[Fe]ZSM5	Zn/ZSM5
X (%)	18.0	18.1	23.3
Seletividade (%n/n)	-	-	-
Metano	0.8	2.0	1.0
Eteno	9.8	4.8	9.5
Etano	5.9	9.4	5.4
Propeno	27.7	31.1	26.6
Propano	29.4	14.6	19.3
Butenos	9.8	14.6	9.4
Butanos	12.6	4.6	12.2
C5+	3.2	5.3	3.9
Aromáticos	0.9	13.6	12.6

Obs: amostra de Zn/ZSM5 preparada por impregnação conforme descrito anteriormente [14]

O efeito da temperatura sobre a distribuição de produtos a iso-conversão de 50% foi investigado sobre H[Fe]ZSM5. Podemos ver na figura XIII que o aumento da temperatura favoreceu a formação de olefinas (eteno, propeno e butenos) e reduziu a formação de parafinas (etano, propano e butanos). Este comportamento é condizente com a maior participação do mecanismo de craqueamento protolítico versus o craqueamento bimolecular com o aumento da temperatura [16].

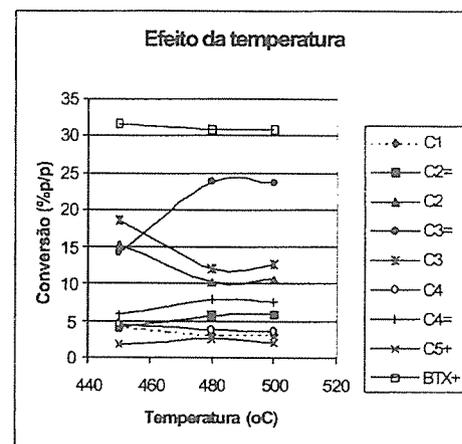


Figura XIII. Seletividade aos diversos produtos a 50% de conversão do n-hexano sobre H[Fe]ZSM5.

Sobre H[Fe]ZSM5 observa-se ainda uma acentuada produção de metano e etano (figuras 1 e 2). Este comportamento é diferente do observado com zeólitas HZSM5 promovidas com Zn, tradicionalmente conhecida como catalisador para aromatização de alcanos leves (tabela III).

Para investigar o papel das espécies de ferro sobre o mecanismo reacional de conversão do n-hexano, a amostra de H[Fe]ZSM5 foi submetida a redução prévia em fluxo de hidrogênio a 500 °C por 1 hora (tabela IV), o que, de acordo com os resultados de TPR (figura 1), deve levar, ao menos parcialmente a redução de espécies de óxido de ferro presentes para ferro metálico. Podemos observar na tabela IV uma acentuada formação de metano e etano na conversão do n-hexano em atmosfera de H₂, que pode ser explicada considerando a conhecida atividade de hidrogenólise do ferro metálico [15]. Por sua vez, o catalisador reduzido com H₂ não mostra uma significativa variação na distribuição de produtos quando a reação é conduzida em atmosfera de N₂ (tabela IV), sugerindo que as espécies de óxidos de ferro fora da rede não tem um papel essencial no aumento da seletividade para compostos aromáticos.

Tabela IV. Conversão do n-hexano a 500 °C e 1 atm sobre H[Fe]ZSM5 em atmosfera de nitrogênio ou hidrogênio.

Pré-tratamento	N ₂	H ₂	H ₂
Reação	N ₂	N ₂	H ₂
Kapp	18	17	17
X (%)	51.2	48.3	49.5
Sel. (%p/p)	-	-	-
Metano	3.3	3.0	16.9
Eteno	5.9	5.5	5.2
Etano	10.6	8.7	31.6
Propeno	23.6	26.5	11.4
Propano	12.6	10.5	17.7
Butenos	7.6	7.9	4.8
Butanos	3.6	3.0	3.8
C5+	2.0	2.7	2.9
Aromáticos	30.8	32.3	5.7

Obs: Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano em l/s.m² x 10E7

Conclusões

H[Fe]ZSM5 tem alta seletividade para formação de compostos aromáticos na conversão do n-hexano.

Sobre H[Fe]ZSM5 observa-se também uma maior seletividade para metano e etano, devido a ocorrências de reações de hidrogenólise na presença de Fe metálico.

A presença de sítios ácidos fortes não é necessária para se obter uma elevada seletividade em compostos aromáticos.

Referências Bibliográficas

- G.M. Stokes, Oil Gas Journal, 1990, 2, 58.
- S. Sivasanker, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, Applied Catalysis A: General 1996, 138, 369.
- C. T-W Chu, C. D. Chang, Journal of Catalysis, 1984, 86, 297.
- C.T.W. Chu, C.D., Chang, J.Phys. Chem. 1985, 89, 1569.
- D.J. Parrillo, C.Lee, R.J.Gorte, D.White, W.E.Fameth, J. Phys. Chem. 1995, 99, 8745.
- G.J. Kim, W.S. Ahn, Applied Catalysis, 1991, 71, 55.
- A. Chatterjee, T. Iwasaki, T. Ebina, * Miyamoto, Microporous and Mesoporous Materials. 1998, 21, 421.
- A. Ribeiro, I. W.C.E. Arends, S. de Vries, J.P. Ramirez, R.A. Sheldon, Journal of Catalysis, 2000, 195, 287.
- L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. Novakova, L. Kubelkova, J. Meusinger, Applied Catalysis A: General, 1998, 170, 105.
- A. Hagen, F. Roessner, I. Weingart, B. Spliethoff, Zeolites, 1995, 15, 270.
- N.S. Gnep, J.Y.Doyemet, M.Guisnet, Journal of Molecular Catalysis, 1988, 45, 281.
- J. Kanai, N. Kawata, Applied Catalysis, 1989, 55, 115.
- T. Inui, Y. Makino, F.Okazumi e A. Miyamoto in Studies in Surface Science and Technology - Zeolites, Facts, Figures, Future, P.A. Jacobs, Ed.: Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989, 49, 1183.
- R.C.P. Bittencourt, in Anais do 8º Congresso Brasileiro de Catálise, Rio de Janeiro, 1995, vol., 2, pg. 311.
- J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 1986, 90, 4711.
- R.C.P.Bittencourt, Y.L.Lam, C.J.A.Mota, in Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 1995, Nova Friburgo - RJ, vol.1, 286.



Dimerização do Eteno Catalisada pelo Sistema Ni(Acac)₂/NaX e Ni(Acac)₂/CsNaX

Michêl O. de Souza*, Fabiana M. T. Mendes, Roberto F. de Souza, Letícia Caumo, Vanessa Konz e Leonardo V. Barbosa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS-Instituto de Química-Av. Bento Gonçalves, 9500, cep 91501-970. Porto Alegre, RS

e-mail: mich@jf.ufrgs.br

Resumo - Abstract

O Complexo de níquel Ni(acac)₂ foi impregnado em uma zeólita NaX e em uma zeólita trocada parcialmente com céso. CsNaX. Os sistemas catalíticos foram avaliados frente à reação de dimerização do eteno e foram caracterizados por dessorção de NH₃ à temperatura programada. Estes sistemas catalíticos mostraram-se ativos na reação de dimerização do eteno, sendo que as amostras trocadas apresentaram uma maior seletividade em 1-buteno, quando trabalhou-se em condições de atividades superiores a 150 ciclos/h. As amostras trocadas com céso apresentaram um comportamento ácido global similar às amostras não trocadas, embora a força dos sítios ácidos das amostras trocadas tenha sido menor, conforme mostrou o estudo de TPD de NH₃. Os resultados mostraram que no estudo da acidez do sistema catalítico trocado com céso deve-se levar em consideração a interação do complexo com a rede da zeólita.

Nickel complex-containing zeolite materials Ni(acac)₂/NaX and Ni(acac)₂/CsNaX have been prepared and characterized by temperature programmed desorption of ammonia (TPD). These materials are catalytically active for ethylene dimerization. The cesium exchanged system showed a trend of higher selectivity towards 1-butene when the reaction was done at activities higher than 150 cycle/h. Both systems presented similar acidity as shown by TPD technique, but the exchanged system has acidic sites of lower strength. The results showed that for exchanged catalysts the complex interaction with the zeolite framework plays an important role in the acidity studies.

Introdução

Atualmente a síntese industrial de olefinas superiores é feita essencialmente através de processos de oligomerização. Uma ampla variedade de olefinas é produzida através destas reações, de forma a serem usadas como co-mônômeros ou como intermediários na síntese de detergentes, lubrificantes ou plastificantes.

Apesar do volume expressivo de pesquisas realizadas no campo da oligomerização de olefinas em fase homogênea [1], continuam existindo problemas tais como (i) baixa atividade, baixa produtividade, conversão limitada ou seletividades indesejadas, (ii) dificuldade para a separação do catalisador dos produtos de reação o que representa a principal desvantagem tecnológica. Uma das respostas alternativas consiste na heterogeneização dos sistemas: imobilizar os complexos organometálicos sobre um suporte sólido, o que permite a conservação das

propriedades dos complexos organometálicos e possibilita a recuperação do catalisador por simples filtração e sua reutilização.

O novo sistema catalítico heterogeneizado apresentado é um sistema do tipo Ziegler-Natta, ou seja, constituído de um complexo organometálico associado a um agente alquilante chamado de co-catalisador. O complexo Ni(acac)₂ é previamente imobilizado sobre uma zeólita *via* impregnação e a espécie ativa é gerada *in-situ* pela adição do agente alquilante AlEt₃ na presença de eteno. O uso de zeólitas como suporte, representa uma abordagem inovadora que deve permitir alcançar maiores seletividades em olefinas terminais.

Foi mostrado anteriormente que o sistema Ni(acac)₂ suportado em resina Amberlyst-15 é ativo para a reação de oligomerização do eteno [2]. Entretanto, o 1-buteno formado pode ser isomerizado em butenos internos (*cis* e *trans* 2-buteno), o que representa uma reação indesejável.

Sabe-se que as espécies catalíticas de níquel e/ou os sítios ácidos do suporte podem ser os responsáveis pela reação de isomerização do 1-buteno em butenos internos. Estudos de espécies à base de paládio suportadas sobre zeólitas mostraram que a presença de Cs⁺ introduzidos via troca iônica dos Na⁺ da zeólita, modifica as propriedades ácido-básicas do suporte e igualmente as propriedades catalíticas do paládio [3]. As zeólitas trocadas com Cs, ion alcalino, apresentam características menos ácidas e é esperado que esse efeito diminua a ocorrência da reação de isomerização. Deste modo, este trabalho tem o objetivo de estudar a influência da modificação das propriedades ácido-básicas da zeólita sobre o comportamento do complexo Ni(acac)₂ suportado sobre as zeólitas NaX e CsNaX, ou seja, os sistemas Ni(acac)₂/NaX e Ni(acac)₂/CsNaX associados ao cocatalisador AlEt₃ na reação de dimerização do eteno, buscando um aumento na seletividade para 1-buteno.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

O material de partida utilizado foi uma zeólita NaX com razão Si/Al= 1,17, fornecida pela PQ-corporation.

O complexo Ni(acac)₂ foi sintetizado em laboratório, segundo metodologia descrita anteriormente [4]. Todas as manipulações foram realizadas empregando a técnica dos tubos de Schlenk, sob argônio e o solvente utilizado (diclorometano) foi destilado antes do uso.

A zeólita foi pré-aquecida sob ar a uma taxa de aquecimento de 3K/min da temperatura ambiente até 723K. Logo após, a zeólita foi submetida a um sistema de alto vácuo (10⁻⁴ torr), por 15 h.

Os precursores foram preparados por impregnação de uma solução de Ni(acac)₂ em 40 mL de diclorometano, sob refluxo e agitação por 24h. Foi utilizada a relação de 0,1 mmol (Ni(acac)₂)/g zeólita. Após a impregnação o material foi lavado com solvente (CH₂Cl₂) para eliminar as espécies fisissorvidas. Após a lavagem o material foi seco até que não fossem mais observadas variações na massa.

A zeólita trocada com Cs foi impregnada com uma solução de CsCl 0,5M, segundo a relação: 10 mL de CsCl/g de zeólita. A suspensão ficou sob agitação à temperatura ambiente por duas horas. A suspensão contendo a zeólita foi passada num filtro, a fim de retirar os resíduos de cloro. Secou-se a zeólita e os procedimentos foram repetidos por mais duas vezes, totalizando três trocas iônicas. Após a última secagem, a zeólita, então trocada, passou pelos procedimentos de ativação e impregnação, descritos anteriormente.

Caracterização dos Catalisadores

A dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD) foi utilizada para determinação da quantidade e distribuição de força dos sítios ácidos. A análise foi realizada em um micro reator de quartzo com saída acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar

(Prisma, Balzers). As amostras foram manipuladas em câmara de nitrogênio. Cerca de 100mg de amostra foram aquecidas a 373K, sob fluxo de He. A amônia foi então adsorvida a 373K (4%NH₃/He), durante 30 min, sendo a amônia fisissorvida retirada sob fluxo de He durante 1,5h. O TPD foi realizado mediante aquecimento de 373K até 673K a uma taxa de 20K/min sob fluxo de He puro. Todas os fluxos gasosos utilizados foram de 60mL/min.

O teste catalítico foi realizado em um reator semi-contínuo, de aço inox e volume de 100mL. Uma suspensão do precursor catalítico foi introduzida no reator seguida por uma solução de AlEt₃ (razão molar complexo/AlEt₃= 15). No reator foi introduzido eteno numa pressão de 10 atm a 323K e essa pressão foi mantida constante durante a reação (alimentação semi-contínua). Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um equipamento da Varian modelo 3400 CX equipado com um detector de ionização de chama. Uma coluna Petrocol DH (100m, 0,25 mm DI, filme de 0,5µm) foi utilizada e a temperatura de análise foi mantida isotermicamente a 307K. Nestas condições 1-buteno, *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno foram detectados o que permitiu determinar os valores de seletividade (% 1-buteno). Ciclohexano foi utilizado como padrão interno para quantificar a atividade catalítica (frequência de rotação (h⁻¹)).

Resultados e Discussão

TPD de NH₃

A acidez das zeólitas é comumente caracterizada pela dessorção de NH₃ à temperatura programada. Nos termogramas das amostras estudadas foram observados dois picos. A Tabela 1 apresenta as temperaturas dos máximos dos dois picos de dessorção, juntamente com as quantidades totais de NH₃ dessorvidas em mmol por grama de catalisador.

Tabela 1. Resultados de TPD de NH₃.

Precursor catalítico	Ni(%) ^a	T (°C) ^b	NH ₃ (mmol/g _{cat})
Ni(acac) ₂ /NaX	0,31	306 e 381	0,18
Ni(acac) ₂ /CsNaX	0,24	305 e 368	0,16

^a determinado por FRX
^b temperatura dos máximos dos picos de dessorção de NH₃

Comparando os resultados da Tabela 1, podemos notar que a presença do céso influencia principalmente o valor da temperatura de um dos dois máximos (o de maior temperatura) que passa de 381°C (sem Cs) para 368°C (com Cs) e que a quantidade de NH₃ quimissorvida é ligeiramente inferior (≈10%). As temperaturas dos máximos dos picos estão relacionadas com a força ácida da zeólita.

Um deslocamento para menores temperaturas, observado quando o céσιο é empregado indica uma diminuição da acidez dos sítios identificados pelo termograma. A quantidade de amônia desorvida está diretamente relacionada com a quantidade de sítios ácidos presentes. A literatura reporta [5] para amostras NaY e CsY, que a presença do Céσιο provoca um decréscimo na quantidade de NH₃ quimissorvido. Este decréscimo estaria relacionado à menor eletronegatividade apresentada pelo cátion céσιο em comparação ao sódio que ele substitui, sendo então menor a interação deste cátion com o NH₃. Este mesmo efeito foi observado por Hidalgo e colaboradores [6] que apresentaram resultados de TPD de NH₃ para as zeólitas KHY e RbHY. Entretanto, a presença de outro cátion, como por exemplo Ni²⁺, pode também influenciar a natureza dos sítios ácidos. Nkosi e colaboradores [7] observaram que catalisadores NiNaY preparados a partir de NiCl₂ apresentavam um aumento na acidez com o aumento do teor de níquel. Segundo os autores a geração de acidez na troca de cátions Na⁺ na zeólita NaY, por cátions Ni²⁺, deve-se a hidrólise de espécies [Ni(H₂O)₆]²⁺, formadas segundo o mecanismo de Planck.

No presente estudo, contudo, não foi observada a tendência esperada pela literatura, isto é, o catalisador com a presença de Cs⁺ apresentou uma quantidade de amônia quimissorvida similar ou levemente inferior a do sistema não trocado, indicando o mesmo (ou quase) comportamento ácido global. Devemos levar em consideração neste trabalho i) a presença concomitante do complexo Ni(acac)₂ e do cátion Cs⁺ e que ii) o meio reacional é isento de água, impedindo a hidrólise das espécies Ni²⁺. Uma possível explicação para justificar quantidades de NH₃ quimissorvidas similares entre os dois sistemas seria que o Cs⁺, devido a seu tamanho, estaria "dificultando" a interação do complexo com os oxigênios da rede, deixando o Ni(acac)₂ mais livre para interagir com a amônia. Ou seja, estaria havendo dois efeitos de tendência opostas: uma possível diminuição da acidez provocada pela presença do Céσιο e um aumento da acidez do sistema provocada pela presença do complexo Ni(acac)₂ mais livre, o que levaria a uma acidez global similar.

A interação do complexo Ni(acac)₂ com os oxigênios da rede da zeólita foi evidenciada por meio de análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) apresentado anteriormente [8]. Esta interação modifica o ambiente químico em torno do níquel, aumentando o caráter covalente da ligação entre o metal e os ligantes.

Oligomerização do eteno

A reação de oligomerização do eteno na presença da zeólita NaX e AlEt₃ não apresentou atividade nas condições reacionais empregadas neste trabalho. Entretanto, o complexo de níquel Ni(acac)₂ suportado sobre as zeólitas NaX e CsNaX, na presença de AlEt₃,

apresentaram atividade na dimerização do eteno. Os resultados de atividade, medida como frequência de rotação (h⁻¹), e seletividade em 1-buteno (%) são mostrados na Tabela 2.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que as atividades dos sistemas catalíticos variam em uma ampla faixa. Essa variação registrada para os valores de atividade é esperada por se tratar de sistemas de tipo Ziegler-Natta e pode ser explicada pela alta sensibilidade do sistema em relação a traços de oxigênio ou impurezas, que dificilmente são totalmente eliminados do meio reacional. Em relação aos resultados relativos a Ni(acac)₂/NaX (reações 1-6) observa-se que um aumento na atividade de 7h⁻¹ para 111h⁻¹ não provoca alterações significativas na seletividade, que permanece em valores que oscilam entre 70 e 86%, o que representa uma diferença em torno de 15%. Entretanto, um subsequente aumento da atividade para 185h⁻¹, provoca uma queda significativa na seletividade (33%), o que corresponde a um fator de 53%. A tendência de queda verifica-se ainda para um posterior aumento da atividade para 243h⁻¹, que exibe uma seletividade de 24%, ou seja, 27% menor. Portanto, de um modo geral, para valores de atividade superiores a 150h⁻¹, o sistema apresenta uma tendência de queda para a seletividade em 1-buteno. A influência da atividade sobre os resultados de seletividade pode ser explicada pelas propriedades isomerizantes dos compostos de níquel. Para altas atividades podemos supor que o sistema além de produzir 1-buteno via dimerização do eteno, esteja produzindo butenos internos via reação de isomerização do 1-buteno. Em baixas atividades, a presença em maior proporção de eteno favoreceria a reação de dimerização, levando então a altas seletividades em 1-buteno. A reação de isomerização pode ser catalisada pelas espécies de níquel e/ou pelos sítios ácidos da zeólita.

Para investigar melhor as propriedades isomerizantes das espécies presentes no sistema catalítico estudamos a influência da presença dos íons Cs⁺ introduzidos por troca iônica na zeólita NaX. O sistema assim obtido Ni(acac)₂/CsNaX foi testado em condições similares para avaliar suas propriedades catalíticas na reação de dimerização do eteno. Os resultados de atividade e seletividade em 1-buteno apresentados na Tabela 2 (reações 7-11) mostram novamente que a seletividade em 1-buteno decresce a medida em que a atividade aumenta, sendo que esta queda é mais significativa quando a atividade aumenta de 90h⁻¹ para 186h⁻¹. Podemos então novamente concluir que os butenos internos (*cis* e *trans*) produzidos são oriundos da isomerização do 1-buteno inicialmente formado.

Tabela 2. Atividade e seletividade em 1-buteno durante a reação de dimerização do eteno.

Nº	Precursor	Atividade ^a	Seletividade
	catalítico	(h ⁻¹)	1-buteno (%)
		(± 5%)	(± 5%)
1	Ni(acac) ₂ /NaX	243	24
2	"	185	33
3	"	111	70
4	"	80	84
5	"	63	73
6	"	7	86
7	Ni(acac) ₂ /CsNaX	186	50
8	"	90	79
9	"	84	81
10	"	44	87
11	"	32	87

^a atividade = [mol butenos] / [(mol padrão interno) * (molNi) * (tempo)]

A comparação dos resultados de atividade versus seletividade obtidos para os sistemas Ni(acac)₂/NaX e Ni(acac)₂/CsNaX são apresentados na Figura 1. Esta representação sugere a seguinte tendência: o efeito da presença de Cs⁺ torna-se mais significativo para altas atividades. Essa tendência é coerente lembrando que, para baixas atividades, devido à presença de eteno em largo excesso em relação ao buteno, a reação de oligomerização predomina e por conseqüência, o efeito da presença do céσιο não se torna importante. Na medida em que a atividade do sistema aumenta, uma maior quantidade de 1-buteno encontra-se no meio reacional e há maior probabilidade de se observar a reação de isomerização. Nessas condições a presença de céσιο pode de maneira significativa diminuir a ocorrência dessa reação indesejável. Se torna então interessante comparar os dois sistemas catalíticos em condições de atividades altas e similares 185h⁻¹. Nessas condições, verifica-se que quando o Cs⁺ foi introduzido na zeólita a seletividade em 1-buteno é de 50%, enquanto que na ausência desse cátion é de apenas 30%. Já foi comprovado, no caso da reação modelo de hidrogenação do benzeno catalisada por paládio que a presença de Cs⁺ modifica as propriedades ácido-básicas da zeólita. Foi mostrado que interações específicas do metal com os sítios básicos da zeólita

modificam sensivelmente as atividades catalíticas [3]. Por outro lado, Hartmann e colaboradores [9] atribuíram a reação de isomerização aos sítios ácidos do suporte. A maior seletividade em 1-buteno obtida com a presença do céσιο, para altas atividades, sugere que o céσιο é responsável pela diminuição da atividade das espécies catalíticas na reação de isomerização do 1-buteno em butenos internos. Tendo em vista que esta reação de isomerização é favorecida quando as atividades são altas, nossos resultados sugerem que a presença do Cs⁺ tem um papel fundamental na obtenção de melhores seletividades em condições de altas atividades.

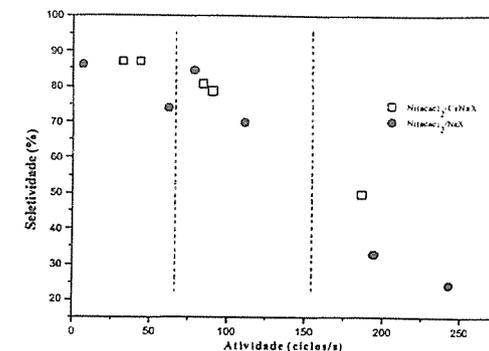


Figura 1. Seletividade em 1-buteno versus Atividade na Dimerização do Eteno

De acordo com os resultados de TPD de NH₃, embora os catalisadores trocados com Cs⁺ tenham apresentado quantidade de sítios ácidos muito próximas, uma família de sítios são de natureza mais fraca (temperatura do máximo :368 K) do que no sistema não trocado (Ni(acac)₂/NaX). Este fato pode explicar a tendência observada, através dos resultados das propriedades catalíticas, a uma maior seletividade em 1-buteno, observada mais significativamente para uma atividade de 185h⁻¹.

Conclusões

Os resultados de TPD de NH₃ mostram que as amostras parcialmente trocadas com Cs⁺ apresentam um caráter ácido global similar às amostras não trocadas. Porém, a força dos sítios ácidos diminui na presença do céσιο, efeito esperado devido à menor eletronegatividade do cátion Cs⁺ comparado ao Na⁺.

Foi observado, nas reações utilizando catalisadores trocados com céσιο, uma tendência a uma maior seletividade em 1-buteno quando trabalha-se em atividade superior a 90h⁻¹.

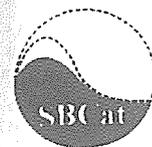
Foi evidenciado que os sistemas catalíticos estudados são ativos na produção de 1-buteno e igualmente na isomerização do 1-buteno em butenos internos. Os resultados sugerem que esta última reação é minimizada pela presença de céσιο no suporte.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERGS pelo apoio financeiro e ao NUCA/UFRRJ pelas análises de TPD de NH₃

Referências Bibliográficas

1. R. B. A. Pardy, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 495.
2. R. F. de Souza, M. O. de Souza, A. L. Monteiro, L. Almeida and M. Seferin, *New. J. Chem.*, **1993**, 17, 437.
3. M.O. de Souza, M.J. Peltre, P. Massiani and D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1325-1326.
4. R. F. de Souza, A. L. Monteiro, M. Seferin, M. O. de Souza, F. C. Stedile, C. N. Wyrvalski and I. J. R. Baumvol, *J. Coord. Chem.*, **1996**, 40, 311.
5. C. O. Veloso, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PEQ, 1994.
6. C. V. Hidalgo; H. Itoh; T. Hattori; M. Niwa; Y. Murakami, *J. Catal.* **1984**, 85, 362.
7. B. Nkosi; F. T. T. Ng; G. L. Rempel, *Appl. Catal. A: General.* **1997**, 158, 225.
8. M.O. de Souza, F.M.T. Mendes, R.F. de Souza, J.H.dos Santos, L. Caumo, V. Conz, F. Majolo, L. V. Barbosa, *Studies Surface Science*, **2001**, *aceito para publicação*.
9. M. Hartmann; A. Pöppel; e L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9906.



Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico

Francisco dos Santos Bastos, Odair Alves de Lima e Lindoval Domiciano Fernandes*

Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, km7, Seropédica - RJ. 23890-000. Fax: 5521-682-1865.
e-mail: lindoval@ufrj.br

Resumo - Abstract

Amostras de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 foram sintetizadas em meio fluorídrico variando-se a composição do gel de síntese e a temperatura e o tempo de cristalização. Foi observado, tanto por difração de raios X quanto por adsorção de nitrogênio, que as amostras de MCM-41 mais ordenadas eram obtidas a partir de géis apresentando relação molar NH₄OH/SiO₂ na faixa de 3,25-4,3 para as sínteses realizadas a temperatura ambiente e na faixa de 4,3-20 para as sínteses realizadas a 100°C por 24 horas. A contração da cela unitária observada durante a calcinação foi menor para as sínteses em pH baixo (7,5) e temperatura alta (100°C). Estas amostras mais ordenadas possuíam valores altos de área superficial (aproximadamente 1100 m²/g) e volume de mesoporos (0,80 cm³/g), sendo que a distribuição de tamanho de poros era muito estreita. As amostras sintetizadas a 100°C foram mais estáveis hidrotérmicamente que aquelas obtidas a temperatura ambiente.

Samples of MCM-41 mesoporous molecular sieves were synthesized in fluoride media changing gel composition and crystallization temperature and time. From both X-ray diffraction and nitrogen adsorption analysis, it was observed that the more ordered MCM-41 samples were obtained from gels with NH₄OH/SiO₂ molar ratio in the 3.25-4.3 range (room temperature synthesis) or in the 4.3-20 range (24 hours at 100°C). The unit cell shrinkage noted during calcination was smaller for low pH (7.5) or high temperature (100°C) synthesis. These high-ordered samples had high values of surface area (ca. 1100 m²/g) and pore volume (0.80 cm³/g) and narrow pore size distribution. The samples synthesized at 100°C were more hydrothermally stable than those ones obtained at room temperature.

Introdução

Uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de mesoporos de tamanho bem definido com arranjo espacial regular, foi desenvolvida por cientistas da Mobil em 1992.^{1,2} Esta família de materiais foi denominada M41S e é composta por 3 tipos de fases: uma com simetria hexagonal *P6mm* (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica *Ia3d* (MCM-48), apresentando um sistema de poros tridirecional e uma terceira fase lamelar (MCM-50), que sofre colapso quando calcinada para remoção do agente direcionador de estrutura.^{3,4,5,6} Dentre as fases estáveis termicamente, a MCM-41 é a mais estudada devido à facilidade de sua síntese quando comparada com a MCM-48. A estrutura da MCM-41 é formada por tubos de sílica arranjados hexagonalmente no espaço como uma colmeia. Estes materiais não apresentam um ordenamento a curta distância, ou seja, as paredes dos tubos são formadas por sílica amorfa.

Um dos desafios na síntese de materiais do tipo M41S é a obtenção de amostras que sejam estáveis em condições hidrotérmicas. Ryoo *et al.*^{7,8} relatam que estes materiais resistem a tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1000 K, mas que, no entanto, em condições hidrotérmicas sua estabilidade é muito baixa. Mesmo tratamentos em solução aquosa a quente ou a exposição à umidade em condições ambiente por um tempo prolongado promove o colapso total ou parcial da estrutura destes materiais.⁹ Esta baixa estabilidade deve-se, provavelmente, à presença de um teor alto de grupos silanóis não condensados na estrutura da MCM-41. Recentemente, Voeglin *et al.*¹⁰ estudaram a síntese de MCM-41 em meio fluorídrico a temperatura ambiente. Estes autores relataram evidências de que as amostras obtidas, especialmente a partir de géis apresentando um pH relativamente baixo (aproximadamente 8,0), contêm um teor de grupos silanóis mais baixo que o normalmente encontrado em MCM-41. É bastante conhecido na literatura que a síntese de zeólitas em pH neutro, na

presença do íon fluoreto como agente mineralizante, produz amostras apresentando teores baixos de grupos silanóis.¹¹ Por outro lado, Pastore *et al.*^{12,13} obtiveram amostras de MCM-41 em presença de ânions fluoreto, porém em condições alcalinas, onde, segundo Voegtlin *et al.*¹⁰ o íon fluoreto não apresentaria uma influência muito grande. De fato, as amostras obtidas por Pastore *et al.*^{12,13} apresentaram teores normais de grupos silanóis. Xia *et al.*¹⁴ e Kim *et al.*¹⁵ reportaram a obtenção de amostras de MCM-41 estáveis hidrotérmicamente em presença de ânions fluoreto, com o pH do gel de síntese entre 10-10,5. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a síntese de MCM-41 em meio fluorídrico, em diversas condições de pH, visando obter amostras com boa estabilidade hidrotérmica.

Experimental

Preparo das Amostras

Na preparação das amostras, os reagentes utilizados foram os seguintes: brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Fluka); hexafluorsilicato de amônio ((NH₄)₂SiF₆, Fluka); hidróxido de amônio (NH₄OH, Reagen). As sínteses realizadas foram baseadas no trabalho de Voegtlin *et al.*¹⁰ a partir do qual foi variada a composição do gel de síntese e a temperatura e o tempo de reação. Para as sínteses, foram preparados géis apresentando a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,215 CTABr:0,5-20 NH₄OH:50-1500 H₂O. Em um procedimento típico, preparou-se duas soluções, A e B. A solução A foi preparada dissolvendo-se o (NH₄)₂SiF₆ e o CTABr em metade da quantidade total de água deionizada. No preparo da solução B, o NH₄OH foi misturado ao restante da água. A solução A era adicionada lentamente sobre a solução B sob agitação. Esta mistura era, então, agitada a temperatura ambiente por 60 minutos. A suspensão resultante era filtrada, lavada com água deionizada a quente e seca em estufa a 100°C por uma noite. Para as amostras sintetizadas a temperaturas mais altas, a suspensão, obtida após o gel ser agitado por 60 minutos a temperatura ambiente, era colocada em autoclaves de Teflon e aço e aquecida a 100°C por 24 horas. Esta era, então, resfriada e filtrada como a amostra anterior. Todas as amostras obtidas foram calcinadas em ar sob condições estáticas a 540°C por 6 horas, sendo o aquecimento feito a 0,5°C/min com patamares de 60 minutos cada a 150 e 350°C.

Caracterização das Amostras

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura era normalmente feita de 1,2 a 10° (2θ) em intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s.

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K utilizou-se um aparelho ASAP2400 da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras eram pré-tratadas a 300°C por 3 horas sob vácuo. A partir destas isotermas, a área superficial específica era calculada pelo

método BET, enquanto que o volume e a distribuição de tamanho de poros eram determinados pelos métodos t e BJH, respectivamente. A Equação (1), sugerida por Kruk *et al.*,¹⁶ foi utilizada para correlacionar a espessura estatística do filme com a pressão relativa.

$$t = \left\{ \frac{60,65}{0,03071 - \log(P/P_0)} \right\}^{3,968} \quad (1)$$

Para testar a estabilidade hidrotérmica, as amostras eram mantidas em suspensão (1% de sólidos) em uma solução tampão de acetato de amônio 0,5 M (pH = 7,0) por 24 horas a 100°C. Após este tempo, a amostra era recuperada por filtração e secagem a 100°C por uma noite. Os difratogramas de raios X da amostra antes e depois deste teste eram comparados para se avaliar a retenção da estrutura.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi realizada uma síntese seguindo o procedimento desenvolvido por Voegtlin *et al.*¹⁰ Esta síntese foi realizada em temperatura ambiente partindo-se de um gel com a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,215 CTABr:4,3 NH₄OH:300 H₂O. Esta amostra apresentou um difratograma de raios X (DRX) típico de uma fase hexagonal (MCM-41) bem ordenada. Neste difratograma pôde-se distinguir claramente 5 picos associados à estrutura da MCM-41, que são: (100), (110), (200), (210) e (300). A adsorção de N₂ sobre esta amostra resultou em uma isoterma do tipo IV, sem a presença de histerese. Esta isoterma se caracteriza por um degrau de adsorção em pressões relativas baixas (aproximadamente 0,27), sendo seguido por uma parte praticamente horizontal. Este degrau de adsorção ocorre devido à condensação capilar em mesoporos de diâmetro uniforme. Após o preenchimento dos mesoporos, ocorre a adsorção em múltiplas camadas sobre a superfície externa da amostra. A partir desta isoterma, a área superficial específica desta amostra foi calculada em 1100 m²/g e seu volume de mesoporos em 0,77 cm³/g. A curva de distribuição de tamanho de poro pelo método BJH apresentou um pico estreito em cerca de 26 Å. Estas características evidenciam que esta amostra apresentava um alto grau de ordenamento.

A partir do procedimento acima, foram variadas as relações NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel de síntese. Na Figura 1 são apresentados alguns difratogramas dos sólidos obtidos nestas sínteses a temperatura ambiente, sendo que as amostras foram denominadas A(x-y), onde x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente. Em uma primeira série de experimentos, foi variada a quantidade de NH₄OH mantendo-se a quantidade total de água constante. Nestes experimentos, o pH do gel variou de 6,2 para NH₄OH/SiO₂ = 0,5 até 10,6 para NH₄OH/SiO₂ = 20. Pela Figura 1, podemos observar

que amostras apresentando uma estrutura hexagonal bem ordenada eram obtidas a partir de géis possuindo relações NH₄OH/SiO₂ entre 2,7 e 20, o que corresponde a um pH entre 8,8-10,6, sendo que, aparentemente, a amostra mais ordenada era obtida de géis com relação molar NH₄OH/SiO₂ igual a 4,3. Em experimentos variando-se a diluição do gel e mantendo-se a relação molar NH₄OH/SiO₂ constante e igual a 3,25 foi observado por DRX que as amostras mais ordenadas eram obtidas para relações H₂O/SiO₂ de 600-800.

As isotermas de adsorção de N₂ das amostras obtidas na síntese em temperatura ambiente a partir de géis com relação molar NH₄OH/SiO₂ menores que 2,15 apresentaram somente um pequeno degrau de adsorção a pressão relativa de aproximadamente 0,26, associado com a condensação capilar em mesoporos primários apresentando diâmetro uniforme. Para pressões relativas acima de 0,5, pode-se notar um aumento gradual da quantidade adsorvida e a presença de histerese, indicando que estas amostras apresentavam mesoporos secundários com diâmetros não regulares (Figura 2). Com o aumento da quantidade de NH₄OH no gel de síntese foram obtidas amostras cujas isotermas apresentavam degraus de adsorção a pressões relativas de 0,26 cada vez maiores e incrementos da quantidade adsorvida a pressões altas cada vez menores, com o desaparecimento da histerese. Isto se refletiu em valores maiores de áreas superficiais e de volumes de mesoporos primários e uma menor contribuição dos mesoporos secundários (comparar os valores de volume de poros por BJH e por t-plot, na Tabela 1).

As amostras obtidas a partir de misturas de síntese com relações molares NH₄OH/SiO₂ superiores a 8,0 (A(8,0-300) e A(20-300)) apresentaram isotermas que praticamente não

possuíam o degrau de adsorção devido à condensação capilar em mesoporos primários. De fato, estas amostras apresentaram valores de área superficial e de volume de mesoporos primários relativamente baixos (ver Tabela 1). Além disto, o t-plot de todas as isotermas das amostras sintetizadas a temperatura ambiente indicou a ausência de microporosidade. As amostras obtidas a partir de géis com relação molar NH₄OH/SiO₂ na faixa de 3,25-4,3 apresentaram uma distribuição de tamanho de poros por BJH muito estreita com um máximo localizado em aproximadamente 25 Å. As demais amostras apresentaram uma distribuição de tamanho de poros mais larga com uma contribuição também de mesoporos com diâmetros superiores a 100 Å. As amostras com razão NH₄OH/SiO₂ igual ou superior a 8,0 apresentaram mesoporos com diâmetros distribuídos em toda a faixa de 20-500 Å, indicando um baixo grau de ordenamento da estrutura destas.

Em linhas gerais, os dados de adsorção de nitrogênio indicaram as mesmas tendências que a difração de raios X. Ambas análises indicaram que as amostras obtidas de géis com razão molar NH₄OH/SiO₂ entre 3,25-4,3 possuíam um alto grau de ordenamento. Entretanto, a adsorção de N₂ nas amostras obtidas a partir de misturas com concentrações maiores de NH₄OH indicou um baixo grau de ordenamento de suas estruturas, embora a análise por DRX indicasse um alto grau de ordenamento (Figura 1.b). Isto pode ser explicado pelo colapso de algumas paredes de sílica entre dois poros, gerando um único poro de maior diâmetro, mas mantendo um certo ordenamento a longa distância.

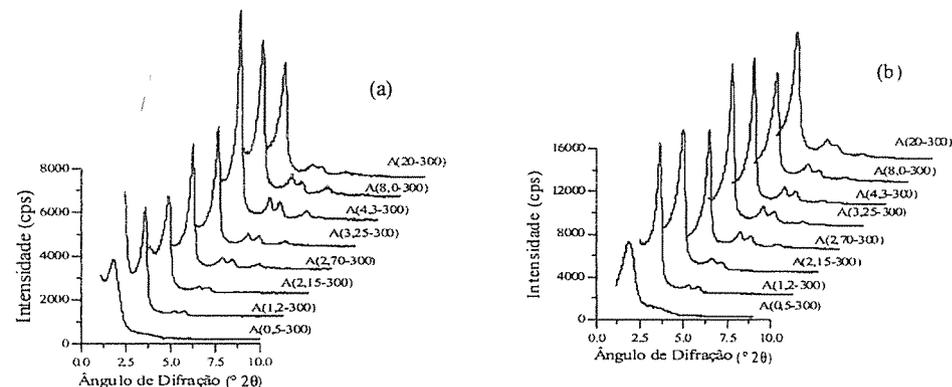


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a temperatura ambiente variando-se a razão NH₄OH/SiO₂ do gel de síntese. (a) Amostras não calcinadas. (b) Amostras calcinadas. As amostras foram denominadas A(x-y), onde x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente.

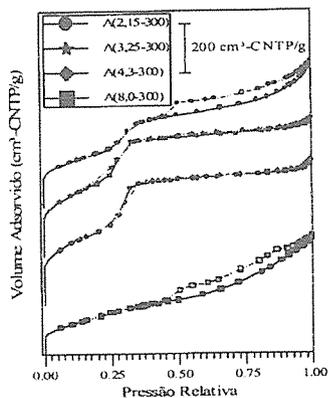


Figura 2. Isothermas de adsorção de N₂ das amostras sintetizadas a temperatura ambiente. As curvas estão deslocadas em 200 unidades no eixo das ordenadas para melhor clareza. Os símbolos cheios representam as curvas de adsorção, enquanto que os vazios representam as de dessorção. As amostras foram denominadas A(x-y), onde x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização das amostras obtidas nos experimentos a temperatura ambiente, bem como daquelas obtidas a 100°C por 24 horas. Observa-se a contração da cela unitária durante a calcinação para todas as amostras. Esta contração ocorre devido à condensação de grupos silanóis promovida pela elevação da temperatura. Pode-se verificar pela tabela que as amostras obtidas na síntese em temperatura ambiente, a partir de géis apresentando pH mais baixo, sofreram menores contrações de cela unitária que aquelas sintetizadas em pH mais alto. Esta menor contração da cela unitária indica que as amostras antes da calcinação já apresentavam um teor relativamente baixo de grupos silanóis, ou seja, que a condensação destes grupos foi favorecida em condições de pH baixo, como relatado no trabalho de Voegtlin *et al.*¹⁷

Na Figura 3 são apresentados alguns difratogramas das amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas, sendo que as amostras foram denominadas B(x-y), onde x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente. Amostras de MCM-41 bem ordenadas eram obtidas para relação molar NH₄OH/SiO₂ na faixa de 4,3-20. Para quantidades menores de NH₄OH, a análise por DRX indicou que as amostras apresentavam mesoestruturas pouco ordenadas ou eram amorfas.

As isothermas de adsorção de N₂ das amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas a partir de géis com relações NH₄OH/SiO₂ menores que 3,25 praticamente não apresentavam o degrau de adsorção em pressões relativas de 0,2-0,4 associado à condensação capilar em mesoporos

primários (Figura 4). Estas isothermas apresentavam um aumento gradual da quantidade adsorvida para pressões relativas acima de 0,6, com histerese, caracterizando a presença de mesoporos secundários com diâmetros não uniformes. Com o aumento da quantidade de NH₄OH no gel de síntese, observava-se que as isothermas das amostras obtidas apresentavam um aumento paulatino no degrau de adsorção a pressão relativa de aproximadamente 0,25, que se refletia no aumento da área superficial e do volume de mesoporos primários (ver Tabela 1). Observando-se as isothermas a pressões relativas altas, nota-se uma redução da quantidade de N₂ adsorvido devido à condensação capilar em mesoporos secundários, indicando uma diminuição do número destes. Comparando-se os valores de volume de poros por t-plot (mesoporos primários) e BJH (mesoporosidade total) na Tabela 1, podemos confirmar esta diminuição da contribuição dos mesoporos secundários com o aumento da concentração de NH₄OH no gel de síntese.

As amostras B(8,0-300) e B(20-300) apresentaram uma distribuição de tamanho de poro por BJH muito estreita, com máximo localizado em aproximadamente 25 Å. As demais amostras sintetizadas a 100°C apresentaram distribuições de tamanho de poro mais largas, com contribuição também dos mesoporos secundários. Também foi verificada a ausência de microporosidade através do t-plot das isothermas de todas as amostras obtidas a 100°C, tal como já tinha sido verificada nas amostras obtidas a temperatura ambiente.

De forma geral, os dados de adsorção de N₂ seguem as mesmas tendências que os de difração de raios X, também para as amostras sintetizadas a 100°C. Na Tabela 1 pode-se observar que as amostras sintetizadas a 100°C apresentaram valores de área superficial e de volume de poros um pouco inferiores àqueles das amostras sintetizadas em temperatura ambiente, provavelmente devido à maior espessura de suas paredes.

Nas amostras obtidas a 100°C, observou-se uma menor contração da cela unitária com a calcinação quando comparadas com aquelas sintetizadas a temperatura ambiente, a partir de géis apresentando a mesma composição (Tabela 1). Esta menor contração da cela unitária indica que em temperaturas de síntese mais altas ocorreu condensação dos grupos silanóis em um grau mais elevado que a temperatura ambiente.

Testes de estabilidade, em solução de acetato de amônio por 24 horas a 100°C, foram realizados com as amostras. Nestes testes verificou-se que as amostras sintetizadas a temperatura ambiente sofriram colapso total de sua estrutura, como foi indicado pela observação do difratogramas das amostras antes e depois dos testes. As amostras obtidas a 100°C, entretanto, tiveram retenção parcial de sua estrutura. Esta retenção foi maior nas amostras sintetizadas a partir de géis apresentando maior concentração de NH₄OH, especialmente daquele cuja relação molar NH₄OH/SiO₂ era igual a 8,0.

Tabela 1. Caracterização físico-química das amostras de MCM-41 por difração de raios X e adsorção de nitrogênio.

Amostra	Distância interplanar d ₍₁₀₀₎ (Å)			pH	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)		Tamanho de poro (Å)	
	Amostra não calcinada	Amostra calcinada	Contração (%)			t-plot ^(a)	BJH ^(b)	t-plot ^(c)	BJH ^(d)
A(0,5-300)	46,70	-	-	6,2	-	-	-	-	-
A(1,2-300)	38,55	38,21	0,9	7,5	-	-	-	-	-
A(2,15-300)	38,71	37,72	2,6	7,7	804	0,38	0,82	32,4	26,2
A(2,70-300)	38,21	35,03	8,1	8,8	-	-	-	-	-
A(3,25-300)	37,09	34,75	6,7	9,2	1093	0,71	0,81	29,9	24,3
A(4,3-300)	37,72	35,59	6,0	9,5	1101	0,77	0,86	31,8	26,1
A(8,0-300)	39,23	35,59	10,2	10,0	576	0,04	0,66	7,2	24,6
A(20-300)	41,27	37,88	8,9	10,6	-	-	-	-	-
B(2,15-300)	-	-	-	7,7	350	0,08	0,39	16,4	23,0
B(2,70-300)	39,23	-	-	8,8	-	-	-	-	-
B(3,25-300)	39,41	-	-	9,2	546	0,17	0,53	18,5	23,3
B(4,3-300)	39,06	38,05	2,6	9,5	647	0,35	0,54	27,1	24,9
B(8,0-300)	39,58	38,05	4,0	10,0	703	0,41	0,58	28,7	24,7
B(20-300)	40,87	40,30	1,4	10,6	806	0,56	0,68	34,3	26,5

(a) Considerando somente mesoporos primários (20-40 Å). (b) Poros de 20-600 Å calculados a partir do ramo de adsorção. (c) Considerando poros cilíndricos e D = 4.V/A. (d) Correspondente ao máximo na curva de distribuição de tamanho de poro. As amostras foram denominadas Z(x-y), onde Z = A (síntese a temperatura ambiente) ou B (síntese a 100°C por 24 h) e x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente.

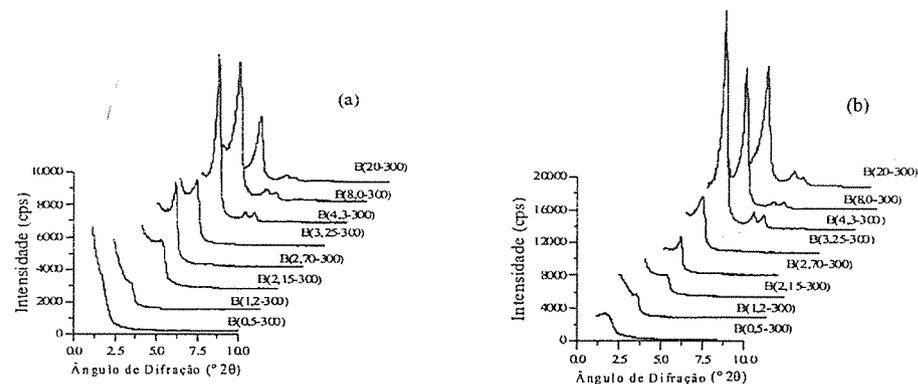


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 sintetizadas a 100°C por 24 horas variando-se a razão NH₄OH/SiO₂ do gel de síntese. (a) Amostras não calcinadas. (b) Amostras calcinadas. As amostras foram denominadas B(x-y), onde x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente.

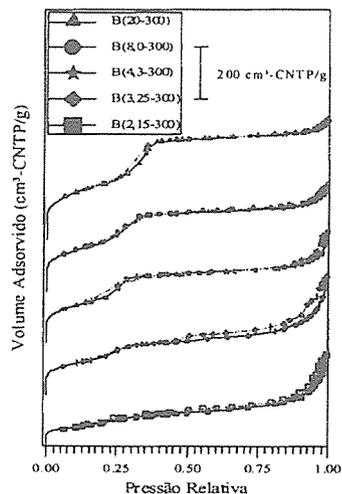


Figura 4. Isothermas de adsorção de N₂ das amostras sintetizadas a 100°C por 24 horas. As curvas estão deslocadas em 200 unidades no eixo das ordenadas para melhor clareza. Os símbolos cheios representam as curvas de adsorção, enquanto que os vazios representam as de desadsorção. As amostras foram denominadas B(x-y), onde x e y são as razões molares NH₄OH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ do gel, respectivamente.

Com base nestes resultados, foi preparado um gel apresentando a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,215 CTABr:8,0 NH₄OH:300 H₂O. Este gel foi colocado em autoclaves a 100°C por 24, 72 e 168 horas, com o objetivo de se verificar se a exposição a temperatura alta por um tempo mais longo contribuiria para aumentar ainda mais a estabilidade. As amostras obtidas em tempos de síntese a 100°C mais longos apresentaram difratogramas de raios X típicos de MCM-41 altamente ordenadas. A estabilidade hidrotérmica destas amostras, no entanto, foi similar a da amostra sintetizada a 100°C por 24 horas.

Conclusões

Foi observado que a síntese de MCM-41 em meio fluorídrico depende de condições reacionais tais como temperatura de cristalização e relação molar H₂O/SiO₂ e CTABr/SiO₂ do gel. Amostras de MCM-41 com alto grau de ordenamento foram obtidas na síntese a temperatura ambiente a partir de géis apresentando a seguinte composição: 1,0 SiO₂:0,215 CTABr:3,25-4,3 NH₄OH:300-600 H₂O. Na síntese a 100°C por 24 horas foram obtidas amostras de MCM-41 com alto grau de ordenamento a partir de géis com a composição: 1,0 SiO₂:0,215 CTABr:8-20 NH₄OH:300 H₂O. Estas amostras apresentaram difratogramas de raios X típicos de MCM-41, onde

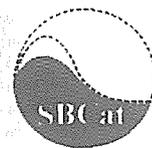
punderam ser identificados 5 picos de difração de uma estrutura hexagonal P6mm. Além disto, suas isothermas de adsorção de N₂ indicaram a presença de um sistema de mesoporos de diâmetro uniforme. As amostras sintetizadas a 100°C se mostraram mais estáveis hidrotérmicamente que aquelas obtidas a temperatura ambiente.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPERJ pelo suporte financeiro (Projetos E26/171858/99 e E26/21023/98). FSB e OAL agradecem ao CNPq pela concessão de bolsas de IC. Somos gratos ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e ao CENPES/PETROBRÁS pela realização das análises por adsorção de N₂ e DRX.

Referências Bibliográficas

1. J.S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. C.T. Kresge *et al.*, *Nature* **1992**, *359*, 710.
3. U. Ciesla e F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 131.
4. A. Corma, *Chem Rev.* **1997**, *97*, 2373.
5. S. Biz e M.L. Occli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1998**, *40*, 329.
6. A. Sayari, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, 102, H. Chon *et al.*, Eds., Elsevier Sci. Pub, **1996**, 1.
7. R. Ryoo e S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317.
8. R. Ryoo; J.M. Kim e C.H. Ko, in: *Studies in Surface Science and Catalysis 117*, L. Bonneviot *et al.* Eds.; Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, **1998**, 151.
9. M.M.L. Ribeiro-Carrott *et al.*, *Langmuir* **1999**, *15*, 8895
10. A.C. Voegtlin *et al.*, *Microporous Materials* **1997**, *9*, 95.
11. J.L. Guth *et al.*, in: *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*, R. Von Balmoos *et al.*, Eds; Butterworth-Heinemann, London, **1993**, 215
12. H.O. Pastore *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *32*, 211.
13. F.H.P. Silva e H.O. Pastore, *Chem. Commun.* **1996**, 833.
14. Q.H. Xia; K. Hidajat e S. Kawi, *Materials Letters* **2000**, *42*, 102.
15. W.J. Kim; J.C. Yoo e D.T. Hayhurst, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *39*, 177.
16. M. Kruk; M. Jaroniec e A. Sayari, *Langmuir* **1997**, *13*, 6267.
17. A.C. Voegtlin *et al.*, *Microporous Materials* **1997**, *10*, 137.



Influência da modificação na ZSM-5 pela presença de ferro na transformação do etanol.

Mauro Eduardo dos Santos Hackbart, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, José Luiz Bernardi Júnior e Clarice Amorim Garcia.

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Maringá-PR, Tel.: 0XX44-2614345, Fax: 0XX44-2614447, e-mail: nadia@deq.uem.br.

Resumo - Abstract

Ferro III foi incorporado por troca iônica (total e parcial) e por impregnação úmida, em zeólita HZSM-5. A zeólita utilizada possuía SAR igual a 50. O ferro foi impregnado em teores de 1,1, 2,9, 3,6, 6,1 e 10,6% em massa e a troca iônica total levou a um teor de 0,45% e a troca iônica parcial de 0,29%. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por absorção atômica, adsorção de nitrogênio, TPR, FTIR, espectroscopia Mössbauer, sendo então testados na transformação do etanol a hidrocarbonetos. A análise TPR evidencia que o ferro é incorporado formando espécies superficiais com diferentes redutibilidades. A análise de FTIR mostra que a estrutura não foi alterada pela impregnação ou troca iônica. A análise do efeito Mössbauer evidencia que sempre há preferencialmente troca iônica antes que ocorra impregnação. Para altos teores de ferro ocorre apenas a desidratação do etanol, produzindo eteno, não ocorrendo polimerização destas cadeias devido à saturação/obstrução dos sítios ácidos da zeólita pela grande quantidade de ferro. O melhor resultado, em termos de conversão a hidrocarbonetos líquidos, foi com o catalisador obtido por troca iônica parcial.

Iron III was incorporated by ionic exchange (complete and partial) and by wet impregnation, in HZSM-5 zeolite. The SAR of the zeolite was 50. The iron was incorporated in contents of 1,1, 2,9, 3,6, 6,1 and 10,6% by mass and the complete ionic exchange led to a content of 0,45% and the partial ionic exchange 0,29%. The obtained catalysts were characterized by atomic adsorption, nitrogen adsorption, TPR, FTIR, Mössbauer spectrum and then tested in the transformation of ethanol to hydrocarbons. TPR analysis shows that iron is incorporated forming superficial kind of different difficult of reduction. FTIR analysis shows that the structure was not changed by impregnation or ionic exchange. The analysis of Mössbauer effect shows that the exchange occurs mostly before the iron reaches the surface of ZSM-5 by impregnation. For higher iron contents, only the dehydration occurs, producing ethene, with no polymerization of these chains due to the saturation or obstruction of the zeolites acid sites by the high content of iron. The best result, in terms of liquid hydrocarbons, was showed by the catalysts obtained by partial exchange.

Introdução

O interesse na síntese de hidrocarbonetos líquidos remonta ao início do século, com o objetivo principal de produção de gasolina. Na época da segunda guerra mundial, o processo de Fischer-Tropsch (FT), com catalisador de Fe e Co, foi utilizado em escala industrial tendo CO+H₂ como mistura reagente. Na década de 70, a Mobil desenvolveu uma zeólita (ZSM-5) capaz de realizar a transformação do metanol à gasolina (processo MTG). Em função do custo da matéria prima e da baixa do petróleo, esta tecnologia não foi largamente utilizada.

Óxidos de metais de transição são geralmente considerados como bons catalisadores de hidrogenação. Adesina¹ comparou a atividade específica de vários

grupos metálicos para a síntese de FT. Foi observado que a produção de hidrocarbonetos em termos de peso molecular diminui na seguinte ordem: Ru>Fe>Co>Rh>Ni>Ir>Pt>Pd. ZSM-5 tem sido em particular o suporte zeolítico preferido para a composição do catalisador bifuncional quando a produção de gasolina é o objetivo porque: sua estrutura porosa favorece à seletividade de forma, sua alta acidez, sua resistência à formação de coque e sua estabilidade sob condições de reação de FT que garantem vida longa ao catalisador.

A produção de hidrocarbonetos líquidos, tanto pela síntese de FT como pelo processo MTG e pela combinação de metais de FT (Fe e Co) com a ZSM-5, parte-se sempre de uma fonte não renovável de matéria

prima, estando portanto sujeito aos mesmos problemas do petróleo.

Schulz e Bandermann² estudaram a conversão do etanol sobre ZSM-5 como uma função da pressão parcial de etanol, da temperatura de reação, velocidade espacial horária e razão Si/Al. Foram obtidas altas seletividades para hidrocarbonetos na faixa do C₈ com temperatura igual a 450°C e razão Si/Al = 25. Diferentes razões etanol/água não influem na conversão até 60% de água, então aumenta a produção de gases em detrimento de líquidos como aromáticos. Ingram e Lancashire³ também estudando a conversão do etanol em hidrocarbonetos sobre a HZSM-5 encontraram a predominância de espécies C₃ obtidos pelo craqueamento de compostos C₆. Machado et al.⁴ estudaram as diferenças entre a transformação do etanol e do metanol sobre HZSM-5. Foi encontrado que para uma conversão de etanol nos níveis da conversão do metanol (cerca de 80%), em hidrocarbonetos líquidos (faixa de C₅ - C₈) a temperatura de reação deve ser 50°C mais alta que para a transformação do metanol, que é de 450°C.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar modificações realizadas em zeólitas HZSM5 pela incorporação de ferro, por impregnação e troca iônica, por caracterização e atividade na reação de transformação do etanol

Experimental

Preparação dos catalisadores

Como zeólita de partida foi utilizada NaZSM-5, amostra fornecida pelo CENPES/PETROBRÁS com razão SiO₂/Al₂O₃ = 50. Essa zeólita sofreu inicialmente trocas sucessivas com NH₄Cl, sendo posteriormente calcinada, produzindo assim sua forma ácida, HZSM-5. A zeólita na forma ácida foi submetida à incorporação de ferro, que foi introduzido por troca iônica total e parcial com FeCl₃.6H₂O e por impregnação úmida de Fe(NO₃)₃.9H₂O de modo a obter-se diferentes teores de ferro, sendo calcinada a 450°C/6h.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por absorção atômica em equipamento marca Varian, modelo SpectrAA 10plus; adsorção de nitrogênio em um equipamento marca Micromeritics modelo ASAP-2000; redução à temperatura programada (TPR) em um equipamento montado (DEQ/UEM) com taxa de aquecimento de 10°/min e patamar máximo de 950°C, com mistura redutora Ar-H₂ 1,75%; espectroscopia Mössbauer em equipamento montado (DFI/UEM) na geometria de transmissão, temperatura ambiente e fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh com atividade de 20mCi e espectroscopia ao infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Teste catalítico

O teste catalítico foi realizado em uma unidade de reação à 500°C utilizando-se 0,2g de catalisador que foi empastilhado, quebrado e selecionado na faixa -35 +20mesh e então misturados com 0,2g de sílica para minimizar os efeitos da perda de carga e colocados no interior do reator preparado anteriormente com lâ de vidro para assim formar o leito. Acima do catalisador eram colocados mais 0,05g de sílica para evitar o contato direto do reagente com o catalisador e aumentar a dispersão superficial deste. A vazão de gás de arraste (N₂) era mantida a 40mL/min e a vazão de reagente em 2,9g/h de etanol. Por dificuldades inerentes ao próprio sistema de reação não foi possível estabelecer condições de regime cinético para os testes. Dessa forma nos resultados obtidos podem aparecer efeitos de transferência de massa não quantificados. Os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo a gás utilizando uma coluna Porapak Q. Os produtos líquidos foram caracterizados com uma coluna capilar Carbowax 50m em um cromatógrafo Varian 3300 com detector de ionização de chama, e por análise ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e espectrometria de massa.

Resultados e Discussão

Pela análise de absorção atômica foi obtido o teor real de ferro para cada catalisador, conforme mostrado na Tabela I.

Tabela I - Teor de ferro obtido.

Catalisador	%Fe obtido
Fe/ZSM-5a	1.07
Fe/ZSM-5b	2.93
Fe/ZSM-5c	3.60
Fe/ZSM-5d	6.09
Fe/ZSM-5e	10.60
Fe-ZSM-5f	0.45
Fe-ZSM-5g	0.29

Sendo os catalisadores a, b, c, d e e os catalisadores obtidos por impregnação, f e g por troca iônica total e parcial respectivamente.

Das análises de adsorção de nitrogênio foram determinados área superficial total pelo método BET, áreas e volumes de microporos e mesoporos, mostrados nas tabelas II e III.

Os resultados mostram valores bem menores para a NaZSM-5, possivelmente pela presença de templates na

estrutura da ZSM-5, que desaparecem após a calcinação. Para os catalisadores preparados por impregnação nota-se uma redução brusca na área de mesoporos para a zeólita com 10,6% de Fe em massa impregnado, variando pouco para os demais catalisadores, mostrando assim uma possível saturação dos microporos pela presença de ferro, fazendo com que o mesmo passe a depositar-se fora da rede da ZSM-5. Não há variação significativa para os catalisadores obtidos por troca iônica, não havendo portanto influência da troca de íon trivalente Fe³⁺ por três cátions monovalentes.

Tabela II - Resultados das áreas total (BET), de mesoporos e de microporos obtidos por adsorção de nitrogênio.

Catalisadores	Área Total (BET)	Área de Mesoporos	Área de Microporos
NaZSM-5	218	38	203
HZSM-5	370	64	358
Fe/ZSM-5a	351	66	336
Fe/ZSM-5b	356	74	339
Fe/ZSM-5c	324	57	311
Fe/ZSM-5d	327	65	309
Fe/ZSM-5e	307	48	301
Fe-ZSM-5f	376	74	362
Fe-ZSM-5g	382	82	361

Os valores obtidos para volume de microporos e volumes de mesoporos estão em sintonia com os de área superficial. Através da diminuição do volume de microporos pode-se concluir que o Fe₂O₃ deposita-se primeiramente nos canais da zeólita para então depositar-se em poros maiores. Nos catalisadores obtidos por troca iônica há um aumento nos volumes de microporos e mesoporos mostrando a presença de Fe compensando carga na rede da zeólita.

A Figura 1 mostra o perfil do TPR para os catalisadores obtidos por impregnação. Nota-se um pequeno pico a 69°C pode ser atribuído à adsorção superficial de H₂, que vai diminuindo com o aumento do teor de Fe. O perfil de

redução do óxido de ferro mássico (linha pontilhada na figura) mostrou que a redução ocorre em dois níveis, inerente ao próprio óxido. O primeiro pico, provavelmente referente à transformação de Fe₂O₃ a Fe₃O₄, segundo literatura⁵, ocorre a 236°C. Já para todos os catalisadores esse pico ocorre a 411°C, indicando que o suporte dificulta a redução. O segundo pico de redução do óxido de ferro mássico, bem maior, refere-se à complementação da redução a ferro metálico.

Tabela III - Resultados dos volumes de mesoporos e de microporos obtidos por adsorção de nitrogênio.

Catalisadores	Volume de Mesoporos	Volume de Microporos
NaZSM-5	0,037	0,098
HZSM-5	0,051	0,170
Fe/ZSM-5a	0,054	0,160
Fe/ZSM-5b	0,057	0,162
Fe/ZSM-5c	0,058	0,149
Fe/ZSM-5d	0,059	0,147
Fe/ZSM-5e	0,054	0,143
Fe-ZSM-5f	0,059	0,172
Fe-ZSM-5g	0,065	0,172

A região maior, correspondente à complementação da redução do ferro, apresenta-se com ondulações nos catalisadores Fe/ZSM-5. Para o catalisador Fe/ZSM-5a observa-se nitidamente três picos máximos (512, 631 e 761°C) provavelmente devido à redução de ferro com diferentes graus de acessibilidade.

Com o aumento do teor de ferro, essas diferenças vão-se reduzindo. Isto ocorre devido à maior quantidade de ferro, facilitando a redução por promover uma distribuição não preferencial. A amostra com teor de ferro em 10%, apresenta uma curva de redução semelhante à do óxido de ferro mássico. Não foi notado nenhuma redução para as amostras obtidas por troca iônica na faixa de temperatura analisada, mostrando que a calcinação mantém os íons de ferro na posição de cátions de compensação e que não há formação de ninhos de óxido de ferro pela aglomeração dos cátions hidratados com posterior perda de água.

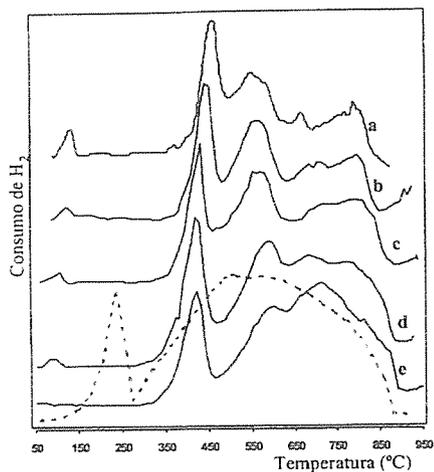


Figura 1 - Perfil de TPR para os catalisadores obtidos por impregnação (a: ZSM5a, b: ZSM5b, c: ZSM5c, d: ZSM5d, e: ZSM5e e pontilhada, Fe₂O₃ mássico).

Para a análise de FTIR observou-se duas bandas na faixa dos grupos OH. Segundo Van Santen⁶, ao infravermelho, essa ligação pode vibrar de três modos distintos: estiramento da ligação OH, absorção na região entre 3650 e 3550cm⁻¹, flexão do plano da ligação OH a 1050cm⁻¹ e flexão fora do plano a 400cm⁻¹. Nota-se nos resultados encontrados um deslocamento para frequências menores ficando a região de estiramento das ligações OH para 3481cm⁻¹ e 3665cm⁻¹ que podem ser atribuídas aos sítios ácidos de Brønsted e aos grupos silanol respectivamente.

Nota-se que pela impregnação de ferro estas bandas vão desaparecendo gradualmente, até o total desaparecimento da banda referente ao grupo silanol para a zeólita com 10% de Fe impregnado. Isto é atribuído ao recobrimento do ferro na superfície. Há uma maior redução da acidez de Brønsted para os catalisadores obtidos por troca. Não foi notada nenhuma alteração nas bandas características da ZSM-5, comprovando que não houve alteração estrutural da zeólita. Na região de flexão do plano da ligação OH referente aos sítios ácidos de Brønsted nota-se um deslocamento para frequências menores a medida que aumenta o teor de ferro nas amostras impregnadas. Esta perturbação provocada nas ligações OH da região de flexão do plano também foi evidenciada por Chen et al.⁷ e Sárkány e Sachtler⁸.

A análise do espectro Mössbauer para os catalisadores com ferro impregnado mostrou ser o mesmo a

superposição de dois sub-espectros (Figura II), correspondentes a dois diferentes tipos de ferro. O primeiro sub-espectro composto por um sexteto bem definido (H=512kOe) corresponde ao α -Fe₂O₃. O segundo, um dubleto central sobreposto ($\Delta E_Q = 0,77\text{mm/s}$), é característico de um sítio não magnético, possivelmente Fe em matriz de zeólita, onde ocorreu a troca iônica do H⁺ pelo Fe³⁺. A área relativa do segundo subespectro é praticamente constante, o que comprova que independente do teor de ferro a ser impregnado, sempre uma fração (de mesma quantidade) será incorporada por troca iônica.

Foram feitos testes catalíticos de transformação do etanol para todos os catalisadores com o objetivo de verificar a interferência da presença de ferro nos produtos da reação obtidos. Pelo fato de não se garantir regime cinético, a análise não garante atividade efetiva do catalisadores. Os resultados obtidos para os produtos gasosos comprovam que quanto maior o teor de ferro, maior a conversão para eteno. Também observou-se que não houve quebra de ligação C-C nas condições de reação utilizadas. Para os catalisadores com teor de Fe $\geq 3,6\%$ nota-se uma conversão de 100% a eteno, conforme pode ser visto na Tabela IV. Isto ocorre devido à principal característica do ferro que seria a formação de compostos primários de Fischer-Tropsch que na presença da ZSM-5 teriam o crescimento das cadeias e resultariam em hidrocarbonetos pesados, mas com o aumento do teor de ferro esta seletividade é aumentada para produtos de baixo número de carbonos. Com altos teores de ferro pode ocorrer troca total e com isto total eliminação dos sítios ácidos originais, responsáveis pelo crescimento de cadeia dos hidrocarbonetos formados.

Houve uma dificuldade na identificação dos componentes dos produtos líquidos obtidos devido ao excesso de picos obtidos no cromatograma. Na Tabela IV é apresentada a conversão total do etanol. Observa-se por esta tabela que há uma maior conversão para os catalisadores impregnados, mas esta conversão não é seletiva a hidrocarbonetos líquidos. Na transformação, o etanol é primeiramente convertido a eteno (desidratação e após a hidrocarbonetos pesados, Tsakiris et al.⁹ Como a presença de ferro acelera a reação de desidratação e por consequência da impregnação há uma diminuição brusca nos sítios ácidos originais, Vendrine et al.¹⁰, isto faz com que a formação do eteno seja bem maior que a formação de hidrocarbonetos, fazendo com que este passe a ser o principal produto da reação. Tendo-se os valores de conversão total e de conversão do etanol a eteno, podemos então calcular a conversão do etanol a hidrocarbonetos.

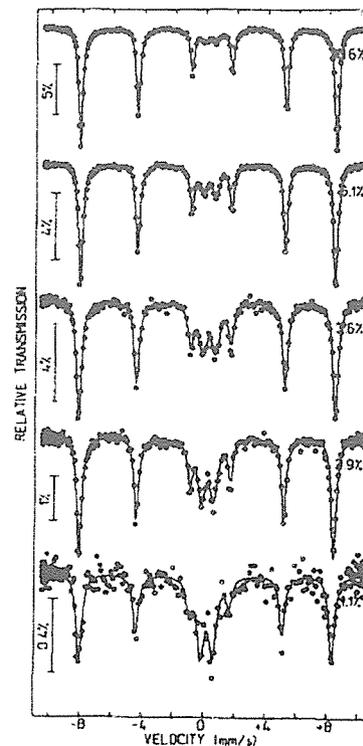


Figura II - Espectro Mössbauer.

Observa-se na tabela IV que a maior seletividade obtida a hidrocarbonetos é referente ao catalisador obtido por troca parcial. O baixo teor de ferro obtido paa troca parcial faz com que a reação de formação de etileno não seja muito alterada com relação à HZSM-5 e conforme Brabee et al.¹¹ a presença de sítios ácidos não é necessária para as reações primárias e o teor de ferro baixo ocasiona uma permanência dos sítios ácidos originais fazendo com que exista um aumento da seletividade a hidrocarbonetos pesados.

Com isto pode-se observar que a incorporação de ferro na ZSM-5 pode ser eficaz desde que seja feita em baixos teores de ferro, contribuindo para um aumento da conversão total, bem como para um aumento no maior percentual de hidrocarbonetos C₄.

Devido à dificuldade de caracterização de produtos líquidos, foi necessário a realização de um teste extra de 12 horas de duração para obtenção de amostra suficiente para a extração da fase não-aquosa para posterior caracterização por ressonância magnética nuclear, cujos resultados foram tratados através de procedimento

utilizado pelo DQI/UEM para determinação de composição de fração do petróleo, segundo funções (aromáticos, parafinas, etc). O catalisador utilizado para este teste foi o HZSM-5 por apresentar maior distribuição de produtos líquidos. Através do tratamento dos resultados de análise de ressonância nuclear de ¹H e ¹³C foi obtida a quantificação de parafinas, olefinas e aromáticos, mostrada na tabela V.

Tabela IV - Conversão percentual do etanol:

Catalisadores	total	a eteno	a hidrocarbonetos C ₄
NaZSM-5	23,22	4,05	19,17
HZSM-5	73,37	39,25	34,12
Fe/ZSM-5a	100	67,34	32,66
Fe/ZSM-5b	100	89,24	10,76
Fe/ZSM-5c	100	100	0
Fe/ZSM-5d	100	100	0
Fe/ZSM-5e	100	100	0
Fe-ZSM-5f	84,81	56,31	28,50
Fe-ZSM-5g	98,49	49,59	49,00

O mesmo produto utilizado para análise de RMN foi analisado em um espectrofotômetro de massa e foram encontrados: benzeno, tolueno, etilbenzeno, meta/para e/ou orto-xileno, meta/para etiltolueno e metil/etil benzeno. Este resultado está de acordo com Vendrine et al.¹⁰ que obteve como principais produtos aromáticos tolueno, xileno e benzeno (em menor proporção).

Tabela V - Resultados da análise RMN para ¹H e ¹³C para o produto líquido obtido da amostra HZSM-5

Produto obtido	Percentual
Parafinas totais	5,6%
Olefinas	7,0%
Aromáticos	87,2%

Como com os demais catalisadores não foi realizado o teste de 12 horas, foram comparados os cromatogramas do teste do catalisador HZSM-5 com o Fe-ZSM-5g e nota-se uma maior seletividade do segundo a hidrocarbonetos

pesados tal como meta/para e/ou orto-xileno, meta/para etiltolueno, e metil/etil benzeno.

Conclusões

De um modo geral podemos concluir que o presente trabalho contribuiu para um melhor entendimento da função do ferro em catalisadores Fe/HZSM-5 na produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Deve-se ressaltar que não houve redução prévia do ferro, estando o mesmo como Fe³⁺ variando apenas se compensando carga do alumínio na estrutura zeolítica ou em ninhos de óxido de ferro.

Pelos resultados obtidos notamos que a incorporação de Fe na ZSM-5 por troca iônica ou impregnação não alterou a sua razão SiO₂/Al₂O₃, indicando que não houve perda de Al com a incorporação de ferro.

Foi observado também que a impregnação mostrou uma redução na área superficial total e na área de microporos, não alterando a área de mesoporos para zeólitas com teor de ferro menor que 10%, demonstrando que o ferro deposita-se preferencialmente nos canais da zeólita. Para a zeólita impregnada com 10% de Fe em massa, notou-se uma queda brusca na área de mesoporos indicando que pode ter ocorrido uma saturação dos canais da zeólita e fazendo com que o ferro passe a depositar-se na estrutura extrarreticular. Não foram observadas variações das propriedades texturais para as zeólitas obtidas por troca iônica.

A análise de TPR evidencia que o ferro é incorporado em diferentes níveis de dificuldade de redução. Com o aumento do teor de ferro, essas diferenças vão reduzindo-se, com o ferro tendendo a comportar-se como óxido de ferro massico. Não foi evidenciado nenhum perfil de redução para as amostras obtidas por troca iônica, mostrando a presença apenas de um ferro não metálico com carga iônica.

A análise de FTIR para a forma ácida, HZM5, evidenciou a presença de acidez de Brønsted e bandas referentes a presença de grupos silanol na superfície da zeólita. Para as amostras com maior teor de ferro, há um alongamento da banda a 1100cm⁻¹ provavelmente provocada pela presença de Fe. Não foi notado alteração na cristalinidade da ZSM-5 e nem presença de ferro em sua estrutura.

A análise do efeito Mössbauer evidenciou que sempre há preferencialmente troca iônica antes que o ferro passe a depositar-se na superfície da ZSM-5 por impregnação. Isto é evidenciado pela presença de um sexteto bem definido correspondente à presença de α-Fe₂O₃ (ferro impregnado) e um dubleto central sobreposto correspondente a um sítio não magnético provavelmente ferro iônico compensando carga do tetraedro de alumínio.

O teste catalítico permitiu concluir que para altos teores de ferro ocorre apenas a desidratação do etanol

produzindo etileno, que seria em função da característica do ferro na produção de compostos primários de Fischer-Tropsch, não ocorrendo a polimerização destas cadeias devido à saturação dos sítios ácidos da zeólita pela grande quantidade de ferro, provocando sua total eliminação. Dessa forma altos teores de ferro anulam a influência da zeólita, havendo comportamento característico de óxido de ferro massico.

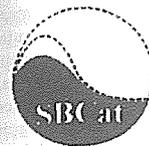
Para as zeólitas obtidas por troca iônica houve uma melhor formação de hidrocarbonetos com relação às zeólitas impregnadas. O melhor resultado foi evidenciado para o catalisador obtido por troca parcial, que obteve uma conversão a hidrocarbonetos maior que a HZSM-5. A presença de ferro resultou em um aumento na seletividade para hidrocarbonetos pesados.

Agradecimentos

Ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pelas análises de adsorção de nitrogênio, ao CENPES/PETROBRÁS pelo fornecimento da zeólita de partida, ao Departamento de Física - UEM pela análise por espectroscopia Mössbauer e ao Departamento de Química - UEM pelas análises de FTIR, RMN e Espectrometria de Massa.

Referências Bibliográficas

1. A. A. Adesina *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138, 345.
2. J. Shulz; F. Bandermann *Chemical Engineering Technology*, 1994, 17, 179.
3. C. W. Ingram; R. J. Lancashire *Catalysis Letters*, 1995, 31, 395.
4. N. R. C. F. Machado; R. P. Peguin; R. C. P. Rizzo, *Anais 9º Congresso Brasileiro de Catálise*, 1997, vol.2, 446.
5. O. A. Ohlweiler, Química Inorgânica, 1973, vol. II, Ed. Edgard Blucher Ltda.
6. R. A. Van Santen in *Advanced Zeolite Science and Applications*, Ed.; J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp, 1994, Vol 85, 273 - 327.
7. L. Chen, L. Lin, Z. Xu, X. Li, T. Zhang *Journal of Catalysis*, 1995, 157, 190.
8. J. Sárkány, W. M. H. Sachtler *Zeolites*, 1994, 14, 7.
9. C. Tsakiris, G. Pop, D. Ivănescu, C. Florea, O. Muntean, L. Bozga *Revista de Chimie*, 1995, 46, 214.
10. J. C. Vendrine, P. Dejaifve, E. D. Garbowski *Catalysis by Zeolites*, 1980, 29.
11. I. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. Novákova, I. Kubelkova, J. Meusinger *Applied Catalysis A: General*, 1998, 170, 486.



Densidade de sítios ácidos em catalisadores de craqueamento usando dessorção de n-propilamina

Danielle de Oliveira Rosas^{1*}; Lam Yiu Lau²; Ricardo Drolhe M. Pimenta²; Raymond J. Gorte¹

¹Petrobras/Cenpes -THPE; * dani@cenpes.petrobras.com.br;

²Petrobras/Cenpes - TFCC **yl2@cenpes.petrobras.com.br

Resumo - Abstract

A adsorção de alquilamina em zeólitos resulta em um estado bem definido, com a adsorção de uma molécula de amina para cada átomo de alumínio da estrutura zeolítica. A temperaturas elevadas este complexo se decompõe gerando amônia e a olefina menos substituída. A quantidade de sítios ácidos de Brønsted pode ser relacionada ao número de moléculas de amina decomposta, ou finalmente, à quantidade de amônia formada. Neste trabalho, uma amostra de catalisador de equilíbrio (Ecat) foi separada em frações e analisada usando n-propilamina. A quantidade de amônia dessorvida é relacionada à atividade MAT. Algumas propostas são apresentadas com o objetivo de empregar este método para a obtenção de informações sobre catalisadores comerciais de craqueamento catalítico.

Adsorption of alkylamine in zeolites results in a well-defined adsorption state, corresponding to one amine per framework alumina. At elevated temperatures this complex decomposes to ammonia and olefin products. The quantity of Brønsted acid sites can be related to the number of alkylamine molecules decomposed, or finally, the amount of ammonia formed. In this study an equilibrium catalyst (Ecat) was separated in fractions and examined using n-propylamine. The quantity of desorbed ammonia correlates with MAT actives. Proposition was made to make further use of this method to get more information on complex commercial fluid catalytic cracking catalysts.

Introdução

Apesar do grande desenvolvimento da indústria de catalisadores de craqueamento catalítico, percebe-se o atual interesse industrial no estudo da acidez e dos processos de desativação sofrido por estes sólidos.

Uma unidade de craqueamento catalítico industrial, em geral, trabalha com uma mistura de frações de catalisador com diferentes ciclos ou tempos de utilização. No processo atual, de tempos em tempos, uma quantidade de catalisador virgem é adicionada, e uma parte do catalisador gasto é retirada. Esta mistura de frações é denominada catalisador de equilíbrio, Ecat. Atualmente, acredita-se que não somente pelo estudo do Ecat, mas também de frações de Ecat com diferentes idades pode-se entender melhor os processos de desativação.

A desativação dos catalisadores de craqueamento pode ocorrer por diferentes vias, entretanto, as principais são: a sinterização, a desaluminização hidrotérmica da zeólita, o envenenamento, e o bloqueio dos sítios ativos por metais presentes na carga craqueada, como por exemplo, o vanádio. Estes processos de desativação ocorrem sempre combinados, diminuindo a quantidade de sítios ativos. No estudo de Ecat, os resultados de testes padrões de atividade catalítica, como por exemplo, o teste de micro-atividade na carga real (MAT), permitem informações sobre o desempenho do catalisador. Entretanto, para interpretações consistentes sobre o desempenho, são necessárias informações obtidas por outros métodos de caracterização como textura, composição metálica e acidez.

A dessorção de amônia com programação de temperatura vem sendo aplicada para a quantificação de sítios ácidos de sólidos. Nas análises de zeólitos e catalisadores a base de zeólitos, a interpretação dos resultados destas análises não é tarefa trivial. Segundo

¹ Department of Chemical Engineering - University of Pennsylvania.

Gorte [1], a adsorção da amônia não ocorre exclusivamente nos sítios de Brønsted e, como a temperatura de dessorção é muito baixa, as moléculas dessorvidas são readsorvidas com facilidade, provocando alargamento da curva de dessorção. Paralelamente a isto, a amônia fisissorvida não é facilmente separada da quantidade quimissorvida, levando-nos a superestimar a quantidade de sítios de Brønsted.

O infravermelho com adsorção de piridina também é muito bem aplicado para medida de acidez de sólidos. Entretanto, para a quantificação de sítios ácidos de zeólitos e catalisadores desativados esta técnica não tem oferecido resultados satisfatórios. A presença de numerosos sítios de Lewis resultantes da desativação, assim como, a existência de alumina fora da rede em interação com a sílica do catalisador mascaram a medida dos sítios ácidos de Brønsted [2, 3].

Na adsorção de alquilaminas em zeólitos, as moléculas de amina são protonadas pelo alumínio tetraédrico da estrutura zeolítica, formando o ion alquilamônio [4, 5]. O par ion alquilamônio/alumínio atua como um complexo de adsorção, estável a temperaturas relativamente altas. Iniciada a dessorção, a amina fisissorvida é liberada a temperatura relativamente baixa e, a temperaturas mais altas, o complexo de adsorção se decompõe gerando amônia e a olefina menos substituída. Como as temperaturas de dessorção são diferentes, é possível a separação das substâncias envolvidas em cada uma das etapas. A quantidade de amina decomposta pode ser diretamente relacionada ao número de átomos de alumínio tetraédricos da estrutura, ou melhor, à concentração de sítios ácidos de Brønsted.

Neste trabalho, mostraremos alguns resultados da caracterização textural, micro-atividade catalítica e quantificação de sítios ácidos de Brønsted por dessorção de n-propilamina, de frações correspondentes a diferentes densidades, de um catalisador de equilíbrio comercial, obtido em uma unidade industrial da Refinaria de Paulínia (REPLAN).

Experimental

A composição química do catalisador comercial utilizado é apresentada na tabela 1. O catalisador de equilíbrio fornecido foi separado em frações com diferentes densidades, seguindo procedimento anteriormente descrito na literatura [6].

A quantificação dos sítios ácidos de Brønsted do Ecat foi realizada em um TPD/TPR 2900 comercializado pela Micromeritics adaptado a um cromatógrafo HP 5890. Para a adsorção de n-propilamina, tratou-se cerca de 40mg de amostra, em reator de quartzo, na fornalha do equipamento onde foi feita a adsorção. A amostra foi

tratada a 500°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min, em fluxo de hélio de 60cm³/min. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e sujeita a pulsos de hélio saturado com n-propilamina. Para a saturação do gás, utilizou-se o saturador fornecido pela Micromeritics, mergulhado em banho de gelo. A adsorção de n-propilamina foi monitorada pelo sinal do TDC do equipamento. Depois de saturada, a amostra foi mantida a temperatura ambiente por 1 hora em fluxo de hélio. Elevou-se, então, a temperatura da fornalha para 100°C com taxa de 10°C/min. A amostra foi mantida nesta temperatura por 2 horas de modo a garantir o arraste do excesso de n-propilamina fisissorvida.

A amostra foi, em seguida, sujeita a rampa de aquecimento de 5°C/min até 500°C. Durante o aumento da temperatura os produtos da dessorção foram recolhidos em uma trapa mergulhada em nitrogênio líquido. Terminada a dessorção, o que foi garantido pela monitoração do sinal do detector, a trapa foi isolada do sistema e aquecida a temperatura ambiente. Os produtos da dessorção foram em seguida injetados em cromatógrafo HP 5890, munido de uma coluna empacotada Chromosorb 103, onde foram devidamente separados e quantificados.

O cromatógrafo opera com vazão de gás de arraste (hélio) de 88 cm³/min. A temperatura do forno foi 40°C no início da injeção e a partir de 15 minutos foi aumentada com taxa de 5°C/min até o máximo de 150°C. As temperaturas de operação do injetor e detector foram, respectivamente, 120 e 150°C.

Tabela 1- Composição química do catalisador comercial

	%
Al ₂ O ₃	36,0
SiO ₂	59,2
RE ₂ O ₃	2,3
Na ₂ O	0,5

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento ASAP 2400 da Micromeritics. O valor da área dos catalisadores foi calculado pelo método BET e o volume de microporos calculado pelo método tplot utilizando a equação de Harkins-Jura na faixa entre 6 e 9Å [7].

Para a avaliação das propriedades catalíticas das frações do Ecat empregou-se o teste de micro-atividade (MAT) de acordo com procedimento ASTM D 3907-80, adaptado para cargas pesadas brasileiras, com temperatura de reação de 520°C, velocidade espacial de 15,3 h⁻¹ e razão mássica de catalisador/óleo 5, 5,5 e 6 para

cada uma das frações. A conversão, interpretada como atividade do catalisador, foi definida como o percentual da carga, em peso, convertido em coque, gás e gasolina.

Resultados e Discussão

As propriedades texturais das frações do Ecat, assim como, a quantidade de metais da superfície são mostrados na tabela 2. Pelos resultados apresentados, observa-se uma correlação direta entre os valores de área e o teor de metais das frações. Encontra-se na literatura resultados que mostram que o teor de níquel nas frações de Ecat pode ser diretamente relacionado à idade do catalisador [6]. Esta afirmação pode ser utilizada para comprovar o fracionamento da amostra de Ecat por idade.

Tabela 2- Propriedades texturais e teor níquel e vanádio

Fração	BET[m ² /g]	MiPV[m ³ /g]	V [ppm]	Ni [ppm]
1	113	0,0418	3019	4277
2	128	0,0457	2690	3524
3	136	0,0491	2705	3270
4	151	0,0543	2501	2602
Ecat	132	0,0460	2776	3843

O Ecat é uma alíquota do catalisador original, sem sofrer o processo de separação.

Os resultados de conversão do teste de micro-atividade, com diferentes relações mássicas catalisador/óleo, para cada uma das frações do Ecat são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Conversão MAT

Fração	Conversão [% peso]		
	Cat/óleo 5	Cat/óleo 5,5	Cat/óleo 6
1	50,9	58,1	55
2	56,7	59,4	63,4
3	-	-	-
4	71,5	71,1	74,2
Ecat	57,3	59,6	64,1

Novas alíquotas do Ecat foram separadas seguindo o mesmo procedimento e analisadas por dessorção de n-propilamina. Foram quantificados os três principais componentes da corrente de dessorção do sistema Ecat/n-

propilamina: n-propilamina, amônia e propeno. Entretanto, uma série de outros produtos foram identificados por espectrometria de massas (eteno, propano, butenos e pentenos).

A propilamina recolhida é resultante da dessorção de espécies fisissorvidas e quimissorvidas em sítios não específicos, e amônia e propeno são gerados, em quantidades iguais, pela decomposição da n-propilamina quimissorvida nos sítios ácidos de Brønsted.

Sabe-se que o propeno em contato com catalisador a altas temperaturas sofre uma série de reações de oligomerização e craqueamento. Provavelmente este é o fator responsável pela formação dos sub-produtos identificados por espectrometria de massas. Esta suposição é reforçada pela observação de que a quantidade de propeno recolhido é muito menor que a de amônia, diferente do esperado. Por este motivo, escolheu-se a quantidade de amônia dessorvida para a quantificação dos sítios de Brønsted.

As propriedades texturais e a quantidade de amônia resultante da decomposição da n-propilamina nos sítios de Brønsted das frações de Ecat são apresentadas na tabela 4.

A diminuição dos valores de área específica das frações do Ecat, observados na tabela 3, pode ser diretamente atribuída ao tempo de utilização do catalisador, em função, principalmente, da sinterização da superfície.

Tabela 4- Propriedades texturais e quantidade de amônia gerada

Fração	BET[m ² /g]	MiPV[m ³ /g]	NH ₃ [μmoles/g]	NH ₃ [μmoles/m ²]
0	182	0,0605	80,1	0,440
1'	113	0,0419	19,4	0,172
2'	123	0,0461	36,9	0,300
3'	133	0,0473	29,9	0,225
4'	152	0,0562	47,2	0,311
Ecat	132	0,0460	31,2	0,236

A fração 0 é referente a uma alíquota de catalisador, sem metais, desativado hidrotérmicamente.

Na Tabela 4, percebe-se que a quantidade de amônia dessorvida por grama de catalisador decresce a medida que a área específica da fração de Ecat diminuiu. Observa-se pela figura 1, entretanto, que a medida de acidez é mais sensível ao envelhecimento do catalisador que a medida de área.

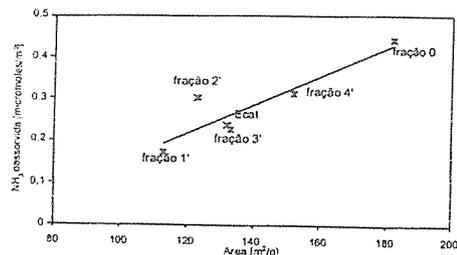


Figura 1. Relação entre a área específica e a quantidade de amônia dessorvida por área da fração de Ecat.

Pela figura, percebe-se que o número de sítios já normalizado por área ainda apresenta queda.

Os valores de área variam entre 110 e 180 m²/g (~60%) ao passo que a acidez varia de 0,17 a 0,44 μmol/m², equivalente a 160%. Esta observação reflete a existência de outros fenômenos, diferentes da sinterização, relacionados à diminuição da densidade de sítios ácidos de Brønsted. A diminuição da quantidade de sítios ácidos de Brønsted pode ser interpretada como diminuição da quantidade de alumínio tetraédrico da estrutura zeolítica em função do tempo de utilização do catalisador.

Na figura 2 pode-se observar a correlação aproximadamente linear entre atividade das frações de Ecat e a densidade de sítios de Brønsted.

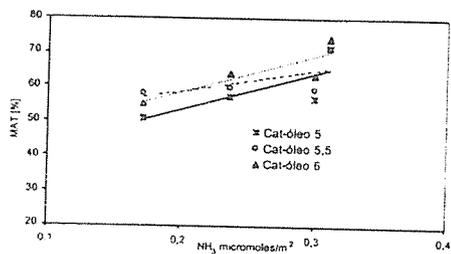


Figura 2. Atividades MAT em função da quantidade de amônia dessorvida por área de catalisador.

Neste caso a diferença de sensibilidade é ainda maior que a observada na figura 1. Para a relação Cat-óleo 6, por exemplo, enquanto a fração difere em 34% em atividade, variando entre 74 e 55 pontos, a quantidade de amônia dessorvida varia entre 0,44 e 0,17 (~160%).

Conclusões

A dessorção de n-propilamina com programação de temperatura mostrou-se uma ferramenta sensível para a determinação do número de sítios ácidos de Brønsted de catalisadores de craqueamento catalítico.

A densidade de sítios em função da idade de frações é um parâmetro bastante interessante na caracterização do processo de desativação do catalisador uma vez que a diminuição do valor dessa medida, normalizada por área, aponta para a ocorrência outros fatores químicos como desaluminização e envenenamento por metais além da sinterização.

Com relação ao caráter da fração do catalisador de equilíbrio, obtida para a unidade industrial em questão, pode-se observar a existência de uma relação linear entre a área superficial e a densidade de sítios ácidos de Brønsted do catalisador, e entre a densidade de sítios ácidos de Brønsted e a atividade MAT do catalisador de equilíbrio. Convém salientar, que essas correlações podem ser características também da unidade e não devem portanto ser generalizadas.

Referências Bibliográficas

1. A. I. Biaglow; D. J. Parrillo; R. J. Gorte. *J. Catal.* **1993**, *144*, 193.
2. V. L. D. L. Camorim; R. E. Roncolato, in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, vol 1, 290.
3. M. B. B. de Almeida; E. F. Souza-Aguiar, in Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise, Gramado, 1993, vol 1, pag 1.
4. A. I. Biaglow; D. J. Parrillo; G.T. Kokotailo; R. J. Gorte. *J. Catal.* **1994**, *148*, 213.
5. A. I. Biaglow; C. Gittelman; R. J. Gorte; R. J. Madon. *J. Catal.* **1991**, *129*, 88.
6. J. L. Palmer; E. B. Cornelius. *Appl. Catal.*, **1987**, *35*, 217.
7. B. C. Lippens; J. H. de Boer. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319.



Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica da MnTBzPyP Encapsulada nas Zeólitas X e Y.

Fabiana C. Campos^{1*}, Ieda L. V. Rosa¹, Gianluca C. Azzellini², Rodrigo M. Liegel²

¹Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Química, Via Washington Luiz, Km235, CEP: 13565-905, São Carlos - SP

²Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Av. Prof. Lincu Prestes, 748 - Butantã - São Paulo - SP

e-mail: fabiana@dq.ufscar.br

Resumo - Abstract

Metaloporfirinas catiônicas tem sido amplamente estudadas como catalisadores para uma grande variedade de substratos. [1]. Contudo, no sistema homogêneo, existe a desvantagem de que pode ocorrer a destruição auto oxidativa do anel, estando a metaloporfirina sujeita a agregação direta das interações π-π. Além disso, a oxidação de substratos orgânicos hidrofóbicos por complexos solúveis em água é difícil, já que a espécie catalítica ativa permanece dissolvida na fase aquosa. Uma maneira para se obter eficiência, seletividade e fácil recuperação do catalisador MeP para oxidação de substratos orgânicos, é a combinação de substituintes retiradores de elétrons no anel porfirínico com a imobilização do catalisador em uma matriz inorgânica [2]. Uma nova proposta, que consiste no encapsulamento das MeP em uma matriz estrutural com seletividade de tamanho e forma, tal como a zeólita, tem sido desenvolvida recentemente por alguns grupos de pesquisa, inclusive pelo nosso [3,4]. A MnP(NaX) e MnP(NaY) catalisaram eficientemente a epoxidação do Z-cicloocteno por PhIO em DCE. Na oxidação do ciclohexano, a MnP(NaX) e MnP(NaY) demonstraram uma alta seletividade na reação, já que o único produto catalítico obtido foi o ciclohexanol.

Cationic metalloporphyrins (MePs) have been studied as catalysts for the oxidation of a wide range of substrates [1]. However, their use in homogeneous systems have some drawbacks like the porphyrin ring is liable to oxidative self-destruction, the metalloporphyrin is subject to aggregation through π-π interaction. Besides the oxidation of hydrophobic organic substrates by these water-soluble complexes is difficult since the active catalytic species remains dissolved in the aqueous phase. One way to obtain efficient, selective and easy-to-recover cationic MePs for organic substrate oxidation is the combination of electron-withdrawing substituents in the porphyrin ring with catalyst immobilization on inorganic matrix [2]. A new approach consisting of MeP encapsulation in a size- and shape-selective mineral matrix framework such as zeolites has been recently developed. Our group has been working on the synthesis of the NaX zeolite around cationic FePs [3, 4]. The MnP(NaX) and MnP(NaY) efficiently catalyzed the epoxidation of Z-cyclooctene by PhIO in DCE. In the cyclohexane oxidation the MnP(NaX) and MnP(NaY) showed a high selectivity since it was obtained only cyclohexanol as catalytic product.

Introdução

As porfirinas catiônicas têm sido extensivamente estudadas como direcionadores na síntese de pnciras moleculares, tais como, aluminossilicatos, aluminofosfatos e galofosfatos. Essas porfirinas, além de serem potenciais direcionadores, também têm a solubilidade ideal e são estáveis sob as condições de pH utilizadas em sínteses hidrotérmicas típicas de pnciras moleculares [5].

Metaloporfirinas (MeP) são catalisadores ativos para a epoxidação seletiva de alcenos, hidroxilação de alcanos e muitas outras reações de oxidação [6]. Groves [7] foi um dos pioneiros a relatar, em 1979, o uso de porfirinas sintéticas mimetizando o citocromo P450. Ele utilizou o iodosilbenzeno como doador de oxigênio e a Fe(TPP)Cl nas reações de oxidação do ciclohexano, obtendo-se uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona numa proporção de 15:1.

Os sistemas biomiméticos, utilizando modelos de MeP sintéticas, com estudos na interface entre a química biológica e a química inorgânica, têm contribuído enormemente para elucidar a relação estrutura-função nas monoóxigenases e peroxidases contendo grupamento heme. Os recentes esforços investidos na compreensão desses importantes sistemas, visando à elucidação da estrutura, espectroscopia, estudos mecanísticos e modelagem biomimética, têm contribuído de forma significativa para o crescimento também da química inorgânica.

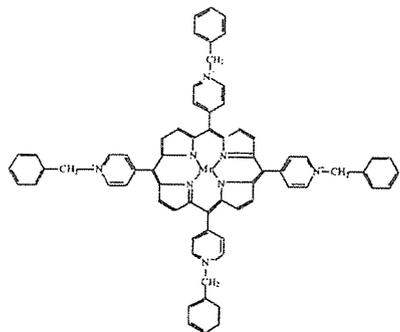


Figura I - Estrutura da MnTBzPyP

Uma possível estratégia para funcionalizar alcanos, transformando-os em moléculas mais reativas, é encontrar novos catalisadores que efetuem oxidações de modo seletivo, mimetizando o mais fielmente possível os sistemas enzimáticos selecionados pelos organismos vivos durante o processo evolutivo[9a]. Estudos comparativos de seletividade e estabilidade das oxidações biomiméticas de hidrocarbonetos nestes modelos sintéticos e nos sistemas naturais, levam à conclusão de que a seletividade se origina de efeitos estéricos impostos pelo ambiente do sítio ativo da enzima sobre o substrato [8] e também de ligações específicas do sítio ativo. Este é o motivo pelo qual as pesquisas no sentido de mimetizar a cavidade da proteína das enzimas naturais, projetando modelos sintéticos superestruturados tais como as porfirinas "picnic-basket" [8], têm sido objeto de intensos esforços. Um modelo apropriado para imitar a função da proteína foi desenvolvido nos últimos anos e se baseia na substituição da porção protéica das enzimas naturais por uma matriz mineral, tal como a estrutura das zeólitas do tipo X ou Y, que é seletiva no tamanho e na forma. Neste modelo, proposto como um completo mimetizador enzimático [14], é como se a matriz inorgânica promovesse um melhor arranjo para os centros cataliticamente ativos, para onde os substratos são direcionados. As zeólitas

podem, portanto, substituir a porção da proteína das enzimas naturais e modificar a reatividade da mesma forma que as enzimas naturais o fazem por imposição dos impedimentos estéricos no ambiente do complexo ativo.

Experimental

Síntese da MnTBzPyP NaX

A solução de aluminato foi preparada através da mistura de isopropóxido de alumínio (1,5629g) (Aldrich - grau de pureza 98%), hidróxido de sódio (0,07018g) (Reagen - grau de pureza 97%) e água deionizada (2,0ml).

Um gel de silicato foi preparado adicionando-se sílica fumed (0,7126g) (Sigma - partícula 0,007 μ), hidróxido de sódio (0,6033g) (Reagen - grau de pureza 97%), água deionizada (1,5ml) e a MnTBzPyP (0,0347g).

As duas soluções foram combinadas rapidamente em um frasco de polipropileno, que foi colocado sob agitação magnética por 24 horas.

Posteriormente, a solução foi colocada sob aquecimento, sem agitação, a 90°C por 15 horas. O sólido obtido foi filtrado e lavado com excesso de água destilada, até que fosse atingido o pH 8.

O sólido foi extraído em Soxhlet para garantir que toda porfirina que não estivesse encapsulada fosse eliminada.

Esperou-se o sistema resfriar, retirou-se o sólido e colocou-se em estufa por 48 horas, à uma temperatura de 60°C.

Síntese hidrotérmica da MnTBzPyP NaY

Foi preparado um gel de aluminossilicato, pela mistura de soluções de silicato e aluminato contendo: sílica coloidal (4.6g), hidróxido de sódio (6.2g), aluminato de sódio (3.2g) e água destilada (80mL). Adicionou-se a MnTBzPyP (0.24g). Cristalizou-se a 95 °C por 48 h. Depois de resfriada a solução a temperatura ambiente, o produto sólido foi removido por filtração.

O sólido foi lavado em Soxhlet para que qualquer excesso de porfirina fosse removido. O produto final foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Difratometria de raios X

As análises foram efetuadas pelo método do pó e o difratômetro utilizado foi um Siemens modelo D 5005 X-ray. As amostras foram analisadas utilizando-se radiações CuK α e a rotina utilizada foi de 2 - 50°, com intervalo de 2 θ (dois teta).

Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram efetuadas em um aparelho da TA Instruments modelo SDT 2690. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se um fluxo de oxigênio de 100 mL.min⁻¹, com uma velocidade de aquecimento de 10° C.min⁻¹ até 1000°C.

Reações de oxidação

Os frascos utilizados para as reações possuíam septo de silicone, pois estas foram realizadas em ausência de oxigênio.

A relação catalisador/ doador de oxigênio utilizada foi sempre de 1:20.

O solvente, o substrato, o padrão, assim como o frasco contendo o catalisador e o doador de oxigênio, foram todos previamente des aerados.

As reações foram efetuadas sob agitação contínua, pelo tempo desejado. Para o controle da evolução do rendimento dos produtos com o tempo de reação, alíquotas de 1 μ l da mistura foram retiradas e cromatograficamente analisadas. O cromatógrafo utilizado foi um Varian Star 3400 cx, com detector FID (ionização de chama) e coluna megabore de 30 mts x 0,548 mm.

Os cromatogramas obtidos foram analisados utilizando-se uma tabela com todos os índices de correção para os respectivos substratos, sendo que os rendimentos foram baseados na concentração do PhiO utilizado.

Resultados e Discussão

O peso da metaloporfirina MnTBzPyP é 1213 g mol⁻¹. Foi efetuada uma quebra da rede zeolítica e com auxílio da técnica de UV-Vis determinou-se que o número de mols por grama de zeólita é 2,71.10⁻⁷.

Para caracterização dos catalisadores obtidos foram efetuadas análises de termogravimetria e difratometria de raios-X.

Pode-se perceber pelas curvas das figuras I e II, que a zeólita é realmente um material bastante estável, pois a única perda visível é a de água. Aqueceu-se o material a uma temperatura de aproximadamente 1000°C e o sólido não se decompõe.

A quantidade de material orgânico que está presente nas zeólitas é tão pequena (ao redor de 10⁻⁷ mols de porfirina por grama de zeólita) que também é praticamente imperceptível sua perda. Mais uma vez é comprovada termodinamicamente a estabilidade da zeólita, que não se decompõe a elevadas temperaturas.

Aqui está a curva para somente uma das zeólitas, mas as duas curvas mostraram-se praticamente idênticas.

Para comprovação da cristalinidade foram efetuados difratogramas de Raios-X para as metaloporfirinas encapsuladas nas zeólitas.

Pelos difratogramas pode-se observar que os catalisadores obtidos apresentam a cristalinidade esperada para zeólitas, já que os difratogramas obtidos experimentalmente foram comparados com difratogramas existentes em um handbook.

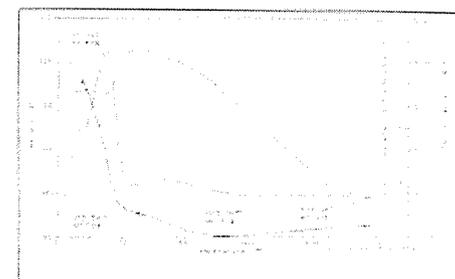


Figura II-Curva Termogravimétrica da MnTBzPy NaX, com fluxo de oxigênio de 100 mL.min⁻¹ e velocidade de aquecimento de 10° C.min⁻¹ até 1000°C

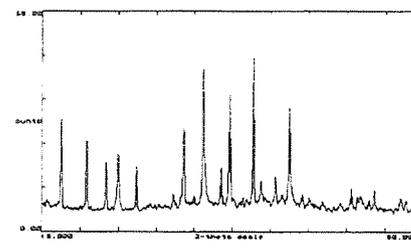


Figura III - Difratograma da MnTBzPyP NaX, radiações CuK α e rotina de 2 - 50°, com intervalo de 2 θ (dois teta). Temperatura de 27°C.

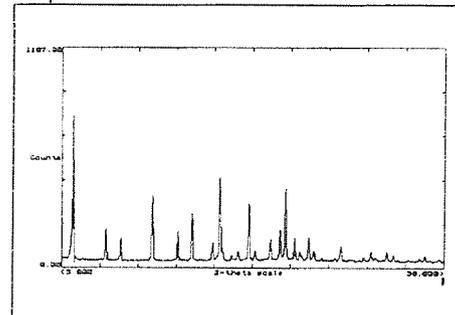


Figura IV - Difratograma da MnTBzPyP NaY, radiações CuK α e rotina de 2 - 50°, com intervalo de 2 θ (dois teta). Temperatura de 27°C.

Os testes catalíticos da MnTBzPyP foram iniciados com o Z- cicloocteno, por esse ser facilmente oxidado e possuir um único produto de reação.



Figura V - Esquema simplificado da reação de oxidação do Z-cicloocteno.

Na tabela I estão demonstrados os rendimentos finais de ciclooctenóxido para os três sistemas reacionais estudados: a MnTBzPyP em solução, encapsulada nas zeólitas X e Y e suportada sobre as zeólitas X e Y. Nos gráficos das figuras VI e VII podem ser observadas a cinética para cada uma das reações estudadas.

Tabela I - Rendimentos das reações de epoxidação do Z-cicloocteno pela MnTBzPyP nas zeólita X e Y

Catalisador	R (%) NaX*	R (%) NaY*
MnTBzPyP (em solução)	65	65
MnTBzPyP (suportada)	81	88
MnTBzPyP (encapsulada)	95	98

Condições de reação: Atmosfera inerte, T= 25°C, solvente DCE, razão molar PhIO/FeP 20:1

* baseado no consumo de PhIO

Para o sistema em solução, [MnP]= 3,0 x 10⁻⁴ M

Os resultados obtidos na reação de oxidação do Z-cicloocteno pela MnTBzPyP podem ser considerados satisfatórios, pois foram obtidos rendimentos de 65% para a MnTBzPyP em solução, 81% e 88% para MnTBzPyP suportada e 95% e 98% para MnTBzPyP encapsulada (tabela I). Os rendimentos das três reações de oxidação atingem seu máximo por volta de 5 (cinco) horas de reação (Figura V e VI). Para os sistemas MnTBzPyP suportado e MnTBzPyP em solução, os rendimentos ficaram muito parecidos, com uma variação pequena nos rendimentos obtidos. Os sistemas suportado e encapsulado na zeólita Y apresentaram um rendimento um pouco acima daqueles na zeólita X. Se compararmos esses rendimentos com um estudo feito anteriormente por nosso grupo [10] com a mesma porfirina, só que com Fe no lugar de Mn, os resultados obtidos para a porfirina em solução e suportada ficam um pouco abaixo do esperado.

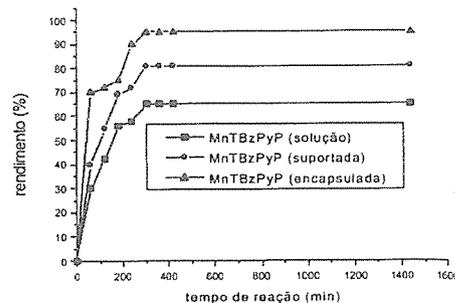


Figura VI - Cinética da reação de oxidação do Z-cicloocteno catalisado pela MnTBzPyP em solução, suportada e encapsulada na zeólita X. Rendimento baseado no consumo de PhIO.

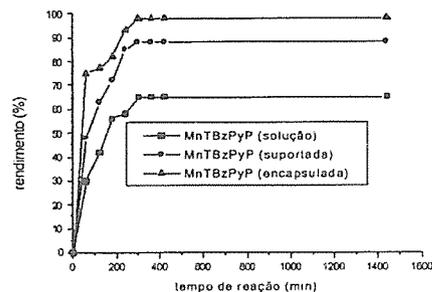


Figura VII - Cinética da reação de oxidação do Z-cicloocteno catalisado pela MnTBzPyP em solução, suportada e encapsulada na zeólita Y. Rendimento baseado no consumo de PhIO.

Foi testada também a eficiência dos catalisadores na reação de oxidação do cicloexano. Ao contrário do Z-cicloocteno, a reação de oxidação do cicloexano pode apresentar mais que um produto, sendo possível assim, testar também a seletividade dos catalisadores.

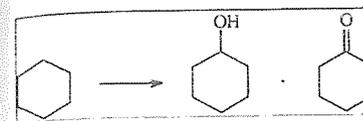


Figura VIII - Esquema simplificado da oxidação do cicloexano

Na tabela II estão demonstrados os rendimentos finais de cicloexanol para os três sistemas reacionais estudados: a MnTBzPyP em solução, encapsulada nas zeólitas X e Y e suportada sobre as zeólitas X e Y. Nos gráficos das figuras IX e X podem ser observadas a cinética para cada uma das reações estudadas.

Tabela II - Rendimentos das reações de oxidação do cicloexano pela MnTBzPyP nas zeólitas X e Y.

Catalisador	R (%) NaX*	R (%) NaY*
MnTBzPyP (em solução)	7	7
MnTBzPyP (suportada)	7	12
MnTBzPyP (encapsulada)	18	30

Condições de reação: Atmosfera inerte, T= 25°C, solvente DCE, razão molar PhIO/FeP 20:1

* baseado no consumo de PhIO

Para o sistema em solução, [MnP]= 3,0 x 10⁻⁴ M

Para a reação de oxidação do cicloexano pela MnTBzPyP em solução e suportada, os rendimentos obtidos de cicloexanol foram muito baixos, apenas 7% e 12% (Tabela II). Para a MnTBzPyP encapsulada, os rendimentos obtidos de 18% e 28% (tabela II), foram considerados bons, se comparado com a MnTBzPyP em solução (7%) e suportada (7% e 12%).

A vantagem dos catalisadores de MnTBzPyP em solução, suportada e encapsulada é a seletividade, já que na reação de oxidação, o cicloexanol é o único produto de reação (Tabela II).

Pode-se observar pelo gráfico da cinética da reação da MnTBzPyP na zeólita X (Figura IX), que apesar do baixo rendimento, as reações com a MnTBzPyP em solução e suportada, são praticamente idênticas e atingem seu máximo (7%) com apenas uma hora de reação. No caso da MnTBzPyP suportada na zeólita Y (figura X), ocorre um pequeno aumento no rendimento final obtido. Com a MnTBzPyP encapsulada na zeólita X, observa-se na primeira hora um rendimento quase desprezível (1%) mas a partir de três horas de reação, esse rendimento aumenta consideravelmente e atinge a estabilidade com 18% (Figura IX). Para MnTBzPyP na zeólita Y, o resultado é considerado excelente, pois apresenta seletividade e bom

rendimento (atingido com 2 horas de reação) para o cicloexanol (figura X).

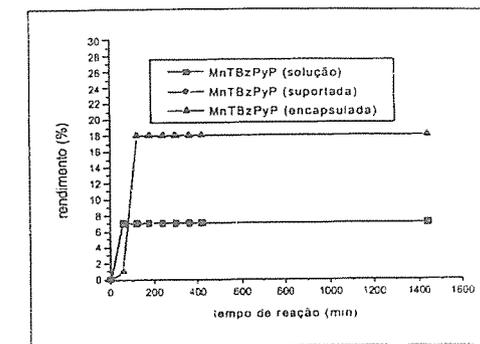


Figura IX - Cinética da reação de oxidação catalisada pela MnTBzPyP, em solução, suportada e encapsulada na zeólita X. Rendimento baseado no consumo de PhIO.

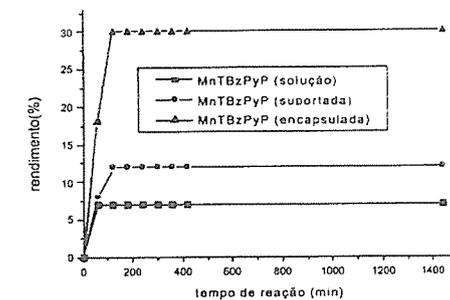


Figura X - Cinética da reação de oxidação catalisada pela MnTBzPyP, em solução, suportada e encapsulada na zeólita Y. Rendimento baseado no consumo de PhIO.

Conclusões

O sistema em que metaloporfirinas sintéticas podem catalisar hidrocarbonetos é bastante conhecido e de grande interesse. Sistemas porfirínicos encapsulados na zeólita, quando utilizados para catálise nas mesmas condições das metaloporfirinas em solução, demonstraram um excelente rendimento para as reações com cicloocteno.

As metaloporfirinas depois de suportadas e encapsuladas apresentaram um rendimento maior do que

as metaloporfirinas em solução, pois a destruição das mesmas durante o processo oxidativo é evitada.

Além dos sistemas encapsulados na zeólita apresentarem rendimentos elevados nas oxidações, eles apresentam outra característica bastante interessante para o processo de oxidação - a proteção do sítio ativo. Ao contrário do sistema em solução, no qual a porfirina vai se destruindo durante a reação de oxidação, nesses sistemas o rendimento da reação permanece inalterado, mesmo com a adição de uma grande quantidade de doador de oxigênio.

Todos os resultados obtidos demonstram que a zeólita é um eficiente protetor do sítio ativo das metaloporfirinas, sendo um excelente catalisador nas reações de oxidação. Além de aumentar o rendimento das reações de oxidação, existe ainda a vantagem econômica (metaloporfirinas tem alto custo), já que em sistemas encapsulados a quantidade de porfirina utilizada é muito pequena e quase não se observa sua destruição.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. B. Meunier, Chem. Rev. **1992**, 92, 1411.
2. B. Meunier, in: F. Montanari and L. Casella (Eds.), *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht), **1994** ch. 1.
3. I. L. V. Rosa, O. A. Serra, C. M. C. P. Manso, and Y. Yamamoto in *Book of Abstracts of the 9th International Symposium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. University of Southampton. **1998** p.131.
4. F.C. de Campos, R. M. Liegel, G. C. Azzellini, and I. L. V. Rosa in *Book of Abstracts of the "217th ACS National Meeting - Division of Inorganic Chemistry"*. Anaheim, CA. **1999** p.131.
5. A. K. Tasneem and J. A. Hriljac, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 294: 179-182.
6. B. Meunier, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1986**, 4: 578.
7. J.T.Groves,; T.E. Nemo and R.S. Myers *Journal of the American Chemical Society*, **1979**, 101: 1032.
8. B. R. Cook, T. J. Reinert and K. S. Suslick *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108: 7281.
9. (a) S. M. Csicsery *Zeolites* **1984**, 4: 202; (b) N. J. TURRO *Pure and Applied Chemistry*. **1986**, 58: 1219.
10. I.L.V. Rosa; F.C. Campos; Y. Yamamoto; P.R. Martins and G. C. Azzellini in *abstract of 3th European Biological Inorganic Chemistry Conference*.



Alquilação de Friedel-Crafts Catalisada por Zeólita FeY: Um Método de Potencial Aplicação em Química Fina

Antônio Marcos F. Bidart, Ana Paula S. Borges, Leonardo Nogueira, Elizabeth R. Lachter, Claudio J. A. Mota*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: cmota@iq.ufrj.br

Resumo - Abstract

As reações de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno e etilbenzeno com haletos de butila foram investigadas na presença da zeólita Y trocada com o cátion ferro (III), sob condições reacionais brandas. Essas reações mostraram altas conversões e seletividades para os produtos monoalquilados quando se utilizou haletos de alquila secundários e terciário. A alquilação do etilbenzeno com cloreto de t-butila se processa com mais de 90 % de rendimento e seletividade ao produto monoalquilado.

Friedel-Crafts alkylation of benzene and ethylbenzene with butyl halides was investigated in the presence of iron-exchanged zeolite Y, under mild reaction conditions. The catalyst showed high conversions and selectivity to monoalkylated products with tertiary and secondary halides. More than 90 % of yield and selectivity to the monoalkylated product can be achieved in the alkylation of ethylbenzene with t-butylchloride.

Introdução

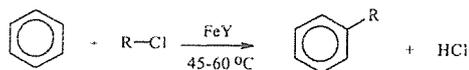
A alquilação de Friedel-Crafts é, provavelmente, uma das classes de reação mais importantes em química orgânica. Porém, os catalisadores comumente empregados nessas reações (exemplo: cloreto de alumínio, cloreto férrico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, brometo de alumínio) apresentam diversas desvantagens tais como: problemas de estocagem e manuseio, produção de grandes quantidades de rejeitos inorgânicos tóxicos ou de difícil tratamento, corrosão, etc. Além disso, os rendimentos obtidos são geralmente baixos devido à formação de produtos derivados de processo de isomerização e polialquilação². Quando se trabalha com catalisadores muito reativos, como o cloreto de alumínio, o problema da isomerização e polialquilação é reduzido através da diminuição da temperatura de reação (inferiores

a 0 °C) e o uso de solventes considerados tóxicos, como nitrometano e dissulfeto de carbono^{1,3,4}.

A preservação do meio ambiente tem sido um tema constante na sociedade e conseqüentemente na área de química. A procura por reações mais limpas e eficientes tem levado a substituição dos catalisadores tradicionais de Friedel-Crafts (AlCl₃) por sólidos que causem menor impacto ao meio ambiente⁵. Nesse sentido, catalisadores como cloreto de ferro, alumínio, cobre e zinco suportados em sílica, grafite ou argila; resinas de troca iônica; zeólitas e as argilas trocadas com metais, têm sido, cada vez mais, empregados em reações de Friedel-Crafts^{6,9}. As zeólitas são os catalisadores que mais se destacam nessa área, por apresentarem características estruturais que possibilitam seletividade de forma, alta estabilidade térmica, fácil regeneração e separação do meio reacional. Porém, apesar do uso das zeólitas ser considerado promissor, a maioria das reações de alquilação de aromáticos catalisadas por

zeólitas são conduzidas em fase gasosa, utilizando geralmente alcenos, álcoois de cadeia pequena (metanol, etanol, propanol e butanol) e álcool benzílico como agentes alquilantes⁸⁻¹⁰. Também foram encontrados alguns trabalhos de alquilação de aromáticos com cloreto de benzila utilizando zeólitas sob a forma ácida ou trocadas com metais^{11,12}. Porém, nenhum dos trabalhos citados utiliza haletos de alquila em reações de alquilação de aromáticos, apesar desses haletos serem freqüentemente empregados em reações de alquilação clássicas.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares da alquilação do benzeno e etilbenzeno com haletos de butila isômeros. Estas reações foram catalisadas pela zeólita Y após a troca iônica com o cátion ferro (III). As reações se processam em condições reacionais brandas com alta seletividade para os produtos monossustituídos, mostrando um grande potencial de utilização deste catalisador em substituição ao cloreto de alumínio.



Esquema 1: Alquilação de Friedel-Crafts utilizando zeólita FeY

Experimental

O benzeno e o etilbenzeno (grau analítico) foram tratados com ácido sulfúrico concentrado, neutralizados com uma solução de bicarbonato de sódio a 5% (p/v), secos com sulfato de magnésio anidro e deixados em refluxo sob sódio metálico por 3 horas. Em seguida, foram destilados utilizando-se coluna de fracionamento e recolhidos em peneira molecular 3A. Os haletos de alquila (Aldrich) foram usados como recebidos após serem analisados por cromatografia em fase gasosa.

A preparação da zeólita trocada com ferro foi realizada utilizando-se a zeólita NaY (Si/Al 2,8; área BET 728 m²/g) fornecido pela PETROBRAS. A troca iônica foi conduzida a temperatura ambiente, deixando-se a zeólita sob agitação constante com uma solução 0,4 mol/L de sulfato férrico. O percentual de ferro na zeólita trocada é de 7 % p/p, e foi determinado por espectroscopia de absorção atômica.

Reação de alquilação

A reação de alquilação foi conduzida com 320 mg da zeólita trocada, 9 mmol de cloreto de alquila e 113 mmol de benzeno ou 82 mmol de etilbenzeno. O catalisador foi ativado em forno mufla no próprio balão de reação (balão de duas bocas com 100 mL de capacidade), por duas horas a 400°C. O balão foi equipado com um condensador de refluxo e a mistura reacional foi mantida a temperatura de 45 °C ou 60 °C sob agitação magnética constante. Os produtos foram analisados e quantificados por cromatografia em fase gasosa em um cromatografo Varian 3800GC, utilizando uma coluna apolar de 30 metros (VA-5) e n-nonano como padrão interno. A confirmação dos compostos foi feita por cromatografia em fase gasosa (cromatografo HP 5890) acoplada a espectrometria de massas (espectrômetro HP 5972), bem como, por RMN de ¹H e ¹³C. Os espectros de RMN dos produtos foram realizados em solução de clorofórmio deuterado utilizando-se um aparelho Bruker DRX-300, com um campo magnético de 7,05 Tesla e frequências de operação de 300,13 MHz para o ¹H e 75,4 MHz para o ¹³C. A distribuição entre os isômeros também foi confirmada através dos espectros de RMN de duas dimensões (¹H-¹H-COSY e ¹H-¹³C-COSY).

Resultados e Discussão

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados, respectivamente, os resultados da alquilação do benzeno e etilbenzeno com os haletos de alquila. Nessas tabelas, as conversões e seletividades aos produtos monoalquilados são expressas em relação aos halogenetos consumidos. Os resultados das reações de alquilação do benzeno e etilbenzeno mostram altas conversões e seletividades para os haletos terciário e secundário. Pode-se observar também que, apesar das baixas conversões nas reações de alquilação com haletos de n-butila e isobutila, a seletividade ao produto monossustituído se mantém alta. Porém, a tabela 2 mostra que uma parte dos produtos da reação de alquilação do etilbenzeno com haletos de n-butila (reações 5, 6 e 14) são derivados de um processo de rearranjo da estrutura hidrocarbônica. Apesar da seletividade ao produto monoalquilado ser 100%, esta isomerização leva à formação de s-butilbenzeno.

Tabela 1: Alquilação do benzeno com cloretos de butila utilizando zeólita FeY a 45 °C

Reação	Haletos	Tempo (min)	Conversão ¹ molar (%)	Seletividade ¹ a	
				Monoalquilados (%)	
1	cloreto de n-butila	300	3,4	100	
2	cloreto de isobutila	300	2,5	100	
3	cloreto de s-butila	210	71	90	
4	cloreto de t-butila	320	86	81	

¹Os dados de conversão e seletividade ao produto mono-alquilado das tabelas 1 e 2 foram expressos em relação ao consumo de halogenetos de alquila.

Tabela 2: Alquilação do etilbenzeno com haletos de butila utilizando zeólita FeY a 60 °C.

Reação	Haletos	Tempo (min)	Conversão molar (%)	Seletividade a mono-alquilados (%)	Distribuição dos monoalquilados (%)		
					m ¹	o ¹	p ¹
5	cloreto de n-butila	120	4,3	100	19 ²	14 ²	34 ²
					11 ³	10 ³	12 ³
6	cloreto de n-butila ⁴	240	4,0	100	23 ²	15 ²	34 ²
					9 ³	9 ³	10 ³
7	cloreto de isobutila	330	2,7	100	-	-	-
8	cloreto de s-butila	260	99	100	25	26	49
9	cloreto de s-butila ⁴	180	85	89	23	26	51
10	cloreto de t-butila	200	96	97	21	-	79
11	cloreto de t-butila ⁴	240	96	93	24	-	76
12	cloreto de t-butila ⁵	180	96	99	13	-	87
13	cloreto de t-butila ⁶	180	93	98	21	-	79
14	brometo de n-butila	300	3	92	19 ²	16 ²	30 ²
					11 ³	12 ³	12 ³
15	brometo de s-butila	240	93	90	31	16	53

1- m = meta; p = para; o = orto / 2- Isômeros s-butil-etilbenzeno / 3- isômeros n-butil-etilbenzeno / 4 - Alquilação realizada a 45 °C / 5 - FeY: 50 mg (0,063 mmol de Fe) / 6 - Regeneração: a zeólita foi removida do meio reacional por filtração, lavada com éter etílico (12 mL), álcool metílico (12 mL) e aquecida a 100 °C. O catalisador foi utilizado na reação após ser ativado por 2 horas a 400 °C em forno mufla.

A temperatura de reação tem pouca influência sobre a conversão e seletividade dos haletos primários. No caso dos haletos terciários e secundários observou-se uma pequena melhora nas conversões e seletividades com o aumento da temperatura (reações 8, 9 e 10, 11). Um aumento na proporção do isômero para, no produto monossustituído foi observado quando se trabalhou com uma menor quantidade de catalisador. Essa melhora foi alcançada sem que houvesse uma redução na conversão do produto, como pode ser observado na reação 12. Nas reações onde a seletividade ao produto monoalquilado é menor que 100%, essa diferença é constituída de produtos dialquilados e triquilados.

A reação 13 mostra os resultados da alquilação do etilbenzeno com cloreto de t-butila utilizando o catalisador FeY regenerado. Pode-se observar que a conversão e seletividade foram pouco afetadas pela regeneração da zeólita. Isso mostra o potencial de aplicação do catalisador em processos ambientais mais limpos (química verde)¹¹.

A figura 1 apresenta um estudo cinético da reação de alquilação do etilbenzeno com cloreto de t-butila (reação 10) e brometo de s-butila (reação 15). Pode-se observar que ambas as reações atingem a máxima conversão em menos de 30 minutos. Os tempos de reação apresentados na tabela 2, para as reações de alquilação do etilbenzeno com haletos de alquila secundários e terciários, representam geralmente situações onde não são observadas variações na proporção dos isômeros dos produtos monoalquilados. O aumento da acidez do meio reacional (geração de prótons ácidos) com o decorrer da reação favorece o processo de isomerização. Isso produz um aumento na proporção do isômero termodinamicamente mais estável (isômero meta), como pode ser observado na figura 2.¹

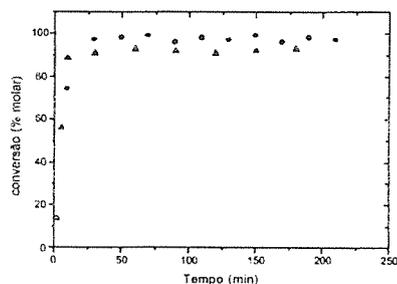


Figura 1: Cinética da reação de alquilação do etilbenzeno catalisada pelo zeólito FeY a 60 °C. (●) reação 10 e (▲) reação 15.

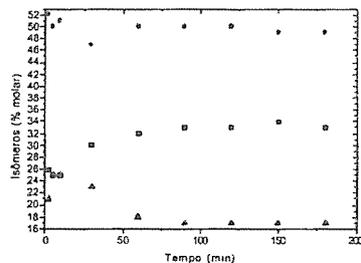


Figura 2: Distribuição dos isômeros em função do tempo na reação de alquilação do etilbenzeno catalisada pelo zeólito FeY a 60 °C. (reação 15): (▲) orto, (■) meta e (●) para. A respeito do mecanismo da reação, alguns estudos usando argilas e zeólitas trocadas com cátions têm proposto a formação de radicais livres durante as etapas da alquilação de aromáticos com cloreto de benzila^{8,10}. Porém, no caso das reações com haletos de alquila, os produtos de rearranjo observados nas reações de alquilação com os haletos de n-butila sugerem um mecanismo eletrofílico clássico, onde carbocátions adsorvidos (intermediários alcóxidos) estejam envolvidos.

Conclusões

A zeólita Y trocada com o cátion ferro (III) mostrou uma alta performance nas reações de alquilação do benzeno e etilbenzeno com haletos de alquila secundários e terciários. Foram encontradas altas conversões e seletividades para os produtos monoalquilados em condições reacionais brandas e pequenos tempos de reação. Este sistema tem um grande potencial para substituição do cloreto de alumínio como catalisador, principalmente em processos de química fina.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do PRONEX, FAPERJ e CNPq. Também gostaríamos de agradecer ao Dr. Carlos R. Kaiser e a Dr. Rosane A. S. San Gil pelas análises de RMN.

Referências Bibliográficas

1. F. A. Drahowzal, in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, G. A. Olah, Ed.; Interscience Publishers, New York, 1964, Vol. 2.
2. O termo polialquilação refere-se à introdução de mais de um grupo alquila no anel aromático, durante a alquilação de Friedel-Crafts. No presente contexto, o termo monoalquilado refere-se à introdução de um grupamento alquila, independentemente do anel aromático já estar ou não substituído.
3. B. Baur, in *Organic Reactions*, R. Adams, Ed.; John Wiley & Sons, New York, 1946, Vol. 3, 48.
4. F. P. De Haan, W. H. Chan, J. Chang, D. M. Ferrara, L. A. Wainschel *J. Org. Chem.* 1986, 51, 1591.
5. R. A. Sheldon, R. S. Dowling, *Applied Catalysis A: General* 1999, 189, 163.
6. G. Gondos, I. Kapocsi, *J. Phys. Chem. Solids* 1996, 57, 855.
7. S. J. Barlow, J. H. Clark, M. R. Darby, A. P. Kybett, P. Landon, K. Martin, *J. Chem. Research (S)* 1991, 74.
8. K. Tanabe, W. F. Holderich, *Applied Catalysis A: General* 1999, 181, 399.
9. B. M. Choudary, M. L. Kantam, M. Sateesh, K. K. Rao, P. L. Santhi, *Applied Catalysis A: General* 1997, 149, 257.
10. B. Couglan, W. M. Carroll, J. Nunan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1983, 79, 327.
11. N. He, S. Bao, Q. Xu, *Applied Catalysis A: General* 1998, 169, 29.
12. B. Coq, V. Gouvers, F. Figuéras, *Applied Catalysis A: General* 1993, 100, 69.
13. A. Sanseverino, *Química Nova* 2000, 23, 102.

Influência da solução intercalante de Zircônio e do pré-tratamento de argila na reação do benzeno com 1-dodeceno

Alcides W. S. Guarino¹, Lídia C. Dieguez², Rosane A. S. San Gil^{3*}

¹Dept^o de Ciências Naturais, ECB/CCBS, UNIRIO, Brasil.

²NUCAT, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Brasil.

³Dept^o de Química Orgânica, Instituto de Química/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bl. A/605, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro/RJ, Brasil : e-mail:rsangil@iq.ufrj.br

Resumo - Abstract

Foram preparados catalisadores a partir de amostras brutas e fracionadas de montmorilonita brasileira ativadas com ácido mineral e intercaladas com diferentes soluções de Zr^{4+} ($ZrCl_4$ e $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). As soluções intercalantes contendo Zr^{4+} foram caracterizadas por RMN 1H e os catalisadores obtidos foram caracterizados por ICP, difração de raios X, análise textural e RMN-MAS de ^{27}Al no estado sólido. Foi avaliada a influência do método de preparação da solução de Zr^{4+} , do uso de amostras brutas ou fracionadas e da ativação com ácido mineral nas propriedades texturais e catalíticas dos catalisadores preparados. Os resultados obtidos mostraram que o método de preparação das soluções de Zr^{4+} causa modificações na distribuição de espécies de Zr presentes. Foi observada influência desse parâmetro nas propriedades texturais, assim como na atividade e seletividade dos catalisadores para a reação do benzeno com 1-dodeceno.

A series of raw and size fractionated montmorillonite brazilian clay catalysts acid activated and ion-exchanged with Zr^{4+} solutions ($ZrCl_4$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) was prepared. The Zr^{4+} solutions were analysed by 1H NMR and the catalysts were characterized by ICP, XRD, textural analysis and ^{27}Al solid state NMR. The influence of the salt precursor and the procedure for the preparation of Zr^{4+} solutions, as soon as the use of raw or clay-rich fraction and activation with mineral acid on the textural and catalytic performance of the acid catalysts were investigated. The results obtained showed that the procedure followed for preparing the Zr^{4+} solutions caused variations in the distribution of zirconium species present. This parameter influences the textural and the activity and selectivity of the catalysts for the reaction of benzene and 1-dodecene.

Introdução

As argilas intercaladas formam uma classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros variando de 4 a 18 Å, o que permite a adsorção e conversão de moléculas de tamanhos variados. Devido às desvantagens da catálise homogênea ácida, tais como a sua agressividade ao meio ambiente e ao equipamento industrial, este estudo tem a proposta de utilizar sólidos ácidos, como as argilas intercaladas, na reação de benzeno com 1-dodeceno. A utilização de soluções intercalantes contendo complexos metálicos inorgânicos visa a obtenção de diâmetros de poro grandes, pelo aumento da distância interlamelar e da área específica.

As argilas intercaladas com solução de zircônio são muito usadas atualmente para gerar catalisadores ácidos estáveis termicamente [1,2]. A intercalação ocorre, na maioria das vezes, através do uso de solução aquosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Na literatura [3,4] existem alguns estudos sobre as estruturas dos complexos de Zr existentes na

solução aquosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. SINGHAL e colaboradores [4], por exemplo, utilizando espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), sugerem a existência de pelo menos duas espécies em equilíbrio nas soluções de oxicloreto de zircônio: o tetrâmero $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_8Cl_6]^{2-}$ e o octâmero $Zr_8(OH)_{20}(H_2O)_{24}Cl_{12}$. O tetrâmero seria a espécie principal em soluções com pH menor do que 0,7 enquanto em soluções com pH acima desse valor, o octâmero passaria a ser a espécie predominante.

Não foram encontrados na literatura dados sobre a influência do método de preparação das soluções intercalantes nas características texturais e catalíticas de argilas intercaladas com Zr.

Neste trabalho serão apresentadas a caracterização estrutural, textural e atividade catalítica dos catalisadores obtidos por intercalação de diferentes soluções de Zr^{4+} em amostras brutas e fracionadas de montmorilonita brasileira [5]. Os catalisadores foram preparados a partir da

intercalação da amostra natural, fração rica no argilomineral (fração argila), amostra natural ácida e fração argila ácida.

Experimental

Preparo e caracterização das soluções intercalantes

As soluções intercalantes contendo Zr^{4+} foram preparadas a partir de dois sais precursores: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (MERCK, 99%) e $ZrCl_4$ (ALDRICH, 98%).

A partir do oxicloreto de zircônio foi preparada solução com concentração final igual a 0,10 mol/L, a temperatura ambiente. Uma segunda solução foi preparada nas mesmas condições, e submetida a refluxo durante 1 hora. As soluções intercalantes, recém preparadas e mantidas a temperatura ambiente após 1 e 7 dias (soluções envelhecidas), foram caracterizadas por RMN 1H (300 MHz).

Foram preparados 250,0 mL de solução 0,1 mol/L de $ZrCl_4$, em "glove-bag" sob atmosfera de N_2 seco, em frasco munido de septo, através do qual foi feita a adição de 10,0 mL de HCl concentrado. Esta solução foi submetida a refluxo por 1 hora.

A Tabela 1 resume os diversos procedimentos seguidos para preparação dos catalisadores intercalados, com os respectivos códigos.

Tabela 1 - Catalisadores preparados

Código	Sólido	Solução intercalante	
		Sal	Temp. (K)
F	Argila natural	-----	-----
ZrF	Argila natural	$ZrCl_4$	373
ZrO ₂ F	Argila natural	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	298
ZrOF	Argila natural	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	373
ZrOF-Cl	Arg. nat. ácida	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	373
FA	Fração argila	-----	-----
ZrOFA	Fração argila	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	373
ZrOFA-Cl	Fr. argila ácida	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	373

Intercalação e caracterização dos catalisadores

Foi utilizada uma montmorilonita brasileira, proveniente de Campina Grande (PB), previamente moída e fornecida pela Bentonit (amostra F). Esta amostra foi enriquecida em argila, resultando na amostra FA. Ambas as amostras também foram tratadas com HCl. Todas as amostras foram intercaladas com soluções de zircônio da mesma forma:

suspensão a 1,0% de argila/solução intercalante, a temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após esse tempo, foi feita a lavagem das argilas intercaladas com água deionizada até condutividade constante do sobrenadante [6].

As amostras intercaladas foram caracterizadas por análise química (ICP), difração de raios X, análise textural e RMN-MAS de ^{27}Al no estado sólido.

Resultados e Discussão

Após a dissolução do $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ à temperatura ambiente, o pH da solução foi igual a 0,97. Esta solução foi envelhecida a temperatura ambiente e analisada por RMN. Nos espectros de RMN 1H (Figura 1), verifica-se que o sinal situado em 8,0 ppm diminui ao longo do tempo, e que após 24 horas de envelhecimento começam a surgir sinais em 14,9 e 16,4 ppm.

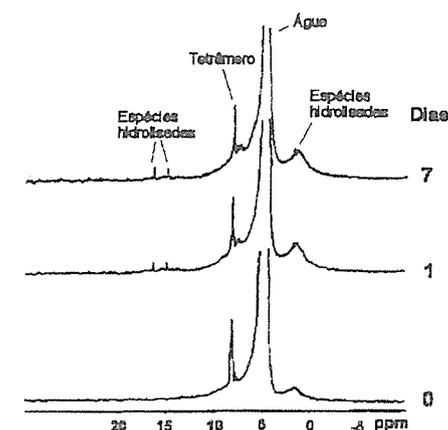


Figura 1. Espectros de RMN 1H da solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (em D_2O) recém preparada e envelhecidas por 1 e 7 dias a temperatura ambiente.

HANNANE e colaboradores [7] também encontraram um sinal em 8,0 ppm para o espectro de RMN 1H da mesma solução e atribuíram-no aos grupos OH⁻ que ligam os átomos de Zr no tetrâmero. Relataram a diminuição da intensidade desse sinal com o aumento da adição de NaOH 40%, ou seja, com o aumento da polimerização do tetrâmero, porém não observaram sinais na região de 14 a 17 ppm. Como o sinal observado em 8,0 ppm (Figura 1) diminui com o tempo de envelhecimento, e sendo este sinal atribuído ao hidrogênio do grupo OH⁻ da ligação Zr-OH-Zr, pode-se admitir que este pico represente o tetrâmero que, por um processo de auto-hidrólise, esteja produzindo espécies com δ na faixa de 14 a 17 ppm.

Uma segunda solução de Zr^{4+} foi preparada dissolvendo-se o oxicleto de zircônio e submetendo a refluxo por 1 hora. Após o resfriamento da solução o valor encontrado para o pH foi de 0,95. Isto sugere que não houve variação na principal espécie de zircônio presente em ambas as soluções, ou então, que as espécies poliméricas formadas após o refluxo da solução não modificaram o valor de pH. A Figura II apresenta os espectros de RMN 1H da solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ após 1 hora de refluxo e durante o envelhecimento a temperatura ambiente.

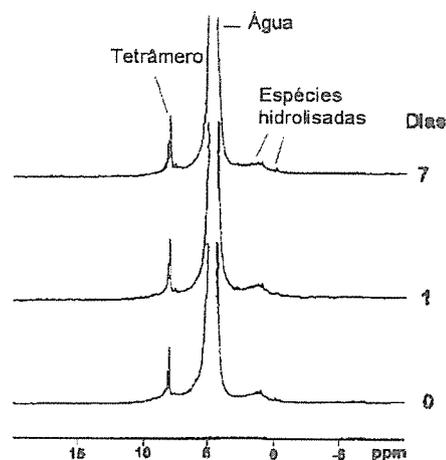


Figura II. Espectros de RMN 1H da solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ submetida a refluxo por 1 hora, recém preparada e envelhecidas por 1 e 7 dias a temperatura ambiente.

Nota-se que após o refluxo da solução não foram observados sinais na região entre 14 e 17 ppm, indicando a ausência dessas espécies durante o período de intercalação (24 horas). Isto sugere que o refluxo ao qual foi submetida a solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ estabilizou a estrutura da espécie tetramérica, em comparação com a solução envelhecida sem refluxo. A área absoluta do sinal relativo à espécie tetramérica neste espectro é da mesma ordem de grandeza da área da mesma espécie no espectro de RMN 1H da solução recém-preparada, porém a comparação dos espectros obtidos para as duas soluções após um dia de envelhecimento, à temperatura ambiente, permite constatar que tratam-se de soluções distintas, ou seja, o refluxo durante 1 hora modifica a composição da solução preparada a temperatura ambiente. Como a intercalação dura 24 horas, e já nesse período as soluções intercalantes são diferentes, é possível que possam ser

observadas variações nas características finais dos catalisadores intercalados com essas soluções.

Após um dia de envelhecimento da solução refluxada foi observado o aparecimento de um sinal situado em 7,6 ppm que está desdobrado na solução preparada a temperatura ambiente após o mesmo tempo de envelhecimento, porém mesmo após 7 dias de envelhecimento os espectros de ambas as soluções permaneceram distintos. Além disso, deve-se ressaltar que durante o período de intercalação, as interações entre a solução e a argila podem modificar a velocidade de transformação das espécies presentes na solução intercalante.

Os resultados da análise química das argilas intercaladas estão apresentados na Tabela II, bem como os resultados da amostra natural e da fração argila, para comparação. Nota-se que os teores de Na^+ e Ca^{2+} diminuíram substancialmente nas argilas intercaladas, confirmando a substituição dos cátions intercalantes na camada interlamelar. O teor de Mg^{2+} remanescente deve-se a este cátion estar presente na camada octaédrica da estrutura da argila [6].

Tabela II - Análise química das argilas intercaladas (%).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	ZrO ₂
F	66,18	17,10	10,11	0,43	0,45	3,21	1,42	1,10	—
ZrOF	37,54	10,68	9,75	0,09	0,20	1,20	0,04	0,37	40,1
ZrO ₂ F	53,71	13,40	9,91	0,11	0,28	1,72	0,09	0,71	20,6
ZrF	53,86	12,82	9,87	0,10	0,26	1,60	0,08	0,63	20,7
ZrOF-Cl	53,18	10,94	6,14	0,04	0,26	1,29	0,19	0,51	27,4
FA	66,36	18,49	9,39	1,49	0,39	2,66	0,46	0,76	—
ZrOFA	35,36	11,22	9,82	0,12	0,13	1,25	0,07	0,23	41,8
ZrOFA-Cl	46,96	11,91	6,70	0,04	0,13	1,33	0,15	0,43	32,3

A fração argila (FA) possui um maior teor de Na^+ em relação à amostra natural (F), resultante do pré-tratamento com solução 1,0 mol/L de NaCl ao qual a amostra foi submetida na etapa do fracionamento. As amostras intercaladas com solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ refluxada (ZrOF e ZrOFA) apresentaram teores de ZrO_2 altos e próximos, e menores teores de Si^{4+} e Al^{3+} , em comparação com a amostra natural (F) e com a fração argila (FA), enquanto a amostra intercalada com a solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ preparada à temperatura ambiente (ZrOF) e a amostra intercalada com solução de $ZrCl_4$ refluxada apresentaram teores de ZrO_2 semelhantes e menores. Estes resultados sugerem que as intercalações da amostra natural com a solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ preparada a temperatura ambiente e com a solução de $ZrCl_4$ refluxada foram semelhantes, e distintas da solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ refluxada.

Os resultados obtidos sugerem que a solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0,1 mol/L, refluxada por 1 hora, propicia o rompimento das ligações Si-O-Al da estrutura do argilomineral com maior intensidade, resultando numa maior desagregação da estrutura e, conseqüentemente, numa maior troca iônica e substituição isomórfica. Isto explicaria os menores teores de Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} apresentados pelos catalisadores intercalados com a solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Os teores de zircônio incorporados pelas argilas ácidas foram semelhantes para os catalisadores ZrOF-Cl e ZrOFA-Cl. No entanto, nas amostras ácidas tratadas com HCl antes da etapa de intercalação, verifica-se menor incorporação de zircônio em relação à amostra natural e a fração argila.

A Figura III apresenta os difratogramas de raios X das amostras intercaladas obtidas a partir da amostra natural (amostra F). A Tabela III apresenta a faixa de valores de 2θ e as distâncias interlamelares dos catalisadores intercalados a partir da amostra natural.

Tabela III - Valores de 2θ para as reflexões d(001) dos catalisadores intercalados a partir da amostra natural (F)

Catalisador	2θ (°)	d(001) (Å)
F	5,9	15,0
ZrOF	6,0 a 9,0	14,7 a 9,8
ZrO ₂ F	3,6 a 5,9	24,5 a 14,9
ZrF	4,0 a 7,2	22,1 a 12,3

A argila natural (amostra F) apresenta a reflexão d(001) em 15,0 Å ($2\theta = 5,9^\circ$), característica de esmectitas. A reflexão d(003) aparece em 4,41 Å ($2\theta = 20,1^\circ$). A pequena reflexão existente em 4,21 Å ($2\theta = 21,1^\circ$), e a forte reflexão em 3,31 Å ($2\theta = 26,9^\circ$), são indicativas da presença de quartzo- α no material. O difratograma da fração argila (amostra FA) apresenta as mesmas reflexões encontradas no material natural, mas verifica-se um aumento na intensidade das reflexões representativas do argilomineral, o que confirma ter havido um aumento na concentração da argila com o fracionamento [6].

Os catalisadores obtidos pela intercalação com as soluções de oxicleto de zircônio e cloreto de zircônio apresentaram a reflexão d(001) muito pequena e com baixa resolução. O catalisador ZrOF (solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ refluxada) apresentou uma reflexão muito alargada, entre $2\theta = 6,0^\circ$ e $9,0^\circ$ (14,7 a 9,8 Å) sugerindo uma diminuição na organização da estrutura lamelar da argila de partida pela inserção das espécies tetraméricas de Zr^{4+} .

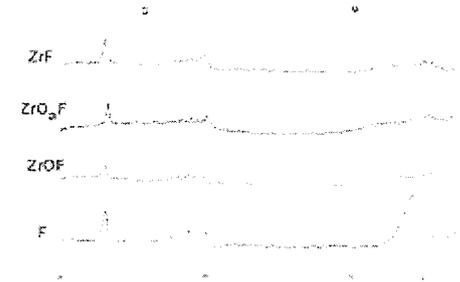


Figura III. Difratogramas de raios X dos catalisadores intercalados obtidos a partir da amostra natural (F). Notação: M = montmorilonita; Q = quartzo.

O difratograma do catalisador ZrF sugere uma desorganização estrutural maior, comparada com o catalisador ZrOF, já que a reflexão no plano 001 está ainda mais alargada e localizada entre $2\theta = 4,0^\circ$ e $7,2^\circ$ (22,1 a 12,3 Å). No catalisador ZrO₂F, esta reflexão também está alargada e bastante diminuída, entre $2\theta = 3,6^\circ$ e $5,9^\circ$ (24,5 a 14,9 Å). Estes resultados dificultam qualquer comparação a partir destes difratogramas em relação às variações das espécies de zircônio presentes, decorrentes das modificações das diferentes soluções intercalantes. A argila natural ácida intercalada com solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ refluxada (catalisador ZrOF-Cl) apresentou a reflexão d(001) pequena e pouco resolvida, entre $2\theta = 3,0^\circ$ e $9,6^\circ$ (29,4 a 9,21 Å). Esta reflexão está muito alargada, como as reflexões dos catalisadores intercalados com espécies de zircônio oriundos da amostra natural. Pode-se comprovar que a estrutura desta argila foi atacada através da diminuição e pequeno alargamento da reflexão d(003) verificada no catalisador ZrOF-Cl. Isto comprova que a estrutura da argila está desorganizada.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos catalisadores oriundos tanto da amostra natural, quanto da fração argila, não apresentaram variação em relação aos espectros dos precursores. Um único sinal em torno de 4 ppm foi observado para todas as amostras. Isto sugere que não houve alteração significativa nos sítios de alumínio hexacoordenado, presente na estrutura do aluminossilicato.

A Tabela IV apresenta os resultados da análise textural dos catalisadores intercalados provenientes da amostra natural (F), da fração argila (FA) e das respectivas argilas ácidas.

Tabela IV - Análise textural dos catalisadores intercalados.

Argila	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Área externa (m ² /g)	Vol. Microporoso (cm ³ /g)
F	110	0,12	70	0,018
ZrOF	243	0,16	100	0,064
ZrO ₂ F	147	0,11	61	0,039
ZrF	204	0,14	69	0,061
ZrOF-Cl	244	0,15	95	0,066
ZrOFA	284	0,18	114	0,076
ZrOFA-Cl	283	0,19	122	0,071

* calculado em P/P₀ = 0,98

Os catalisadores intercalados com solução de oxicloreto de zircônio refluxada apresentaram as maiores áreas específicas e volumes microporosos dentre os catalisadores intercalados.

Nota-se diferença na textura do catalisador de acordo com o tipo de solução intercalante de zircônio usada. As argilas intercaladas com soluções de ZrOCl₂.8H₂O refluxada e à temperatura ambiente, catalisadores ZrOF e ZrO₂F, resultaram em catalisadores com propriedades texturais diferentes. A solução de ZrOCl₂.8H₂O submetida a refluxo originou um catalisador (ZrOF) com maior área específica e volume microporoso do que a solução de ZrOCl₂.8H₂O preparada à temperatura ambiente (catalisador ZrO₂F). O catalisador obtido pela intercalação com solução de ZrCl₄ submetida a refluxo por 1 hora (catalisador ZrF), apresentou área específica e volume microporoso um pouco menor do que o catalisador intercalado com solução de ZrOCl₂.8H₂O refluxada por 1 hora (ZrOF). Este resultado poderia indicar que o refluxo tanto da solução de ZrOCl₂.8H₂O, quanto da solução de ZrCl₄ produziria espécies semelhantes, já que o ZrCl₄ sofre hidrólise em meio fortemente ácido, formando ZrOCl₂.8H₂O [8]. Na verdade, são os produtos de hidrólise do ZrCl₄ que foram submetidos ao refluxo. Porém os catalisadores intercalados com essas soluções apresentaram teores de ZrO₂ bem diferentes (Tabela II). A hidrólise do ZrCl₄, além de formar o ZrOCl₂.8H₂O, também deve ter produzido outras espécies hidrolisadas de zircônio, que foram retiradas durante o processo de lavagem do catalisador. A maior área específica apresentada pelo catalisador ZrF, comparada com a do catalisador ZrO₂F, que apresentou teor de ZrO₂ semelhante ao catalisador ZrF, deve ser devido ao pH mais ácido da solução intercalante preparada a partir do ZrCl₄.

Na solução de ZrOCl₂.8H₂O preparada à temperatura ambiente, embora a presença do tetrâmero seja predominante, deve haver uma mistura de outras espécies de zircônio, de acordo com os resultados de RMN ¹H. Como a intercalação ocorre à temperatura ambiente durante um período de 24 horas, a espécie intercalante deve ser uma mistura do tetrâmero ([Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁴⁺) com os produtos da hidrólise deste, presente em menor quantidade.

Nas argilas ácidas intercaladas com solução de ZrOCl₂.8H₂O refluxada houve um aumento significativo da área superficial em relação à amostra natural ácida (143 m²/g) e à fração argila ácida (179 m²/g). Os catalisadores apresentaram características texturais semelhantes as das argilas intercaladas, com a mesma solução, a partir da amostra natural e da fração argila.

A Tabela V mostra os resultados de atividade inicial e conversão de 1-dodeceno após 3 e 6 horas de reação.

Tabela V - Atividade inicial e conversão de olefina após 3 e 6 horas de reação dos catalisadores.

Catalisador	Atividade inicial (mmol of./min.g cat.)	Conversão após 3h de reação (%)	Conversão após 6 h de reação (%)
F	---	7,0	10,5
ZrOF	0,23	47,7	49,4
ZrO ₂ F	0,03	7,6	10,5
ZrF	0,23	34,7	37,6
ZrOF-Cl	0,23	63,9	68,9
ZrOFA	0,29	74,0	75,9
ZrOFA-Cl	0,33	76,8	78,0

O catalisador intercalado com solução de ZrOCl₂.8H₂O preparada à temperatura ambiente (ZrO₂F) apresentou baixa conversão, similar a observada com a argila natural (F). O catalisador intercalado com solução de ZrOCl₂.8H₂O refluxada (ZrOF) foi o melhor dentre os intercalados com zircônio na amostra natural (F). Já o catalisador intercalado com solução refluxada de ZrCl₄ (ZrF) apresentou conversão intermediária. Verifica-se que tanto o fracionamento, quanto o tratamento ácido aumentaram a conversão em relação à amostra intercalada na argila natural. O resultado está consistente com o aumento da área específica, bem como da acidez [6].

A Tabela VI apresenta as seletividades para a formação dos produtos de monoalquilação (LAB), isomerização e dimerização da olefina das amostras intercaladas. As seletividades foram calculadas na faixa de 20 a 30% exceto para as amostras de baixa atividade. Não foi observada

formação de produtos dialquilados para nenhum dos catalisadores intercalados.

A diferença na seletividade entre as espécies presentes nas soluções intercalantes de zircônio é marcante. O catalisador preparado com solução de ZrOCl₂.8H₂O refluxada (ZrOF) apresentou alta conversão (47,7%) em 3 horas, porém baixa seletividade para produtos monoalquilados (16,7%). O mesmo comportamento em relação à seletividade foi verificado intercalando a solução na fração argila (ZrOFA). Entretanto, o catalisador preparado à temperatura ambiente (ZrO₂F) apresentou a conversão mais baixa (7,6%), em relação aos demais catalisadores. Os resultados sugerem que a presença de maior microporosidade nos catalisadores com zircônio estaria dificultando a formação de derivados alquilados.

Tabela VI - Seletividades (%) em monoalquilação, isomerização e dimerização da olefina dos catalisadores intercalados

Catalisador	Seletividade (%)		
	monoalquilação	isomerizaçã o	dimerizaçã o
F*	14,0	86,0	---
ZrOF	16,7	82,3	1,0
ZrO ₂ F*	34,5	65,5	---
ZrF	27,9	71,7	1,0
ZrOF-Cl	21,2	77,3	1,5
ZrOFA	16,4	82,4	1,2
ZrOFA-Cl	21,0	77,6	1,4

* resultados obtidos com 10,5% de conversão.

Há, nestes catalisadores, uma predominância de produtos isomerizados, e uma formação ínfima de produtos dimerizados. Os resultados sugerem que a presença de maior microporosidade nos catalisadores com zircônio, em relação à intercalação com AlCl₃.6H₂O [9], estaria dificultando a formação de derivados alquilados.

O catalisador ZrF foi o que produziu a maior quantidade de produtos monoalquilados. Os resultados evidenciaram que a intercalação com espécies de Zr⁴⁺ aumenta a seletividade da argila no produto monoalquilado, diminuindo a formação de produtos isomerizados, em relação à amostra natural.

O catalisador mais ativo foi o oriundo da fração argila ácida e intercalada com solução de ZrOCl₂.8H₂O refluxada (ZrOFA-Cl). A melhor seletividade em monoalquilação, na faixa de isoconversão de 20 a 30%, foi obtida com a

solução refluxada de ZrCl₄ e intercalada com a argila natural (ZrF).

Conclusões

A natureza do sal precursor de Zr⁴⁺ e as condições de preparação da solução são fatores preponderantes para a obtenção de catalisadores ativos e seletivos para a reação de benzeno com 1-dodeceno.

A comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados a partir da hidrólise ácida de ZrCl₄ e ZrOCl₂.8H₂O indicaram que, neste caso, estão presentes espécies distintas de zircônio em ambas as soluções.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit pelo fornecimento da argila natural utilizada neste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. S. Moreno, R. Sun Kou, R. Molina, G. Poncelet *J. Catal.* **1999**, *182*, 174.
2. X. S. Ju, P. Huang, N. P. Xu, J. Shi *J. Membr. Science* **2000**, *166*(1), 41.
3. K. Ohtsuka, Y. Hayashi, M. Suda, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1823.
4. A. Singhal, L. M. Toth, J. S. Lin, K. Affholter *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11529.
5. A. W. S. Guarino, H. Polivanov, S. M. C. Menezes, R. A. S. San Gil *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*(6), 581.
6. A. W. S. Guarino, Tese de Doutorado, DQI- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **1999**.
7. S. Hannane, F. Bertin, J. Bouix *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *127*, 43.
8. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, **1995**.
9. A. W. S. Guarino, L. C. Dieguez, R. A. San Gil in *Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise*, Porto, 2000, artigo em CD-ROM.



Oxidação do Cicloexanol Empregando Ti-Beta como Catalisador e H₂O₂ como Oxidante.

Edilberto. T. Soares; Leandro Sartori; Utinguassu Lima Portugal Jr; Sérgio Luiz Jahn*

Universidade Federal de Santa Maria – Centro de Tecnologia – Núcleo de Catálise
 Fx. Camobi, km 09 – CT sala 304 – 97 119-905 – Santa Maria – RS

e-mail: Jahn@ctlab.ufsm.br

Resumo - Abstract

Foram sintetizadas zeolítides Ti-Beta empregando diferentes composições do meio reacional visando a obtenção de amostras com diferentes tamanhos de partículas. Constatou-se, por difração de raios-X que as amostras apresentaram alta cristalinidade e a única fase formada foi a Beta. Por análise de MEV foi constatado que as amostras apresentaram diferentes tamanhos médios de partícula. Na análise de Espectroscopia na região do UV-vis constatou-se que o titânio encontra-se incorporado no sólido. As amostras foram avaliadas cataliticamente na reação de oxidação do cicloexanol, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Constatou-se que o principal produto de reação foi a cicloexanona e que a conversão específica dos átomos de titânio é pouco afetada pela quantidade de oxidante utilizado, no meio reacional, porém, depende do tamanho médio das partículas de catalisador sugerindo controle difusional.

Several Ti-Beta zeolites were prepared using different starting compositions to get samples with various particle size. From X-Ray diffraction results, beta phases was the only one formed in all samples. The scanning electron microscopy micrographs showed different medium particle size among the tested samples. The UV-visible spectroscopy analysis showed incorporated titanium in the samples. The catalytic tests were performed with hydrogen peroxide as oxidant in the cyclohexanol oxidation. The main product was cyclohexanone and the titanium turnover frequency showed weak dependence to the H₂O₂ concentration and a strong dependence to the catalyst particle size, suggesting a diffusional constrained reaction.

Introdução

Os produtos da oxidação catalítica de parafinas e olefinas, lineares ou cíclicas, possuem larga aplicação industrial como intermediários de síntese ou produtos químicos acabados[1]. As tecnologias adotadas para obtenção destes produtos normalmente empregam agentes oxidantes clássicos, tais como permanganatos e dicromatos, que geram grandes quantidades de subprodutos indesejados. A pressão de órgãos ambientais e econômicos tem levado pesquisadores a busca de novas tecnologias.

Agentes oxidantes mais aceitáveis do ponto de vista ecológico tal como o peróxido de hidrogênio, que forma água como subproduto de reação, já está sendo empregado a nível industrial na oxidação do fenol, visando a produção de catecol e hidroquinona [2]. O catalisador empregado neste processo é a TS-1, peneira

molecular com estrutura MFI e titânio incorporado na estrutura.

A substituição isomórfica de titânio na rede de peneiras moleculares com caráter hidrofóbico permite a obtenção de catalisadores de oxidação onde o peróxido de hidrogênio é empregado como agente oxidante. As peneiras moleculares contendo titânio inicialmente estudadas foram a TS-1 e a TS-2, com microporos de diâmetro médio (~5,5Å) e estrutura MFI [1] e MEL [2] respectivamente. Devido a que a Ti-Beta possui um sistema de canais tridimensionais e microporos de diâmetro grande (~7,5Å), ultimamente ela tem sido muito estudada [3], pois é mais ativa que a TS-1 na oxidação de compostos de maior diâmetro cinético, como os alcanos cíclicos e ramificados[4].

Neste trabalho são apresentados resultados de síntese e caracterização da peneira molecular Ti-Beta. As amostras foram avaliadas cataliticamente na reação de oxidação do

cicloexanol, empregando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. As variáveis analisadas foram tempo de reação, razão substrato/oxidante (S/O) e tamanho médio das partículas de catalisador.

Experimental

Síntese

Foram preparados 03 catalisadores [Ti, Al]-Beta, com diferentes tamanhos de partículas, utilizando ácido hexafluortitânico como fonte de titânio [06]. Os reagentes empregados foram: Sílica Amorfa (Aerosil 380, Degussa), Dióxido de Titânio (Degussa), solução aquosa a 35% hidróxido de tetraetilamônio (Aldrich), nitrato de alumínio nonahidratado (Merck), ácido fluorídrico (Merck a 40%). A solução do ácido hexafluortitânico foi preparada por dissolução de dióxido de titânio com excesso de ácido fluorídrico no interior de copos de PTFE, sendo o excesso de HF eliminado por aquecimento, a 100 °C. O produto resultante foi dissolvido com água deionizada, de maneira a obter-se uma solução 2 molar de titânio.

A composição molar utilizada para cristalização da estrutura Beta foi a seguinte: [xg Ti, (1- xg) Si]O₂ · yAl₂O₃ · (0,26+ xg)TEA₂O · 15 H₂O. Foram preparadas 03 amostras onde os teores de titânio e alumínio foram variados como mostrado na tabela 01.

Tabela 1. Composição molar utilizada na síntese

Amostr a	TiO ₂ (xg)	SiO ₂	Al ₂ O ₃ (y)	TEA ₂ O	F- /TIV	Si/T i	Si/Al
B2-16	0,016	0,984	0,0025	0,552	0,09 6	61,5	200
B4-16	0,016	0,984	0,00125	0,552	0,09 6	61,5	400
B2-48	0,048	0,952	0,0025	0,616	0,28 8	19,8	200

Detalhes da preparação do meio reacional foram apresentados em trabalho anterior [6]. A cristalização foi realizada no interior de copos de PTFE, acopladas no interior de autoclaves de aço inoxidável, a uma temperatura 413 K, pressão autôgena e sem agitação por um período de 8 dias (192 horas). Após cristalização a fase sólida foi separada por centrifugação, lavada com água deionizada e posteriormente seca a 110 °C por uma noite. A calcinação, para remoção do direcionador, foi conduzida a 500 °C em atmosfera oxidante.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X em um difratômetro Philips PW1710, utilizando o método do pó e radiação do CuK*. Os teores de Ti e Al no sólido foram determinados por Espectroscopia de Emissão de Plasma (IPC). Os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta foram realizados em um espectrômetro Varian Cary-5, empregando BaSO₄ como referência. As micrografias das amostras foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss DSM 960. O

tamanho médio das partículas foi determinado medindo no mínimo 300 partículas distribuídas em pelo menos 3 micrografias.

Atividade Catalítica

A reação de oxidação do cicloexanol foi conduzida, a 80 °C, no interior de balão volumétrico, imerso em banho de óleo, com duas saídas as quais foram adaptadas: um sistema com septo que permitia a amostragem e um condensador de refluxo. Em um experimento típico 100 mg de catalisador, X mmoles de H₂O₂ (solução a 30%) e 20 mmoles de cicloexanol eram adicionados a 30 ml de acetoneitrila, utilizada como solvente. O valor de X utilizado foi de 20, 10 e 2,5 resultando em razões S/O de 1, 2 e 8, respectivamente. O início da reação foi contabilizado após a imersão do balão volumétrico no banho de óleo. Foram realizadas amostragens, em tempos pré-determinados, com auxílio de seringa hipodérmica. Na seqüência quantificava-se a massa amostrada e adicionava-se pequena quantidade de padrão (n-octano, = 10mg), utilizado como referência para calcular as quantidades de produtos e substrato existentes na massa amostrada. A análise quantitativa foi feita por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu, com detector de ionização de chama e coluna capilar polar.

Resultados e Discussão

Caracterização

Nas análises por difração de raios-X constatou-se que as amostras apresentam alto grau de cristalinidade e a única fase formada corresponde à estrutura da zeólita Beta.

Na Tabela 2 são apresentados dados comparativos entre a composição do meio reacional e do sólido formado. Com relação ao Titânio (P_T) pode-se constatar que para nas amostra B2-16 e B4-16 a fração molar deste elemento é maior no sólido que no meio reacional. Para a amostra B2-48 a fração molar no sólido é inferior a empregada no meio reacional. Nesta tabela constata-se também que a fração de alumínio no sólido é superior a utilizada no meio que lhe deu origem. Como o alumínio é responsável pela formação de núcleos no meio reacional este se incorpora, no sólido, de forma preferencial com relação aos demais elementos [4, 7]. Estes comportamentos fazem com que a razão Ti/Al no sólido seja inferior a empregada no meio reacional.

Nas figuras 1A, 1B e 1C são apresentadas micrografias características das amostras B2-16, B4-16 e B2-48, que apresentaram tamanhos médios de partículas de 250, 400 e 180 nm (tabela 1). Tomando como referência à amostra B2-16 pode-se observar que a amostra B4-16 apresenta tamanho médio de partícula superior (400 x 250 nm). Tal comportamento pode ser atribuído a redução no teor de alumínio no meio reacional de 0,5 para 0,25 (tabela 1). Sendo este elemento responsável pela nucleação [4,7] uma redução de seu teor no meio reacional acarreta em redução no número de núcleos, propiciando condições para que

partículas de maior tamanho sejam formadas [4,7]. Como o teor de alumínio empregado na síntese das amostras B2-16 e B2-48 é o mesmo o menor tamanho de partículas da segunda amostra com relação à primeira pode ser atribuído a elevação do teor de íons fluoreto no meio reacional (Tabela 1: F/Ti^{IV} : 0,096 e 0,288). Segundo Guth [8] e Jahn [6] estes íons contribuem efetivamente na nucleação do sistema fazendo com que o número de núcleos seja maior, propiciando assim condições para formação de partículas de menor tamanho.

Inserir aqui resultado e discussão.

Tabela 2. Composição molar do meio reacional e sólido de amostras de Ti-Beta obtidas com 192 h de cristalização.

Amostr a	Meio reacional			Sólido				
	P_{Ti}	P_{Al}	P_{Si}	P_{Ti}	P_{Al}	P_{Si}	Razão Ti/Al	TP* nm
B2-16	1,6	0,5	97,90	2,27	1,37	96,36	1,7	250
B4-16	1,6	0,25	98,15	2,31	1,07	96,62	2,2	400
B2-48	4,8	0,5	94,70	4,06	1,28	94,66	3,2	180

Código utilizado para identificar as amostras: BX-Y
B = Beta; X = Identifica a razão Si/(Ti+Al) utilizada (2 = 200 e 4 = 400). Y = Identifica a fração molar de titânio (PTi) no meio reacional (16 = 1,6 e 48 = 4,8). * Fração molar dos componentes (Ti, Al e Si) **TP= tamanho médio de partícula, nm.

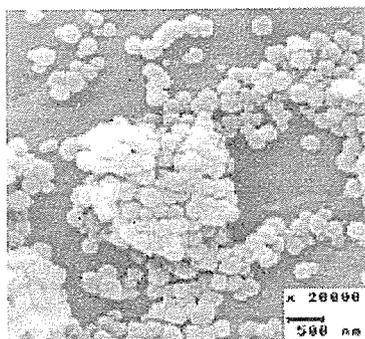


Figura 1A. Micrografia da amostra B2-16.

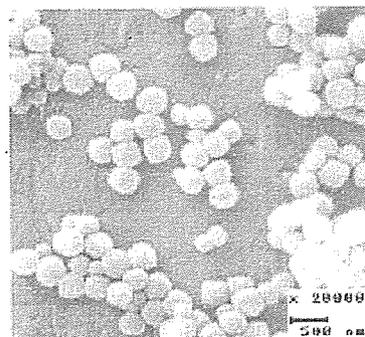


Figura 1B. Micrografia da amostra B4-16.

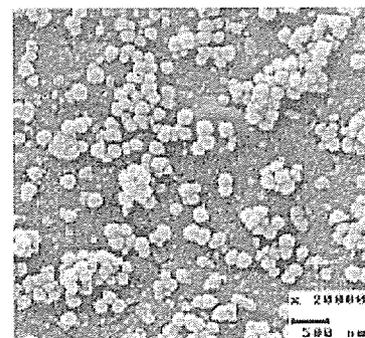


Figura 1C. Micrografia da amostra B2-48.

Na Figura 2, são apresentados espectros na região do UV-Vis obtidos por reflectância difusa. Verifica-se que todas amostras apresentam uma banda de transição na faixa de 200 a 230 nm, que são atribuídas a átomos de titânio isolados na estrutura zeolítica [9]. Estes resultados mostram que, em todas as amostras, o titânio presente no sólido encontra-se isolado na rede da peneira molecular, formando sítios redox responsáveis pela reação de oxidação. Nesta figura verifica-se também que intensidade da banda na faixa 200-230 nm é superior para a amostra B2-48, com relação as demais, condizente com o maior teor de titânio presente nesta amostra (tabela 1).

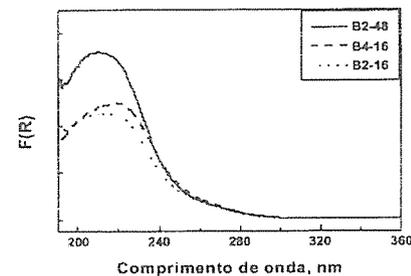
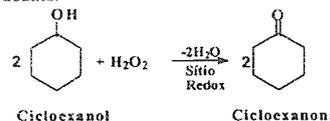


Figura 2. Espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível.

Atividade catalítica

Na reação de oxidação do cicloexanol o principal produto formado foi a cicloexanona, como mostrado no esquema abaixo.



Na tabela 3 são apresentados resultados da influência da razão Substrato/Oxidante (S/O) na conversão específica, após 120 minutos de reação, representada como número de mmoles de cicloexanona formada por mmoles de titânio presente no catalisador. Pode-se constatar, para todas amostras, que a elevação do teor de oxidante de 2,5 mmoles para 20 mmoles (S/O = 8 e 1, respectivamente) acarreta em pequena elevação na atividade do catalisador, mostrando que a velocidade global de reação não é linear com relação a concentração de oxidante no meio reacional. Este resultado mostra que existe uma grande afinidade entre a estrutura do catalisador e o peróxido de hidrogênio, já que a atividade é somente pouco afetada quando sua concentração é reduzida no meio reacional. Conclui-se que não é vantajosa a utilização de altas concentrações de oxidante quando da oxidação do cicloexanol empregando peneiras do tipo Ti-Beta.

Tabela 2 – Resultados de conversão específica em função da razão S/O

S/O	Meio Reacional		Mmoles cicloexanona/mmoles Ti		
	Mmoles H_2O_2	Mmoles Cicloexanol	B2-48	B2-16	B4-16
1	20	20	22,1	18,8	14,0
2	10	20	18,9	17,3	11,5
8	2,5	20	17,1	14,5	9,8

Na figura 3 são apresentados resultados da influência do tempo de reação na conversão específica de amostras com diferentes tamanhos de partícula. Pode-se verificar claramente que a conversão cai com a elevação do tamanho médio de partículas. Consta-se também que este comportamento é válido para todas as razões S/O utilizadas (Figura 4). Com o aumento do tamanho de partícula ocorre aumento no passo difusivo que reagentes e produtos tem a percorrer [4], fator este que leva a uma redução no fator de efetividade do catalisador, pois os centros ativos presentes mais ao centro das partículas não são efetivamente utilizados para catalisar a reação de oxidação. Destes resultados conclui-se que quanto menor for o tamanho médio das partículas melhor será o desempenho do catalisador.

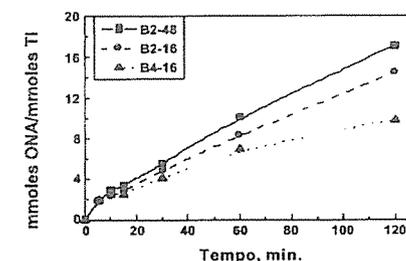


Figura 3 Influência do tempo na conversão específica da Ti-Beta.

Na figura 5 são apresentados resultados da influência do tempo de reação na atividade específica, representada como quantidade de produto formado por mmoles de titânio por minuto. Pode-se constatar que a atividade apresenta uma queda substancial nos primeiros 30 minutos de reação para todas as amostras, e depois tende a estabilizar. Esta queda é mais acentuada para as amostras que possuem maior tamanho médio de partícula, onde o passo difusivo é maior. Este resultado mostra que o efeito difusional afeta a atividade dos catalisadores. Como a estrutura do catalisador possuir caracter polar, semelhante ao dos reagentes e produtos, existe uma forte interação entre eles, fato este que contribui para dificultar a difusão no interior dos canais do catalisador. Estudos estão sendo realizados com o objetivo de determinar a etapa limitante na reação de oxidação do cicloexanol empregando H_2O_2 como oxidante.

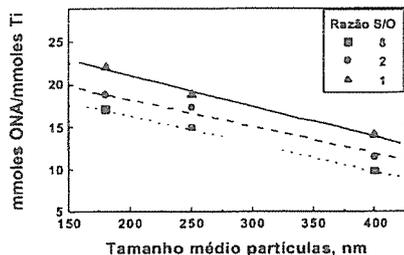


Figura 4 Influência do tamanho médio de partículas na conversão específica da Ti-Beta.

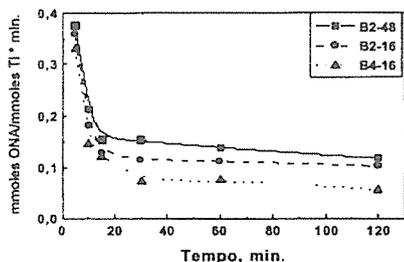


Figura 5 Influência do tempo de reação na atividade específica dos átomos de Titânio na Ti-Beta.

Conclusões

As principais conclusões tiradas do trabalho são:

a) É possível sintetizar amostras de peneira molecular Ti-Beta com diferentes tamanho médio de partícula mudando a composição do meio reacional.

b) Na reação de oxidação do ciclohexanol não é vantajosa a utilização de grandes concentrações de oxidante no meio reacional, pois a conversão específica dos átomos de titânio é pouco afetada pela quantidade de agente oxidante adicionado;

c) Quanto menor o tamanho das partículas de catalisador maior a atividade dos átomos de titânio presentes na estrutura. Isto indica que a etapa difusiva tem efeito significativo sobre a taxa de reação global.

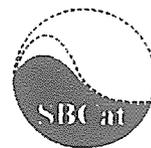
d) A atividade dos catalisadores cai acentuadamente nos primeiros 30 minutos de reação e posteriormente tende a estabilizar.

Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração financeira prestada pela FAPERGS para a realização do projeto. Leandro Sartori e Edilberto. T. Soares agradecem, respectivamente, a FAPERGS e PIBIC/CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

Referências Bibliográficas

1. R.A. Sheldon. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 59, 33.
2. B. Notari. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 37, 413.
3. J. S. Reddy and R. Kumar. *J. Catal.* 1991, 130, 440.
4. M.A. Cambor, A. Corma, A. Martinez and J. Pérez-Pariente. *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 1992, 08, 589.
5. A. Corma, M.A. Cambor, P. Esteve, A. Martinez and J. Pérez-Pariente. *J. Catal.* 1994, 145, 151.
6. S. L. Jahn; D. Cardoso. In *anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador 1999, Vol. 3, 160.
7. S. L. Jahn; P.A. Nascente; D. Cardoso. *Zeolites*, 1997, 19, 416.
8. J. L. Guth. In *Occelli Zeolite Synthesis ACS* 298. Washington, 1989, cap. 13.
9. T. Blasco; M.A. Cambor; A. Corma and J. Pérez-Pariente. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11806.



Análise das Alterações Catalíticas em Zeólitas Modificadas Utilizadas como Adsorventes

Denise Maria Malachini Miotto* e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Universidade Estadual de Maringá, Bloco D90, Avenida Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Zona 07, Maringá - Paraná - Brasil.

e-mail: denisemmm@deq.uem.br

Resumo - Abstract

O presente trabalho tem por objetivo analisar possíveis alterações catalíticas que ocorram em zeólitas modificadas, CaX e MgX, após utilização como adsorventes. Utilizou-se para tanto técnicas de caracterização de catalisadores tais como análise termogravimétrica, espectrometria de emissão por plasma, espectroscopia ao infravermelho, medida de área superficial específica e determinação de acidez por reação modelo de decomposição de isopropanol. Os resultados mostraram que a estrutura zeolítica não foi alterada com a adsorção, que segundo análise termogravimétrica, ocorre preferencialmente na superfície externa dos cristais zeolíticos. Os testes catalíticos indicaram que a conversão e acidez da CaX aumentaram após adsorção, diferentemente da MgX, que teve suas propriedades inalteradas.

The present work has for objective to analyze possible catalytic alterations that may occur in modified zeolites, CaX and MgX, after use as adsorbents. Characterization techniques as thermogravimetric analysis, plasma emission spectrometry, infrared spectroscopy, measure of specific surface area and determination of acidity by model reaction of isopropanol decomposition were used. The results showed that the zeolite structure was not altered with the adsorption, which according to thermogravimetric analysis, occurs mainly on the external surface of the zeolitic crystals. The catalytic tests indicated that the conversion and acidity of CaX increased after adsorption, differently of MgX, that had its properties unaffected.

Introdução

As zeólitas, até meados do século XIX, eram consideradas como simples curiosidades mineralógicas, e só a partir da segunda metade do mesmo século, começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre as suas propriedades de troca iônica e de adsorção. As primeiras zeólitas sintéticas começaram a ser utilizadas como adsorventes e peneiras moleculares em processos industriais de separação e purificação de gases. Entretanto, sua mais importante aplicação se deu em catálise heterogênea, com a utilização dos catalisadores zeolíticos de craqueamento catalítico⁽¹⁾.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, cuja estrutura microporosa é precisamente uniforme, com dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sem distribuição de tamanho de poros. Esta é uma característica que distingue as zeólitas dos adsorventes microporosos convencionais⁽²⁾.

Atualmente, as zeólitas têm sido usadas como adsorventes de uma grande variedade de materiais. Isto

inclui aplicações em secagem, purificação e separação. Elas têm poder dessecante muito eficiente e são capazes também de remover substâncias químicas orgânicas voláteis de fluxos de ar, separar isômeros e misturas gasosas⁽³⁾.

No presente trabalho foram analisadas as alterações catalíticas provocadas por adsorção em zeólitas modificadas CaX e MgX. As propriedades catalíticas destes adsorventes antes e após adsorção foram verificadas mediante análise termogravimétrica, espectroscopia ao infravermelho, espectrometria de emissão por plasma, medida de área superficial específica e medida de acidez/basicidade por reação modelo de decomposição do isopropanol.

A solução utilizada como adsorvato consiste de um subproduto do processo de extração de esteviosídeo, um glicosídeo retirado das folhas de *Stevia rebaudiana*, rico em compostos orgânicos de coloração escura, especialmente pigmentos folhares. As zeólitas purificam e clarificam esta solução ao adsorverem grande parte destes

compostos. A clarificação destas soluções foi quantificada por espectrofotometria UV-VIS.

Experimental

O material de partida para estudo foi a zeólita NaX do tipo Baylith da Bayer na forma granulada, sendo as esferas de diâmetro entre 1,0 e 4,0 mm.

A troca iônica da zeólita de partida utilizou o procedimento de ⁽³⁾, primeiramente adicionou-se água deionizada à zeólita NaX num reator de teflon, mantendo o sistema em agitação por 1 hora. Depois de estabilizado o sistema, adicionando-se uma solução de HCl 6%(p/p), corrigiu-se o pH para valores entre 5 e 6. O reator foi mantido aquecido a 348 K (temperatura de troca iônica) por meio de um banho termostático. Após estabilização da temperatura, a solução de CaCl₂ 20% (troca com Ca²⁺) ou a solução de MgCl₂ 18% (troca com Mg²⁺) foram adicionadas, permanecendo sob agitação a 348 K por 24 horas. A suspensão foi então filtrada em funil de Büchner em trompa de vácuo, sendo feitas 3 lavagens: a primeira com solução de CaCl₂ ou MgCl₂ e a segunda e terceira lavagens com água deionizada, todas na temperatura de 348 K. Finalmente, as zeólitas foram secas por 24 horas a 393 K, sendo repetido o procedimento de troca por mais duas vezes. As quantidades de material adicionadas foram calculadas definindo-se um teor de 15% em peso de sólidos no reator.

A solução de compostos coloridos foi colocada em contato com as zeólitas modificadas, CaX e MgX, por um período de 24 horas, sob agitação branda e temperatura ambiente. Foram utilizadas cinco relações de massa de adsorvente/volume de solução: 30, 40, 50, 60 e 70%. Foram realizadas varreduras no espectro UV-VIS das soluções antes e após adsorção, em Espectrofotômetro Shimadzu UV-1203, com a finalidade de verificar a porcentagem de purificação de cada amostra designada.

A eficiência de troca iônica das zeólitas modificadas e a razão silício/alumínio da zeólita de partida foram determinadas pela medida de espectrometria de emissão por plasma, realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) em São Carlos - SP.

Realizou-se análise termogravimétrica com amostras antes e após adsorção, com o objetivo de verificar mudanças ocorridas na decomposição térmica do material adsorvido em relação ao material puro. Aplicou-se um aumento gradativo de temperatura (20 K/minuto) às amostras até a temperatura de 1273 K.

A espectroscopia ao infravermelho permite obter informações sobre modificações estruturais do material através da determinação da sua cristalinidade e ainda relação silício/alumínio estrutural. Foi utilizado o Espectrofotômetro FTIR BOMEM MB-100 e as amostras consistiam de misturas de KBr e zeólitas em pastilhas. A faixa de frequência varrida foi de 400 a 4000 cm⁻¹.

Cada zeólita apresenta um espectro típico, mas existem características estruturais comuns para zeólitas de um

mesmo grupo estrutural e que contenham o mesmo tipo de subunidades. O número de Al da rede (N_{Al}) foi calculado a partir da equação proposta por ⁽⁴⁾:

$$N_{Al} = 1,007 * (838,8 - \mu_2) \quad (01)$$

onde μ_2 se refere ao número de onda (cm⁻¹) da banda contida no intervalo 750-820 cm⁻¹ do estiramento simétrico das vibrações externas. Tendo-se os valores de N_{Al}, é possível calcular a razão silício/alumínio (R) através da seguinte equação:

$$R = (192 / N_{Al}) - 1 \quad (02)$$

Os valores da porcentagem de cristalinidade foram calculados pela equação utilizada por ⁽⁵⁾:

$$\%crist. = 428,54 * [(A_{550cm^{-1}} / A_{450cm^{-1}}) - 0,205] \quad (03)$$

As absorvâncias em 550 e 450 cm⁻¹ foram medidas no espectro. A porcentagem de cristalinidade é um valor relativo que pode ser maior ou menor que 100%. Foi convencionado a uma dada zeólita a cristalinidade 100% e os valores encontrados são comparativos a ela ⁽⁵⁾. Neste caso, atribuiu-se à zeólita NaX de partida cristalinidade de 100%.

A área superficial específica foi determinada através do método de B.E.T. por um Analisador de Sorção de Gás de Alta Velocidade - Versão 6.10 Quantachrome Nova/Série 1000. As amostras foram pré-tratadas a 573 K sob vácuo por duas horas, sendo em seguida adsorvidas por N₂ através do método estático de adsorção.

A decomposição de álcoois, principalmente do isopropanol, tem sido usada como reação modelo para o estudo da acidez/basicidade de catalisadores sólidos. Os produtos formados são a propanona, formada através da desidrogenação, e o propeno, oriundo da desidratação. Os sítios básicos são responsáveis pela reação de desidrogenação, enquanto os sítios ácidos catalisam a reação de desidratação ⁽⁶⁾.

A determinação de acidez/basicidade das zeólitas foi feita por meio de teste catalítico, realizado em um reator de aço tubular de leito fixo. O leito era constituído por uma porção de lã de vidro com a finalidade de sustentação, colocando-se então cerca de 50 mg de sílica, seguidos por 100 mg de zeólita e novamente 50 mg de sílica. Um termopar foi acoplado à parte externa do reator na altura do leito, e o reator, por sua vez, foi colocado dentro de um forno, que é ligado a um programador de temperatura.

A ativação foi realizada sob fluxo de N₂, a uma vazão de 30 cm³/min medida em bolhometro. O aquecimento foi gradual, com patamares de 10 minutos em 373, 473 e 573 K, sendo mantido a 673 K por 1 hora e 30 minutos, e retornando à temperatura de 623 K para a reação.

Alcançada a temperatura de reação, acionou-se o fluxo de isopropanol a uma vazão de 6,6 cm³/h, iniciando o

teste. Na saída do forno, o produto passava por dois condensadores, sendo o primeiro um tubo vertical resfriado a água e o segundo, consistia de um separador gás-líquido resfriado com gelo, a fim de garantir a condensação do material volátil e uma eficiente separação entre os produtos líquidos e gasosos.

As amostras líquidas foram retiradas em intervalos de 20 minutos, após a saída da primeira gota de produto condensado. Estas amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás Varian 3300, com detector de condutividade térmica, não acoplado em linha com a unidade de teste. As condições cromatográficas eram as seguintes: temperatura da coluna, 373 K; temperatura no injetor, 393 K; temperatura no detector, 393 K; vazão do gás He, 30 cm³/min; coluna 10% Carbowax 20M 1/8"x3,0m e corrente de 85 mA. A vazão do produto gasoso era medida constantemente durante a reação.

Resultados e Discussão

As análises de espectrometria de emissão por plasma realizadas nas zeólitas NaX, CaX e MgX obtiveram os resultados apresentados nas Tabelas 01 e 02.

Tabela 01 - Zeólita de Partida

Zeólita	Razão Si/Al
NaX	1,492

Tabela 02 - Troca Iônica

Zeólita	% Troca Iônica
CaX	71,5
MgX	63,0

Os testes de adsorção utilizaram cinco concentrações de zeólita em solução para cada forma modificada, que foram codificadas da seguinte maneira:

Tabela 03 - Designação das Amostras

Amostra	% massa_zeólita / volume_solução
CaX_30	30
CaX_40	40
CaX_50	50
CaX_60	60
CaX_70	70
MgX_30	30
MgX_40	40
MgX_50	50
MgX_60	60
MgX_70	70

Utilizando-se 20 mL de adsorvato em cada amostra do teste, a massa de zeólita adicionada à solução variou de 6g (30%) a 14g (70%).

A massa perdida na análise termogravimétrica por cada amostra designada na Tabela 03, bem como das zeólitas não-adsorvidas estão indicadas na Tabela 04:

Tabela 04 - Análise Termogravimétrica

Amostra	% Massa Perdida
NaX	11,64
CaX	22,18
CaX_30	23,82
CaX_40	24,54
CaX_50	22,73
CaX_60	22,82
CaX_70	22,55
MgX	21,64
MgX_30	23,00
MgX_40	23,64
MgX_50	22,27
MgX_60	22,54
MgX_70	23,27

Com base nos resultados apresentados na Tabela 04, é possível afirmar que ao trocar o cátion de compensação há um aumento no teor de material decomposto sob aquecimento, variando de 11,64% na zeólita NaX para 22,18 e 21,64% nas formas modificadas CaX e MgX, respectivamente.

Ao adsorver compostos, verificou-se que a porcentagem de massa perdida foi aumentada, mas entre as diversas amostras adsorvidas não foram observadas variações significativas, uma vez que os valores se mantiveram entre 22,27 e 24,54%. Isto significa que a capacidade de adsorção específica de cada grão de zeólita não foi influenciada pela quantidade total de adsorvente em solução. A medida que a porcentagem de massa zeolítica na solução foi aumentada, observou-se melhoria na purificação da solução, mas somente devido ao incremento de material adsorvente, pois a capacidade de adsorção unitária foi mantida constante.

Esta hipótese pode ser confirmada pela análise de espectrofotometria UV-VIS. A clarificação do adsorvato em contato com cada uma das amostras foi determinada através de varreduras de 350 a 750 nm. A equação que mede a porcentagem de clarificação das soluções é a seguinte ⁽³⁾:

$$\%Clarificação = [1 - (Abs_{após} / Abs_{antes})] * 100 \quad (04)$$

As Figuras 01 e 02 mostram o comportamento de cada uma das amostras designadas.

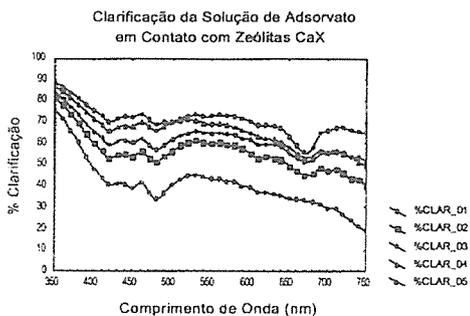


Figura 01. Clarificação das Zeólitas CaX.

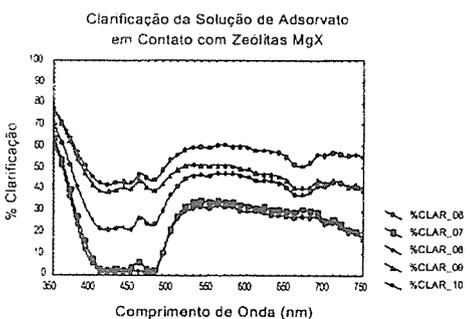


Figura 02. Clarificação das Zeólitas MgX.

As amostras de 01 a 05 na Figura 01 indicam as concentrações de zeólita CaX de 30 a 70%, respectivamente. O mesmo ocorre na Figura 02, com as amostras de 06 a 10, referentes às concentrações de 30 a 70% de MgX.

Observa-se através dos gráficos que as zeólitas CaX adsorvem compostos ao longo de todo o espectro de modo quase uniforme, enquanto as zeólitas MgX apresentam menor afinidade pelos compostos verde-amarelados, que são absorvidos entre 400 e 500 nm. Isto pode ser confirmado pela observação visual dos adsorventes após adsorção, pois verifica-se uma coloração mais pronunciada nas zeólitas CaX e uma tonalidade mais amarela nas zeólitas MgX.

A solução de adsorvato consiste de uma mistura complexa de compostos remanescentes do processo industrial, e sua composição não é completamente definida. No entanto, é possível garantir a presença de grande quantidade de pigmentos filiares presentes na matéria prima, tais como clorofila e carotenóides, que são

os compostos preferencialmente adsorvidos, uma vez que os glicosídeos não têm afinidade pelas zeólitas⁽³⁾. Estes pigmentos são moléculas complexas e têm pesos moleculares bastante elevados, chegando a 900 para o caso da clorofila, 540 para o beta-caroteno e 570 para as xantofilas⁽⁷⁾. Considerando que a abertura dos canais zeolíticos são da ordem de 7 Å⁽²⁾, acredita-se que, embora não sejam conhecidos os tamanhos das moléculas presentes no adsorvato, elas dificilmente terão dimensões pequenas o suficiente para penetrarem nos microporos do adsorvente, tendo em vista seu elevado peso molecular.

Considera-se, portanto, que a adsorção esteja sendo preferencialmente na superfície externa dos cristalitos, não alterando as propriedades estruturais da zeólita. Desta forma, supõe-se que a capacidade de adsorção da superfície externa esteja relacionada com a perda de massa determinada, e que as variações encontradas se devam à diversidade de tamanhos dos grãos.

A partir dos espectros obtidos pela análise de varredura no infravermelho, e utilizando-se as equações (01), (02) e (03), determinou-se as seguintes propriedades zeolíticas:

Tabela 05 -- Razão Si/Al Estrutural e Porcentagem de Cristalinidade

Amostra	R = Si/Al	%Cristalinidade
NaX	1,19	100,00
CaX	1,20	124,10
CaX_30	1,23	129,83
CaX_40	1,05	121,36
CaX_50	1,17	118,91
CaX_60	1,11	122,49
CaX_70	1,20	122,65
MgX	1,04	123,36
MgX_30	1,08	126,15
MgX_40	1,08	119,71
MgX_50	1,04	115,51
MgX_60	1,04	110,72
MgX_70	1,05	122,40

Pode-se observar que a troca iônica com Ca²⁺ não modificou a razão Si/Al estrutural, que também não foi alterada pelo processo de adsorção. Já na troca com Mg²⁺, houve redução da razão Si/Al, que se manteve durante o processo de adsorção. Uma possível explicação para esta redução seria um efeito do íon, sem no entanto haver propriamente uma mudança estrutural.

Considerando-se a cristalinidade da zeólita de partida como sendo 100%, verificou-se que seu valor aumentou com a troca iônica, passando para 124,10 e 123,36% na CaX e MgX, respectivamente. Este aumento de

cristalinidade pode ser devido a uma possível perda de material ligante não cristalino durante a troca iônica.

Segundo os resultados apresentados, é possível afirmar ainda que a estrutura da zeólita não foi alterada após adsorção, uma vez que a cristalinidade variou aleatoriamente, provavelmente devido a imperfeições dos cristalitos dos próprios grãos de partida.

Analisando os valores de razão silício/alumínio calculados, verifica-se que são inferiores ao medido por espectrometria de emissão por plasma. Devido ao fato do adsorvente ser comercial, isto pode ser explicado pela possível presença de material composto de sílica utilizado como ligante dos grãos.

No teste catalítico de decomposição de isopropanol, utilizou-se, além das amostras puras, apenas uma amostra de zeólita adsorvida de cada forma modificada, que foi considerada mais conveniente. Os resultados de conversão estão indicados na Tabela 06.

Tabela 06 -- Teste Catalítico

Amostra	Conversão (%)
NaX	38,08
CaX	92,52
CaX_60	99,86
MgX	85,20
MgX_60	85,15

A medida de área superficial específica foi realizada somente nas amostras utilizadas no teste catalítico, e são apresentadas na Tabela 07.

Tabela 07 -- Área Superficial Específica

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)
NaX	283
CaX	450
CaX_60	382
MgX	359
MgX_60	349

É importante ressaltar que os valores encontrados se referem à área superficial específica total, uma vez que a medida inclui todo o material contido no adsorvente comercial, inclusive compostos não-zeolíticos. Desta forma, a análise concentra-se na comparação dos valores encontrados para as zeólitas puras e adsorvidas, a fim de se verificar o efeito de troca e de adsorção.

Nota-se um aumento da área superficial específica com a troca iônica, provavelmente devido à redução do número de cátions de compensação nos canais zeolíticos que ocorre ao se trocar dois cátions Na⁺ por um Ca²⁺ ou

Mg²⁺. Outro fator determinante consiste na perda de material ligante não cristalino durante a troca, observado no aumento de cristalinidade, e ainda uma retirada de material não estrutural dos canais zeolíticos.

Com os valores de área superficial específica determinados, e através da análise cromatográfica dos produtos líquidos da reação, determinou-se a acidez específica de cada amostra.

Tabela 08 -- Acidez Específica

Amostra	Acidez Específica (mol propeno/h.m ²)
NaX	0,44. 10 ⁻³
CaX	1,5. 10 ⁻³
CaX_60	2,0. 10 ⁻³
MgX	1,5. 10 ⁻³
MgX_60	1,6. 10 ⁻³

Analisando-se os resultados da Tabela 06, verificou-se que a conversão das zeólitas modificadas foi significativamente maior que da zeólita NaX.

As zeólitas adsorvidas tiveram comportamentos diferentes, pois enquanto a CaX aumentou sua conversão, a MgX teve seu resultado praticamente inalterado.

Durante a troca iônica, considera-se que os cátions Ca e Mg são incorporados da forma CaOH⁺ e MgOH⁺, gerando sítios ácidos H⁺⁽⁸⁾. Observando-se os resultados encontrados por⁽³⁾, verificou-se a grande afinidade dos compostos presentes na folha de *Stevia rebaudiana* pelos cátions Ca e Mg, em detrimento a outros cátions, tais como Na e Ba.

No caso da zeólita CaX, acredita-se que a adsorção dos compostos orgânicos ocorra preferencialmente sobre os sítios CaOH⁺ da superfície externa dos cristalitos, de modo que os sítios H⁺ gerados na troca iônica são fortalecidos, elevando o poder catalítico dos sítios ácidos externos aos cristalitos e aumentando assim a conversão e acidez da zeólita, como se pode observar na Tabela 08.

Nos testes de adsorção, observou-se através das Figuras 01 e 02 uma maior clarificação da solução pelas zeólitas CaX, isto porque a adsorção da MgX é menos intensa. Desta forma, é possível que não haja fortalecimento dos sítios ácidos H⁺ como no caso da CaX, e a conversão, assim como a acidez, não sejam alteradas.

Outro ponto a ser levado em conta na análise do aumento de acidez da zeólita CaX consiste da redução da sua área específica, uma vez que a adsorção é intensa e uma grande quantidade de sítios são bloqueados. No caso da zeólita MgX, todos estes efeitos são menos relevantes.

Verificou-se a presença de sítios básicos somente na zeólita NaX, evidenciada pela reação de desidrogenação. A basicidade calculada foi bastante inferior à acidez, 0,84.10⁻⁵ mol propanona/h.m².

Conclusões

Na análise termogravimétrica verificou-se que a capacidade de adsorção específica de cada grão de zeólita é praticamente constante, isto porque a adsorção ocorre preferencialmente na superfície externa dos cristais zeolíticos.

Segundo os resultados da espectroscopia ao infravermelho, observou-se que não houve mudanças estruturais nas zeólitas adsorvidas, pois sua cristalinidade e razão Si/Al pouco variaram após adsorção.

No teste catalítico, encontram-se dois comportamentos distintos. Na zeólita CaX, a adsorção resulta num fortalecimento dos sítios H⁺, aumentando a acidez e até mesmo a conversão do isopropanol. Por outro lado, na zeólita MgX estes efeitos são mais brandos, de forma a não alterar a conversão nem a acidez zeolítica. Esta disparidade de resultados se deve às diferentes forças de interação com o adsorvato, verificado claramente nas análises de espectrofotometria e na redução da área superficial específica de cada forma modificada, concluindo-se que a zeólita CaX tem poder adsorvente mais eficaz e teve sua atividade catalítica mais alterada pela adsorção.

Agradecimentos

Este trabalho tem o suporte financeiro proveniente da empresa Steviafarma Industrial S.A.

Referências Bibliográficas

1. J. L. Figueiredo; F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
2. D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1984.
3. E. P. Moraes, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2000.
4. J. R. Sohn, S. J. Decanio, J. H. Lunsford, D. J. O'Donnel, *Zeolites* 1986, 6, 225.
5. C. F. Silva, N. R. C. F. Machado. *UNIMAR* 1994, 16(3), 463.
6. J. L. F. Monteiro, C. O. Veloso in Anais do 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, 2001, 480.
7. Norma Oficial Mexicana NOM-119-SSA1-1994, Bienes y Servicios. Materias Primas para Alimentos, Productos de Perfumeria y Belleza. Colorantes Orgánicos Naturales. Especificaciones Sanitarias. (www.ssa.gob.mx/nom/119ssa14.html)
8. J. W. Ward; H. W. Habgood. *The Journal of Physical Chemistry*. 1965, 21, 1178.



Aplicación de Zeolitas Naturales: Clinoptilolita Intercambiada Con Cobalto como Catalizador de La Reacción de Reducción de NO_x con CH₄ en Atmósfera Oxidante.

Irma L. Botto^{1*}, María E. Canafoglia¹, Carmen I. Cabello², Daniela Lick², Esther Ponzi² e Isidoro B. Schalamuk³

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR -CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de La Plata, La Plata (1900), Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N 257, La Plata (1900), Argentina.

³ Instituto de Recursos Minerales (INREMI-CICPBA), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, La Plata (1900), Argentina.

*botto@quimica.unlp.edu.ar

Resumen - Abstract

Se ha estudiado la posibilidad de aplicación de material zeolítico (clinoptilolita) procedente de la Pcia. de La Rioja (Argentina). Para ello se han analizado las propiedades fisicoquímicas del material así como la potencialidad del depósito. La clinoptilolita (CLI) natural ha sido objeto de diversos tratamientos en solución acuosa (incluyendo condiciones hidrotérmicas) tendientes a optimizar el intercambio con cobalto y la formación de Co-CLI. Los mismos permitieron establecer que la incorporación de cobalto se ve facilitada a través de la zeólita modificada NH₄-CLI, habiéndose determinado la isoterma de adsorción correspondiente. La caracterización del material original y modificado se ha llevado a cabo mediante DRX, microscopía electrónica (SEM-EDAX), análisis químico (AAS), espectroscopía FTIR así como análisis térmicos diversos (TG-TPR) y de sortometría (BET). Se analizó el empleo del material seleccionado (2 % Co) como catalizador en la reducción de NO_x con CH₄ en atmósfera oxidante. Los resultados fueron comparados con los obtenidos en el sistema catalítico Co-γAl₂O₃ y los reportados recientemente para la Co-CLI sintética.

The use of zeolitized tuff (clinoptilolite) from Province of La Rioja (Argentina) has been analyzed on the basis of its physicochemical properties as well as the potential economical importance of the deposit. Natural clinoptilolite has been treated in aqueous solutions (including hydrothermal conditions) in order to optimize the ion exchange process which lead to the Co-CLI formation. The NH₄-CLI exchanged zeolite facilitates the further incorporation of Co. The corresponding adsorption isotherm has been also made. The characterization of the original and modified zeolite has been carried out by means of XRD, scanning electron microscopy (SEM-EDAX), chemical analysis (AAS), FTIR spectroscopy as well as thermal (TG-TPR) and specific surface (BET) measurements. The selected catalyst (2 % Co) has been employed in the NO_x reduction by means of CH₄ in oxygen-rich atmosphere. The results have been compared with those obtained with the Co-γAl₂O₃ catalytic system and related to that of synthetic Co-CLI.

Introducción

La clinoptilolita, estructuralmente relacionada con la heulandita, es una de las zeolitas naturales mas abundantes. Si bien topologicamente resultan similares, se diferencian por la relación Si/Al, que en el caso de la clinoptilolita es mayor o igual a cuatro (valores

reportados entre 2.9 y 5) [1,2,3]. La génesis vulcano-sedimentaria se asocia a contenidos variables de fase vítrea (precursora de la zeólita cristalina) así como a la presencia de cuarzo y otras fases minerales, cuya abundancia condiciona la calidad final de la toba [4]. A diferencia de la heulandita, los cationes dominantes en la

clinoptilolita son los monovalentes y la diferenciación entre ambas zeolitas está dada por el comportamiento térmico. La estabilidad térmica de la clinoptilolita es mucho mayor, colapsando a una temperatura alta (~700°C) [3,4]. Por otra parte, el límite de estabilidad estructural de la clinoptilolita bajo condiciones hidrotérmicas es del orden de 300°C [4].

Si bien la síntesis de la clinoptilolita no resulta simple, cristalizando sólo bajo condiciones hidrotérmicas muy acotadas [5], existe abundante información en la literatura respecto a las posibilidades de intercambio con cationes de elementos de transición [2].

El empleo de las zeolitas en el campo de la catálisis se ha intensificado en los últimos años. El desarrollo de la ingeniería molecular de zeolitas ofrece una nueva dimensión de la catálisis heterogénea, a través de la posibilidad de control del sistema de poro zeolítico [6]. Sin embargo, esta alternativa implica la aplicación de procesos complejos por lo que no debería desestimarse el aprovechamiento de los recursos minerales. La aplicación de las zeolitas naturales en particular las de origen vulcanosedimentario, depende de las características de la toba zeolítica y por ende de la calidad de la misma (impurezas de difícil eliminación por métodos físicos y/o químicos).

La clinoptilolita natural ha encontrado aplicaciones industriales diversas, referidas fundamentalmente, a procesos de intercambio y separación de radionúclidos, amonio y metales pesados [7]. Las posibilidades de aplicación de la clinoptilolita son aún promisorias, por lo que al hallazgo de depósitos que, por sus características y abundancia, resulten de interés es un hecho auspicioso.

Por otra parte, la eliminación de óxidos de nitrógeno, producidos en escala masiva en la combustión de derivados de petróleo demanda una urgente solución. En el ámbito de la catálisis ambiental se encuentra en desarrollo una intensa actividad de investigación. En los últimos años se ha reportado la reducción de NO_x mediante el empleo de zeolitas sintéticas intercambiadas [8,9]; en tal sentido el sistema Co-CLI demostró ser un catalizador más activo que Co-ZSM-5 y comparable con el catalizador Co-Fer (Fer=ferrierita), empleando CH₄ (en ambiente rico en O₂) como reductor [8]. Resulta interesante señalar que las características topológicas de la clinoptilolita y las dimensiones de los poros (anillos de 8, de aprox. ~3 x ~5 Å) resultan altamente auspiciosas para esa reacción, reduciendo la posibilidad de combustión del CH₄ [8].

Por esas razones y en base a las características de la clinoptilolita hallada (pureza y abundancia), se procedió a analizar su performance en el proceso mencionado precedentemente. Los resultados fueron comparados con los obtenidos con el sistema catalítico convencional Co-γAl₂O₃ y relacionados con los observados en el sistema Co-CLI (sintético).

Experimental

Caracterización de la zeolita natural

El material zeolítico procedente de La Rioja (Argentina) fue identificado como clinoptilolita mediante difracción por RX (PDF 39-1383). La composición química (base seca) se muestra en la Tabla 1. El contenido de H₂O calculado por la pérdida de peso por tratamiento térmico a 800°C, oscila entre 12,5 y 14,5 %.

Tabla 1. Análisis químico de la zeolita (en % óxidos)

SiO ₂	62.77	Na ₂ O	3.32
Al ₂ O ₃	12.73	K ₂ O	1.49
Fe ₂ O ₃	0.86	MnO	0.01
CaO	2.71	TiO ₂	0.15
MgO	0.91	P ₂ O ₅	<0.01

La única especie zeolítica cristalina en la toba estudiada es la clinoptilolita, en tanto que el análisis petrográfico revela la presencia de una fase vítrea y, en forma muy subordinada, de cuarzo. Sin embargo, el estudio por microscopía electrónica revela que la muestra presenta una morfología y composición química altamente uniforme.

Ensayos realizados para la modificación de la zeolita

La zeolita natural fue sometida a diversos tratamientos, que se señalan en la Tabla 2.

Tabla 2: Ensayos realizados para la obtención de clinoptilolita modificada

Ensayo 1 H ₂ O-CLI	Tratamiento hidrotérmico con agua destilada 120-150°C. Periodos de 1 a 10 días. Posterior tratamiento con solución de Acetato de Co (max. 10 % p/V)
Ensayo 2 Co-CLI	Tratamiento hidrotérmico a 120-150°C con soluciones de Acetato de Co (max. 10 % p/V). Periodos 1-10 días
Ensayo 3 (Co-NH ₄ -CLI) _T	Tratamiento hidrotérmico con solución de NH ₄ OH a 120-150°C. Periodos 1-10 días. Posterior tratamiento con soluciones de acetato de Co (max. 10 % p/V), 24 hs con agit
Ensayo 4 (Co-NH ₄ -CLI)	Tratamiento con solución de NH ₄ OH a temperatura ambiente (1-10 días). Posterior tratamiento con soluciones de acetato de cobalto (max. 10 % p/V), 24 hs con agitación.

Caracterización de las zeolitas modificadas

Determinación del contenido de cobalto

El cobalto incorporado a la zeolita (de intercambio y/o adsorbido) se determina mediante análisis químico por absorción atómica de las soluciones original y final del tratamiento. Las soluciones empleadas fueron de 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 2,0, 2,5, 4,0, 6,0, 10 y 20 ppm de Co. Esta última corresponde a un valor de cobalto incorporado del orden del 2 % (p/p). En la calibración se utilizaron patrones de acetato de cobalto.

Isoterma de adsorción

Para la construcción de la isoterma de adsorción se representaron los valores de concentración de cobalto adsorbido (C_a), expresado en mg de Co/100 mg de CLI, en función de la concentración final de la solución C_f (expresada en mg Co/ml). Valores de C_f superiores a 8 ppm se acercan asintóticamente al máximo valor adsorbido de 2 % (correspondiendo valores de C_f de 20 ppm).

Caracterización de las zeolitas modificadas.

Para la caracterización de las zeolitas modificadas se aplicaron las técnicas de DRX (difractómetro Rigaku) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (equipo Philips 505 con analizador EDAX 9000). Para el análisis semicuantitativo se utilizaron Co (metal), Si, CaCO₃ y NaCl como patrones.

Las medidas por espectroscopia FTIR fueron realizadas en un espectrofotómetro Bruker utilizando la técnica de pastillado en KBr.

Se efectuaron estudios térmicos TG en atmósfera inerte y TPR (corriente reductora H₂/N₂ = 10/90).

El área superficial (BET) en m²/g fue medida en un equipo Micromeritics.

Medida de la actividad catalítica

La actividad catalítica fue medida usando un microreactor convencional de lecho fijo, calefaccionado eléctricamente. La temperatura es medida mediante una termocupla de tipo K, en contacto con el lecho catalítico. La corriente reactiva proviene de cuatro líneas de alimentación, controladas individualmente: NO/He, CH₄/He, O₂/He y He para cerrar el balance. La mezcla de alimentación del reactor fue: 1500 ppm de NO, 4000 ppm de CH₄, concentración de O₂ de 0,8% y GHSV de 6000 h⁻¹. La carga de catalizador fue de 360 mg y el flujo volumétrico total de 50 ml/min. La conversión de NO a N₂ y la de CH₄ en CO₂ se determinó por el área de los picos de CO₂ y N₂ obtenidos por análisis cromatográfico (Shimadzu GC-8 A con detector TCD). Las muestras fueron activadas previamente calcinándolas a 500 °C durante 1 h.

RESULTADOS Y DISCUSION

La estimación de la carga catiónica efectuada sobre muestras de material zeolítico (sobre la base de 72 átomos de oxígeno) se aproxima a la correspondiente para una clinoptilolita "ideal" de fórmula Na₂K₂[Al₄Si₃₆O₇₂]20 H₂O (144,6 y 144 respectivamente), resultados que corroboran la pureza de la muestra, a pesar de la existencia de cierto grado de sustituciones. El intercambio por Co en el ensayo 2 es comparativamente el de menor magnitud, destacando la importancia del rol del amonio en la posterior incorporación del cobalto. La carga catiónica de la zeolita intercambiada con Co (ensayo 3) resulta comparable a las antes mencionadas (145 para un valor de Co del orden del 2 %). Dado que el ensayo 4 (que implica condiciones menos drásticas de tratamiento) conduce a resultados similares a los obtenidos en el ensayo 3, se lo ha seleccionado como proceso de modificación para explorar la potencialidad del producto obtenido como catalizador en la reacción de reducción de NO_x.

Los resultados de la adsorción de Co en esas condiciones se representan en la isoterma que se muestra en la Figura 1. La misma presenta un comportamiento tipo Langmuir.

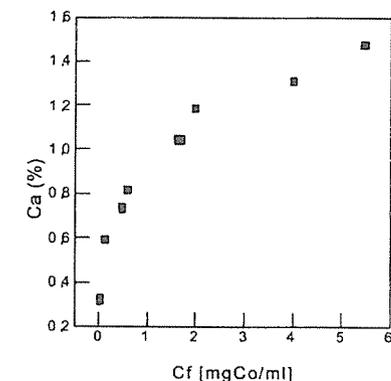


Figura 1. Isoterma de adsorción de Co en NH₄-CLI.

Por otra parte, el estudio térmico gravimétrico (TG) de la zeolita natural, que se muestra en la Figura 2, permite corroborar la estabilidad térmica de la misma, asegurando que el tratamiento térmico requerido para su activación y empleo como catalizador en la reducción de NO_x (entre 300-550°C) no produce cambios substanciales en su estructura. Asimismo la figura 2 muestra comparativamente el comportamiento térmico de la NH₄-CLI y de la Co-NH₄-CLI, las que presentan el efecto asociado a la pérdida de NH₃.

El seguimiento de los cambios producidos en el tratamiento térmico se ha realizado mediante DRX y

espectroscopia FTIR. La figura 3 muestra el espectro FTIR de la fase sin tratamiento, observándose las bandas típicas de los estiramientos O-H en la zona de los 3500 cm^{-1} , la deformación angular del agua ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) así como los estiramientos y las deformaciones de las especies Si,Al-O de los poliedros de simetría tetraédrica. A partir de los 300°C se evidencia una progresiva disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los estiramientos O-H sin mayores modificaciones en la región inferior a los 1300 cm^{-1} (excepto la presencia de las libraciones del agua en la original), lo que sugiere la permanencia de la estructura básica de la zeolita hasta una temperatura de $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros FTIR de las muestras tratadas a 500°C y rehidratadas reproducen el espectro de la figura 3

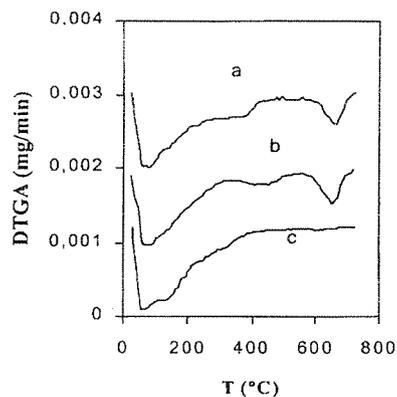


Figura 2: DTGA de: a) NH₄-CLI, b) Co-CLI, c) CLI.nat.

La espectroscopia FTIR permite también revelar la presencia y características del ión NH₄ en la zeolita intercambiada NH₄-CLI. La especie catiónica presenta un comportamiento similar al observado en otras zeolitas [10]: bandas de estiramiento N-H entre 3000 y 3500 cm^{-1} y de deformación angular entre 1400 y 1600 cm^{-1} . El desdoblamiento en ésta última zona, como puede verse en el espectro de la Figura 4, es atribuido a la disminución de la simetría local de los iones amonio por interacción con la estructura básica del aluminosilicato. La banda en 1640 resulta de la supersosición de la componente del amonio con la correspondiente a la

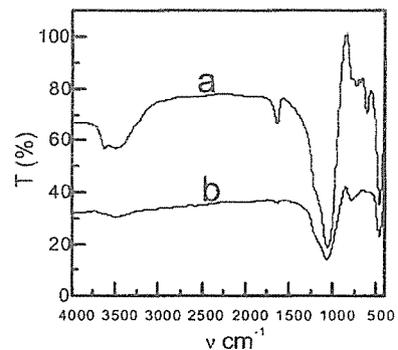


Figura 3: FTIR de a) CLI natural, b) CLI (700 °C)

deformación del H₂O. Las características de las bandas FTIR del amonio sugieren la formación de aductos entre el ión y los sitios ácidos de Bronsted de la zeolita [11].

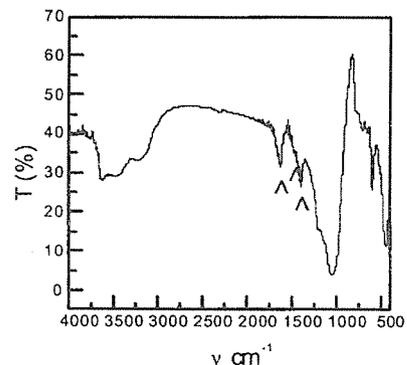


Figura 4: Espectro FTIR de NH₄-CLI

El espectro FTIR de las Co-CLI (procedente de los diferentes tratamientos de intercambio de la NH₄-CLI) no revela diferencias apreciables en las bandas de los estiramientos (Si,Al)-O, debido probablemente a la baja relación Co/(Si+Al) (0.040). Los catalizadores obtenidos en los ensayos 3 y 4 presentan bandas remanentes de especies amonio, lo que indica que el intercambio no ha sido completo.

Resulta interesante destacar que la toba zeolitizada presenta una superficie específica muy baja (7 m^2/g), valor que se incrementa mediante tratamiento hidrotérmico, observándose valores mayores ($\sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$) por el simple

contacto con cualquier tipo de solución acuosa. La posibilidad de disolución de clinoptilolita por tratamiento en medio acuoso neutro o debilmente básico ha sido estudiada [12]. La presencia en solución de cationes monovalentes, anión aluminato y de Si(OH)₄ podría suponer la precipitación de nuevas fases amorfas con un incremento de la superficie específica. Sin embargo, se ha observado un mantenimiento de la carga catiónica total así como la permanencia de la estructura básica según FTIR, por lo que se deduce que, en nuestras condiciones de trabajo no se observan reacciones de alteración de ese tipo. Este hecho sugiere que el incremento pueda asociarse a fenómenos incipientes de devitrificación.

Los diagramas de TPR de la figura 5 muestra comparativamente el comportamiento térmico en ambiente reductor de la clinoptilolita natural (a) y de las especies modificadas: (b) Co- NH₄-CLI (1.1 % Co) y Co-NH₄-CLI (2 % Co).

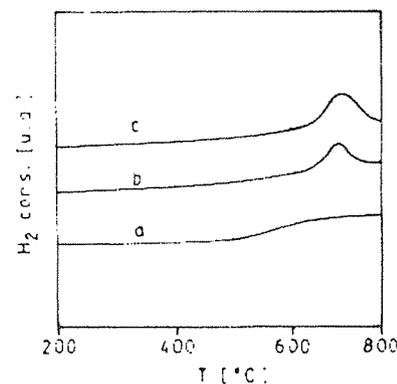


Figura 5: TPR de clinoptilolita natural (a) y de las especies modificadas: (b) Co- NH₄-CLI (1.1 % Co) y (c) Co-NH₄-CLI (2 % Co).

La muestra natural no presenta efectos térmicos muy marcados asociados a la existencia de especies reducibles. El incremento de la línea base en la zona de 600°C podría atribuirse a la presencia de una muy pequeña proporción de hierro. En las especies oxídicas de cobalto (bulk) se aprecian señales de reducción en la zona de 400-500°C [13] las que no aparecen en las muestras analizadas. Sin embargo la señal en 700°C en las muestras de Co-NH₄-CLI (1.1% y 2% de Co) pueden atribuirse a la reducción de Co(III) [14].

En la figura 6 se presentan los resultados de la conversión de NO a N₂ en función de la temperatura para el catalizador estudiado Co-NH₄-CLI (2%) y el obtenido por impregnación de una solución de nitrato de cobalto

sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, [15] (1.5 % Co), en similares condiciones experimentales. La figura incluye la conversión de combustión de CH₄ a CO₂.

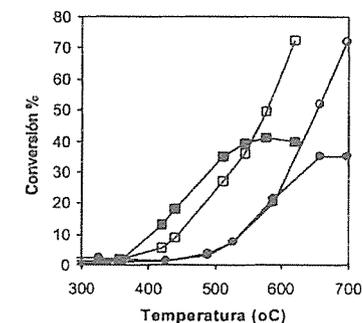


Figura 6: % Conversión vs T para Co-NH₄-CLI (2 % Co):
 • NO_x-N₂; □ CH₄-CO₂; Co/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.5 % Co):
 • NO_x-N₂; o CH₄-CO₂

Puede apreciarse claramente que la reacción ocurre a una temperatura considerablemente menor y con una conversión ligeramente superior a la observada en el sistema Co/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Resulta interesante hacer referencia a los datos reportados en la literatura referidos al catalizador Co-CLI sintético [8]. La obtención del mismo requiere de un proceso hidrotérmico en condiciones experimentales muy acotadas, seguido por etapas sucesivas de intercambio. Este material se caracteriza por poseer una relación Co/(Si+Al) = 0.11 obteniéndose con el mismo una conversión de 35% en las condiciones de trabajo que se llevo a cabo [8]. Debe destacarse que nuestro catalizador presenta una relación Co/(Si+Al) mucho mas baja (0.04) y un área superficial 10 veces menor, lo que indicaría que la actividad normalizada con el área superficial resultaría superior al material sintético.

CONCLUSIONES

El estudio realizado permitió explorar el potencial de aplicación de tobas zeolitizadas de procedencia nacional. En base a las propiedades de las especies que lo componen, con un alto contenido de clinoptilolita, puede concluirse que su performance como material de partida para su modificación y preparación de un catalizador de interés en el área de la catálisis ambiental, más

precisamente la reducción de NO_x, resulta sumamente auspiciosa

Dadas las ventajosas características del proceso de intercambio (temperatura ambiente, una sola etapa de intercambio con cobalto) que condujeron al catalizador Co-NH₄-CLI (2% de cobalto) libre de fase oxidada de cobalto segregada y los resultados de actividad obtenidos, se prevee la continuidad de la investigación con el objeto de optimizar este sistema catalítico.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al Lic. N. Firpo por su asistencia técnica en la realización de los análisis de AAS.

Este trabajo conto con el apoyo financiero de subsidios de la ANPCyT, Argentina.

Referencias Bibliográficas

- 1 G. Gottardi, E. Galliey *Natural Zeolites*, Springer, Heidelberg (1975).
- 2 C. Colella *Mineral. Deposita* 1996, 31, 554.
- 3 D.S. Coombs y col. *Amer. Mineral. Special Feature* 1998.
- 4 F.A. Mumpton *Amer. Mineral.* 1960, 45, 361.
- 5 S. Satokawa, K. Itabashi *Microporous Mater.* 1997, 8, 49.
- 6 E.F. Vansant *J. Molecular Catal. A* 1997, 115, 179.
- 7 M. Pansini *Mineral. Deposita* 1996, 31, 563.
- 8 Y. Kim, Y. Ch. Kim, S.B. Hong, M.H. Kim, Y. P. Kim, Y. S. Uh *Catal. Lett.* 1999, 57, 179.
- 9 D. Kaucky, A. Vondrova, J. Dedecek, B. Wichterlova *J. Catal.* 2000, 194, 318.
- 10 A.F. Gualtieri *Acta. Crystallogr. B* 2000, 856, 584
- 11 F. Geobaldo, C. Lamberti, G. Ricchiardi, S. Bordiga, S. Zecchina, A. Turres Palomino, C. Otero Arean *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11167.
- 12 R.T. Wilkin, H.L. Barnes *Amer. Mineral.* 1998, 83, 746.
- 13 R. Brown, M. Cooper, D. Whan *Appl. Catal.* 1992, 3, 177
- 14 R.S. Cruz, A.J.S. Mascarenhas, H.M.C. Andrade. *Appl. Catal. B.* 1998, 18, 223.
- 15 I. D. Lick, E. N. Ponzi, *Actas de XVII Simp. Iber. Cat.* 2000, 695



Extração do Direcionador de uma Peneira Molecular do Tipo MCM-41 em Fluido Supercrítico

Walter A. Gomes Junior¹, Angélica R. E. Gonzaga^{1*}, Heloysa M. C. Andrade¹.

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, UFBA,

Campus de Ondina, s/n, CEP 40290-270, Salvador, BA.

* E-mail: esquerdo@ufba.br

Resumo - Abstract

A extração em fluido supercrítico foi utilizada como método alternativo para a remoção do agente direcionador presente nos poros da MCM-41 sintetizada. As condições experimentais tais como temperatura, pressão e a razão MeOH/CO₂ afetam as propriedades estruturais e texturais da MCM-41 após a extração em fluido supercrítico e calcinação.

Supercritical fluid extraction was used as an alternative method to extract the template from the pores of as-synthesized MCM-41. The experimental condition, namely, temperature, pressure and MeOH/CO₂ ratio, play an important role for the textural properties of the MCM-41 after supercritical fluid extraction and calcination.

Introdução

As peneiras moleculares mesoporosas foram descobertas e estudadas no início dos anos 90. Pesquisadores da "Mobil Research and Development" publicaram os primeiros resultados a respeito de uma família de materiais mesoporosos denominada M41S. Esta família apresenta membros com estrutura hexagonal, cúbica e lamelar. A fase hexagonal recebeu o nome de MCM-41 (Mobil's Composition of Mater) [1,2]

Esses materiais apresentam alta área específica, com dimensões de tamanho de poros muito regular, variando entre 20 a 100Å. Somente estas características os tornam especiais na utilização como suporte para heteropoliácidos[3], amina[4], complexos de metais de transição[5], óxidos[6] e outros. A possibilidade de gerar sítios ácidos de Brønsted sobre a estrutura mesoporosa, abre novos caminhos para produzir ácidos monofuncionais tanto quanto catalisadores bifuncionais ácido/óxido de metal para a aplicação em química fina[7]. Uma outra vantagem é a possibilidade de introduzir metal de transição nas paredes da peneira molecular para que a mesma apresente propriedades catalíticas redox, as quais tornam viáveis o uso na oxidação seletiva tanto quanto no abatimento da poluição do ar[7]. No entanto, a estabilidade dos sítios ácidos de Brønsted gerados na

MCM-41 assim como a introdução de um metal de transição é diminuída após a extração do agente direcionador de estrutura, particularmente por calcinação da amostra pós-síntese.

Recentemente, Hitz e Prins [8] mostraram que a estabilidade e a acidez do catalisador Al-MCM-41 pode ser melhorada por extração parcial do agente direcionador com um tratamento inicial com ácido ou um sal em solução etanólica, para depois ser submetido à calcinação. Outras técnicas para a prévia extração do direcionador de estrutura e posterior calcinação estão descritas na literatura [9], conseguindo-se resultados satisfatórios. Contudo, os métodos mais estabelecidos envolvem operações longas que frequentemente afetam a estrutura da peneira molecular.

Neste sentido, fluido supercrítico (SC) é um interessante meio para extração de direcionador ou resíduos em sólidos porosos. Estes fluidos apresentam propriedades hidrodinâmicas tais como: baixa viscosidade, baixa tensão superficial, alta difusibilidade e alta compressibilidade [10,11], propriedades estas determinantes em fenômenos de transporte de massa.

Atualmente, fluido supercrítico já é utilizado em alguns processos industriais bem como em alguns laboratórios de pesquisa, como alternativa de extração à tradicional extração em soxhlet. O dióxido de carbono supercrítico (CO₂ SC) é o mais utilizado, pois é uma substância não

tóxica, não inflamável, de fácil obtenção e baixo custo, além de apresentar temperatura crítica próxima a da ambiente (31,1°C) e pressão crítica a 74 Bar [10,11]. No entanto, muitas substâncias são pouco ou muito pouco solúveis em CO₂, devido à polaridade. Este problema pode ser contornado com o uso de um modificador, ou co-solvente que aumenta significativamente a eficiência da extração [12-14]. Metanol tem sido o modificador mais comumente utilizado, sendo que concentrações entre 10 e 20% são frequentemente usadas para a extração de produtos farmacêuticos[10].

Os objetivos do presente trabalho são avaliar, explorar a influência das condições experimentais para a extração do direcionador utilizado na síntese da MCM-41, usando MeOH/CO₂-supercrítico. Os resultados obtidos são também comparados com o obtidos para a remoção do agente direcionador por calcinação direta e extração com solvente.

Experimental

Síntese da MCM-41

As peneiras moleculares do tipo MCM-41 foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por Corma e colaboradores [15]. A mistura reacional foi composta por sílica amorfa (aerosil-200-Degussa), solução aquosa 25% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH-Aldrich), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr-Aldrich) e água deionizada. A composição molar inicial do gel foi: 1SiO₂: 0,175CTMABr: 0,263TMAOH: 27,4H₂O. O gel formado foi agitado e submetido a tratamento hidrotérmico em autoclave revestida com teflon, aquecida a 140°C por 24h. Depois, ele foi lavado e seco por 16h em estufa, à temperatura a 90°C.

Após a síntese, as peneiras moleculares sintetizadas foram submetidas a três tratamentos: calcinação direta a 550°C sob fluxo de ar, por 16h (Amostra A); extração em soxhlet, sob refluxo, usando uma mistura azeotrópica 0,30 mol.L⁻¹ de HNO₃ em etanol/heptano 1:1 por 40 h (amostra B1) e extração com uma solução 0,10 mol.L⁻¹ de Nitrato de sódio (NaNO₃) em etanol (amostra B2), ambas extrações seguidas de calcinação de acordo com o procedimento anterior e a extração por fluido supercrítico (amostra C).

Extração supercrítica

Foi utilizado uma unidade de extração de acordo com o diagrama da figura 1 com fluido supercrítico (Autoclave Engineers #08U modelo 0650 FS) operando com um extrator de 70 mL, pressão máxima 6000 psi, temperatura máxima 238°C. As extrações foram realizadas em batelada utilizando uma bomba auxiliar, para bombear o co-solvente (metanol). Foi estudada a extração do agente direcionador em função das seguintes variáveis: temperatura (40-

100°C), pressão (100-350 Bar), composição volumétrica do fluido metanol/CO₂ (0-25%), tempo de exposição (1-60min) e a massa (50-400mg).

Caracterização

Os difratogramas de raios-X das peneiras moleculares foram obtidos com um difratômetro Shimadzu modelo XRX-6000, usando radiação CuK α . Os espectros no infravermelho, para o estudo dos grupos funcionais das amostras em estudo foram obtidos com um espectrômetro da Jasco Corporation, modelo VALOR III. As medidas de área específica foram feitas pelo método BET. O estudo da remoção do agente direcionador foi feito por análise termogravimétrica (TG/DTG), utilizando um sistema de análises térmicas Shimadzu H50.

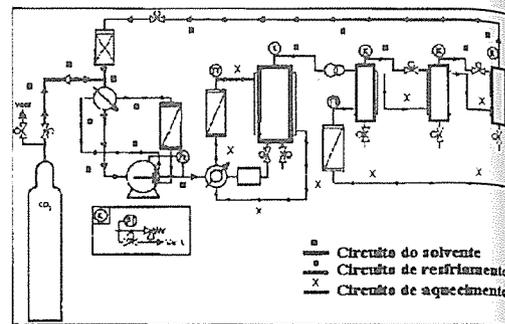


Figura 1. Esquema básico para extração em fluido supercrítico.

Resultados e Discussão

Foram avaliadas as variáveis operacionais visando a determinação das melhores condições para remoção do agente direcionador utilizando razão metanol/CO₂ supercrítico: a temperatura, pressão, composição do metanol/CO₂ e tempo.

A perda de massa da MCM-41 é atribuída aos seguintes eventos: a dessorção de água, dessorção e decomposição do agente direcionador. Analisando-se o gráfico de DTG da amostra após síntese (figura 2), verifica-se que a porcentagem de perda de massa do agente direcionador de estrutura equivale a uma média de 45% (base de cálculo para o cálculo da eficiência da extração) e a massa de água equivale a uma faixa 1,8% a 3,5%. A eficiência corresponde a porcentagem mássica da quantidade do agente direcionador extraído em relação a quantidade original. A análise do gráfico de DTG da amostra após síntese, verifica-se que o evento da dessorção de água é correspondente ao pico I que varia numa faixa de 57 a 63°C. O evento referente ao pico II é atribuído a dessorção da trimetilamina [8]. O evento referente ao pico III pode ser atribuído à dessorção do agente direcionador orgânico

associado aos grupos silanóis. Após a extração supercrítica das peneiras moleculares, foi verificado um pico no gráfico da DTG em região de altas temperaturas sugerindo que o metanol esteja interagindo com os grupos silanóis. Bandas correspondentes foram observadas nos espectros de infravermelho, corroborando estas observações.

Nos espectros obtidos por FTIR para a análise dos grupos funcionais das peneira moleculares sintetizadas, foram observadas bandas acima de 3000cm⁻¹, atribuídas aos grupos silanóis e na região da impressão digital, 1500 a 300cm⁻¹, bandas referentes as vibrações dos tetraedros de SiO.

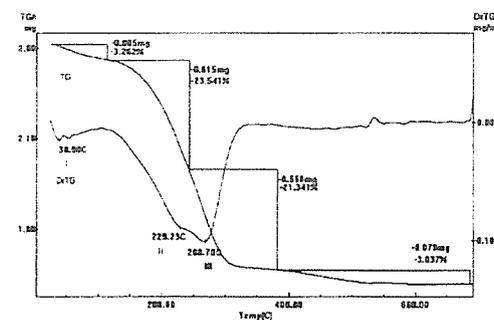


Figura 2. Gráfico de TG/DTG da MCM-41 pós-síntese.

Conforme evidenciado na figura 3, a eficiência máxima de extração do direcionador a 350 Bar e MeOH/CO₂=2 foi alcançada a 85°C. Nesta temperatura observa-se a decomposição parcial do agente direcionador utilizado na síntese anteriormente descrita, inviabilizando assim a recuperação do CTMABr. Isto será possível para extração sob condições brandas

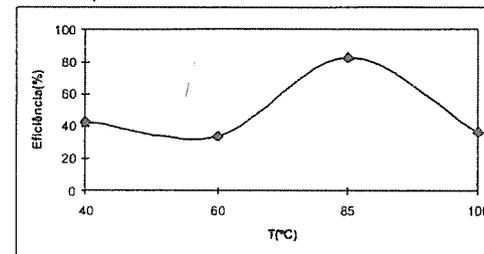


Figura 3. Eficiência da extração em função da temperatura a 350 Bar, MeOH/CO₂= 0,2, 30 min de exposição e 100 mg de amostra

Sob as mesmas condições (85°C, 350 Bar e MeOH/CO₂=0,2), a porcentagem mássica do direcionador

extraído aumenta com o tempo de contato até 30 minutos, quando aparentemente estabelece-se o equilíbrio de solubilidade. Estas observações estão resumidas na figura 4.

A solubilidade de um soluto orgânico é fortemente afetada pela polaridade do solvente. No caso da extração supercrítica, a polaridade está diretamente relacionada à razão MeOH/CO₂ e afeta a porcentagem de extração do direcionador conforme ilustrado na figura 5. A eficiência máxima de remoção (82,7%) foi alcançada com MeOH/CO₂=0,2, confirmando os resultados da literatura [6]

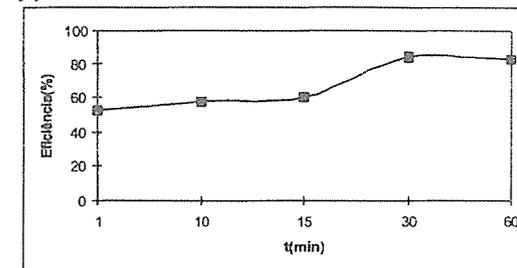


Figura 4. Eficiência da extração com o tempo de exposição a 85°C, 350 Bar, MeOH/CO₂= 0,2 e 100 mg de amostra

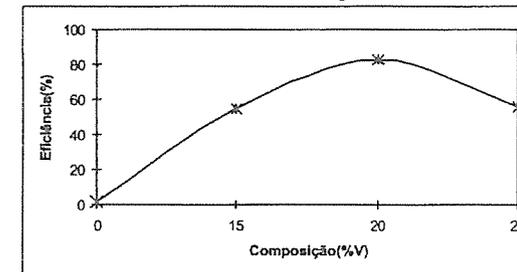


Figura 5. Eficiência da extração em função da composição volumétrica do solvente supercrítico MeOH/CO₂ a 85°C, 350Bar, 30 min de exposição e 100 mg de amostra.

Nas condições estabelecidas (figura 6), a porcentagem de extração é pouco afetada pela pressão a P \leq 210 Bar e aumenta na faixa de 280 a 350 Bar. A 350 Bar obtém-se alta eficiência de extração (82,7% de massa) porém, conforme evidenciado por difração de raios-x (figura 7 e 8), há uma perda significativa das características do arranjo hexagonal das micelas da MCM-41 com o aumento da pressão.

A solubilidade e as limitações de transferência de massa afetam a extração com MeOH/CO₂ supercrítico (SC), conforme ilustrado na tabela 1, em que o aumento da massa da amostra levou a um decréscimo significativo na porcentagem de remoção do direcionador. Nestas

condições, o sistema em fluxo de extração supercrítica parece ser mais adequado do que o sistema estático utilizado.

A figura 9 mostra o difratograma de raios-x para a MCM-41 após síntese (AS) e a figura 10 refere-se aos difratogramas da MCM-41 calcinada a 500°C/h sob fluxo de ar (A) e após extração em MeOH/CO₂ SC seguido de calcinação a 550°C/h (C3).

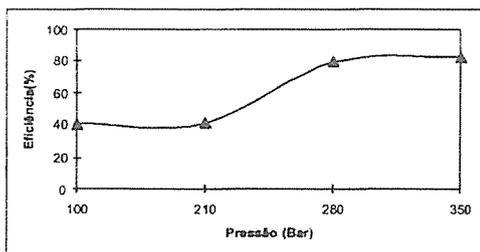


Figura 6. Eficiência da extração em função da pressão a 85°C, MeOH/CO₂= 0,2, 30 min de exposição e 100 mg de amostra.

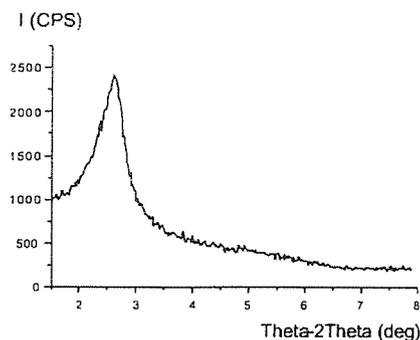


Figura 7. Variação das características do arranjo hexagonal das micelas da MCM-41 em condições de 210 Bar, 85°C, MeOH/CO₂=0,2 e 30 min

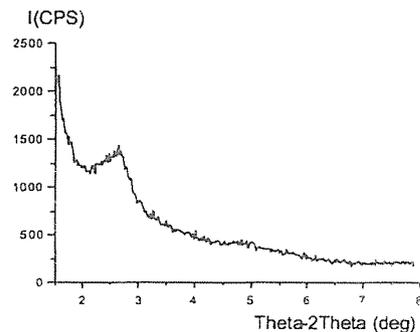


Figura 8. Variação das características do arranjo hexagonal das micelas da MCM-41 em condições de 280 Bar, 85°C, MeOH/CO₂=0,2 e 30 min

Tabela 1. Influência da massa da amostra sob condições de extração: 5250psi, 85°C, 20% de MeOH e 30 min.

Amostra	m(mg)	% Eficiência
C3	100	82,7
C4	400	57,0

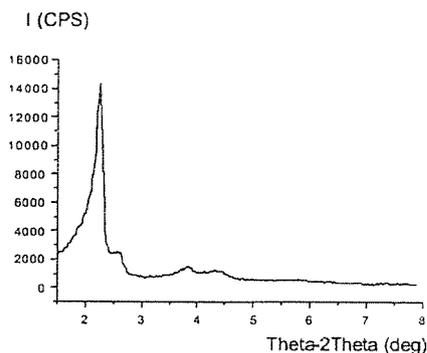


Figura 9. Difratograma de raios-x da MCM-41 (AS)

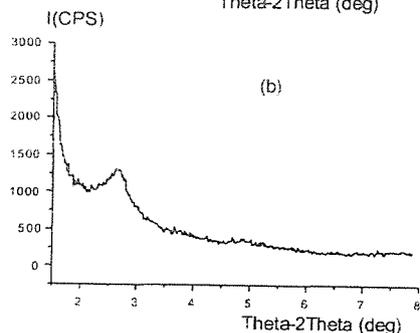
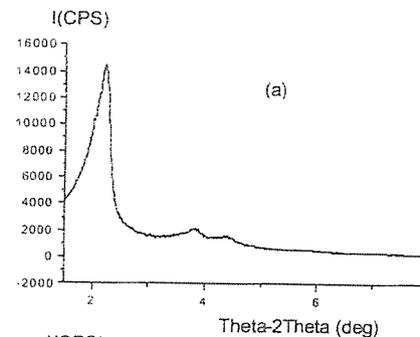


Figura 10. Difratograma de raios-x das amostras: (a) A e (b) C3- extração em condições de 350 Bar, 85°C, 20%V de MeOH e 30 min

Os difratogramas de raios-X das amostras AS, A e C3 apresentaram um pico principal em torno de $2\theta = 2\text{\AA}$ e as demais reflexões ocorreram abaixo de $2\theta = 10\text{\AA}$, exceto para amostra C3. Esses picos, de acordo com Beck e colaboradores[1], foram indexados a uma estrutura com simetria hexagonal. A intensidade do pico principal da amostra C3 foi menor em relação aos outros materiais (A e AS), sugerindo menor grau de ordenamento dos poros cilíndricos para esse material.

Para as amostras (A e C3), as isotermas de adsorção de N₂ foram característicos de materiais mesoporosos com tamanhos de poros uniformes. As isotermas mostraram ponto de inflexão médio em torno $P/P_0 \approx 0,35$. As propriedades texturais coletadas estão na tabela 2. Observa-se que, independente do processo de remoção do direcionador, há uma diminuição da dimensão da célula unitária e da distância interplanar das amostras calcinadas em relação a amostra de MCM-41 após síntese.

Tabela 2. Diâmetro de poro (d_p), unidade de célula unitária (a_0) e área específica das amostras após-síntese e após-extração supercrítica.

Amostra	$d_p/\text{\AA}$	$a_0/\text{\AA}$	A_{BE} m ² /g	%E
AS	39,3	45,3	-	-
A	38,4	44,3	1250	100
B1	n.d.	n.d.	1031	31
B2	n.d.	n.d.	n.d.	17
C1	34,2	39,5	n.d.	45,2
C2	32,7	37,8	n.d.	79,8
C3	33,6	38,8	1063	82,7

C1- extração em condições de 3000psi, 85°C, 20% de MeOH e 30 min.

C2- extração em condições de 4000psi, 85°C, 20% de MeOH e 30 min.

C3- extração em condições de 5250psi, 85°C, 20% de MeOH e 30 min.

%E- Eficiência

n.d.- não determinado

Conclusões

Os resultados exploratórios apresentados mostram que a extração com MeOH/CO₂ SC é uma rota alternativa viável para a remoção do direcionador de síntese na MCM-41, em tempo significativamente mais curto do que as demais rotas de remoção estabelecidas na literatura. Por outro lado, a extração com MeOH/CO₂ SC apresentou maior porcentagem de remoção do que a extração com solvente, as variáveis experimentais (P, T e MeOH/CO₂) devem ser finamente ajustadas pois podem afetar a estrutura e as propriedades texturais do material resultante.

Agradecimentos

Agradecemos ao professor Rogério Lacerda da Escola Politécnica da UFBA pelo uso da unidade de extração em fluido supercrítico e apoio e a professora Soraia Brandão do Instituto de Química da UFBA pelos difratogramas de raio X.

Referências Bibliográficas

1. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins & J. L. Shienker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli & J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
3. T. Blasco, A. Corma, A. Martínez & P. Martínez-Escolano, *J. of Catal.* **1998**, 177, 306.
4. X. Lin, G. K. Chuah & S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 150, 187.
5. H. M. C. Andrade, A. R. E. Gonzaga & E. M. A. Rocha in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, **1999**, 01, 234.
6. F. H. P. Silva, E. Jordão, M. J. Mendes & H. O. Pastore in *10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, **1999**, 03, 022.
7. A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.

8. S. Hitz & R. Prins, *J. of Catal.* **1997**, 168, 194.
9. H. O. Pastore, M. Munsignatti, D. R. S. Bittencourt & M. M. Rippel, *Microp. And Mesop. Mater.* **1999**, 32, 211.
10. M. D. L. de Castro, M. Valárcel & M. T. Tena in *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Ed.; SPRINGER Lab Manual, Córdoba, **1994**, 32-77.
11. M. Zhong, B. Han, H. Yan *J. of Supercritical Fluids* **1997**, 113.
12. J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, D. J. Miller & J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 909.
13. N. Alexandrou, M. J. Lawrence & J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 301.
14. Langenfeld, S. B. Hawthorne, D. J. Miller & J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 338.
15. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro & J. Pérez-pariente, *J. of Catal.* **1994**, 148, 569.



Efeito da Adição do Re Sobre Catalisadores Pt/NaY

Mônica Antunes Pereira da Silva¹, Fabio Barboza Passos² e Martin Schmal^{1,3}

¹ Escola de Química/UF RJ, C.P. 68542, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Departamento de Engenharia Química UFF, Rua Passo da Pátria, 156 Niterói-RJ 24210-240

³ NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

e-mail: schmal@peq.coppe.ufrj

Resumo - Abstract

Catalisadores Pt/NaY e Pt-Re/NaY foram caracterizados por fluorescência de raios-X, fisissorção de nitrogênio, difração de raios-X, quimissorção de H₂ e CO, redução a temperatura programada, infravermelho de piridina e testados na reação modelo de desidrogenação do ciclo-hexano. A adição de Re diminuiu a capacidade de quimissorção de Pt/NaY. Os resultados de TPR e quimissorção demonstraram a interação entre Pt e Re, com a possível formação de partículas bimetalicas. A partir dos dados de IV de piridina constatou-se que a quantidade de sítios ácidos não foi alterada pela adição de Re. Entretanto verificou-se um aumento na força ácida de Lewis para o catalisador Pt-Re/NaY.

Pt/NaY and Pt-Re/NaY were characterized by x-ray fluorescence, nitrogen physisorption, x-ray diffraction, H₂ and CO chemisorption, temperature programmed reduction, pyridine infrared spectroscopy and were tested in the dehydrogenation of cyclohexane model reaction. The addition of Re has decreased the chemisorption capacity of Pt/NaY. The results of TPR and chemisorption are consistent with interaction between Pt and Re, with a possible formation of bimetallic particles. The IR data for pyridine showed an unchanged availability of acid sites after Re addition. However an increased Lewis acid force was found for the catalyst Pt-Re/NaY.

Introdução

Metais suportados em zeólitas têm sido tema de interesse recente [1-3], pela possibilidade de obtenção de partículas bem dispersas dada a estrutura cristalina das zeólitas e a sua alta capacidade de troca iônica. Por outro lado, catalisadores bimetalicos apresentam performance superior aos catalisadores monometalicos, traduzida em melhor seletividade e estabilidade em reações de conversão de hidrocarbonetos [4]. Em particular, catalisadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ encontram largo uso em processos de reforma de nafta [5,6]. O efeito benéfico do rênio foi explicado em termos de formação de aglomerados bimetalicos e que na presença de enxofre os átomos de Re nas partículas bimetalicas de Pt e Re impedem a reorganização de precursores de coque, aumentando a estabilidade dos catalisadores [7]. O objetivo deste trabalho foi determinar as alterações na fase metálica pela adição de Re e as modificações das propriedades ácidas do suporte.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foi utilizada uma zeólita Y na forma sódica como material de partida com SAR igual 5,1. A metodologia empregada na preparação foi baseada nos trabalhos de Sachtler et alii. [1, 8, 9] e adaptada por Mattos [10].

Os catalisadores foram preparados por troca iônica. A solução do sal de platina Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich) foi adicionada lentamente, durante 6 horas a 80°C. Ao término da adição, a suspensão foi resfriada até a temperatura ambiente, mantendo-se a agitação constante por mais 20 horas. A suspensão foi filtrada e lavada com água deionizada a temperatura de 60°C até a eliminação de íons cloretos nas águas de lavagem. Após este procedimento, o catalisador foi seco em estufa a 120°C por 24 horas.

Após a secagem em estufa o catalisador foi calcinado sob fluxo de ar com uma velocidade espacial de

1000cm³/min/gcat aquecido da temperatura ambiente até 360°C a uma taxa de 1°C/min. Essas condições foram empregadas para que se evitasse a autoredução da platina pela amônia gerada na decomposição do sal precursor.

No caso do catalisador Pt-Re/NaY, introduziu-se o Re por impregnação seca de Pt/NaY com uma solução de ReCl₃ (Aldrich).

Fluorescência de Raios-X

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios-X, usando um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100.

Fisissorção de N₂

As medidas de adsorção e dessorção de N₂ foram feitas a -196°C em um aparelho ASAP modelo 2000 da MICROMERITICS. A amostra foi submetida a um pré-tratamento que consistia no aquecimento de 200 mg de amostra a 300 °C por 3 horas mediante vácuo de 10⁻¹ Torr.

DRX

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Miniflex/Rigaku, usando radiação Cu K_α. O aparelho operou a uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos entre 2θ = 2° e 50°, usando um passo de 0,05° e um tempo de contagem de 2 segundos por passo.

Quimissorção de H₂ e CO

Medidas volumétricas de quimissorção foram feitas a temperatura ambiente em um ASAP 2000 da MICROMERITICS. A amostra calcinada foi submetida a processo de secagem, que consistiu em um aquecimento feito em etapas da temperatura ambiente até 360°C sob corrente de 25 cm³/min de He puro a uma taxa de 5°C/min. Utilizou-se temperaturas intermediárias de 120°C e 250 °C durante 30 min. Após a secagem, a zeólita foi resfriada até a temperatura ambiente, ainda sob fluxo de He. Em seguida a amostra foi aquecida, até 360°C a uma taxa de 5°C/min e mantida nessa temperatura durante duas horas sob fluxo de H₂ puro. A dispersão foi calculada com base na quantidade de H₂ quimissorvido irreversivelmente. Após a medida de quimissorção de H₂ e purga a 360°C procedeu-se a quimissorção de CO a temperatura ambiente.

TPR

As análises de TPR foram realizadas em uma unidade convencional, acoplada a um detector de condutividade térmica. Antes das medidas as amostras foram secas empregando-se o procedimento de secagem descrito acima. Os catalisadores foram reduzidos pela passagem de

uma mistura contendo 1,76% (base molar) de H₂ em argônio a uma vazão de 25 cm³/min, a uma taxa de 8°C/min, até 550 °C.

Infravermelho de Piridina

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho em um equipamento Perkin Elmer, modelo System 2000 FT-IR. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas auto-suportadas, conforme a seguinte metodologia: pré-tratamento a vácuo (10⁻⁴ Torr), a 120°C por 30 min, redução a 360 °C sob fluxo de H₂ por 2 h seguida de vácuo a mesma temperatura por 1h, para eliminação de possível hidrogênio quimissorvido. Após o resfriamento da amostra, foi efetuado seu espectro. A pastilha era aquecida a 150 °C, submetida a 4 Torr de piridina por 30 minutos, e em seguida tratada sob vácuo de 10⁻⁴ Torr, durante 30 minutos. A amostra era então novamente resfriada à temperatura ambiente para obtenção do espectro. A estabilidade térmica das espécies adsorvidas foi avaliada através de aquecimento sucessivo das amostras até 350°C sob vácuo.

Desidrogenação do ciclo-hexano

Os catalisadores foram avaliados na faixa de temperatura entre 250 e 290°C empregando-se uma razão molar H₂/C₆H₁₂ = 13,6. O reator foi operado em regime diferencial utilizando-se 10 mg de amostra e uma vazão de 120 cm³/min. Os catalisadores foram reduzidos a 360°C com H₂ puro com uma vazão de 30 cm³/min. Os produtos foram analisados em linha em um cromatógrafo HP 5890 equipado com uma coluna capilar KCl alumina de 50 m e detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Fluorescência de Raios-X

Na Tabela I estão ilustradas as composições químicas dos catalisadores obtidas por fluorescência de raios-X.

Tabela I. Composição química*

Catalisador	Si	Al	Na	Pt	Re
NaY	30,7	11,6	8,9	---	---
Pt/NaY	30,7	11,4	8,3	1,0	---
Pt-Re/NaY	30,7	11,3	7,6	1,06	0,69

*Valores % em peso

A partir dos dados da Tabela I pode-se observar que as incorporações da platina e do rênio não modificaram a

razão silício/alumínio. Quanto ao teor de sódio observou-se uma pequena diminuição em relação a zeólita de partida. O teor de platina foi de 1% nos dois catalisadores e o teor de Re de 0,7%.

Fisissorção de N₂

Os resultados de análise textural são apresentados na Tabela II.

Tabela II. Análise textural dos catalisadores

Catalisador	Área esp	Vol. de	Vol. de
	BET	Microporos	Mesoporos
	m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g
NaY	757	0,35	0,014
Pt/NaY	743	0,36	0,014
Pt-Re/NaY	732	0,35	0,015

Pode-se observar através da Tabela II que a área específica foi pouco alterada, o mesmo acontecendo com os volumes de micro e mesoporos. Os resultados indicam ainda que a estrutura da zeólita não foi alterada pela incorporação dos metais.

DRX

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura 1.

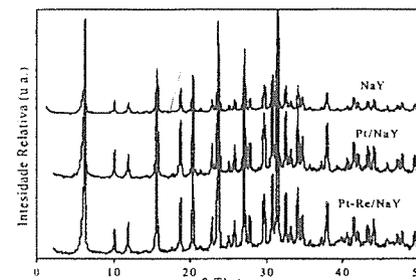


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores.

Pode-se observar pelos difratogramas que a adição de platina e rênio não alterou as intensidades relativas dos picos em relação ao material de partida. Não foi detectado a perda de cristalinidade da zeólita.

Quimissorção de H₂ e CO

Na Tabela III encontram-se os resultados obtidos na quimissorção de H₂ e CO.

Tabela III. Quimissorção de H₂ e CO

Catalisador	μmoles de H ₂ quim/g	μmoles de CO quim/g	H/M	CO/M
Pt/NaY	14,8	30,8	58	60
Pt-Re/NaY	2,04	20,6	4,5	22,5

M= Pt + Re

Com base nos resultados de quimissorção verifica-se que a adição de Re provocou uma redução drástica na capacidade de quimissorção de H₂. Como apenas a Pt é capaz de quimissorver H₂, nas condições empregadas [11], este decréscimo pode ser explicado pela formação de partículas bimetalicas. No caso da adsorção de CO, tanto Pt quanto Re apresentam capacidade de adsorção [11]. A grande diferença observada entre os valores de CO/M e H/M indica uma predominância de átomos de Re na superfície do catalisador. Admitindo-se relações estequiométricas CO/M e H/M iguais a 1 [12], obtêm-se uma relação Re/Pt=4 na superfície do catalisador.

TPR

Os perfis de redução dos catalisadores estão ilustrados na Figura II.

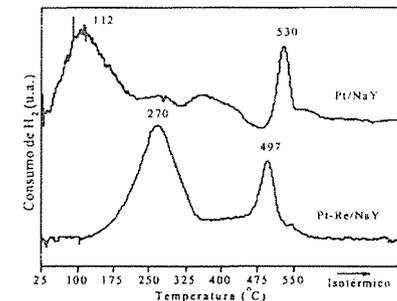


Figura II. Perfis de TPR catalisadores testados.

O perfil do catalisador Pt/NaY apresentou duas regiões de redução com máximos em 112°C e 530°C. O primeiro máximo está relacionado a redução dos íons Pt(II) trocados na zeólita, enquanto que o máximo a 530°C é, provavelmente, devido à decomposição de (NH₃)₂PtCl₂ residual da etapa de calcinação a 360°C. Testes adicionais foram realizados empregando-se um espectrômetro de

massas acoplado ao TPR e os resultados são consistentes com esta hipótese.

No caso do catalisador Pt-Re/NaY, um máximo de consumo de H₂ a 270 °C foi atribuído à redução conjunta de Pt e Re [13], o que é consistente com a formação de partículas bimetais indicadas pelos resultados de quimissorção. O máximo a 497 °C pode estar relacionado à redução de átomos de Re sem interação com a Pt e também à decomposição de precursores como no caso de Pt/NaY.

Infravermelho de Piridina

Os resultados de adsorção de piridina para os catalisadores Pt/NaY, PtRe/NaY estão ilustrados nas Figuras III e IV. Esta técnica permite identificar e quantificar a presença de sítios ácidos de Brønsted (banda a 1540 cm⁻¹) e sítios ácidos de Lewis (banda a 1450 cm⁻¹).

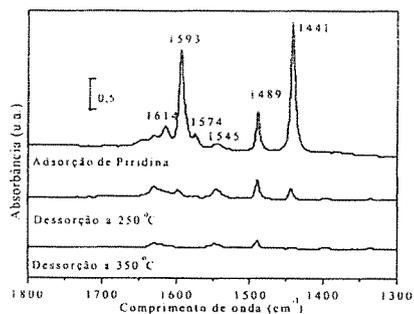


Figura III. Espectros de infravermelho do catalisador Pt/NaY.

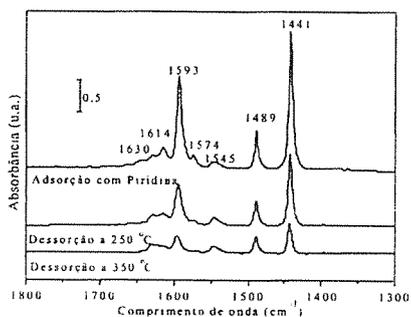


Figura IV. Espectros de infravermelho do catalisador Pt-Re/NaY.

As quantidades de sítios ácidos calculadas pela expressão de Lambert-Beer estão resumidas na Tabela IV [14, 15].

Tabela IV. Quantidade de sítios ácidos

Catalisador	Sítios de Brønsted	Sítios de Lewis	Total de Sítios
	μmol /mg _{cat}	μmol /mg _{cat}	μmol /mg _{cat}
Pt/NaY	0,13	1,97	2,10
PtRe/NaY	0,15	2,16	2,01

Com base nos resultados acima pode-se concluir que a adição de Re não alterou significativamente a quantidade de sítios ácidos. Na Tabela V, a relação de intensidades de bandas a 150 °C, 250°C e 350 °C, mostra que a força de ácida de Lewis foi maior para o catalisador Pt-Re. Esse resultado pode ser explicado pela interação dos íons Re⁺³ com oxigênio da rede da zeólita retirando carga negativa de íons Al³⁺.

Tabela V. Relação das intensidades das bandas de Lewis

Catalisador	Sítios de Lewis	
	μmol /mg _{cat}	
	I ₁₅₀ /I ₂₅₀	I ₁₅₀ /I ₃₅₀
Pt/NaY	12,6	∞
PtRe/NaY	1,9	4,8

Desidrogenação do ciclo-hexano

O único produto detectado na reação foi o benzeno. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela VI.

Tabela VI. Atividade catalítica

Catalisador	Taxa inicial de reação (-r _{cat})	TOF	Energia de ativação aparente
	(moles CH ₄ /gPt.h)	(s ⁻¹)	kcal/mol
	a 270 °C		
Pt/NaY	7,8	0,7	19,7
PtRe/NaY	1,8	1,2	19,6

Os valores de taxa de reação e TOF foram calculados com base na quantidade de moles de hidrogênio

quimissorvidos irreversivelmente. Pode-se constatar que a adição de Re reduz a taxa de reação, mas a atividade por sítio (TOF) não é modificada em ordem de grandeza, confirmando a insensibilidade a estrutura da reação de desidrogenação do ciclo-hexano. A energia de ativação aparente encontrada está dentro dos valores obtidos para catalisadores a base de Pt [16, 17]. Como o rênio é pouco ativo na desidrogenação do ciclo-hexano [18], a desidrogenação do ciclo-hexano é uma medida indireta do número de átomos de platina disponíveis para a reação. Os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos na quimissorção de hidrogênio e confirmam uma interação entre Pt e Re, com a redução de átomos de Pt disponíveis para a reação.

Conclusões

A caracterização e a reação de desidrogenação de ciclo-hexano sobre catalisadores Pt-Re/NaY mostraram que há uma interação entre Pt e Re com uma possível formação de partículas bimetais. A superfície do catalisador é enriquecida em rênio, com uma razão Re/Pt próxima de 4. A adição de Re não alterou significativamente a quantidade de sítios ácidos, entretanto os resultados de dessorção indicaram um aumento da força ácida de Lewis dos catalisadores testados.

Agradecimentos

À FAPERJ e à FINEP pelo apoio financeiro à Rede de Catálise Aplicada ao Refino (RECAR). Ao CENPES pela doação da zeólita NaY.

Referências Bibliográficas

1. W. M. H. Sachtler e Z. Zhang *Adv. Catal.* **1993**, *39*, 129.

2. P. V. Menacherry e G. L. Haller *J. Catal.* **1998**, *177*, 175.
3. R. E. Jentoft, M. Tsapatsis, M. E. Davis, B. C. Gates *J. Catal.* **1998**, *179*, 565.
4. J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
5. H. E. Klucksdahl, U.S. Patent 3 415 737, 1968.
6. C. A. Querini e S. C. Fung *J. Catal.* **1993**, *141*, 389.
7. V. K. Shum, J. B. Butt e W. M. H. Sachtler *J. Catal.* **1985**, *96*, 371.
8. D. J. Ostgard, L. Kustov, K. R. Poeppelmeier e W. M. H. *J. Catal.* **1992**, *133*, 342.
9. M. S. Tzou, B. K. Teo e W. M. H. Sachtler *J. Catal.* **1988**, *133*, 220.
10. L. Mattos, Tese de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, 1996.
11. J. L. Carter, G. B. Mcvicker, W. Weissman, W. S. Kmak e J. H. Sinfelt *App. Catal.* **1982**, *3*, 327.
12. M. Boudart e G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton 1984.
13. M. Augustinc e W. M. H. Sachtler *J. Catal.* **1989**, *116*, 184.
14. C. A. Ermeis *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
15. J. Datka *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 2877.
16. F. B. Passos, D. A. G. Aranda e M. Schmal *J. Catal.* **1998**, *178*, 478.
17. L. I. Ali, A. A. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit *J. Catal.* **1999**, *177*, 99.
18. M. Garlund, A. Baiker, A. Wokaun *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 440.



Avaliação do Emprego de Terras Raras como Passivadores de Vanádio em FCC.

Guintar Luciano Baugls^{12a}, Fernando Rabello de Castro³, Sonia Maria Cabral de Menezes³, Josué Garcia Quilni²⁴, Wanda de Oliveira².

¹RECAP, Petrobras SA, Av. Alberto S. Sampaio 1740, Mauá-SP, Brazil; ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, Cidade Universitária, São Paulo-SP, Brazil; ³CENPES, Petrobras SA, Qd 7, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brazil, ⁴Faculdades Oswaldo Cruz, R. Brigadeiro Galvão 540, São Paulo-SP (*e-mail:luckq@petrobras.com.br).

Resumo - Abstract

Neste trabalho, concentramos-nos em estudar o mecanismo pelo qual o catalisador para craqueamento zeolítico sofre envenenamento por vanádio, sob condições similares àsquelas encontradas nos conversores das unidades de craqueamento catalítico (U-FCC). Através de uma série de técnicas analíticas – RMN, DRX, SEM-EDS, EPR, luminescência, MAT e análise de área BET – verificou-se que o vanádio é oxidado resultando um ácido que ataca o alumínio da estrutura zeolítica. O emprego de compostos de terras raras (TR) foi avaliado como uma forma de neutralizar o efeito deletério proporcionado pelo vanádio. O mecanismo de reação proposto para o sistema zeólita-TR-V sob condições representativas é abordado, bem como a diferença de desempenho proporcionada por cada elemento específico de TR empregado.

In this work, we focus the study of the mechanism whereby Y zeolite based-cracking catalyst undergoes poisoning by Vanadium under same conditions found in converters of fluidized catalytic cracking units (U-FCC). Through by characterization by analytical techniques – RMN, DRX, SEM-EDS, EPR, luminescence, MAT e BET measurements – it was observed that Vanadium is oxidized resulting an acid that attack the zeolite lattice. The employment of Rare Earths elements (RE) was analyzed as a mean to neutralize the Vanadium deleterious effect. The reaction mechanism proposed for the Zeolite-RE-V system under representatives conditions is approached, beyond the performance difference presented by each RE used.

Introdução

Quase 60 anos após sua introdução na indústria do petróleo, o craqueamento catalítico fluidizado ainda constitui atualmente o principal processo para obtenção de correntes de alto valor agregado, a partir dos resíduos atmosféricos e gasóleos pesados procedentes do processo de destilação atmosférica [1]. A rentabilidade e flexibilidade operacional das unidades de craqueamento catalítico (U-FCC) incrementou o desenvolvimento tecnológico dos catalisadores, desde as argilas naturais acidificadas até o emprego de zeólitas sintéticas como componente ativo, visando o aumento da conversão e seletividade [2]. As vantagens dos catalisadores zeolíticos, obtidos por processos específicos de formulação, advêm de uma série de propriedades desejáveis apresentadas, tais como resistência mecânica, maior área superficial disponível, presença de mesoporos e distribuição homogênea de partículas [3].

A preocupação constante com a otimização dos custos de produção, tem incentivado a Petrobras a projetar

unidades de craqueamento destinadas ao processamento de cargas com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados [4]. A inserção destas cargas no processo, entretanto, traz uma série de consequências deletérias, tal como o envenenamento do catalisador causado por complexos naturais de vanádio presentes em maior concentração [5]. Os mecanismos propostos pelos quais o vanádio ataca a estrutura zeolítica ainda não são completamente consensuais [6-7]. Contudo, é plausível admitir que os complexos de vanádio depositam-se sobre as partículas do catalisador e, subsequentemente, decompõem-se devido às altas temperaturas dos conversores. Durante a regeneração do catalisador, o vapor produzido na combustão do coque depositado nas partículas oxida o vanádio ao estado (V) e o óxido resultante hidrolisa-se para formar uma espécie volátil, o ácido vanádico, que é capaz de permear as camadas mais internas das partículas do catalisador [8]. A queda da atividade catalítica e a redução da cristalinidade provocadas pelo colapso da estrutura zeolítica, na

presença do ácido vanádico formado, são as consequências deste processo, implicando assim, em maior reposição do catalisador fresco nos conversores para manter os níveis de conversão adequados.

O envenenamento provocado pelo vanádio ao catalisador tem se tornado um problema clássico para os refinadores e, com isso, a busca por métodos de passivação que objetivam minimizar este efeito tem obtido relevância considerável. Recentemente, tem-se desenvolvido novos métodos para a separação magnética do catalisador contaminado [9], mas o emprego de passivadores químicos, comumente chamados de "trapas", ainda se constitui a solução mais efetiva [10]. Destarte, o melhor entendimento dos fenômenos que envolvem o ataque do V ao catalisador e os mecanismos que descrevem a ação protetora dos passivadores, podem contribuir grandemente para o aprimoramento dos processos de produção.

Experimental

O catalisador para craqueamento empregado nos experimentos encerrava 35% de zeólita USY, além de alumina, argila e sílica em concentrações convencionais. Após a formulação, submeteu-se parte do catalisador à desativação hidrotérmica por calcinação a 788°C, sob fluxo de vapor, durante 5 horas. Por simular melhor um catalisador de equilíbrio (E-cat) típico, foi utilizado no presente trabalho um catalisador desativado antes da incorporação de vanádio e terras raras. A zeólita EuY foi preparada através de sucessivas trocas iônicas da zeólita USY com solução 0,1M de NH₄Cl e, posteriormente, com solução 0,05M de EuCl₃ por 24h à temperatura ambiente. Os cristais foram separados por filtração e submetidos à calcinação a 600°C, por 3h.

O vanádio foi agregado às amostras, em concentração igual a 8000 ppm, através de impregnação com complexo bis-benzoilacetona de vanadila (VO(bzac)). A incorporação das terras raras selecionadas, em concentrações estabelecidas pela razão molar TR/V=1, foi realizada através dos complexos tris-acetilacetona (2, 4 pentanodionatos). Os complexos, sintetizados conforme método publicado [11], foram caracterizados através de análise elemental, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho. Efetivamente, as incorporações de vanádio e dos elementos de TR específicos às amostras de catalisador fresco, catalisador pré-desativado ou à zeólita EuY foram realizadas através do clássico método de Mitchell [12], empregando para tal soluções dos complexos em tolueno. Subsequentemente, as amostras foram pré-calcinadas a 540°C e desativadas hidrotérmicamente a 788°C com vapor, de forma a simular as condições encontradas nos conversores. Os ortovanadatos de TR foram preparados a partir do aquecimento da mistura estequiométrica entre TR e V a 1000°C com subsequente lavagem com solução de amônia 10%.

A oxidação do vanádio ($V^{4+} \rightarrow V^{5+} + e$), foi monitorada por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em um espectrômetro Bruker ESP300E, operando em uma banda X a 9,6GHz. Detalhes dos parâmetros experimentais ajustados estão descritos na referência [13]. O pico central dos espectros, coletados à temperatura ambiente, foi normalizado com o ganho e a massa da amostra e os valores comparados à curva de calibração realizada com alíquotas do catalisador incorporadas com o complexo de vanádio em concentrações determinadas.

Caracterizou-se a morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com um Leo 4401. Em uma série de ensaios, as partículas foram fixadas numa lâmina de vidro através de uma resina e depois polidas com material abrasivo para seccionar as micro-esferas. A análise elemental, em regiões selecionadas, foi avaliada por energia de espectrometria dispersiva (EDS) com um detector de Si/Li Oxford.

As propriedades texturais das amostras foram determinadas através das isotermas de adsorção de N₂, com um Gemini 2360. A área específica BET foi calculada no intervalo 0,05 < P/P₀ < 0,35 e o volume de microporos estabelecido pelo método T-plot, conforme equação de Harkins e Juras [14].

Através dos ensaios de difração de raios-X, determinou-se o tamanho da célula unitária e a cristalinidade relativa das amostras, conforme referência [15], empregando-se para tal um difratômetro Philips PW-1710 com radiação K α Cu.

A atividade catalítica foi caracterizada através do ensaio MAT [16] com razão catalisador/óleo=5, tempo de injeção=30s e temperatura do reator=520°C. A distribuição dos produtos foi estabelecida através de cromatografia gasosa e a conversão foi definida pela soma dos produtos obtidos. O coque gerado na reação foi determinado por análise termogravimétrica.

Os ensaios de RMN de ⁵¹V no estado sólido foram realizados com um Varian INOVA 300, equipado com sonda Doty VT CP/MAS 5mm SS, no modo estático e com uma frequência de 79 Hz.

Os espectros de luminescência foram realizados em um Spex Fluorlog II com duplo monocromador. Os ensaios foram realizados a 77K com quantidades determinadas das amostras inseridas em tubos de quartzo.

Resultados e Discussão

As análises das propriedades texturais e as análises por difração de raios-X das amostras do catalisador foram ensaiadas antes e após a desativação hidrotérmica por calcinação com vapor a 788°C. O catalisador fresco apresentou redução da área e tamanho da célula unitária, confirmando assim a desaluminização parcial da zeólita durante a desativação hidrotérmica. As amostras incorporadas com vanádio e terras raras por meio dos respectivos complexos, apenas apresentaram alteração significativa das propriedades texturais após a

desativação na presença de vapor. A Tabela 1 apresenta os resultados de cristalinidade, tamanho de célula unitária e as propriedades texturais da série de amostras de catalisador fresco (C) e pré-desativado (Cd), e ambos após incorporação com os complexos de vanádio e/ou terras raras e submetidos à desativação na presença de vapor. Verifica-se que o V incorporado provocou a redução parcial da área superficial em todas as amostras. Assim, podemos afirmar que a queda da área das amostras está associada ao ataque de espécies de vanádio, possivelmente conjugadas ao vapor, à estrutura zeolítica, posto que, a cristalinidade total do catalisador é devida unicamente à zeólita USY componente do catalisador.

Tabela 1 - Parâmetro da célula unitária, cristalinidade e propriedades texturais do catalisador incorporado com vanádio e terras raras, após desativação hidrotérmica.

Amostras	Propriedades			
	A _g	Cristalinidade	Área	Vol. de
C	24,57	40	262	83
Cd	24,27	33	144	49
CV	-	<5	11	4
CdV	24,24	12	42	16
CVLa	-	<5	21	6
CdVLa	24,23	21	80	27
CVCe	-	<5	25	8
CdVCE	24,21	19	89	30
CVNd	-	<5	30	10
CdVNd	24,23	20	89	32
CVGd	-	<5	25	8
CdVGD	24,23	19	90	34
CVDy	-	<5	29	12
CdVDy	24,25	21	94	34
CVYb	-	<5	22	9
CdVYb	24,23	20	68	27
CVY	-	<5	24	7
CdVY	24,24	20	105	37

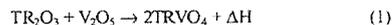
C = Catalisador fresco antes da desativação hidrotérmica
Cd = Catalisador pré-desativado hidrotérmicamente

Tal fato corrobora as observações de trabalhos anteriores, os quais atribuem o ataque promovido à zeólita a espécies ácidas e voláteis de vanádio hidrolisado com capacidade de lixiviar o alumínio estrutural [17]. O catalisador pré-desativado apresentou maior área preservada após incorporação do vanádio e desativação hidrotérmica do que o catalisador fresco. Isto sugere que a geração do alumínio extra-estrutural provocada pela desativação hidrotérmica, presente apenas no catalisador pré-desativado, contribuiu para aumentar a resistência ao ataque do vanádio.

Os parâmetros da célula unitária e cristalinidade das amostras ensaiadas por DRX mostraram tendência semelhante àquela observada nas propriedades texturais, em termos da queda da área específica das amostras. Contudo, a cristalinidade das amostras contendo terras raras apresentaram valores muito próximos entre si, possivelmente em virtude da interferência proporcionada

pelo espalhamento da radiação em função da presença dos elementos de terras raras nas amostras.

Considerando os resultados das propriedades texturais (Tabela 1), verificou-se que os elementos de terras raras testados proporcionaram diferentes desempenhos, no que se refere a preservação da estrutura zeolítica, frente ao ataque proporcionado pelo vanádio. Os processos de calcinação e desativação hidrotérmica promovem a decomposição térmica dos complexos e, conforme observado em trabalhos anteriores [18], a interação entre terras raras e vanádio nestas condições conduz à formação de ortovanadatos de terras raras. Esta interação ocorre, principalmente, na superfície das partículas, em função da baixa difusão dos óxidos de terras raras em estado sólido nos poros da zeólita, em contraste com o V₂O₅, que é líquido nas condições propostas. Considerando que a reação:



constitui-se um processo dinâmico, o equilíbrio depende, neste caso, dos elementos de terras raras envolvidos e os valores das propriedades termodinâmicas. A contribuição da entropia para a reação (1) acima é desprezível [19], portanto, a espontaneidade da reação está mais intimamente associada a variação da entalpia no processo. As configurações eletrônicas específicas dos elementos de terras raras influenciam as propriedades termodinâmicas, principalmente, em função da localização dos elétrons na camada 4f, o que permite que estes elétrons de menor energia contribuam para a ligação [20].

Os espectros de RMN de ⁵¹V dos ortovanadatos de TR da série estudada serviram para se verificar os deslocamentos químicos característicos de cada elemento no composto. Conforme se observa na Figura 1, nos espectros de ⁵¹V dos catalisadores contendo V e TR após desativação hidrotérmica foram observados picos correspondentes aos deslocamentos químicos observados nos espectros TRVO₄ comprovando a formação dos compostos a partir da interação entre TR e V.

O gráfico disposto na Figura 2 apresenta a correlação entre a área específica das amostras de catalisadores pré-desativados incorporados com terras raras e a entalpia de formação padrão dos respectivos ortovanadatos [21-22]. Vê-se, portanto, que a preservação da estrutura zeolítica está associada à capacidade de interação entre o elemento de terra rara específico e o vanádio e que tal preservação pode ser estimada através das propriedades termodinâmicas envolvidas no processo.

Figura 1. Espectros de RMN de ⁵¹V da amostra de (a) LaVO₄ e (b) catalisador incorporado com V e La após desativação hidrotérmica.

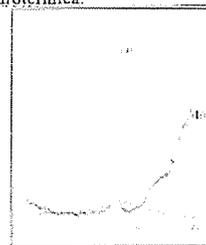
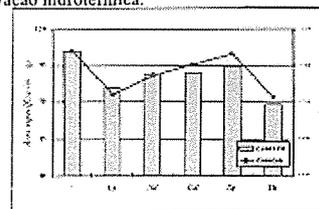
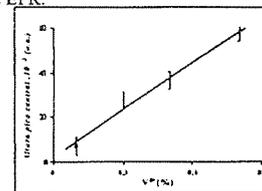


Figura 2. Correlação entre a variação de entalpia padrão de formação dos ortovanadatos e área específica das amostras de catalisador (CdVTR) incorporadas com vanádio e os respectivos elementos de terras raras, após desativação hidrotérmica.



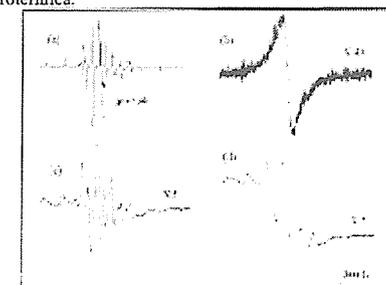
A Figura 3 apresenta a curva realizada com as amostras de catalisador incorporadas com vanádio (IV), em concentrações determinadas, em função da altura do pico central proveniente do espectro de EPR. A concentração de vanádio (IV) das amostras, determinada através dos espectros de EPR comparados à curva, demonstraram que cerca de 95%, em média, do vanádio incorporado foi oxidado ao estado (V) após calcinação à 540°C. A desativação hidrotérmica promoveu também a oxidação do vanádio (IV) remanescente a teores insignificantes. Verificou-se, assim, que uma fração do vanádio incorporado foi estabilizado na zeólita por troca iônica com os sítios de Brønsted localizados no interior das cavidades zeolíticas. A desativação hidrotérmica promoveu a oxidação quase total do vanádio através de reações de oxi-redução envolvendo sítios ativos e o vanádio, na presença de vapor.

Figura 3. Concentração de vanádio (V) em função do espectro de EPR.



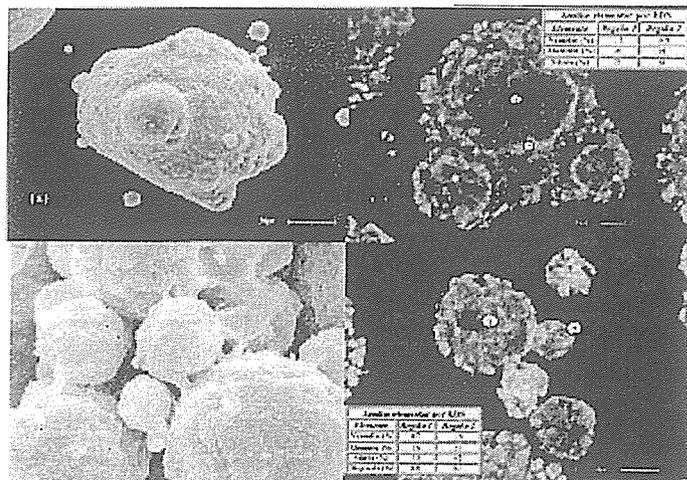
Os espectros de EPR das amostras contendo vanádio está demonstrado na Figura 4. Além da oxidação, observou-se através dos espectros que a geometria do cátion vanadila se alterou em função do tratamento térmico, devido à coordenação da espécie em cavidades zeolíticas mais internas. O teor de vanádio (IV) das amostras incorporadas com terras raras obtido por EPR era mínimo e aos mesmos níveis do resultado apresentado pela amostra de catalisador incorporado apenas com vanádio. Portanto, verificou-se que os passivadores não tem a capacidade de manter o vanádio em baixo estado de oxidação por interação química. Além disso, não foram observadas mudanças significativas dos parâmetros espectrais nos ensaios de EPR entre as amostras incorporadas com terras raras e aquelas apenas com vanádio.

Figura 4 - Espectros de EPR do VO(bzac)₂ em tolueno a 1% (a), V₂O₅(b) e CdV antes (c) e após (d) desativação hidrotérmica.



Observou-se através das micrografias obtidas por SEM, apresentadas na Figura 5, que as desativações hidrotérmicas conjugadas ao vanádio promoveram alterações na textura superficial e, principalmente, na morfologia semi-esférica original devido à sinterização interparticular (Fig. 5a). Análises elementares localizadas das seções dos aglomerados através de EDS, mostraram que a razão Si/Al é alterada em função da região selecionada (Fig. 5b). No interior das partículas, os valores eram idênticos ao catalisador original. Contudo, na fronteira entre elas o teor de alumínio era maior. A distribuição do vanádio foi considerada homogênea. A morfologia e textura original das amostras incorporadas com terras raras foram parcialmente preservadas (Fig. 5c). Verificou-se, também, a presença de agregados na superfície das partículas onde o elemento de terras raras situava-se mais concentrado (Fig. 5d).

Figura 5 - Micrografias apresentando a morfologia das amostras CdV(a) e CdVDy(c) com as respectivas análises por EDS (b) (d).



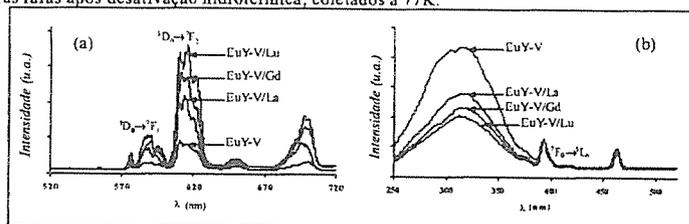
Como pode ser verificado na Tabela 2, a conversão do catalisador foi bastante comprometida após a inserção de vanádio seguida da desativação hidrotérmica. O emprego dos complexos de terras raras conservou, em alguma extensão, a taxa de conversão. Entretanto, corroborando os resultados de outros trabalhos [23] não foram verificadas mudanças expressivas na seletividade do catalisador em função do elemento de terras raras ora empregado.

Os espectros de emissão e excitação da zeólita EuY incorporada com vanádio e terras raras (La, Gd ou Lu) estão demonstrados na Figura 6.

	Propriedades				
	Conversão (%)	GLP (%)	Gasolina (%)	H ₂ (%)	Coque (%)
Cd	49,2	7,8	34,2	0,01	2,20
CdV	15,2	1,8	8,9	0,31	2,35
CdVY	28,3	3,2	18,7	0,30	2,70
CdVLa	24,5	3,4	15,5	0,37	2,51
CdVGe	27,1	3,4	17,1	0,32	2,70
CdVNd	26,7	3,9	16,7	0,39	2,63
CdVGd	25,4	2,0	17,6	0,33	2,50
CdVDy	28,5	4,2	19,2	0,36	2,67
CdVYb	28,5	3,4	18,6	0,25	2,40

Tabela 2. Microatividade catalítica do catalisador incorporado com V e TR, após desativação hidrotérmica

Figura 6 - (a) Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 394\text{nm}$) e (b) excitação ($\lambda_{exc.} = 616\text{nm}$) das amostras de EuY incorporadas com vanádio e terras raras após desativação hidrotérmica, coletados a 77K.



Por meio dos espectros de emissão, observou-se que a incorporação de vanádio suprimiu a luminescência da zeólita EuY. Contudo, a incorporação de terras raras conservou parcialmente a luminescência inicial da zeólita na ordem: $\text{EuY-V/Lu} > \text{EuY-V/Gd} > \text{EuY-V/La} > \text{EuY-V}$. Os espectros de excitação da zeólita EuY incorporada com vanádio apresentam uma banda larga em torno de 315nm, evidenciando a presença de EuVO_4 e espécies de vanádio (V) com geometria tetraédrica suportados em sílica e alumina [24-25]. A razão entre a intensidade desta banda e a transição ${}^1F_0 \rightarrow {}^1L_6$ proveniente da espécie Eu^{3+} adotada como referência, pode, portanto, exprimir a capacidade de interação entre os elementos terras raras e vanádio, e está apresentada na seguinte seqüência: $\text{EuY-V/Lu} < \text{EuY-V/Gd} < \text{EuY-V/La} < \text{EuY-V}$. Estas observações estão em concordância com o fato das características específicas dos elementos terras raras influenciarem o desempenho na interação com o vanádio e a conseqüente proteção à estrutura zeolítica.

Conclusões

A desativação hidrotérmica promove a exclusão de alguns átomos de alumínio da rede zeolítica que, caracteristicamente, posicionam-se como espécies catiônicas não estruturais no interior das cavidades. Através dos ensaios de EPR, verificou-se que uma fração do vanádio é estabilizado na zeólita, provavelmente, por troca iônica com os sítios mais internamente localizados. A desativação hidrotérmica promove a oxidação quase total do vanádio, através de reações de óxido-redução envolvendo os sítios ativos na presença de vapor. O alumínio não estrutural imobiliza parcialmente o ácido vanádico formado por hidrólise, visto que, o catalisador pré-desativado é mais resistente ao ataque que o catalisador fresco. O AlVO_4 produzido pelo ataque do ácido vanádico à zeólita, entretanto, tem baixa estabilidade térmica e decompõe-se nas condições da desativação [26], não neutralizando a ação do vanádio. A alumina gerada na periferia das partículas, a partir da decomposição térmica, provoca a sinterização interparticular e mudanças na textura original. Da inserção de terras raras ao sistema resulta a interação com o vanádio que, conseqüentemente, inibe parcialmente o colapso da estrutura zeolítica devido à formação de TRVO_4 , termicamente estável nas condições da desativação hidrotérmica. Estes compostos de terras raras concentram-se na superfície das partículas, minimizando assim a sinterização e conservando a morfologia original. Verifica-se uma correlação satisfatória entre as propriedades termodinâmicas dos TRVO_4 e os resultados de desempenho obtidos pelos diferentes elementos testados quanto à preservação da estrutura zeolítica. As diferenças de desempenho observadas pelos elementos de terras raras são explicadas em função das características eletrônicas específicas. A melhor preservação da área proporcionada pelos complexos deve-se à mais homogênea distribuição sobre as micro-esferas.

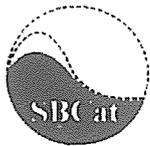
Os elementos de terras raras conservam parcialmente a conversão do catalisador, mas não alteram significativamente a seletividade do catalisador.

Agradecimentos

Agradecemos a Petrobras SA pelo suporte concedido.

Referências Bibliográficas

- Chem. Eng. News (1998) 51.
- J. Sherzer, Catalysis Review - Science and Engineering, 31 (1989) 215.
- P. O'Connor, P. Imhof, in "Anais do 3º Simposio de Craqueamento Catalítico", São Paulo (1999), ed. FCC-SA.
- J.M. Fusco, M. Einsfeldt, J. Medeiros, P.S. Freire, N. Patrício, M.H. Tan, J.G.F. Ramos, M.A. Torem, in "Anales del IV Encuentro de Craqueo Catalítico", Manaus (2000) 91, ed. FCC-SA.
- P. O'Connor, J.P.J. Verlaan, S.J. Yanik, Catalysis Today, 43 (1998) 305.
- L.A. Pine, J. of Catal., 125 (1990) 514.
- M.L. Ocelli, Stud. in Surf. Sci. and Catal, 100 (1996) 27.
- C.A. Trujillo, U.N. Uribe, P.P. Knops-Gerrits, L.A. Oviedo, P.A. Jacobs, J. of Catal., 168 (1997) 1.
- P.W. Hettinger, Catalysis Today, 53, 1999, 367.
- R.H. Nielsen, P.K. Doolin, Stud. in Surf. Sci. and Catal., 76 (1993) 339.
- R.J. Mumper, M. Jay, J. of Phys. Chem., 96, 1992, 8626.
- B. K. Mitchell, Ind. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (1980) 209.
- G.L. Baugis, F.R. Castro, W. Oliveira, in "Anais da 23ª RA da SBQ", (2000), v01, CT-40.
- W.D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc., 66 (1944) 1366.
- ASTM D3906/85, Annual Book of ASTM standards, v5.3.
- ASTM D3907/80, Annual Book of ASTM standards, v5.3.
- R.F. Wormsbecher, A. W. Peter, J.M. Maselli, J. Catal., 100 (1986) 130.
- H. Brusset, F. Madaule-Aubry, B. Blanck, J.P. Glaziou, J.P. Laude, Canad. J. Chem. Soc., 49 (1971) 3700.
- E.F. Westrun, Advances in Chemistry Series, 71 (1967) 25.
- L. Brewer, in "Systematics and the Properties of Lanthanides", 1983, 17, S.P. Sinha (ed.) D. Reidel Pub. Company.
- G.A. Rykova, M.V. Skorikov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 28(5), 1983, 1141.
- S. Zielinski, W. Skupin, J. of Thermal Analysis, 19 (1980) 61.
- G. de la Puente, E.F. Souza-Aguiar, F.M.Z. Zotin, V.L.D. Camorim, U. Sedran, Appl. Catal. - A, 197 (2000) 41.
- M. F. Hazenkamp, G. Blasse, J. Phys. Chem., 96 (1992) 3442.
- M.W. Anderson, M.L. Ocelli, S.L. Suib, J. Catal., 118 (1989) 31.
- P. Gallezot, B. Féron, M. Bourgoigne, P. Engelhard, Stud. in Surf. Sci. and Catal., 49 (1989) 1281.



Estudo das Propriedades Ácidas de Zeólitas NaY Modificadas com La, Tb e Er por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Flávia E. Trigueiro^{1,2*}, Fátima M. Z. Zotin³, Vera L.D.L. Camorim⁴ e Eduardo Falabella S.-Aguiar^{2,4}

¹ CETEM/MCT, Centro de Tecnologia Mineral, Av. Ipê, 900, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, CEP 21941-590 (e-mail: fstrig@terra.com.br)

² EQ/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 21949-900;

³ IQ/UERJ, Av. São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

⁴ CENPES/PETROBRAS, Divisão de Catalisadores, Ilha do Fundão, Quadra 7, Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, CEP 21949-900.

Resumo - Abstract

As propriedades ácidas de zeólitas NaY trocadas com terras-raras (TR) foi estudada empregando-se a técnica do acompanhamento da adsorção/dessorção da piridina por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O efeito da natureza e do teor de diferentes cátions de TR, tais como La (fração leve), Tb (fração média) e Er (fração pesada), sobre as propriedades ácidas da zeólita NaY foi considerado. Após a adsorção da piridina, foram detectados sítios ácidos de Brønsted em 1540 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} nos espectros das zeólitas modificadas, independentemente da natureza da TR. Em relação ao efeito do grau de troca iônica na acidez, existe um valor ideal em que as TR exercem o seu maior efeito, o qual está intimamente relacionado ao teor de íons Na^+ remanescente na estrutura das zeólitas.

Acidic properties of rare earth exchanged-NaY zeolites were investigated by the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of the pyridine adsorption/desorption technique. The effect of both nature and content of different rare earth (RE) cations, as La (light group), Tb (medium group), and Er (heavy group), on the acidic properties of NaY zeolite were taken into account. After pyridine adsorption, Brønsted acid sites at 1540 cm^{-1} and 1630 cm^{-1} were detected in the spectrum of the modified zeolites, independently of RE nature. Regarding the effect of the exchange level on acidity, a maximum seems to be attained for a given level of exchange. Such maximum is closely related to the content of Na^+ ions remaining in the zeolite structure.

Introdução

Sabe-se que o processo de craqueamento do petróleo requer a presença de um catalisador de caráter ácido, capaz de promover a formação de carbocátions, intermediários de grande importância nas reações que envolvem a ruptura de ligações tipo C-C. No entanto, as zeólitas que contêm íons de metais alcalinos, como a NaY, são inativas frente à reação de craqueamento devido à ausência de sítios ácidos fortes [1]. A introdução de cátions de terras-raras (TR) nessas zeólitas, como lantânio e cério, é capaz de gerar sítios ácidos ativos, essenciais às reações de craqueamento.

O objetivo deste trabalho é verificar se elementos de TR da fração média ou pesada também promovem uma acidez semelhante a de zeólitas NaY modificadas com La. Além da natureza da TR, o efeito do teor também foi avaliado. Para tal, um estudo da acidez das zeólitas modificadas foi conduzido,

empregando-se a técnica de adsorção e dessorção da piridina, sendo monitorada por espectroscopia no infravermelho.

Experimental

Preparo e Caracterização dos Catalisadores.

Os catalisadores foram preparados a partir de uma zeólita NaY comercial (CENPES/PETROBRAS). Os cátions de TR (La, Tb e Er) foram introduzidos na zeólita a partir da troca iônica com soluções individuais de nitratos de TR ($\text{TR}(\text{NO}_3)_3$), com concentrações variando entre 0,1 a 0,8 mols/L, obtidas a partir da abertura dos respectivos óxidos de TR com ácido nítrico (6 mols/L), a quente. Após a troca e lavagem com água deionizada, as zeólitas foram secas (110°C/18h) e, em seguida, calcinadas (500°C/2h), usando uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

O teor de TR nos catalisadores foi determinado através de análise por espectrometria de emissão de plasma.

A razão Si/Al foi obtida usando a técnica de espectroscopia no infravermelho, em equipamento BOMEM (DRIFTS). Nesse caso, as zeólitas foram misturadas a KBr ultrapuro na proporção de 1:30.

Propriedades Ácidas

As propriedades ácidas das zeólitas em estudo foram estimadas a partir da análise de adsorção e dessorção de piridina associada à espectroscopia no infravermelho (FTIR 60SXR da Nicolet). Para tal, as zeólitas foram diluídas em KBr e, posteriormente, prensadas na forma de pastilhas auto-suportadas (0,7 mg zeólita/300 mg KBr). Para a análise na região dos grupos hidroxila, as zeólitas prensadas foram pré-tratadas à 480°C, sob vácuo de 10^{-5} Torr, por 12 horas. A adsorção da piridina foi realizada em três etapas. Primeiramente, a limpeza da superfície das zeólitas foi conduzida à 480°C, sob vácuo de 10^{-5} Torr, por 12 horas. Posteriormente, a piridina foi introduzida à 150°C, sob pressão aproximada de 4 Torr, por 1 hora. Finalmente, a piridina foi dessorvida à 150°C, sob vácuo de 10^{-5} Torr, por 1 hora.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra as propriedades da zeólita NaY antes e após a troca iônica com La, Tb e Er. Nota-se que a introdução dos cátions de TR gerou um ligeiro aumento da razão Si/Al. Essa discreta desaluminização das zeólitas provavelmente está relacionada com diversos fatores como o grau de acidez durante a troca iônica ($\text{pH} \approx 3,5$) e o tratamento térmico de calcinação (500°C). Além disso, a desaluminização tende a ser maior à medida que o grau de troca aumenta. Esse aumento progressivo da razão Si/Al com o teor provavelmente está relacionado com as condições da preparo das zeólitas, que envolveu duas ou mais trocas sucessivas, incluindo secagem e calcinação.

Tabela 1. Propriedades das zeólitas estudadas.

Zeólita	Grau de troca iônica (%)	Teor de TR (%)	Razão Si/Al (infravermelho) ^A
NaY	---	---	2,3
LaNaY	14,32	2,7	2,4
	35,17	6,5	2,8
	43,63	8,0	2,8
	59,78	10,8	3,0
	73,42 ^B	13,1	3,2
	89,25 ^C	15,7	3,2
TbNaY	35,07	7,3	2,9
	42,15	8,7	3,1
	59,29 ^B	12	3,6
ErNaY	23,94	5,3	2,9
	45,02	9,7	3,2
	46,99	10,1	3,5
	59,04 ^B	12,5	4,3
	66,24 ^C	13,9	4,5

(A) calculada usando a correlação proposta por Sohn *et al.* [2]; (B) 2 trocas consecutivas com a solução da TR indicada; (C) 3 trocas consecutivas com a solução da TR indicada.

Região de vibração dos grupos hidroxila.

As Figuras I, II e III mostram os espectros no infravermelho das zeólitas trocadas com diferentes teores de La, Tb e Er, na região de vibração dos grupos hidroxila (3800 e 3400 cm^{-1}).

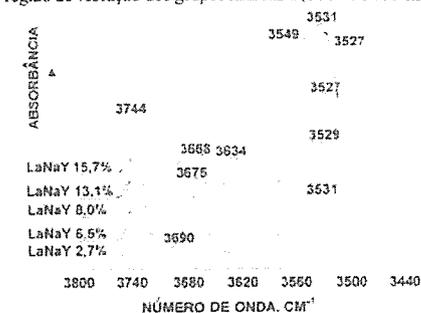


Figura I. Espectro no infravermelho das zeólitas LaNaY na região de vibração dos grupos hidroxila.

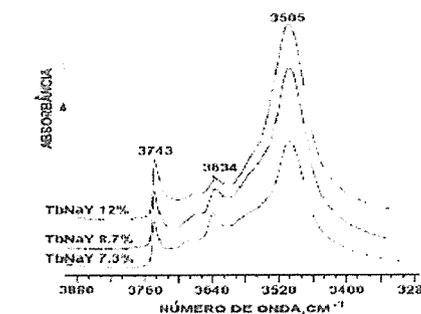


Figura II. Espectro no infravermelho das zeólitas TbNaY na região de vibração dos grupos hidroxila.

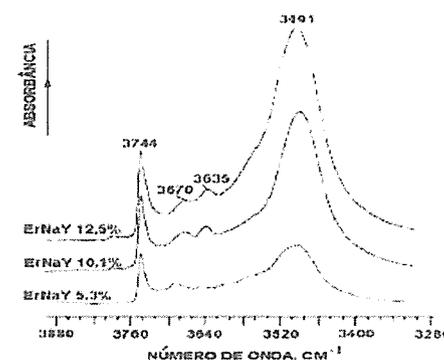


Figura III. Espectro no infravermelho das zeólitas ErNaY na região de vibração dos grupos hidroxila.

O espectro da zeólita NaY (não mostrado) revelou a presença de apenas uma banda, de baixa intensidade, em 3745 cm^{-1} . Entretanto, com a introdução dos cátions de TR na

zeólita, além do aumento da intensidade da referida banda, nota-se o surgimento de outras três bandas, em 3680 cm^{-1} , 3640 cm^{-1} e 3530 cm^{-1} , aproximadamente.

Segundo Ward [3], a banda que aparece em 3745 cm^{-1} , observada tanto nos espectros das zeólitas TRNaY quanto no da NaY, deve-se aos grupos silanol (-Si-OH), localizados na extremidade da rede da zeólita. No entanto, em um trabalho mais recente realizado por Jolly *et al.* [4], foi sugerido que esta banda agregaria três outras bandas: a primeira à adsorção da piridina, localizada em 3747 cm^{-1} , relacionada aos grupos silanol da sílica-alumina amorfa, originada da desaluminização da rede com a troca iônica; a segunda (insensível à adsorção da piridina), em 3743 cm^{-1} , associada aos grupos silanol terminais da sílica-alumina amorfa, porém rica em silício, também proveniente da desaluminização com a troca iônica; e, a terceira (insensível à adsorção da piridina), em 3730 cm^{-1} , atribuída aos grupos silanol terminais localizados na superfície dos cristais e, também, a vacâncias de Al resultantes de uma desidroxilação.

A literatura apresenta interpretações divergentes em relação à banda em 3680 cm^{-1} . Segundo Bertsch & Habgood [5] e Uytterhoeven *et al.* [6], o aparecimento dessa banda nos espectros das zeólitas modificadas com TR estaria relacionado à presença de moléculas de água provenientes da hidrólise parcial do cátion TR^{3+} em interação do tipo dipolo-íon com o cátion Na^+ . No entanto, Scherzer & Bass [7] atribuíram-na a espécies de Al (Al-OH) removidas da estrutura zeolítica durante o processo de troca com soluções de TR, em meio ácido.

A banda observada em 3640 cm^{-1} , de menor intensidade, tem sido associada aos grupos hidroxila localizados no interior das supercavidades, semelhantes aos encontrados em zeólitas tipo HY [8, 9] ou à presença de íons H⁺ liberados durante a hidrólise dos cátions de TR que se associam aos átomos de oxigênio da matriz da zeólita [10]. Há ainda a possibilidade dessa banda representar um somatório de dois fatores [10, 11, 12]: i) sítios ácidos formados com a hidrólise dos cátions TR^{3+} ; e ii) grupos OH formados durante a etapa de preparo do catalisador, a partir da troca iônica dos cátions Na^+ pelos íons H⁺ presentes no meio reacional (pH ácido). No entanto, não é possível quantificar ambas as contribuições individualmente, mas as duas podem estar colaborando de forma significativa.

Finalmente, a banda de maior intensidade do espectro no infravermelho das zeólitas trocadas com TR, localizada na região de 3530 cm^{-1} , tem sido atribuída a grupos hidroxila associados aos cátions TR^{3+} localizados no interior das cavidades sodalíticas [3, 10].

Uma análise dessa banda em função da natureza do cátion de TR presente na zeólita pode ser observada na Figura IV. Nota-se que a frequência dos grupos hidroxila aumenta linearmente com o aumento do tamanho do raio iônico dos cátions TR^{3+} , variando entre 3530 cm^{-1} (La^{3+}) e 3491 cm^{-1} (Er^{3+}).

Na realidade, a variação da frequência de vibração dos grupos hidroxila associados aos cátions de TR com o raio iônico parece ser uma tendência observada para toda a série de lantanídeos. Eberly & Kimberlin [13], estudando zeólitas

Y trocadas com diversas TR individuais, tais como Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Th e, mais recentemente, Sousa-Aguiar *et al.* [14], estudando zeólitas NaY modificadas com La, Nd, Sm, Gd e Dy, também verificaram uma relação linear entre as frequências desses grupos com o raio iônico dos diferentes cátions TR^{3+} .

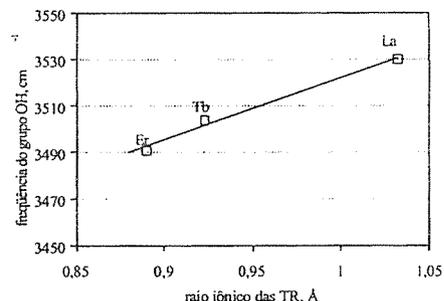


Figura IV. Relação entre a frequência dos grupos hidroxila e o raio iônico dos diferentes cátions de terras -raras.

Esse comportamento observado pode indicar que a força dos grupos hidroxila associados aos cátions de TR se intensifica à medida que o raio iônico aumenta [13]. De fato, sabe-se que a basicidade dos cátions TR^{3+} decresce com a diminuição do raio do cátion [15], o que faz com que o La^{3+} seja o mais básico e o Er^{3+} o menos básico entre as TR estudadas. Assim, como a força de ligação dos cátions de TR com os grupos hidroxila está intimamente relacionada com a sua basicidade, essa deve se intensificar com o aumento do raio iônico, exatamente como foi verificado neste trabalho. Logo, a reação de hidrólise do cátion La^{3+} será mais efetiva em relação aos demais cátions de TR.

Além da variação de frequência com o aumento do raio iônico, observou-se que a intensidade da banda dos grupos hidroxila localizados entre 3530 e 3491 cm^{-1} também muda com o grau de troca iônica, independentemente da natureza da TR (Figuras I-III). Nota-se que, à medida que a percentagem de troca iônica nas zeólitas TbNaY e ErNaY aumenta, a intensidade dessa banda também aumenta, indicando que, conforme o esperado, cada vez mais um maior número de grupos hidroxila está associado aos cátions Tb^{3+} e Er^{3+} . No caso das zeólitas trocadas com La (Figura I), verifica-se que a intensidade da banda na região de 3530 cm^{-1} também aumenta progressivamente com o aumento do grau de troca, porém somente até um determinado grau. Para graus muito elevados de troca, a intensidade dessa banda começa a diminuir e, nota-se o surgimento de um ombro, que torna-se cada vez mais intenso com o aumento do grau de troca. Tal fato é uma indicação da presença de grupos hidroxila de natureza distinta dos observados na região compreendida entre 3530 e 3491 cm^{-1} . Esses grupos hidroxila estariam, provavelmente, associados a cátions de

TR localizados fora da rede da zeólita, possivelmente associados a espécies de alumínio extra-estruturais.

Analogamente, a banda localizada em 3745 cm^{-1} também se intensifica à medida que a percentagem de troca aumenta, independentemente da natureza da TR. Isso pode ser uma indicação de um aumento do número de grupos silanol associados à sílica-alumina amorfa (originada da desaluminização da rede com a troca iônica) à medida que o grau de troca aumenta. De fato, esta hipótese pode ser considerada plausível, uma vez que as zeólitas que sofreram mais de um processo de troca e calcinação (teores elevados de TR) são as passíveis de sofrer um maior grau de desaluminização (Tabela 1).

- Interação com a piridina.
- Região de vibração dos grupos hidroxila

A Figura V mostra os espectros das zeólitas NaY e LaNaY (10,8% de La) após a adsorção da piridina. Observa-se que as bandas em 3640 e 3680 cm^{-1} interagiram totalmente com a piridina.

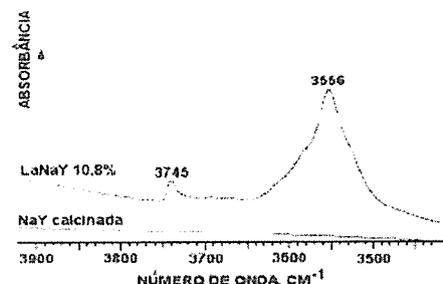


Figura V. Espectro no infravermelho da piridina adsorvida nas zeólitas LaNaY.

Apesar de não interagir com a base, a banda ao redor de 3530 cm^{-1} , relacionada aos grupos hidroxila associados aos cátions La^{3+} , sofreu um pequeno deslocamento de cerca de 26 cm^{-1} para um maior número de onda. Esse fenômeno de deslocamento também foi observado nas zeólitas modificadas com Tb e Er.

Esta interação indireta da piridina com os grupos hidroxila relacionados à banda em 3530 cm^{-1} pode ser explicada considerando-se que esses grupos estejam ligados aos cátions TR^{3+} localizados no interior das cavidades sodalíticas que, por sua vez, estejam associados a outros grupos hidroxila (3640 cm^{-1}), acessíveis à piridina. Dessa forma, a interação da piridina com os grupos hidroxila acessíveis gera uma redistribuição da densidade eletrônica dos fragmentos TR-OH não acessíveis, tornando-a mais forte, observando-se um deslocamento da banda de absorção para números de onda maiores [13, 16].

Entretanto, segundo Scherzer & Bass [12], na realidade, a banda na região de 3530 cm^{-1} corresponderia a dois tipos de grupos hidroxila de naturezas distintas: um, de caráter ácido, e outro, não ácido. Os autores

observaram que a amônia, uma base de tamanho relativamente menor do que o da piridina, foi capaz de interagir parcialmente com os grupos hidroxila associados a essa banda, interação essa que foi diminuindo à medida que o grau de troca iônica aumentava. O fato da piridina não interagir com essa banda é uma forte indicação que esses grupos estejam localizados nas cavidades sodalíticas, inacessíveis a moléculas com o tamanho dessa base. A literatura relata que essa banda também não interage com a piperidina [3], uma outra base de caráter ainda mais forte, o que poderia confirmar a hipótese da inacessibilidade dos sítios.

- Região de vibração do anel piridínico.

O espectro no infravermelho da zeólita NaY pura mostrou a presença de pequenas bandas em 1598 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a alguma acidez de Lewis.

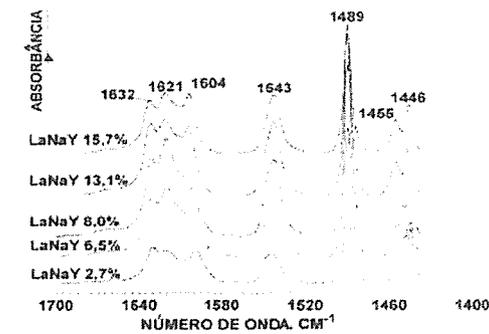


Figura VI. Espectro no infravermelho da piridina adsorvida nas zeólitas LaNaY.

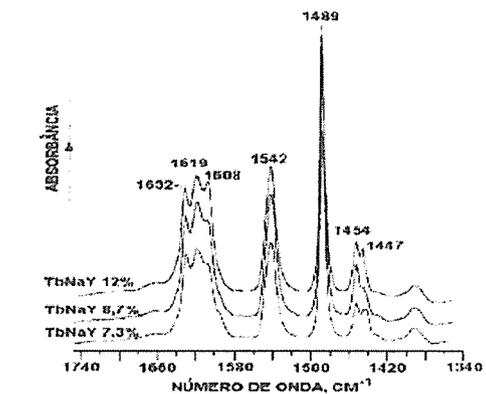


Figura VII. Espectro no infravermelho da piridina adsorvida nas zeólitas TbNaY.

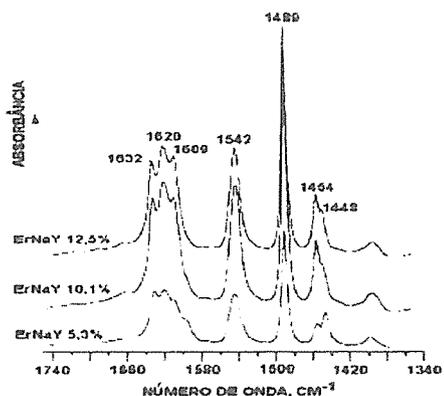


Figura VIII. Espectro no infravermelho da piridina adsorvida nas zeólitas ErNaY.

Conforme o esperado, não foram detectadas bandas de acidez de Brønsted. No entanto, a introdução do cátion de TR (Figuras VI-VIII) ocasionou o aparecimento de bandas em 1631 cm^{-1} e em 1543 cm^{-1} , características dos íons piridínio, formados a partir da interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted [3].

Outras novas bandas surgiram em 1619 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} , associadas a sítios ácidos de Lewis. Observou-se, ainda, o aparecimento de uma banda em 1445 cm^{-1} , atribuída à interação da piridina com os cátions de TR [3].

A intensidade das bandas correspondentes tanto à acidez de Brønsted (1631 e 1542 cm^{-1}) quanto à acidez de Lewis (1619, 1607, 1489 e 1448 cm^{-1}) aumenta conforme a troca se processa, porém até um certo grau. Em graus de troca maiores, a intensidade das bandas tende a diminuir. A Tabela 2 apresenta as áreas integradas das bandas atribuídas aos sítios de Brønsted e de Lewis após a adsorção de piridina.

Tabela 2. Áreas integradas (I) das bandas atribuídas aos sítios ácidos.

Zeólita	Grau de troca iônica (%)	Teor de TR (% p/p)	Piridina	
			Brønsted	Lewis
			I/mol TR	I/mol TR
LaNaY	14,32	2,7	0,53	0,60
	35,17	6,5	0,43	0,30
	43,63	8,0	0,47	0,33
	59,78	10,8	0,31	---
	73,42	13,1	0,27	0,17
TbNaY	89,25	15,7	0,17	0,12
	35,07	7,3	0,74	0,25
	42,15	8,7	0,76	0,26
	59,29	12	0,55	0,21
	ErNaY	23,94	5,3	0,64
	45,02	9,7	0,60	0,33
	46,99	10,1	0,74	0,30
	59,04	12,5	0,50	0,23
	66,24	14,0	0,34	0,19

A quantidade de sítios de Brønsted gerada nas zeólitas com a introdução das TR varia com o grau de troca iônica (Figura IX). Observa-se que, para baixos percentuais de troca iônica (< 40%), a acidez de Brønsted aumenta com o teor de troca, independentemente da natureza da TR. No caso das zeólitas modificadas com La e Er, a acidez atinge um máximo, caindo para graus de troca mais elevados.

No entanto, o grau de troca onde o máximo de acidez ocorre muda dependendo do cátion de TR. No caso das zeólitas contendo La, o máximo ocorreu para uma faixa ampla de percentagem de troca, compreendida entre 45 a 75%. Já em relação às zeólitas trocadas com Er, o máximo de acidez foi observado para graus de troca próximos a 40%. Nas zeólitas modificadas com Tb, apesar de não ter sido verificada uma queda para graus mais elevados de troca, a acidez parece ter atingido o valor máximo também na faixa de 40% de troca. A queda da acidez para percentagens muito elevadas de troca iônica já foi citada por outros pesquisadores [10, 12, 17, 18].

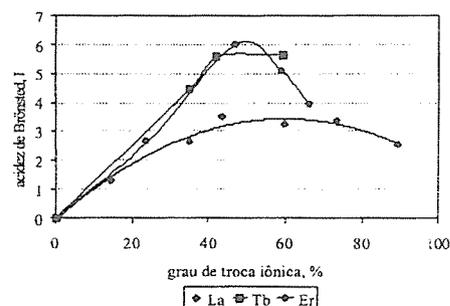


Figura IX. Efeito do grau de troca iônica na acidez das zeólitas TRNaY (TR = La, Tb ou Er).

A princípio, esse menor grau de acidez observado para teores elevados de troca iônica não seria esperado para o caso da zeólita NaY, uma vez que a troca progressiva dos cátions Na^+ pelos TR^{3+} geraria cada vez mais sítios ácidos na zeólita. Entretanto, considerando-se que a troca iônica foi realizada em meio ácido ($\text{pH}=3,5$), parte do Na também poderia ter sido trocado por prótons presentes no próprio meio reacional. Segundo Bolton [10], uma solução nesta faixa de pH é suficientemente ácida para remover os cátions Na^+ da NaY. Assim, se essa hipótese for verdadeira, a remoção de Na da zeólita durante a etapa de troca iônica pode ter sido realizada pelos cátions de TR e, também, pelos íons H^+ presentes na própria solução ácida de troca. Para graus de troca superiores, os cátions de TR começam a remover, além dos cátions Na^+ localizados em posições menos acessíveis, os íons H^+ introduzidos durante a etapa de troca iônica. Nesse ponto, a acidez deve começar a diminuir, exatamente como foi observado para as zeólitas modificadas com La e Er. Tal hipótese já foi confirmada por Scherzer & Bass [12].

Um outro fator importante que pode influenciar a acidez das zeólitas é a natureza do cátion trocado. No entanto, uma relação entre a acidez de Brønsted das zeólitas TRNaY (9-11% de TR) e o raio iônico das TR é difícil de ser estabelecida, conforme pode ser visto na Figura IX. Sousa-Aguiar *et al.* [14], estudando zeólitas principalmente da fração leve, observaram que a acidez das zeólitas TRNaY aumentava linearmente com o aumento do raio iônico. No entanto, nesse trabalho essa relação não foi observada. Para explicar tais resultados, alguns aspectos devem ser considerados.

Os teores de Na de amostras com aproximadamente o mesmo teor de TR não são obrigatoriamente iguais. Nesse caso, nas zeólitas com um maior teor de Na, parte dos sítios ácidos poderia estar sendo neutralizada pelos íons Na^+ , o que seria sentido pela diminuição da acidez.

Além disso, a presença de um determinado conteúdo de TR não garante que todos esses cátions estejam contribuindo para a acidez de Brønsted. Conforme foi discutido anteriormente, os espectros no infravermelho das zeólitas LaNaY (13,1% e 15,7% de La) revelaram a presença de um ombro em 3540 cm^{-1} , correspondente a grupos hidroxila de natureza distinta dos observados em 3527 cm^{-1} , indicando que esses estariam provavelmente associados aos cátions de TR localizados fora da rede cristalina da zeólita. De fato, a presença de TR extra-estruturais já foi anteriormente citada por Bolton [10]. Segundo o autor, se a lavagem da zeólita após a sua síntese tiver sido ineficiente, resíduos de hidróxido e silicato de sódio podem estar ainda presentes na zeólita. Com a troca iônica, os cátions de TR poderiam ser precipitados na forma de hidróxido e, possivelmente, silicato, diminuindo a quantidade de cátions TR^{3+} que realmente contribuem para a acidez de Brønsted das zeólitas. Dessa forma, se a hipótese da existência de cátions de TR extra-estruturais for real, a quantidade de cátions TR^{3+} que efetivamente é responsável pela acidez de Brønsted é menor do que o conteúdo total de TR determinado pela análise química, levando a erros de interpretação.

Conclusões

A introdução dos cátions de La, Tb e Er foi capaz de promover mudanças positivas nas propriedades ácidas da zeólita NaY. A acidez de Brønsted tende a aumentar com o teor de troca, independentemente da natureza da TR, atingindo um máximo para a maioria das zeólitas estudadas e caindo para graus de troca mais elevados. A princípio, essa queda não seria esperada, pois o aumento da troca iônica dos cátions Na^+ pelos TR^{3+} deveria gerar cada vez mais sítios ácidos. Tal fato pode estar relacionado à presença de íons H^+ nas zeólitas, provenientes da troca iônica em meio ácido. Para graus elevados de troca, os cátions TR^{3+} começariam a remover, além dos cátions Na^+ remanescentes, os íons H^+ introduzidos durante a etapa de troca iônica, diminuindo a acidez.

A relação entre a acidez de Brønsted das zeólitas

TRNaY e a natureza das TR é difícil de ser estabelecida, o que pode estar relacionado ao teor de Na distinto das zeólitas contendo diferentes TR e, também, à presença de TR fora da rede cristalina.

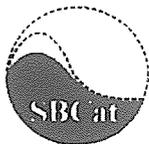
Apesar da maioria dos estudos terem sempre enfatizado o lantânio como o responsável por uma maior acidez, este trabalho mostrou o grande potencial de emprego das TR da fração média, como o Tb, e da fração pesada, como o Er, em catalisadores de caráter ácido. Além disso, também ficou clara a importância do teor de TR (e de sódio, igualmente) nessas propriedades.

Agradecimentos

À PETROBRAS S.A., pelo suporte financeiro e ao CETEM/MCT, pela infra-estrutura.

Referências Bibliográficas

- B.W. Wojciechowski; A. Corma in *Catalytic Cracking - Catalysts, Chemistry and Kinetics*, H. Heinemann, Ed.; Chemical Industries, Marcel Dekker Inc., New York, 1986, Vol. 25.
- J.R. Sohn; S.J. Decanio; J.H. Lunsford; D.J. O'Donnell *Zeolites*, 1986, 6, 225.
- J.W. Ward *Journal of Catalysis*, 1969, 13, 321.
- S. Jolly; J. Saussey; J.C. Lavalley *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, 86, 401.
- L. Bertsch; H.W. Habgood *Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67, 1621.
- J.B. Uytterhoeven; R. Schonhede; B.V. Liengme; W.R. Hall *Journal of Catalysis*, 1969, 13, 425.
- J.Scherzer; J.L.Bass *Journal of Catalysis*, 1977, 46, 100.
- J.A. Rabo; C.L. Angell; V. Schomaker in: *IV International Congress on Catalysis*, Moscow, 1968.
- J.W. Ward in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, J. Rabo, Ed.; ACS, Washington D.C., 1976, 118-284.
- A.P. Bolton *Journal of catalysis*, 1971, 22, 9.
- L.G. Christner; B.V. Liengme; W.K. Hall *Transactions. Faraday Society*, 1968, 1679.
- J. Scherzer; J.L. Bass *Journal of Physical Chemistry*, 1975, 79, 1200.
- P.E. Eberly Jr.; N. Kimberlin Jr. in *Molecular Sieve Zeolites*, 1971, v. II, p. 374-387.
- E. Falabella S.-Aguair; V.L.D.L. Camorim; F.M.Z. Zotin; R.L.C. Santos *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 25, 25.
- A. Abrão *Química e Tecnologia das Terras-Raras, Série Tecnologia Mineral*, Vol. 66, CETEM/CNPq, 1994.
- S.E. Spiridonov *et al. Kinetics and Catalysis*, 1992, 33(2), 317.
- F. Lemos, F.R. Ribeiro, M. Kern, G. Giannetto, M. Guisnet *Applied Catalysis*, 1987, 29, 43.
- F. Lemos, F.R. Ribeiro, M. Kern, G. Giannetto, M. Guisnet *Applied Catalysis*, 1988, 39, 227.



Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48 Contendo Alumínio

Jorge Trota Filho e Lindoval Domiciano Fernandes*

Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, km7, Seropédica - RJ, 23890-000, Fax: 5521-682-1865, e-mail: lindoval@ufrrj.br

Resumo - Abstract

Partindo-se de duas rotas de síntese de Si-MCM-48 diferentes, foram testados vários procedimentos para a incorporação de alumínio à estrutura de amostras de MCM-48, para uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20. Assim, alumínio foi adicionado na preparação do gel de síntese, durante a etapa de cristalização após algum tempo de tratamento hidrotérmico suficiente para a formação da estrutura da MCM-48 e por tratamentos pós-síntese. Foi observado que, a partir da rota utilizando o TEOS, a adição de alumínio durante a cristalização hidrotérmica resultou em uma amostra apresentando difratograma de raios X praticamente idêntico ao da amostra Si-MCM-48. Nos outros procedimentos havia a formação de mesofases com baixo ordenamento, evidenciadas tanto por difração de raios X quanto por adsorção de nitrogênio.

From two different Si-MCM-48 synthesis routes, several approaches were tested to incorporate aluminum into the MCM-48 framework at $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 20. Aluminum was added at the synthesis gel preparation, during the crystallization step after some time of hydrothermal treatment enough to form MCM-48 structure and by post-synthesis treatments. It was observed that, from TEOS route, addition of aluminum during hydrothermal crystallization resulted in a sample presenting XRD patterns similar to the ones of the Si-MCM-48 sample. Only mesophases with poor ordering were obtained from the others procedures tested, as evidenced by both X-ray diffraction and nitrogen adsorption analysis.

Introdução

Uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de mesoporos de tamanho uniforme, arranjos regularmente no espaço, foi descoberta recentemente.^{i,ii} Esta família de materiais foi denominada M41S e é composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal $P6mm$ (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica $Ia3d$ (MCM-48), apresentando um sistema de poros tridirecional e uma terceira fase lamelar (MCM-50), onde uma camada do tensoativo usado na síntese separa duas de sílica.^{iii,iv,v,vi} Esta fase lamelar, portanto, quando submetida a uma calcinação para remoção do tensoativo, sofre colapso de sua estrutura.

Estes materiais são formados a partir de géis de silicato ou de aluminossilicatos em presença de um tensoativo catiônico. Sob determinadas condições, os ânions silicatos se condensam sobre as micelas do tensoativo, em um processo de auto-organização, formando uma parede de sílica.^{vii,viii,ix} Esta parede de sílica não apresenta um ordenamento a curta distância, em nível atômico, ou seja, é amorfa. Entretanto, como as micelas podem formar um

arranjo espacial bem definido, do tipo existente em cristais líquidos, o sólido que precipita deste meio pode apresentar um ordenamento a longa distância, que pode ser caracterizado por picos de difração de raios X em ângulos baixos ou pela presença de mesoporos com diâmetros uniformes, arranjos regularmente no espaço, evidenciados por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão.

Dentre as duas fases estáveis termicamente, a MCM-48 é a que apresenta maior potencial de aplicação nos campos de catálise e de adsorção. Isto se deve ao seu sistema de poros tridirecional, onde se espera maiores resistências à desativação por bloqueios que para a MCM-41, com seu sistema de poros unidirecional.^{x,xii,xiii} No entanto, existe uma falta de informações disponíveis na literatura sobre a síntese e propriedades da MCM-48, que se deve principalmente ao fato da obtenção da MCM-48 requerer condições muito específicas.^{xiv}

Amostras de Si-MCM-48, ou seja, de MCM-48 apresentando somente sílica em sua estrutura, não são ativas como catalisadores. Para que estas se tornem ativas é necessária a incorporação de heteroelementos na sua

estrutura, tais como: Al, Ti, Nb, etc. Dentre estes, o alumínio é o preferido para gerar centros ácidos.^{xv,xvi,xvii} No entanto, nos trabalhos em que foram obtidas amostras de Al-MCM-48, estas apresentavam baixo ordenamento, mesmo quando somente pequenas quantidades de alumínio eram incorporadas.^{xviii,xix}

Este trabalho é uma continuação de outros em que foi estudada a síntese de Si-MCM-48 em diversas condições.^{xx,xxi,xxii} Neste, será feita a incorporação de alumínio à estrutura da MCM-48 através de vários tipos de tratamentos visando à obtenção de um catalisador ativo para reações ácidas.

Experimental

Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese de amostras de MCM-48: brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Vetec); tetraetoxi-silano (TEOS, Fluka); sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa); hidróxido de sódio (NaOH, Vetec); hidróxido de alumínio (Al(OH)₃, Vetec); sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃.18H₂O, Vetec); álcool etílico (C₂H₅OH, Vetec); cloreto de amônio (NH₄Cl, Vetec).

Síntese de Si-MCM-48

As amostras de MCM-48 contendo somente sílica em sua estrutura, Si-MCM-48, foram preparadas segundo duas rotas diferentes, A e B. Na rota A, baseada no trabalho de Xu *et al.*,^{xxiii} 24,59 g de CTABr e 2,45 g de NaOH eram dissolvidos em 287,14 g de água deionizada a temperatura ambiente sob agitação. A solução límpida obtida, era adicionada lentamente 25,55 g de TEOS sob agitação. Esta mistura apresentou a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,25 Na₂O:0,55 CTABr:112 H₂O. A suspensão formada era agitada por 15 minutos, colocada em autoclaves de Teflon e aço e aquecida a 100°C por 72 horas. O sólido era recuperado por filtração, lavagem com água deionizada a 80°C e secagem a 100°C por uma noite.

Na rota B, baseada no trabalho de Kim *et al.*,^{xxiv} inicialmente era preparada uma solução de silicato de sódio pela dissolução, em um erlenmeyer, de 6,51 g de Aerosil 200 em NaOH diluído (2,17 g de NaOH em 23,43 g de H₂O) a 80°C. Após a dissolução da sílica, a solução era agitada por mais 60 minutos a 80°C, resfriada e, então, colocada em um frasco de polipropileno até sua utilização. Esta solução apresentava a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,25 Na₂O:12,5 H₂O. A solução de silicato de sódio (32,11 g) era adicionada lentamente, sob agitação, em uma solução de 28,22 g de CTABr em 171,82 g de H₂O e 17,84 g de álcool etílico. Esta mistura reacional apresentava a seguinte composição molar: 1,4 SiO₂:0,35 Na₂O: 1,0 CTABr:5,0 C₂H₅OH:140 H₂O. A suspensão obtida era, então, colocada em autoclaves a 140°C por 20 horas. O sólido resultante era recuperado por filtração a 70°C, lavagem com água deionizada a 70°C e secagem a 100°C por uma noite. As amostras de Si-MCM-48 eram calcinadas em ar sob condições estáticas a 540°C por 6

horas para remoção do tensoativo, sendo o aquecimento feito a 0,5°C/min com patamares de 60 minutos cada a 150 e 350°C.

Síntese de Al-MCM-48

Foram preparadas amostras de MCM-48 contendo sílica e alumina em sua estrutura, Al-MCM-48, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20, partindo-se das duas rotas descritas acima (A e B) utilizando-se vários procedimentos para incorporação do alumínio. No procedimento 1, uma quantidade adequada de Al(OH)₃ era adicionada ao gel de síntese antes da fonte de sílica. O restante da síntese era realizado nas mesmas condições da síntese de Si-MCM-48, sendo o pH do gel ajustado para o mesmo valor obtido naquela.

No procedimento 2, o Al(OH)₃ era adicionado após um tempo de tratamento hidrotérmico, necessário para a formação de Si-MCM-48. Após a adição do Al(OH)₃, ajustava-se o pH do gel em 11,0 e colocava-se este novamente nos autoclaves a 100°C por mais 4 dias. Quando era utilizada a rota A para a síntese de Si-MCM-48, o Al(OH)₃ era adicionado após 72 horas a 100°C, enquanto, que para a rota B, o Al(OH)₃ era adicionado após 20 horas a 140°C.

No procedimento 3, a amostra de Si-MCM-48, preparada ou pela rota A ou pela B, antes da calcinação, era suspensa em uma solução contendo uma quantidade de Al₂(SO₄)₃ suficiente para que a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fosse de 20. Esta suspensão era mantida em refluxo por 60 minutos depois que seu pH era ajustado em 9,0 com uma solução diluída de NaOH (1%). Após este tempo, o sólido era recuperado por filtração e secagem a 100°C por uma noite.

As amostras de Al-MCM-48 eram calcinadas em ar sob condições estáticas a 540°C por 8 horas para a remoção do tensoativo, sendo o aquecimento feito a 0,2°C/min com patamares de 120 minutos cada a 150 e 350°C.

Obtenção da Forma H-Al-MCM-48

Para obtenção das amostras de Al-MCM-48 na forma ácida, era feita uma troca iônica com cloreto de amônio seguida por uma calcinação. Para troca iônica, suspendia-se 2 g de amostra em 100 cm³ de uma solução contendo a quantidade de cloreto de amônio necessária para que a relação molar NH_4^+/Al fosse igual a 10. A suspensão era agitada por 2 minutos e deixada em repouso por mais 30 minutos a 80°C. Após este tempo, era filtrada e a torta resultante lavada inicialmente com 100 cm³ de uma solução de cloreto de amônio com a mesma concentração que a anterior e, em seguida, com água deionizada. O sólido obtido era, então, seco a 100°C por uma noite.

As amostras trocadas com NH_4^+ eram calcinadas a 500°C por 2 horas para decomposição do cátion NH_4^+ e sua transformação na forma ácida, sendo o aquecimento feito a 0,5°C/min com patamares de 60 minutos cada a 150 e 350°C.

Caracterização das Amostras

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura era normalmente feita de 1,2 a 10° (2 θ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s.

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizou-se um aparelho ASAP2400 da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras eram pré-tratadas a 300°C por 3 horas sob vácuo. A partir destas isotermas, a área superficial específica era calculada pelo método BET, enquanto que o volume e a distribuição de tamanho de poros eram determinados pelos métodos t e BJH, respectivamente. A Equação (1), sugerida por Kruk *et al.*,³³ foi utilizada para correlacionar a espessura estatística do filme com a pressão relativa.

$$t = \left\{ \frac{60,65}{0,03071 - \log(P/P_0)} \right\}^{0,3968} \quad (1)$$

Resultados e Discussão

As amostras de Si-MCM-48 obtidas a partir de ambas as rotas de síntese (A e B), denominadas A0 e B0, respectivamente, apresentaram difratogramas de raios X típicos de uma fase cúbica $1a3d^{19}$. Nestes difratogramas (Figuras 1 e 2) pode-se identificar até 8 picos, quais sejam: (211), (220), (321), (420), (332), (422) e (431).

A adsorção de nitrogênio sobre as amostras Si-MCM-48 (A0 e B0) resultou em isotermas do tipo IV (Figura 3). Estas apresentaram degraus de adsorção em pressões relativas intermediárias bem definidos, indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. De fato, a distribuição de tamanho de poro destas amostras, obtida pelo método BJH, era estreita e indicava a presença de mesoporos com diâmetro na faixa de 20-25 Å. Os valores de área superficial e de volume de mesoporos destas amostras foram de cerca de 1200 m²/g e de 0,8 cm³/g, respectivamente. Além disto, o *t*-plot destas isotermas indicou a ausência de microporosidade. Ambas análises, por DRX e por adsorção de nitrogênio, indicaram que as amostras de Si-MCM-48 obtidas através das duas rotas, A e B, eram altamente ordenadas.

Uma vez tendo sido definidas as duas rotas de síntese de Si-MCM-48, foram testados alguns procedimentos para incorporação de alumínio a esta estrutura. No primeiro procedimento, Al(OH)₃ era adicionado no início da preparação do gel de síntese, controlando-se o seu pH. Estas amostras foram denominadas A1 e B1, de acordo com a rota empregada na síntese, se A ou B. Outras fontes de alumínio, o Al₂(SO₄)₃ e o AlCl₃, foram inicialmente utilizadas. No entanto, estas foram descartadas pois alteraram muito o pH e as amostras preparadas a partir deste gel eram amorfas.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os difratogramas das amostras de Al-MCM-48 preparadas de acordo com

os vários procedimentos de incorporação de alumínio testados neste trabalho. Nestas figuras pode-se observar que os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir dos procedimentos em que a adição de alumínio era feita no início da síntese apresentaram somente um pico largo em 2,5-3,0° (2 θ), tanto para a rota utilizando o fonte de sílica o TEOS (A) quanto para a rota utilizando o silicato de sódio (B). Isto indica a formação de uma mesoestrutura pouco ordenada. Foi observado que o pico de difração em 2,5-3,0° se mantém após a calcinação para a amostra sintetizada pela rota A, indicando que esta mesoestrutura é estável termicamente. Por outro lado, para a amostra obtida pela rota B, este pico apresentou menor intensidade, evidenciando algum colapso da mesoestrutura durante a calcinação. Provavelmente, esta amostra (B1) era formada por uma mistura contendo uma fase lamelar que sofre colapso com a calcinação.

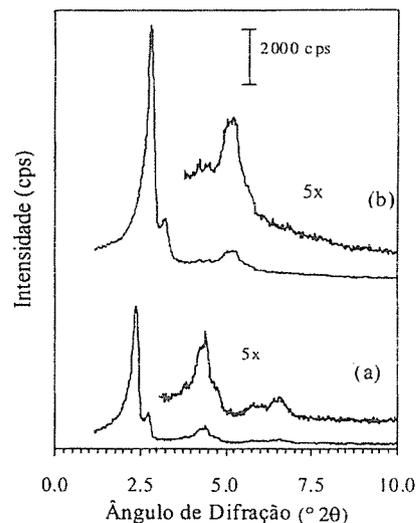


Figura 1. Difratogramas de raios X da amostra de Si-MCM-48 sintetizada de acordo com a rota A, amostra A0. (a) Amostra não calcinada. (b) Amostra calcinada.

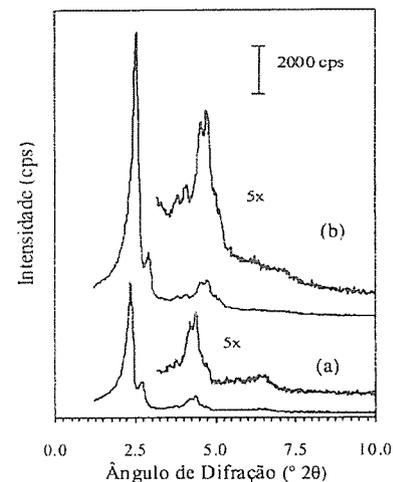


Figura 2. Difratogramas de raios X da amostra de Si-MCM-48 sintetizada de acordo com a rota B, amostra B0. (a) Amostra não calcinada. (b) Amostra calcinada.

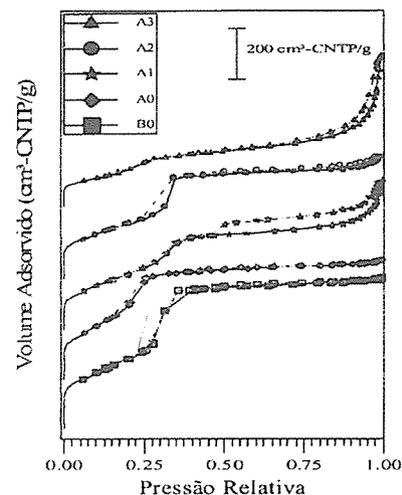


Figura 3. Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de Si-MCM-48 e Al-MCM-48. As curvas estão deslocadas em 200 unidades no eixo das ordenadas para melhor clareza. Os símbolos cheios representam as curvas de adsorção, enquanto que os vazios representam as de dessorção.

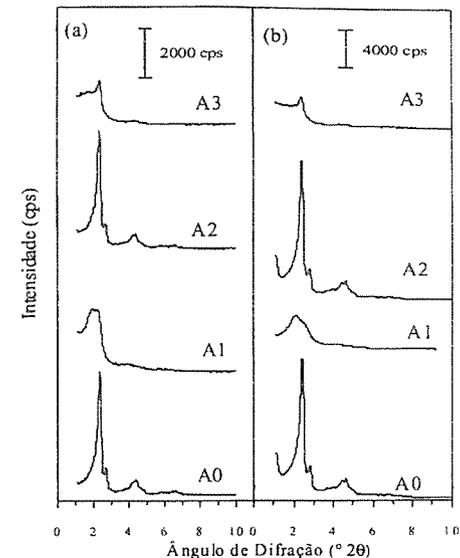


Figura 4. Difratogramas de raios X das amostras de Al-MCM-48 sintetizadas de acordo com a rota A. (a) Amostras não calcinadas. (b) Amostras calcinadas.

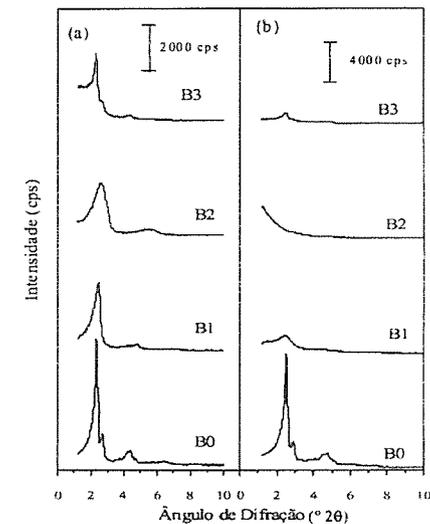


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras de Al-MCM-48 sintetizadas de acordo com a rota B. (a) Amostras não calcinadas. (b) Amostras calcinadas.

Até a adição de alumínio durante a etapa de cristalização hidrotérmica foi obtida, para a rota de síntese

A, uma amostra (A2) cujo difratograma foi similar ao da amostra Si-MCM-48 correspondente (A0). Isto indica que uma amostra de Al-MCM-48 com alto grau de ordenamento foi obtida. Sendo o alumínio introduzido após a estrutura da MCM-48 ter sido formada, espera-se que este esteja localizado em posições acessíveis na superfície das paredes dos poros. Isto torna esta amostra de particular interesse para seu uso como catalisador. A utilização deste procedimento de incorporação de alumínio com a rota de síntese B originou uma meso-estrutura pouco ordenada que sofria colapso durante a calcinação. A análise química da amostra A2 por fluorescência de raios X indicou a seguinte composição mássica: 1,08% de Na₂O, 91,28% de SiO₂ e 7,64% de Al₂O₃. Esta composição corresponde a uma razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 20,3 confirmando a incorporação do alumínio à fase sólida formada. Outras análises seriam necessárias para determinar se este alumínio foi incorporado na estrutura da MCM-48 ou se encontra no interior dos poros desta. A amostra de HAl-MCM-48 resultante da troca iônica e calcinação (ver parte experimental) da amostra A2 apresentou um difratograma de raios X similar ao da amostra A2 calcinada, indicando que os tratamentos para a conversão à forma ácida desta amostra não prejudicaram sua estrutura.

Na incorporação de alumínio por tratamentos pós-síntese, inicialmente foram utilizadas amostras de

MCM-48 calcinadas. No entanto, a análise por DRX indicou um colapso total de suas estruturas. Desta forma, a incorporação de alumínio em amostras não calcinadas foi tentada. Nestas amostras, a presença do tensoativo no interior dos poros deveria proteger sua estrutura. Foi observado que as amostras obtidas deste tratamento somente apresentaram meso-estruturas pouco ordenadas para ambas as rotas de síntese (A e B). Na rota B, a amostra não calcinada ainda apresentou picos de difração característicos de MCM-48. Com a calcinação, no entanto, restou somente um pico apresentando baixa intensidade a 2,5-3,0°, indicando uma possível presença de uma fase lamelar na amostra não calcinada.

Na Figura 3 são apresentadas as isotermas de adsorção de nitrogênio sobre as amostras de Al-MCM-48 obtidas a partir do procedimento A, bem como das amostras de Si-MCM-48 obtidas a partir de ambos procedimentos. A isoterma de adsorção de nitrogênio sobre a amostra A1 apresentou um pequeno degrau de adsorção a pressões relativas intermediárias (0,28-0,32) praticamente sem histerese e outro a pressões maiores com histerese. Isto evidencia a presença de mesoporos primários com diâmetro bem definido (20-30 Å) e secundários (>100 Å) com distribuição larga de diâmetros. De fato, na Tabela I podemos observar que o volume de mesoporos total é significativamente maior que o volume de mesoporos primários.

Tabela I. Caracterização físico-química das amostras de Si-MCM-48 e Al-MCM-48 por difração de raios X e adsorção de nitrogênio.

Amostras	Preparação	Tamanho de cela unitária (Å) ⁽¹⁾			Adsorção de nitrogênio			
		Amostra não-calcinada	Amostra calcinada	Contração (%)	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)		Diâmetro de poro (Å) ⁽²⁾
						BJH	t-plot	
A0	Si-MCM-48 a 100°C por 72 h	90,84	76,68	18,5	1233	0,59	0,72	21,5
B0	Si-MCM-48 a 140°C por 20 h	92,40	85,80	7,7	1176	0,99	0,92	24,9
A1	A0 + adição Al no gel	-	102,96	-	940	0,74	0,53	28,4
B1	B0 + adição Al no gel	87,18	88,61	-	-	-	-	-
A2	A0 + adição Al durante síntese	90,84	87,89	3,4	948	0,74	0,67	27,6
B2	B0 + adição Al durante síntese	75,08	-	-	-	-	-	-
A3	A0 + adição Al pós-síntese	90,84	88,61	2,5	630	0,61	0,14	22,9
B3	B0 + adição Al pós-síntese	93,20	85,80	8,6	-	-	-	-

(1) Determinada a partir do pico (211) no difratograma de raios X⁴.

(2) Determinado pelo método BJH, utilizando-se o ramo de adsorção da isoterma.

A amostra A2 apresentou uma isoterma análoga a da amostra A0, com uma pequena histerese a pressões relativas altas. Observa-se na Figura 3 que o degrau de adsorção a pressões relativas intermediárias encontra-se deslocado para pressões mais altas em relação ao da A0 (0,23 para 0,32) indicando a presença de mesoporos maiores nesta amostra. Os valores de diâmetro de poros apresentados na Tabela I confirmam esta observação. Pela Tabela I pode-se observar que a cela unitária da amostra A2 era maior que da amostra A0 e que, portanto, estas amostras deveriam apresentar espessura de parede similar. Nesta podemos observar que a amostra A2 apresentava valores altos de área superficial e de volume de mesoporos, característicos de uma mesofase altamente ordenada.

A amostra A3 apresentou uma isoterma com um degrau de adsorção, a pressões relativas intermediárias, mal definido e outro, a pressões altas, com histerese. Isto indica uma grande contribuição de mesoporos secundários com distribuição larga de diâmetros. Na Tabela I podemos observar que o valor de volume de mesoporos primários é muito inferior ao de mesoporos totais para esta amostra. Esta análise evidencia que a amostra A3 apresentava um baixo ordenamento de sua estrutura.

Os dados de adsorção de nitrogênio indicaram tendências análogas às obtidas pela análise por difração de raios X. As amostras que apresentaram um difratograma melhor definido (A0, B0 e A2) também apresentaram isotermas de adsorção de nitrogênio típicas de materiais possuindo mesoporos de diâmetros uniformes. Por outro lado, as amostras A1 e A3 se mostraram com baixo grau de ordenamento em ambas análises.

Conclusões

A partir de experimentos para a incorporação de alumínio à estrutura de MCM-48, chegou-se a um procedimento onde se obteve uma amostra de Al-MCM-48, com relação molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 20,3 (FRX), altamente ordenada. Neste, a fonte de alumínio (Al(OH)₃) era adicionada durante a cristalização hidrotérmica feita a partir de um gel preparado utilizando-se TEOS como fonte de sílica, em um tempo de síntese suficiente para que a estrutura da MCM-48 estivesse formada. As análises por DRX e adsorção de N₂ indicaram ser esta amostra (A2) uma mesofase cúbica (Ia3d) apresentando um elevado grau de ordenamento. No entanto, não foram feitas análises para verificar a localização do alumínio.

Os outros procedimentos testados deram origem a amostras apresentando meso-estruturas pouco ordenadas.

A partir do procedimento que deu origem a amostra A2, outras amostras estão sendo preparadas com várias razões molares SiO₂/Al₂O₃. Estas, após sua conversão à

forma ácida, serão avaliadas cataliticamente usando-se a reação de craqueamento do n-hexano. Além disto, análises de acidez por espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina poderão dar alguma evidência em relação à localização do alumínio.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPERJ pelo suporte financeiro (Projetos E26/171858/99 e E26/21023/98). JTF agradece à FAPERJ também pela concessão de bolsa de IC. Somos gratos ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e ao CENPES/PETROBRÁS pela realização das análises por adsorção de N₂ e DRX.

Referências Bibliográficas

1. J.S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. C.T. Kresge *et al.*, *Nature* **1992**, *359*, 710.
3. U. Ciesla e F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 131.
4. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
5. S. Biz e M.L. Occeli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1998**, *40*, 329.
6. A. Sayari, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, 102, H. Chon *et al.*, Eds., Elsevier Sci. Pub. **1996**, 1.
7. A. Monnier *et al.*, *Science* **1993**, *261*, 1299.
8. Q. Huo *et al.*, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
9. A. Firouzi *et al.*, *Science* **1995**, *267*, 1138.
10. K.W. Gallis e C.C. Landry, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2035.
11. J.M. Kim; S.K. Kim e R. Ryoo, *Chem. Commun.* **1998**, 259.
12. A.A. Romero *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5294.
13. J. Xu *et al.*, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3690.
14. R.R. Ryoo; S.H. Joo e J.M. Kim, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 7435.
15. R. Schmidt; H. Junggreen e M. Stöcker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 875.
16. F. Chen; F. Song e Q. Li, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *29*, 305.
17. S.R. Rocha e L.D. Fernandes, in: *Anais do XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Porto - Portugal, **2000**, CDROM.
18. S.R. Rocha e L.D. Fernandes, submetido para o *13th International Zeolite Conference*, Montpellier - França, Julho, **2001**.
19. M. Kruk; M. Jaroniec e A. Sayari, *Langmuir* **1997**, *13*, 6267.



Influência dos Cátions de Compensação (Na⁺, K⁺, Rb⁺) da Zeólita USY na Reação de Hidrogenação/Hidrogenólise da Sacarose Utilizando Catalisadores Zeolíticos de Rutênio.

Cleber Cândido da Silva¹, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar², César Augusto Moraes de Abreu¹ e Celmy Ma. Bezerra de Menezes Barbosa¹

¹Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Engenharia Química Av. Prof. Artur de Sá S/N Cid. Univ. CEP 50740-521 Recife – PE e-mail: celmy@npd.ufpe.

²CENPES-PETROBRAS, Departamento de Química Orgânica – UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro – RJ.

Resumo - Abstract

Hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise da sacarose com os catalisadores Ru/NaUSY, Ru/KUSY e Ru/RBUSY foram realizadas em reator de leito de lama a 135°C (12atm) e 200°C (40atm). Os catalisadores zeolíticos aplicados foram preparados por troca iônica seguida de calcinação/redução e caracterizados por Absorção Atômica (AA), Quimissorção de H₂, Infra-vermelho com adsorção de piridina, Difração de raios-X (XRD), BET e t-plot. Os resultados experimentais conduziram à proposição de um mecanismo global da reação, servindo de base à formulação de um modelo cinético incluindo etapas consecutivas e paralelas de reação de pseudo primeira ordem. O ajuste dos dados experimentais ao modelo mostrou-se adequado para os três catalisadores descrevendo o comportamento cinético dos componentes envolvidos permitindo quantificar as atividades para os sistemas catalíticos. A influência dos cátions de compensação das zeólitas foi observada nas etapas do processo.

The hydrolysis, hydrogenation and hydrogenolysis of Sucrose over Ru/NaUSY, Ru/KUSY and Ru/RBUSY catalysts were carried out in a slurry reactor at 135°C (12atm) and 200°C (40atm). The catalysts were prepared by ion exchange followed by calcination/reduction and characterised by Absorption Atomic (AA), H₂-Chemisorption, Infrared with adsorption of the pyridine, Diffraction of ray-X (XRD), BET and t-plot. The experimental results suggested a global mechanism of the reaction. In addition these results were taken as the basis for the formulation of a kinetic model which includes consecutive and parallel steps of a pseudo-first order reaction. For the three catalyst tested the experimental data fitted well to the developed model. This allowed the model to describe the activity of each catalytic system. It was observed the influence of cation compensation under the process steps.

Introdução

A valorização de sacarídeos via processos catalíticos de hidrólise e hidrogenação conduz à formação de polióis, dióis e monoálcoois [1-3]. Sistemas catalíticos suportados em zeólitas do tipo Y incorporadas com cátions de metais alcalinos podem conduzir a aumentos de basicidade da zeólita trocada pelos respectivos cátions, produzindo atividades para as reações de isomerização e hidrogenólise de sacarídeos [4]. Os metais níquel e rutênio, ativos para reações de hidrogenação são sugeridos como fases ativas a serem incorporadas às zeólitas Y, associando-se aos sítios ácidos destes sistemas. No presente trabalho foram preparados os

sistemas catalíticos Ru/USY, nas formas Ru/NaUSY, Ru/KUSY e Ru/RBUSY. Estes catalisadores foram caracterizados por Absorção Atômica (AA), Quimissorção de Hidrogênio, Infravermelho com Adsorção de Piridina e Difração de raios-X (XRD). Operações em reator trifásico, de leito de lama, nas condições de hidrogenação (135°C, 12atm) e hidrogenólise (200°C e 40atm) proporcionaram a avaliação dos catalisadores preparados e o desenvolvimento do processo seletivo de transformação da sacarose.

Experimental

Os catalisadores de rutênio foram preparados partindo-se do sal complexo cloreto de hexaaminrutênio (III) por troca iônica com a zeólita NaUSY e duas formas modificadas (KUSY e RbUSY) resultando os sistemas: Ru/NaUSY, Ru/KUSY e Ru/RBUSY. A decomposição térmica do precursor catalítico foi realizada em atmosfera de argônio a 400°C (0,5°C/min) por duas horas. A redução ocorreu em atmosfera de H₂ puro a 400°C. Os catalisadores foram caracterizados por vários métodos (AA, H₂-Quimissorção, Infravermelho com Adsorção de Piridina, XRD, Área Superficial e t-plot). Os testes de avaliação dos catalisadores para hidrólise/hidrogenação/hidrogenólise foram realizados em reator a leito de lama mecanicamente agitado trifásico operando-se em batelada para as fases sólida e líquida e semi-contínuo para a fase gasosa, processando-se soluções aquosas de sacarose com concentração inicial de 50g/L em presença de uma suspensão de catalisador a 2% em peso relativo à massa da solução. A pressão foi mantida constante em 12 atm para reação de hidrogenação (135°C) e 40 atm (200°C) para hidrogenólise. Amostras foram coletadas a cada 30 minutos e o tempo de reação foi de 2,5 horas.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os resultados da análise espectrométrica por Absorção atômica (AA) e dispersão metálica nos catalisadores Ru/NaY, Ru/KUSY e Ru/RBUSY, respectivamente.

Tabela 1– Valores de Dispersão Metálica (D_m) e Teor de Rutênio nos Catalisadores Ru/NaUSY, Ru/KUSY e Ru/RBUSY.

Catalisador	D _m	Teor de Rutênio
	%	%
Ru/ NaUSY	18	1,30
Ru/KUSY	22	0,89
Ru/RBUSY	22	0,68

A diferença nos valores de incorporação do rutênio pode ser explicado pela possível obstrução causada pelo tamanho dos cátions incorporados nos suportes zeolíticos. Uma dispersão mais alta foi apresentada para o catalisador Ru/RBUSY! Como o teor de rutênio foi mais elevado para os outros catalisadores, poderá ter havido mais formação de pontos com concentração maior de Ru em determinados sítios, formando "clusters" intermediários, nos catalisadores Ru/KUSY e Ru/NaUSY.

A técnica t-plot para medidas de adsorção de N₂ serviu para quantificar o volume total de microporos (V_{micro}, dp≤20Å) e as áreas superficiais correspondentes (S_{micro}) bem como as áreas de mesoporos (S_{meso}). A tabela 2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2. Características Texturais dos Catalisadores de Ru: Área Superficial (S_{BET}), Área Externa (S_{ext}), Volume de microporos (V_{micro}) e Área de microporos (S_{micro}).

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{micro} (m ² /g)
Ru/NaUSY	576	35	0,25	541
Ru/KUSY	548	26	0,24	522
Ru/RBUSY	546	34	0,26	512

*S_{ext} = S_{meso}

Verifica-se que em geral os valores das área e dos volumes de microporos dos catalisadores são próximos aos encontrados para os suportes zeolíticos indicando que o material manteve suas características de cristalinidade, o que foi confirmado por análises de XRD.

Os dados de infravermelho na zona de OH mostram que a zeólita NaUSY apresenta um espectro característico, com a presença de bandas típicas de alumínio extra-rede catiônico em cerca de 3600cm⁻¹. Bandas de OH ligados a espécies neutras de alumínio de alto peso molecular, por volta de 3690 cm⁻¹, também estão presentes, bem como uma banda a cerca de 3740 cm⁻¹, atribuída a grupos silanos gerados durante a desaluminização [5].

Os espectros das amostras trocadas com K e Rb são muito mais "limpos"; o pico de alumina extra-rede de alta condensação (3690 cm⁻¹) é único e mais intenso, indicando que o tratamento de troca iônica deve ter removido algumas espécies deste tipo. Por outro lado, a banda a 3740 cm⁻¹ é menos intensa, evidenciando algum tipo de reinserção de alumínio nos grupos silanos.

Comportamento semelhante é encontrado quando da incorporação de rutênio nos suportes zeolíticos.

Após a adsorção de piridina, são observadas bandas a 1540 e 1630 cm⁻¹, atribuídas ao ion piridínio [6], formado sobre sítios ácidos de Brønsted, e bandas a 1450, 1490 e 1620 cm⁻¹, indicativas de acidez de Lewis. A introdução de novos cátions (K⁺ e Rb⁺) não acarretou qualquer mudança qualitativa no espectro de piridina. Considerando as áreas dos picos das bandas a 1450 e 1540 cm⁻¹ foi realizada a integração dos respectivos picos utilizando um programa computacional, através de interface com o equipamento. Os valores obtidos pela integração representam a acidez dos suportes e catalisadores e mostrados na tabela 03.

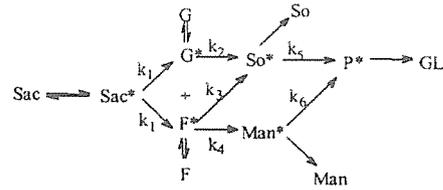
Tabela 03. Dados de Acidez para os Suportes (NaUSY, KUSY e RbUSY) e para os Catalisadores (Ru/NaUSY), Ru/KUSY e Ru/RbUSY)

Amostra	Acidez Brønsted	Acidez Lewis
NaUSY	4,29	1,45
KUSY	2,49	1,08
RbUSY	1,91	1,02
Ru/NaUSY	3,14	0,73
Ru/KUSY	3,11	0,64
Ru/RbUSY	2,82	0,76

Verifica-se que a introdução de cátions alcalinos de maior peso atômico reduz sensivelmente a acidez de Brønsted das zeólitas. Tal efeito já havia sido comprovado em reações de condensações aldólicas de acetona sobre zeólitas, quando se observou aumento na basicidade das zeólitas por introdução de cátions alcalinos de maior número atômico [7].

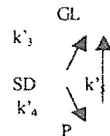
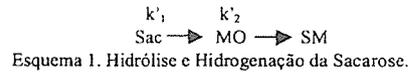
Com relação aos catalisadores, o mesmo comportamento em termos de acidez de Brønsted é verificado. O catalisador Ru/NaUSY, preparado com a zeólita NaUSY é mais ácido que os catalisadores Ru/KUSY e Ru/RbUSY.

Os catalisadores de rutênio avaliados promoveram hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise da sacarose. Glicose e frutose foram produzidas da sacarose por hidrólise ácida e reduzidas aos polióis manitol e sorbitol por hidrogenação. Degradações destes polióis por hidrogenólise indicaram a ocorrência de reações heterogêneas simultâneas e consecutivas, formando xilitol, arabitol, eritritol, etilenoglicol e glicerol identificados e quantificados por cromatografia líquida (HPLC). Evidências experimentais do comportamento cinético das reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise da sacarose a 200°C e 40 atm, permitem a formulação do mecanismo descrito pelo esquema reacional seguinte:



no qual onde Sac*, G*, F*, So*, Man* e P* representam os componentes sacarose (Sac), glicose (G), frutose (F), sorbitol (So), manitol (Man) e polióis (P) adsorvidos na superfície do catalisador. GL representa a mistura de constituintes glicólicos com átomos de carbono de 4 a 1.

Tendo em vista a análise cinética das etapas reacionais propõe-se mecanismos simplificados, representando a hidrólise e hidrogenação da sacarose (esquema 1) e a hidrogenólise de polióis (esquema 2) obtidos da sacarose:



Esquema 2. Hidrogenólise de Polióis.

No esquema 1, Sac, MO e SM representam a sacarose, os monossacarídeos e os polióis C6, enquanto no esquema 2, SD indica o agrupamento de sacarose, glicose, frutose, sorbitol e manitol; P os polióis arabitol e xilitol e GL os polióis os glicóis.

Característico de representações de hidrogenações trifásicas [8] modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood foi utilizado para a cinética das etapas individuais dos processos de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise da sacarose. Mecanismos de interação em sítios ativos distintos para os sacarídeos, água e hidrogênio são aplicados.

De forma generalizada as leis de velocidade que representam o comportamento cinético dos sacarídeos e polióis, são descritos pela formulação de Langmuir-Hinshelwood seguinte:

$$r_j = \frac{k_j K_j C_j C_s}{(1 + K_j C_j)(1 + K_s C_s)} \quad (1)$$

na qual r_j , k_j e C_j representam a taxa de reação, a constante de velocidade e a concentração do componente J (J = sacarose, glicose, frutose, sorbitol, manitol) e K_j e C_s se referem ao reagente água, quando da hidrólise heterogênea da sacarose, ou ao hidrogênio quando da hidrogenação dos monossacarídeos e hidrogenólise dos polióis.

Nas condições praticadas tem-se a hidrólise com excesso de água, hidrogenação/hidrogenólise com excesso de hidrogênio e relativamente baixas concentrações dos sacarídeos e polióis. Assim a taxa de reação proposta acima pode se reduzir à expressão:

$$r_j = k_j' C_j \quad (2)$$

com K_j' uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem devido às altas concentrações de água e hidrogênio.

Para representação do comportamento da avaliação cinética experimental em reator de leito de lama adotaram-se os mecanismos simplificados (esquema 1, esquema 2) formulando-se as seguintes equações de balanço de massa:

$$V_t \frac{dC_{Sac}}{dt} = -m_{cat} K_1' C_{Sac} \quad (3)$$

$$V_t \frac{dC_{MO}}{dt} = m_{cat} (K_1' C_{Sac} - K_2' C_{MO}) \quad (4)$$

$$V_t \frac{dC_{SM}}{dt} = m_{cat} K_2' C_{MO} \quad (5)$$

$$V_t \frac{dC_{SD}}{dt} = -m_{cat} [(K_3' + K_4') C_{SD}] \quad (6)$$

$$V_t \frac{dC_P}{dt} = m_{cat} (K_4' C_{SD} - K_5' C_P) \quad (7)$$

$$V_t \frac{dC_{GL}}{dt} = m_{cat} (K_3' C_{SD} + K_5' C_P) \quad (8)$$

A condição inicial em $t = t_0$, com base no procedimento executado, conduz a:

$$C_j(t_0) = C_{j_0} \quad (9)$$

com J = Sac, MO, SM, SD, P e GL.

O ajuste dos resultados das reações de hidrólise/hidrogenação/hidrogenólise da sacarose através de otimização de parâmetros do modelo proposto foi realizado pelo método de minimização Nelder-Mead [9] fornecendo os valores finais das constantes de velocidade k_1' , k_2' , k_3' , k_4' e k_5' para os três catalisadores estudados.

Ressaltando-se as quantificações do modelo simplificado proposto estão representadas nas figuras 1(a), 1(b) e 1(c) as evoluções cinéticas experimentais correspondentes às etapas de hidrogenólise, confrontadas às previsões do modelo cinético validado. Consumo de sacarídeos (SD) está evidenciado com consequentes transformações em polióis (P, GL).

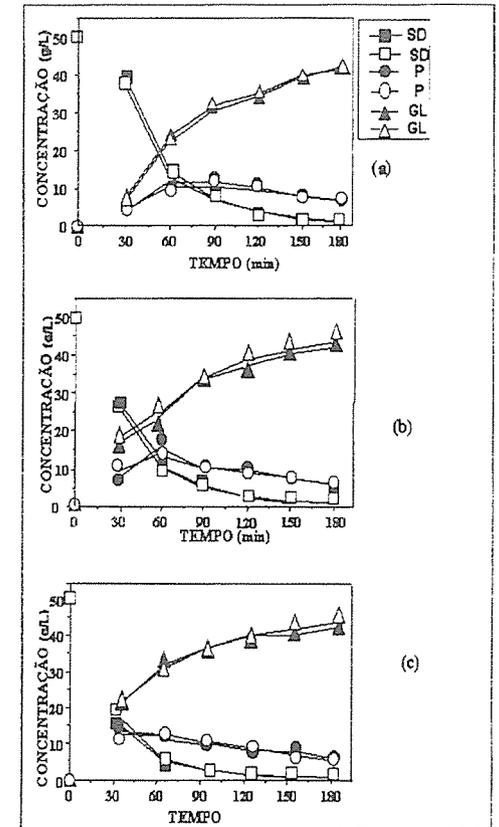


Figura 1. Hidrogenólise da Sacarose. Catalisadores (a) Ru/NaUSY, (b) Ru/KUSY, (c) Ru/RbUSY. Valores Experimentais (n, o e s) e Teóricos (□, O e Δ).

Nas tabelas 4 e 5 estão relacionadas as constantes de velocidade para as reações em presença dos catalisadores Ru/NaUSY, Ru/KUSY e Ru/RbUSY.

Tabela 4. Constantes de Velocidade das Etapas de Reação de Hidrólise da Sacarose e Hidrogenação de Monossacarídeos. T=135°C, p=12atm, m_{ca}=2%, C_{sac}=50g/L.

Constantes de Velocidade (h ⁻¹)	Ru/NaUSY	Ru/KUSY	Ru/RbUSY
k' ₁	0,075	0,0687	0,074
k' ₂	0,342	0,641	0,653

Tabela 5. Constantes de Velocidade das Etapas de Reação de Hidrogenólise de Polióis. T=200°C, p=40atm, m_{ca}=2%, C_{sac}=50g/L.

Constantes de Velocidade (h ⁻¹)	Ru/NaUSY	Ru/KUSY	Ru/RbUSY
k' ₃	0,789	0,905	1,066
k' ₄	0,459	0,540	0,777
k' ₅	0,439	0,483	0,564

As ordens de grandeza das constantes de velocidade (tabelas 2 e 3) estimadas, ressaltam de formas quantitativa as velocidades específicas das etapas de hidrólise da sacarose (k'₁), hidrogenação da glicose e frutose (k'₂) e hidrogenólise de sacarídeos e polióis (k'₃, k'₄, k'₅). A etapa de hidrólise da sacarose ocorre rapidamente com os três catalisadores, sobressaindo-se o catalisador Ru/NaUSY. Relativo a hidrogenação, o catalisador Ru/RbUSY apresentou maior atividade com velocidade de consumo apresentando valores cerca de 1,02 vezes mais elevados que aqueles da velocidade de reação do Ru/KUSY e 1,91 vezes superiores que os obtidos com o catalisador Ru/NaUSY. A etapa de hidrogenólise com formação de polióis (arabitol, eritritol e glicóis) revelou-se cineticamente mais favorável quando a reação é processada com o catalisador Ru/RbUSY, apresentando velocidades cerca de 1,11 vezes mais elevadas que a velocidade de reação com Ru/KUSY e 1,52 vezes superior aquela obtida com Ru/NaUSY.

Conclusões

Evidências experimentais confirmaram possibilidade de representação do processo de hidrogenação de

sacarídeos por um mecanismo global de reação representativo da transformação da sacarose em etapas consecutivas de produção de monossacarídeos (glicose e frutose), hexitóis (sorbitol e manitol) e polióis (pentóis, tetróis, trióis) com catalisadores Ru/NaUSY, Ru/KUSY e Ru/RbUSY.

Avaliações do processo realizadas em reator de leito de lama a 135°C e 200°C sob pressão de 12atm e 50atm revelaram atividades para os sistemas catalíticos na ordem Ru/RbUSY > Ru/KUSY > Ru/NaUSY. Esta relação está de acordo com os resultados obtidos quando da caracterização dos catalisadores, uma vez que ficou demonstrado apresentar o catalisador Ru/RbUSY maior dispersão do metal rutênio e uma menor acidez de Bronsted, favorecendo a reação.

Efeitos cinéticos relativos à hidrólise da sacarose, hidrogenação de glicose e frutose e hidrogenólise de polióis confirmam a influência dos cátions de compensação (Rb⁺, K⁺ e Na⁺) das zeólitas Y utilizadas.

Agradecimentos

CENPES-PETROBRAS e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. C. M. B. M. Barbosa; E. Falabella; M. J. Mendes; N. M. Lima; C. A. M. Abreu *React.Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 68, 291.
2. N. M. Lima, Tese de Doutorado, Université Henri Poincaré, França, 1996.
3. Buttesack; D. Laketic *J. of Mol. Catal.*, **1994**, 94, 83.
4. R. C. Sosa; P. A. Jacobs in *Anais do XIII Simpósio Iberoamericano de Catalysis*, Segóvia, Espanha, 1992, Vol 1, 37.
5. V. Calsavara; E. Falabella; N. Machado *Zeolite*, **1996**, 17, 340.
6. E. Falabella; V. Camorim; F. Zotin *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 25, 25.
7. E. Falabella; C. O. Veloso; J. L. Monteiro *Stud. Surf. and Catal.* **1994**, 84, 1913.
8. F. Turek; R. K. Chakrabarti; R. Lange; R. Geike; W. Flock *Chem. Eng. Sci.* **1983**, 38, 275.
9. W. H. Press; S. A. Teukolsky; W. T. Vetterling; B. P. Flannery in *Numerical Recipes in Fortran 90*, Cambridge University Press, **1996**, Vol 2, 389.



Estudo da Reação de Redução do NO pelo Etanol sobre os Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em HZSM-5

Ana Luiza S. M. Salgado¹, Fábio Barboza Passos², Martin Schmal^{3,*}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro.

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Passos da Pátria, 156, CEP 24210-240, Niterói.

³ NUCAT/PEQ/COPPE, e EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro.

e-mail: :schmal@peq.coppe.ufrj.br.

Trabalho realizado na NUCAT/PEQ/COPPE.

Resumo - Abstract

A reação de redução do NO pelo etanol foi estudada. Os resultados mostraram que o catalisador PdMo foi mais ativo a alta temperatura que o catalisador de Pd, evidenciando o efeito promotor do molibdênio. No entanto, a seletividade para N₂ praticamente não foi modificada. O catalisador de molibdênio, apesar de pouco ativo, foi altamente seletivo ao N₂. Quanto às espécies de carbono formadas, os catalisadores apresentaram uma alta seletividade para a formação de etileno. Uma pequena formação de acetaldeído foi observada apenas nos catalisadores contendo Mo. Os resultados do teste catalítico também mostraram que o catalisador PdMo é seletivo para a formação do CO₂ a alta temperatura.

The reduction of NO with ethanol reaction was studied. The results showed that the PdMo catalysts were more active at high temperature than the Pd catalysts, due to the molybdenum promotion effect. However, the selectivity to N₂ practically has not changed. The molybdenum catalysts, although less active, presented a high selectivity to N₂. Concerning the carbon species formation, both catalysts showed a high selectivity to ethylene. A little formation of acetaldehyde was observed only in the Mo containing catalysts. The catalytic results showed also that bimetallic catalysts are very selective to CO₂ at high temperature.

Introdução

Os automóveis e as indústrias são os maiores responsáveis pela emissão de gases poluentes. Dentre os compostos poluentes, o NO_x destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida, atacando as construções, aumentando a acidez dos solos e dos cursos d'água, além de provocar também a fumaça urbana e ainda favorecer o efeito estufa.

A adição de compostos orgânicos oxigenados a gasolina vem sendo praticada em diversos países, com o intuito de minimizar as emissões de NO_x. O etanol é considerado um combustível de queima limpa por reduzir as emissões de monóxido de carbono, olefinas, compostos aromáticos, SO₂ e fuligem.

Recentemente Mello [1] estudou o efeito de compostos oxigenados, como o etanol e o acetaldeído, na reação de redução do NO_x sobre os catalisadores de Pd-MoO₃ suportados em alumina. Serban et alii. [2] analisaram os catalisadores de HZSM-5 e In/γ-Al₂O₃ para a redução do

NO pelo etanol em condições oxidantes. Neste trabalho, investigaram-se catalisadores de Pd e Mo suportados em HZSM-5 na reação de redução de NO em presença de etanol.

Experimental

O catalisador de Pd/HZSM-5 foi preparado usando uma zeólita HZSM-5 comercial (Degussa, SAR=17,18) pelo método de troca iônica, utilizando uma solução de nitrato de tetraminpaládio, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich), utilizando-se 20cm³ de solução por grama de zeólita. A zeólita foi inicialmente calcinada a 600°C, por 4h. A troca foi realizada a 80°C por 24h, e sob constante agitação.

A síntese do catalisador Mo/HZSM-5 foi realizada por impregnação úmida, usando uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. A impregnação foi executada sob agitação por 24h, a temperatura ambiente. Para eliminar o excesso de água foi feito vácuo a 90°C.

O catalisador Pd-Mo foi preparado partindo-se do catalisador de Pd, após sua secagem e calcinação, sendo o molibdênio adicionado conforme descrito acima. Os sólidos preparados foram secos em estufa a 110°C por 18h e em seguida calcinados sob fluxo de ar, com uma vazão de 300 cm³/min e taxa de aquecimento de 0,5°C/min, até 500°C por 2h. Os teores de Pd e Mo nos catalisadores monometálicos foram 0,95 e 2,4% (p/p) respectivamente. Para o catalisador Pd-Mo os teores atingiram os valores de 0,67% de Pd e 2,5% de Mo[3].

Análises de TPD de NO e etanol foram realizadas numa unidade acoplada ao espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). Todas as amostras sofreram um pré-tratamento sob fluxo de He de 50 cm³/min a 550°C, por 1hora. Após resfriamento a temperatura ambiente, as amostras foram reduzidas por H₂ puro, numa vazão de 30 cm³/min, até a temperatura de 500°C, por 1h, seguido de purga com He, por 30 min, na temperatura de redução, sendo resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente. O NO foi adsorvido nos catalisadores através de uma mistura contendo 1%NO em He, com fluxo de 50 cm³/min por 30 min. Após a adsorção, as amostras foram submetidas ao fluxo de He (50 cm³/min), para remover o NO fracamente desorvido. No caso do etanol, a mistura de etanol foi obtida passando-se He através de um saturador contendo etanol P.A. (Merck), mantido a temperatura ambiente. Em seguida, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento dos catalisadores a uma taxa de 20°C/min, até 550°C, sob fluxo de He. As massas de catalisador utilizadas foram de 200 e 100 mg, para o TPD's de NO e etanol, respectivamente.

A avaliação dos catalisadores foi feita pela reação de redução do NO por etanol. Os testes foram feitos em um microrreator de vidro, à pressão atmosférica. A unidade se encontrava acoplada em linha a um espectrômetro de massas (Balzers, PRISMA) e a um cromatógrafo Chrompack equipado com um detector de condutividade térmica e com um sistema de criogenia. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se uma coluna Chromosorb 102 e He como gás de arraste. As amostras sofreram o tratamento térmico com He e a redução com H₂ puro descrito anteriormente. A redução de NO por etanol foi estudada em condição redutora, usando uma carga que continha 0,3% NO e 0,2% etanol, e He como diluente. A vazão utilizada foi de 250 cm³/min e a massa de catalisador de 140 mg, fornecendo uma velocidade espacial de cerca de 82.500h⁻¹. A temperatura da reação foi variada entre 280 e 350°C. A mistura etanol/He utilizada foi conseguida passando-se uma corrente de He puro através de um saturador contendo etanol P.A. (Merck) com temperatura controlada a 5°C.

Resultados e Discussão

O perfil de TPD após a adsorção de NO sobre o suporte pode ser visto na Figura 1. Pode-se observar que a zeólita

adsorve fracamente o NO. Parte do NO desorveu em dois picos, a 122 e 315°C, sendo a desorção em temperatura mais baixa mais significativa. A decomposição do NO foi observada. Houve a formação de N₂ a temperatura mais baixa e de N₂O em 315 e 495°C. As espécies NO₂ não foram verificadas.

A adição de paládio à zeólita provocou algumas variações no perfil de TPD após a adsorção de NO, como pode ser visto na Figura 2. Para este catalisador, houve uma grande desorção de NO a baixa temperatura, como evidenciado no TPD da HZSM-5, porém em menor intensidade. Verifica-se também a desorção de NO numa faixa de temperatura mais elevada, a partir de 380°C. Esta desorção seria então proveniente da adsorção de NO sobre os sítios metálicos de paládio. A decomposição de NO ocorreu com a formação de N₂ em 120 e 380°C. Este comportamento mostra que há uma diferença entre as espécies de paládio presentes no catalisador, onde alguns sítios metálicos poderiam interagir fortemente com o NO, enquanto outros sítios estariam associados a dissociação do NO. A formação de N₂O foi bem pequena, enquanto o NO₂ não foi novamente observado.

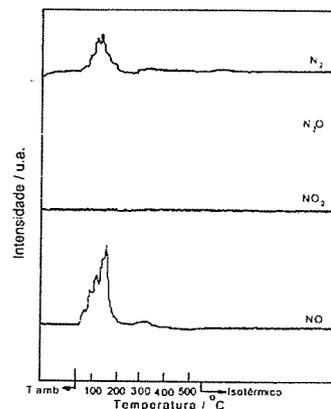


Figura 1. TPD após adsorção de NO em HZSM-5

O perfil de TPD de NO sobre o catalisador de Mo encontra-se na Figura 3. Houve desorção de NO a baixa temperatura acompanhada de uma ligeira decomposição tanto em N₂ como em N₂O. Em temperaturas maiores, em torno de 330°C, ocorreu uma desorção mais significativa de NO e ainda a decomposição do mesmo, formando basicamente N₂ e N₂O. Uma nova decomposição em N₂ foi vista em 500°C. A presença de NO₂ não foi notada entre os produtos desorvidos neste catalisador.

A formação mais intensa de N₂ sobre o catalisador de molibdênio poderia ser devido à possível reação do NO adsorvido com o oxigênio presente no catalisador, seguindo o mecanismo de Mars e van Krevelen, oxidando

o NO a NO₂. Como esta espécie é bastante instável, não sendo observada no TPD após a adsorção de NO, ocorre a decomposição rápida em nitrogênio e oxigênio. Este mecanismo é relatado na literatura como ocorrente na maioria das reações de oxidação sobre óxidos metálicos. O oxigênio formado pela decomposição do NO₂ seria capaz de regenerar o óxido de molibdênio. Também pode-se sugerir que o NO poderia estar oxidando o óxido de molibdênio parcialmente reduzido, formando assim N₂ e N₂O, conforme resultados da literatura [1, 4]

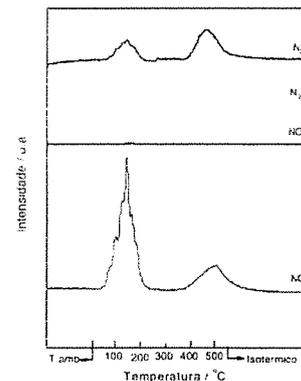


Figura 2. TPD após adsorção de NO em Pd/HZSM-5

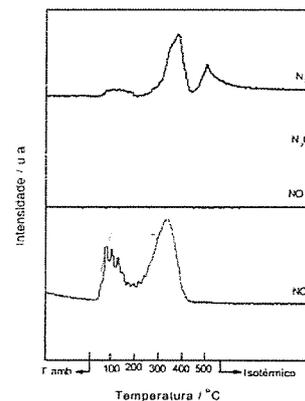


Figura 3. TPD após adsorção de NO em Mo/HZSM-5

A Figura 4 apresenta o perfil de TPD após a adsorção de NO sobre o catalisador PdMo. Neste catalisador não foi verificada a desorção de NO a alta temperatura, o que indica que todo NO fortemente adsorvido reagiu com a superfície metálica, enquanto o NO obtido a temperatura baixa seria proveniente da adsorção fraca do mesmo sobre

a zeólita. Houve uma decomposição acentuada de N₂ em 344°C. A formação de N₂ neste catalisador foi maior do que nos catalisadores de Pd/HZSM-5 e Mo/HZSM-5, conforme pode ser visto nas Figuras 2 e 3. Outro pico de N₂ foi observado em 485°C. A decomposição em N₂O em aproximadamente 315°C, pode estar associada as espécies de molibdênio, embora a presença de Pd tenha deslocado este pico para uma temperatura ligeiramente inferior. Nenhum NO₂ foi detectado.

Entre os catalisadores estudados o PdMo mostrou-se mais seletivo para o N₂, devido ao efeito promotor do molibdênio, o qual já foi descrito na literatura. Baldanza [4] verificou a dissociação do NO a N₂ no óxido de molibdênio parcialmente reduzido e atribuiu este efeito a oxidação do MoO₃ pelo NO adsorvido. Assim, a presença de óxido de molibdênio parcialmente reduzido nos catalisadores de PdMo/Al₂O₃ promoveu a formação de N₂.

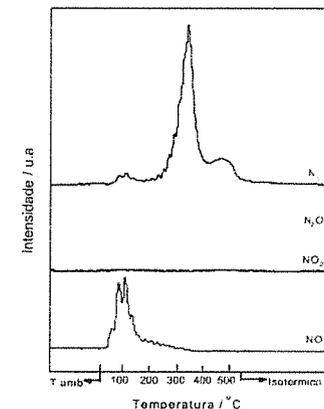


Figura 4. TPD após adsorção de NO em PdMo/HZSM-5

O perfil do TPD após a adsorção de etanol sobre a HZSM-5 pode ser visto na Figura 5. Nota-se a desorção de etanol logo com o início do aquecimento, o qual estaria mais fracamente adsorvido na zeólita. Juntamente com o pico de etanol, com máximo em aproximadamente 150°C, observa-se a desorção de H₂, CH₄ e uma ligeira formação de CO, provenientes da decomposição do etanol, conforme a reação: C₂H₅OH → CH₄ + CO + H₂.

Em temperaturas mais elevadas nota-se uma grande formação de etileno, gerado pela desidratação do etanol nos sítios ácidos da HZSM-5. A presença de acetaldeído também foi detectada. Verificam-se dois picos de desorção de acetaldeído, um pequeno a baixa temperatura (100°C) e outro mais significativo em temperatura mais elevada (260°C). Observa-se novamente a presença de CO através do pico em 260°C, acompanhado de uma pequena desorção de metano e hidrogênio. Estes resultados indicam que o etanol fortemente adsorvido

sofre algumas reações formando etileno, acetaldeído, CO, CH₄ e H₂. O aumento da linha de base do CO₂ entre 80 e 250°C pode ser devido à contribuição do fragmento secundário do etanol que é característico do CO₂. As reações que podem estar ocorrendo são apresentadas abaixo.

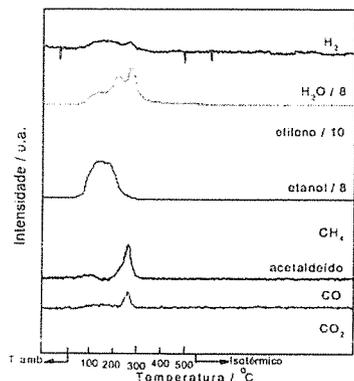
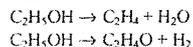


Figura 5. TPD após adsorção de Etanol em HZSM-5

A Figura 6 mostra o perfil do TPD de etanol sobre o catalisador de paládio. Notam-se algumas variações deste perfil para o obtido no suporte. A formação de etileno é inferior a obtida na HZSM-5, devido à perda dos sítios ácidos da zeólita durante a preparação do catalisador. Observa-se que parte do etanol sofreu desidrogenação a acetaldeído, observado a 260°C, e houve ainda uma formação conjunta de CO, CH₄ e H₂ que só é verificada a alta temperatura. Em temperatura mais baixa apenas o metano e o hidrogênio são notados de forma mais significativa. Além disso um pico largo de hidrogênio em torno de 475°C foi evidenciado.

Análises de TPD de etanol sobre catalisadores de Pd e Mo suportados em alumina foram realizadas por Mello[1]. Seus estudos mostraram que alumina é altamente seletiva para a desidratação do etanol a etileno, sendo este o principal produto formado. Além disso o etanol foi desorvido em dois picos, o que pode ser um indicativo de que o etanol adsorve em diferentes sítios. Com a adição de Pd os autores verificaram que houve a formação dos produtos devido a decomposição e desidrogenação do etanol, e sugeriram que parte das espécies etóxi adsorvidas na alumina migraram para os sítios de paládio, onde sofrem decomposição, gerando CO, CH₄ e H₂, enquanto a outra fração reagiria formando espécies mais estáveis, provavelmente de acetato, as quais seriam intermediárias da formação de acetaldeído. Este resultado

difere bastante do obtido para os catalisadores suportados em HZSM-5. A própria zeólita apresentou, como visto no perfil de TPD a capacidade de decompor e desidrogenar o etanol simultaneamente.

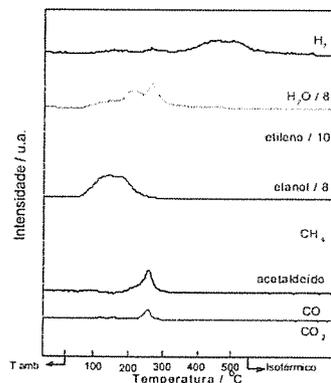


Figura 6. TPD após adsorção de Etanol em Pd/HZSM-5

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol sobre os catalisadores Mo e PdMo encontram-se nas Figuras 7 e 8 respectivamente. O catalisador de molibdênio apresentou um perfil semelhante ao obtido para o catalisador de Pd, porém houve uma redução ainda mais acentuada na formação de etileno, indicando que no catalisador de Mo os sítios ácidos da zeólita estão ligeiramente menos acessíveis ao etanol. Ocorreu a desorção de etanol em 150°C e formação simultânea de acetaldeído, CO, CH₄ e H₂ a 260°C. A desorção de H₂ a alta temperatura também foi observada, porém em menor intensidade. A literatura mostra que o catalisador Mo/Al₂O₃ favorece a formação de acetaldeído a temperaturas baixas, evidenciando que as espécies MoO_x promovem a desidrogenação oxidativa do etanol [1]. O catalisador PdMo apresentou uma elevada desidrogenação de etanol a acetaldeído. Picos de desorção de acetaldeído foram observados em 100 e 260°C, e ainda um pico mais largo numa temperatura superior a 300°C foi notado. A formação de H₂ neste catalisador foi elevada tanto em temperatura baixa (180°C) como em altas temperaturas (300 a 550°C).

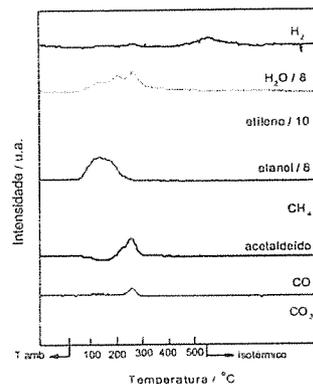


Figura 7. TPD após adsorção de Etanol em Mo/HZSM-5

Os resultados obtidos na reação de redução do NO pelo etanol revelaram que a zeólita HZSM-5 não foi ativa para a redução do NO, porém houve reação com o etanol. Parte do etanol reage sobre os sítios ácidos da zeólita, formando etileno, enquanto uma fração menor de etanol daria origem ao CO₂. O catalisador de Mo embora não seja muito ativo para a redução do NO apresentou uma alta seletividade para o N₂. Foi observada uma ligeira queda na conversão de NO com a temperatura para este catalisador. Os catalisadores de Pd e PdMo mostraram uma atividade semelhante para temperaturas até 300°C, mas na temperatura de 350°C o catalisador PdMo se destacou, apresentando um aumento considerável na conversão de NO. Esta tendência também foi observada em estudos com os catalisadores de Pd e Mo suportados em alumina. Na reação do NO com CO, verificou-se que, inicialmente, a conversão de NO para o catalisador de Pd foi maior do que para o catalisador de PdMo, sendo que a temperaturas maiores este comportamento se inverteu. Na reação de redução do NO pelo etanol observa-se a mesma tendência, ou seja, a conversão de NO em Pd se mostrou maior até 320°C, onde praticamente se iguala à conversão do catalisador PdMo [1]. Quanto aos produtos nitrogenados formados praticamente não há uma variação entre eles, a seletividade para N₂ praticamente não variou, de modo que a presença de Mo no catalisador PdMo não exerceu um efeito promotor na dissociação do NO a N₂, conforme foi visto nos resultados de TPD de NO.

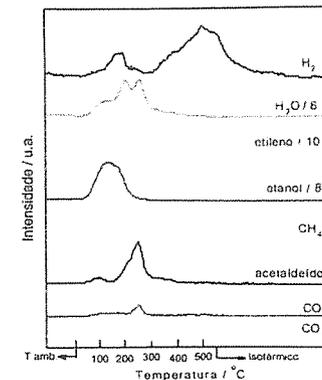
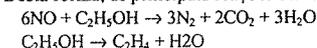


Figura 8. TPD após adsorção de Etanol em PdMo/HZSM-5

Um fato interessante que pode ser observado foi que a conversão do etanol é maior do que a esperada para a redução total do NO e oxidação total do etanol. O que pode ser devido a reação paralela do etanol com o suporte, que mostrou ser bastante ativo para desidratar o etanol em etileno. Além disso não se observa uma seletividade significativa para os produtos de decomposição e/ou produtos de oxidação parcial. Pelo contrário, todos os catalisadores apresentaram, de um modo geral uma alta seletividade para o etileno. Este resultado foi semelhante ao obtido por Mello [1] ao estudar a reação do NO com o etanol em catalisadores de Pd e Mo suportados em alumina. O autor observou a formação de etileno e também atribuiu este resultado a decomposição do etanol nos sítios ácidos da alumina em paralelo com a reação de redução do NO pelo etanol. Desta forma, as principais reações seriam as seguintes:



A Figura 9 apresenta a variação da conversão de NO com a temperatura para os catalisadores estudados. Como já foi discutido anteriormente, o catalisador de paládio e molibdênio mostrou-se mais ativo que os demais para a temperatura de reação mais alta. Este resultado sugere, que houve uma mudança no mecanismo de reação para este catalisador, favorecendo a reação entre as espécies de NO adsorvidas e as espécies etóxi adsorvidas. O valor de conversão de NO para o catalisador PdMo foi superior com a soma das conversões de NO para os catalisadores de Pd e Mo, o que pode estar mostrando uma possível interação entre as espécies de Pd e Mo, o que foi sugerido baseado em outros resultados obtidos neste trabalho. O efeito da adição do Mo aos catalisadores de Pd, promovendo com maior facilidade a

reação do NO+etanol a alta temperatura, pode ser atribuído a esta interação.

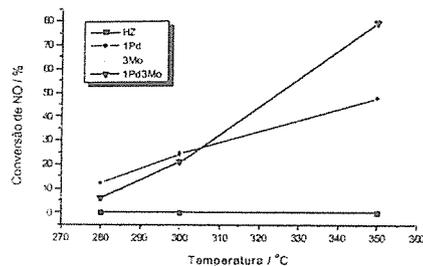


Figura 9. Conversão de NO com a temperatura.

A formação de acetaldeído só foi verificada em catalisadores contendo molibdênio, o que pode estar indicando que a presença dos sítios de MoO_x são necessários para promover esta reação. Este comportamento está de acordo com os resultados a desorção a temperatura programada de etanol, obtidos para os catalisadores de Pd e Mo suportados em HZSM-5, onde um aumento na formação de acetaldeído foi observada. Segundo a literatura [1] um dos principais produtos da decomposição do etanol sobre o óxido de molibdênio parcialmente reduzido é o acetaldeído, confirmando assim, os resultados obtidos neste trabalho. No entanto, nota-se que a seletividade para o acetaldeído não atingiu valores muito elevados, o que é conveniente já que o acetaldeído causa sérios danos a saúde humana e ao meio ambiente.

Como o CO₂, juntamente com o N₂ são os principais produtos obtidos da reação de redução do NO e oxidação do etanol, é interessante avaliarmos a seletividade para este produto. A Figura 10 apresenta a variação da seletividade para CO₂ com a temperatura. Pode-se observar que houve um aumento considerável na seletividade para o CO₂ com a temperatura para o catalisador de molibdênio e, principalmente para o catalisador PdMo, onde a seletividade quase atinge o dobro do valor encontrado para os catalisadores de Pd e Mo. Este resultado mostra que o catalisador PdMo além de converter mais o NO a temperatura mais elevada (350°C) promove a reação de redução do NO e oxidação completa do etanol.

Conclusões

O TPD de NO mostrou que a introdução do Mo ao catalisador de paládio favorece a decomposição do NO, tornando-o bastante seletivo ao N₂. O óxido de molibdênio

parcialmente reduzido seria a espécie que promoveria a formação de N₂, através da reação de oxidação do NO pelo oxigênio presente no óxido.

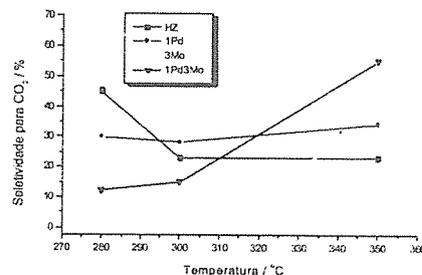


Figura 10. Seletividade do CO₂ com a temperatura a iso-conversão de etanol (100%).

A presença de Mo nos catalisadores parece promover um aumento na formação de acetaldeído, formado a partir da desidrogenação do etanol. O etanol sofre desidratação em etileno e água sobre os sítios ácidos da zeólita em todos os catalisadores estudados. A decomposição do etanol em CO, CH₄ e H₂ também foi verificada a alta temperatura. A baixa temperatura apenas CH₄ e H₂ são formados, juntamente com CO₂. O CO₂ pode ser formado através da reação do CO com as hidroxilas do suporte. A reação do NO+etanol mostrou que o catalisador PdMo é mais ativo a alta temperatura que o catalisador de Pd, evidenciando o efeito promotor do molibdênio. No entanto a seletividade para N₂ nos catalisadores de Pd e PdMo praticamente não variou. Já o catalisador de molibdênio, apesar de pouco ativo, foi altamente seletivo ao N₂. Quanto às espécies de carbono formadas, ambos os catalisadores apresentaram uma alta seletividade para a formação de etileno. Uma pequena formação de acetaldeído foi observada apenas nos catalisadores contendo Mo. Os resultados do teste catalítico também mostraram que o catalisador PdMo é seletivo para a formação do CO₂ a alta temperatura.

Referências Bibliográficas

- L.F. Mello; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- M. Serban; I. Halasz; R. Datta; *Catalysis Letters*, 1999, 63, 217.
- A.L.S.M. Salgado, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- M.A. S. Baldanza, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.



Caracterização dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em Zeólita HZSM-5

Ana Luiza S. M. Salgado¹, Fábio Barboza Passos^{2,*}, Martin Schmal^{3,*}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ; ² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Passos da Pátria, 156, CEP 24210-240, Niterói, RJ. fpassos@engenharia.uff.br ³ NUCAT/PEQ/COPPE, e EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, schmal@peq.coppe.ufrj.br. Trabalho realizado no NUCAT/PEQ/COPPE.

Resumo - Abstract

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a forma química das espécies de paládio e molibdênio presentes nos catalisadores suportados em HZSM-5. Os resultados de caracterização mostraram que as espécies de Pd presentes no catalisador Pd/HZSM-5 são partículas de PdO e íons Pd²⁺. No catalisador Pd-Mo foram observadas partículas de PdO, íons Pd²⁺, e espécies de molibdênio apenas em coordenação tetraédrica. A preparação do catalisador Pd-Mo provocou a migração dos átomos de paládio, inicialmente no interior da zeólita, para a superfície, o que pode ter acarretado a formação de uma possível interação entre as espécies de Pd e Mo.

The main goal of this work was to study the different palladium and molybdenum species present on catalysts supported on HZSM-5. The characterization results showed that the Pd species present on Pd/HZSM-5 are PdO particles and Pd²⁺ ions. In the bimetallic catalysts PdO particles, Pd²⁺ ions, and molybdenum species only in tetrahedral coordination were observed. The bimetallic catalysts showed migration of palladium atoms to the surface.

Introdução

Um dos maiores poluidores atmosféricos é o NO_x, como é denominada a mistura constituída em sua grande maioria de NO e em menor proporção por NO₂. Esta mistura gasosa é emitida por fontes estacionárias, as indústrias e termelétricas, e também por fontes móveis, os veículos automotivos.

O processo de redução catalítica seletiva por hidrocarbonetos é um dos processos que vem sendo estudados na eliminação do NO. Alcanos e alcenos são capazes de reduzir o NO sobre o catalisador de CuZSM-5 [1]. Entretanto, a atividade destes catalisadores diminui em presença de vapor d'água, podendo provocar a desaluminação da zeólita e, conseqüente desativação do catalisador. A desativação dos catalisadores torna-se um problema uma vez que um tempo de vida longo é necessário para operação nos veículos [2-3].

As zeólitas contendo paládio vêm sendo investigadas para eliminação do NO. Verificou-se uma alta atividade catalítica para redução do NO_x, inclusive na presença de vapor d'água. Contudo, mesmo os catalisadores de paládio perdem parte da sua atividade quando submetidos

a condições similares às das emissões gasosas. A adição de metais como o Rh e o Co melhora sua atividade e, além disso aumenta sua tolerância ao vapor d'água. Entretanto ainda torna-se importante melhorar a sensibilidade destes catalisadores, buscando uma maior durabilidade do mesmo [4-6].

Desta forma, neste trabalho pretende-se estudar o catalisador Pd suportado em HZSM-5, procurando ampliar os conhecimentos sobre este sistema, e ainda verificar a influência do Mo sobre suas principais características.

Experimental

O catalisador de Pd/HZSM-5 foi preparado usando uma zeólita HZSM-5 comercial (Degussa, SAR=17,18) pelo método de troca iônica, utilizando uma solução de nitrato de tetraminpaládio, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich), utilizando-se 20cm³ de solução por grama de zeólita. A zeólita foi inicialmente calcinada a 600°C, por 4h. A troca foi realizada a 80°C por 24h, e sob constante agitação.

A síntese do catalisador Mo/HZSM-5 foi realizada por impregnação úmida, usando uma solução aquosa de

heptamolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A impregnação foi executada sob agitação por 24h, a temperatura ambiente. Para eliminar o excesso de água foi feito vácuo a 90°C.

O catalisador Pd-Mo foi preparado partindo-se do catalisador de Pd, após sua secagem e calcinação, sendo o molibdênio adicionado conforme descrito acima.

Os sólidos preparados foram secos em estufa a 110°C por 18h e em seguida calcinados sob fluxo de ar, com uma vazão de 300 cm^3/min e taxa de aquecimento de 0,5°C/min, até 500°C por 2h.

A composição real dos catalisadores preparados, foi obtida por absorção atômica. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer Modelo AAS 1100B.

Para a determinação das áreas superficiais do suporte e dos catalisadores foi empregada a técnica de adsorção física de nitrogênio, utilizando um aparelho volumétrico da Micromeritics, modelo ASAP 2000. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 100°C, por 2h, e então submetidas a vácuo a 300°C por no mínimo 2h.

Análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas com o intuito de verificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados. O equipamento empregado nas análises foi um difratômetro Rigaku, modelo miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 kV/ 15 mA). As análises foram feitas variando o ângulo de difração na faixa de 2 a 80°, com passo de 0,05.

Para identificar o estado de coordenação das espécies metálicas presente no material a técnica de espectroscopia de refletância difusa no ultra-violeta e visível (DRS UV-VIS) foi aplicada. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5 acoplado com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. A faixa de comprimento de onda observada foi de 190 a 800 nm. Os espectros foram obtidos utilizando a função $F(R)$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk, onde R é a razão entre a intensidade da luz refletida pela amostra e a intensidade da luz refletida pela referência. A referência utilizada para os catalisadores de Pd e Mo foi o próprio suporte, enquanto para o catalisador Pd-Mo foram feitas análises usando como referência não apenas o suporte, mas os catalisadores monometálicos de Pd e Mo.

Para verificar a estrutura superficial dos catalisadores, bem como identificar o estado de oxidação das espécies presentes a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foi utilizada. A razão Pd/Al foi determinada por XPS e a razão bulk, obtida por absorção atômica. As relações entre os elementos foi determinada obtendo-se as áreas dos picos correspondentes e seus respectivos fatores de sensibilidade. Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1257, utilizando radiação $\text{MgK}\alpha$ (15kV/200W). O vácuo na câmara do espectrômetro foi de aproximadamente 10⁻⁹ Torr, usando como referência a linha de C 1s em 284,6 eV.

As análises de quimissorção de CO foram realizadas em um equipamento ASAP 2000. Aproximadamente 500mg de amostra foram inicialmente pré-tratadas com fluxo de He até 550°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, por 1 h, em seguida a amostra foi reduzida a 300 e 500°C, com H₂ puro, a uma taxa de 5°C/min, por 1h. Foi feito vácuo de 5x10⁻⁶ Torr por 1h, e posteriormente resfriou-se a temperatura ambiente e então a molécula de CO foi quimissorvida.

Resultados e Discussão

Os teores de Pd e Mo nos catalisadores ficaram próximos aos valores nominais desejados, 0,95 e 2,4% (p/p) respectivamente. Para o catalisador Pd-Mo os teores atingiram os valores de 0,67% de Pd e 2,5% de Mo.

A área específica praticamente não variou com a adição de Pd a HZSM-5. Já para o catalisador de Mo houve um ligeiro decréscimo, uma vez que o catalisador foi preparado com maior teor metálico e pelo método de impregnação úmida, o que favorece o recobrimento da superfície da zeólita e conseqüente diminuição da área específica. Esse efeito não foi tão pronunciado para o catalisador Pd-Mo, o qual não apresentou uma redução significativa da área específica.

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores estudados. Analisando os difratogramas pode-se observar que os picos característicos da zeólita, situados entre $2\theta=7^\circ-9^\circ$ e de $2\theta=23^\circ-24^\circ$, permanecem após a preparação dos catalisadores, indicando que a zeólita não sofreu variação em sua estrutura tanto após a troca iônica quanto como após a impregnação úmida.

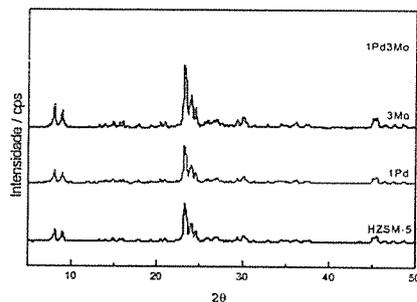


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores.

A presença de uma nova fase cristalina não foi verificada, pois não foi encontrado o pico referente a PdO, localizado em torno de 33,9°. Cristais de óxido de molibdênio e espécies oxidadas de polimolibdênio também não foram observadas. Chen et alii [7] estudaram os catalisadores de Mo/HZSM-5 com diferentes teores de

molibdênio e notaram a presença de cristais de MoO₃ e MoO₄, apenas quando o teor excedeu 10%. Estas espécies apresentam reflexões na região entre 20 e 30°. Jiang et alii [8] também não verificaram a presença de cristais de MoO₃ nos catalisadores estudados. Neste caso o teor de molibdênio variou de 2 a 10%. Estas observações podem ser um indicativo de que os metais estão bem distribuídos sobre a estrutura da zeólita. No entanto, deve-se lembrar que o teores metálicos dos catalisadores não são elevados e esta técnica não é bastante sensível nestas condições, por isso a presença destas espécies pode não ter sido detectada.

O espectro de DRS UV-VIS do catalisador de paládio, tendo como referência a HZSM-5, encontra-se na Figura 2. A amostra revelou dois máximos de absorção em 273 e 355 nm e um ombro em 460 nm. Segundo a literatura [9] bandas localizadas em torno de 290 e 340 nm estão associadas a espécies de paládio em coordenação tetraédrica, ligado a diferentes tipos de oxigênio, provenientes de água de hidratação ou hidroxilas, enquanto a banda em 460 nm é típica da transição d-d devido a presença de PdO, que não havia sido detectado anteriormente por DRX. Deve-se ressaltar no entanto, que este estudo foi utilizado sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃, utilizando como referência a alumina, e que a literatura fornece poucas informações sobre a aplicação desta técnica em catalisadores de Pd suportados em zeólita.

Recentemente, Shimizu et alii [10] estudaram o catalisador de Pd/HMordenita através de experimentos de DRS UV-VIS in situ. No espectro da amostra a banda d-d ficou situada entre 390 e 410 nm. Esta banda de absorção estaria relacionada à presença do complexo Pd(H₂O)_n²⁺ na zeólita. Ao submeter o catalisador à calcinação a 550°C em 10% de O₂, e subsequente purga com He, a banda foi deslocada para um comprimento de onda superior, na faixa de 460 a 480 nm. Os autores atribuíram este fato a uma possível desidratação do complexo Pd(H₂O)_n²⁺ durante a etapa de calcinação, levando a formação de íons Pd²⁺ coordenados com os sítios de troca iônica da zeólita e o oxigênio da estrutura da zeólita, formando o complexo Pd(OZ)_n²⁺. Desta forma a banda localizada em 460 nm observada no espectro do catalisador de Pd pode não ser característica de PdO, o que confirmaria os resultados de DRX, mas sim de íons Pd²⁺ coordenados com os sítios de troca iônica da HZSM-5. Porém esta afirmação requer um certo cuidado, pois, nenhuma banda foi associada pelos autores a espécie PdO mesmo com o aumento do teor de paládio para valores superiores a 1%. Diversos trabalhos da literatura [4,6] mostraram justamente o contrário, que em catalisadores de paládio com teor superior a 1% a presença de PdO foi verificada. Desta forma, parte do paládio está na forma de Pd²⁺, e o restante na superfície do suporte como PdO após a calcinação [4, 11, 12].

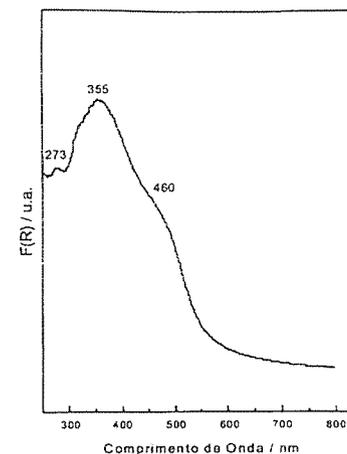


Figura 2. Espectro de DRS do catalisador de Pd.

A Figura 3 mostra o espectro de DRS UV-VIS obtido para o catalisador de Mo, tendo a zeólita como referência. Foram observadas bandas com máximos de absorção em 230 e 310 nm. Estas bandas podem estar relacionadas às espécies de molibdênio (VI) em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Chen et alii [7] em seus estudos com o catalisador Mo/HZSM-5 associaram a faixa de banda de absorção entre 200-300 nm a Mo(VI) em coordenação tetraédrica e entre 260-400 nm a espécies de Mo(VI) em coordenação octaédrica.

Os espectros de DRS UV-VIS do catalisador 1Pd3Mo podem ser vistos na Figura 4. Para este catalisador as referências utilizadas foram o suporte, o catalisador de Pd e o catalisador de Mo. Tendo como referência o suporte verifica-se uma banda de absorção com máximo em 230 nm e dois ombros em 300 e 460 nm. O máximo em 230 nm poderia estar associado à banda de absorção em 310 nm característica de Mo(VI) em coordenação octaédrica, observada no espectro de DRS UV-VIS do catalisador de Mo, com um pequeno deslocamento para um comprimento de onda inferior. Porém, para se verificar a presença destas espécies seria melhor analisar o espectro de DRS UV-VIS tendo como referência o catalisador de Pd, de modo a se eliminar possíveis interferências do mesmo e assim fazer uma análise mais apurada da estrutura do Mo.

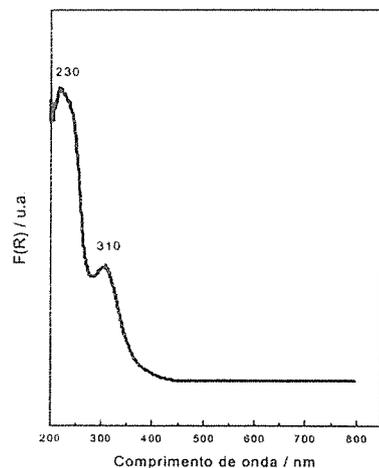


Figura 3. Espectro de DRX do catalisador de Mo.

Nota-se para o catalisador Pd-Mo, tendo como referência o catalisador de Pd/HZSM-5, apenas uma banda de absorção em 230 nm, que indica a presença de espécies de molibdênio(IV) somente em coordenação tetraédrica. As espécies de paládio presentes no catalisador 1Pd3Mo podem ser verificadas através do espectro usando como referência o catalisador de Mo. Foram observadas bandas de absorção com máximos em 280 e 460 nm. A primeira é característica como já foi descrito a espécies de paládio em coordenação tetraédrica, enquanto a segunda estaria associada a PdO. Nota-se a ausência da banda situada em 355 nm. Pode-se concluir então que no catalisador Pd-Mo as espécies de paládio e molibdênio encontram-se de forma diferente do que nos catalisadores monometálicos, devido a ausência das bandas de absorção em 355 nm (no caso do Pd) e 310 nm (no caso do Mo). Este fato pode estar indicando uma possível interação entre o Pd e o Mo, modificando a coordenação do Mo.

As análises de DRS UV-VIS mostraram claramente a presença de Mo⁶⁺ em coordenação tetraédrica e octaédrica, o que sugere que o molibdênio se encontra depositado na superfície da HZSM-5. O catalisador PdMo apresentou um comportamento distinto. Primeiramente os resultados de DRS UV-VIS mostraram o desaparecimento da banda de absorção situada em 310 nm, a qual está associada a espécies de Mo⁶⁺ em coordenação octaédrica, o que pode indicar uma melhor dispersão de molibdênio sobre este catalisador, sem a possibilidade de polimerização para formação de uma monocamada [9,13]. Além disso, a banda a 355 nm observada no espectro do catalisador de paládio não foi evidenciada no catalisador Pd-Mo. Desta forma, aparentemente apenas PdO estaria

presente neste catalisador. Apesar de não ter sido verificada uma nova banda de absorção no catalisador Pd-Mo o desaparecimento destas bandas está indicando uma interação do Pd com o Mo.

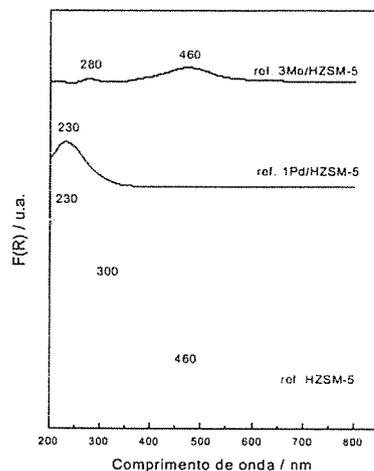


Figura 4. Espectro de DRS UV-VIS do catalisador PdMo

Os resultados obtidos por XPS encontram-se na Tabela 1. A razão atômica entre o metal e o átomo de alumínio foi calculada para a superfície, através desta técnica, e no bulk, utilizando dados de absorção atômica. Observa-se que os valores de energia de ligação do Pd3d e Mo3d praticamente não variaram e estão, segundo a literatura na faixa característica de Pd²⁺ e Mo⁶⁺ (Pd3d^{5/2}=336,8 e Mo3d^{5/2}=232,8 eV).

Para o catalisador de Pd a razão Pd/Al na superfície apresentou um valor inferior à razão bulk, indicando que não houve um enriquecimento de metal na superfície. Para o catalisador de molibdênio não se verifica uma diferença significativa nos valores de razão Mo/Al da superfície e bulk. O resultado mais interessante foi observado para o catalisador Pd-Mo onde embora a razão Mo/Al tenha mantido valores semelhantes ao catalisador monometálico, a razão de paládio apresentou uma grande variação, sendo que neste catalisador a razão bulk tornou-se inferior a razão na superfície. Este resultado pode estar revelando que durante a preparação deste catalisador, após a adição de molibdênio, houve uma migração dos átomos de paládio, inicialmente localizados no interior da zeólita, para a superfície do suporte, resultando assim num aumento da razão Pd/Al da superfície. Sabe-se, que sucessivas etapas de calcinação em metais suportados em zeólitas podem provocar este efeito de migração.

Tabela 1. Resultados de XPS para os catalisadores.

Amostra	Pd/Al	Pd/Al	Mo/Al	Mo/Al
	superfície	bulk	superfície	bulk
Pd	0,14	0,31	—	—
Mo	—	—	0,72	0,79
PdMo	0,30	0,22	0,74	0,80

Estes resultados podem estar indicando que provavelmente, já durante a etapa de calcinação, tenha se formado algum tipo de interação entre as espécies, uma vez que houve migração das espécies de paládio do interior da zeólita para a superfície, como mostraram os resultados de XPS. Em vista disso, podemos sugerir que nos catalisadores monometálicos, Pd²⁺ e Mo⁶⁺ encontram-se como íons isolados na rede e superfície, respectivamente ou no caso do catalisador Pd-Mo estas espécies teriam algum contato de modo a permitir uma possível interação entre elas.

Os resultados de quimissorção de CO podem ser vistos na Tabela 2. As amostras foram denominadas de acordo com a temperatura de redução (300 e 500°C). A quimissorção de CO foi observada nos catalisadores de Pd e Mo. O aumento da temperatura de redução no catalisador de paládio provocou um decréscimo na quantidade de CO quimissorvido, indicando possivelmente uma sinterização do material. Um efeito contrário foi observado para o catalisador de Mo, onde o consumo de CO foi superior na temperatura de redução mais elevada. O CO adsorve no óxido de molibdênio parcialmente reduzido. A 300°C apenas uma pequena parte do MoO₃ estaria reduzida, justificando assim o menor consumo de CO nesta temperatura de redução.

Comparando o consumo de CO no catalisador Pd-Mo com a soma nos catalisadores monometálicos, nota-se que a amostra reduzida a 300°C apresenta um consumo superior ao esperado. Este fato pode ser um indicativo de que a fração de Pd na superfície dos catalisadores de Pd-Mo é diferente em relação ao catalisador de Pd, sendo maior para o catalisador de paládio e molibdênio. Como o paládio presente na superfície do Pd-Mo seria maior, o consumo de CO também aumentaria. Além disso, a presença de Pd pode promover a redução do MoO₃, o que não foi verificado em outros trabalhos [9,13]. Desta forma, a quimissorção de CO no catalisador Pd-Mo aumentaria. A 500°C o valor quimissorvido de CO aumentou com relação ao catalisador de Pd, porém, praticamente não variou em comparação com o catalisador de Mo, além disso o consumo de CO foi quase a metade do valor obtido com a redução a 300°C. Pode estar ocorrendo um bloqueio das espécies de paládio pelo óxido de molibdênio parcialmente reduzido, de modo que a adsorção de CO ocorre

basicamente sobre o MoO_x, e por isso o valor de quimissorção de CO para o catalisador Pd-Mo seria tão próximo ao encontrado para o catalisador de Mo. Este resultado indica uma interação entre as espécies de Pd e Mo no catalisador Pd-Mo, modificando a capacidade individual destes metais de quimissorver o CO. Os resultados de DRS UV-VIS para o catalisador Pd-Mo também levaram a supor uma possível interação entre as espécies de paládio e molibdênio, que estaria sendo verificada novamente pela quimissorção de CO.

Tabela 2. Resultados de Quimissorção de CO.

Amostra	Consumo de CO (μmol CO/gcat)
Pd300	14,4
Pd500	6,5
Mo300	2,6
Mo500	12,0
PdMo300	26,6
PdMo500	13,7

Conclusões

A presença de Pd no catalisador Pd-Mo provoca a modificação no estado de coordenação do molibdênio, eliminando as espécies octaédricas, evidenciada pela ausência da banda de absorção entre 260-400 nm. Além disso, a estrutura do paládio neste catalisador sofreu alterações, indicando interação entre o paládio e molibdênio.

A preparação do catalisador Pd-Mo provocou a migração dos átomos de paládio, inicialmente no interior da zeólita, para a superfície, como mostram os resultados de XPS.

As análises de quimissorção de CO revelaram que, após redução dos catalisadores a 500°C, pode estar ocorrendo um bloqueio das espécies de paládio pelo óxido de molibdênio parcialmente reduzido, evidenciado pelo valor de quimissorção de CO semelhante entre o catalisador Pd-Mo e o catalisador de Mo.

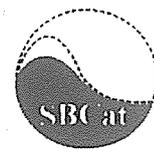
Agradecimentos

A.L.S.M. Salgado agradece o apoio financeiro da CAPES.

Referências Bibliográficas

1. Y. Traa; B. Burger; J. Weitkamp; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 30, 3.

2. A. Fritz; V. Pitchon; *Appl. Catal. B.*, 1997, 13, 1.
3. M. D. Amiridis; T. Zhang; R. J. Farrauto; *Appl. Catal. B.*, 1996, 10, 203.
4. M. Ogura; M. Hayashi; S. Kage; M. Matsukata, E. Kikuchi; *Appl. Catal. B.*, 1999, 23, 247.
5. M. Shelef; *Chem. Rev.*, 1995, 95, 209.
6. G. Koyano; S. Yokoyama; M. Misono; *Appl. Catal. A.*, 1999, 188, 301.
7. L. Chen; L. Lin, Z. Xu; X. Li; T. Zhang; *J. Catal.*, 1995, 157, 190.
8. H. Jiang; L. Wang; W. Cui; Y. Xu; *Catal. Lett.*, 1999, 57, 95.
9. M. A. S. Baldanza; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
10. K. Shimizu; F. Okada; Y. Nakamura; A. Satsuma; T. Hattori; *J. Catal.*, 2000, 195, 151.
11. C. J. Loughran; D. E. Resasco; *Appl. Catal.*, 1995, 7, 113.
12. A. W. Aylor; L. J. Lobree; J. A. Reimer; A. T. Bell; *J. Catal.*, 1997, 172, 453.
13. L. F. Mello; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.



Investigação Calorimétrica e Espectroscópica de Zeólita Y

Sílvia C. L. Dias¹ e Julio L. Macedo

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04478, CEP 70919-970, Brasília-DF.
e-mail: scdias@unb.br

Resumo - Abstract

Embora diversas técnicas tenham sido usadas para estudar a acidez de zeólitas, apenas algumas fornecem informações sobre o número e a força de sítios ácidos. Medidas da distribuição da força ácida de zeólita Y por uma análise combinada de dados calorimétricos e de adsorção. Cal-ad, para a reação de zeólita Y com três bases diferentes mostraram a presença de dois sítios ácidos. Reações com piridina e 2,6-lutidina produziram quantidades similares de sítios ácidos ($n_1 = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) e entalpias de 34,1 e 30,8 kcal·mol⁻¹, respectivamente. Isto sugere que sítios ácidos de Brønsted estão localizados dentro das cavidades largas (cavidades α).

Although several techniques have been used to study acidity of zeolites, only a few provide information about the number and strength of acid sites. Measurements of the acidity strength distribution of Y zeolite by a combined analysis of calorimetric and adsorption data, Cal-ad, for the reaction of Y zeolite with three different bases showed the presence of two acid sites. Reactions with pyridine and 2,6-lutidine gave similar amounts of acid sites ($n_1 = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) and enthalpies of 34.1 and 30.8 kcal·mol⁻¹, respectively. This suggests that Brønsted acid sites are located inside the supercages (α cages).

Introdução

Medidas e determinações de propriedades ácidas de sólidos zeolíticos são de grande interesse industrial para vários processos, desde simples secagens até complexas reações catalíticas.¹ Muitas técnicas, tais como, espectroscopia de infravermelho,² ressonância magnética nuclear,³ desorção à temperatura programada,⁴ análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial⁵ têm sido empregadas para estudar as interações entre uma molécula prova e o sólido de interesse.

Resultados recentes têm descrito um procedimento combinado de calorimetria com medidas de adsorção em suspensão do sólido em um líquido (Cal-ad).⁶ Este procedimento fornece dados termodinâmicos, tais como, constantes de equilíbrio (K_c), entalpia de interação (ΔH_i) e número de sítios ácidos (n_1) para cada um dos diferentes sítios presentes no sólido.

Equilíbrios ácido-base em solução requerem uma definição da reação envolvida e muitas vezes envolvem reações de deslocamento.⁷ Mesmo em solventes pouco solvatantes as moléculas que sofrem interações de dispersão com o ácido e a base são deslocadas quando o doador se coordena ao ácido.⁸ Pode-se observar que as interações de dispersão não específicas dos produtos e

reagentes se cancelam nestes solventes e não contribuem para a entalpia medida em solução.⁹

O presente trabalho apresenta resultados do modelo Cal-ad utilizando as bases piridina, 2,6-lutidina e 2,6-di-ter-butilpiridina para a caracterização termodinâmica dos sítios ácidos presentes na zeólita Y.

Experimental

Materiais

Zeólita Y (Si/Al = 10) da PQ Corporation foi utilizada como amostra. Análises por absorção atômica (Perkin Elmer 3100) mostraram uma razão Si/Al de 6,8 e um conteúdo de sódio de 0,3%.

As análises por espectroscopia de infravermelho, calorimetria e adsorção em fase líquida foram conduzidas em amostras que foram secas sob fluxo de oxigênio por 2 horas à 450 °C e então evacuadas à 450 °C durante 12 horas. Durante o uso de vácuo, argônio foi purgado por 30 minutos a cada 4 horas e o sistema retornado ao vácuo. Finalmente, o reator foi resfriado, preenchido com argônio e transferido para uma câmara seca.

Piridina (Fisher) foi destilada sobre CaH₂ usando uma coluna Vigreux e n-hexano (Aldrich, 99%) foi destilado sobre P₂O₅ e estocado sobre peneira molecular 4 Å.

Análises Calorimétricas

Uma suspensão de um grama de zeólita em 100 mL de hexano foi agitada e titulada com cada uma das soluções de base em hexano. As adições de solução de base ao calorímetro foram feitas utilizando-se uma seringa Hamilton gas-tight calibrada. O calor liberado foi medido após cada adição. O calorímetro é composto de um frasco de Dewar equipado com uma bobina de aquecimento e um termistor. Detalhes da montagem do calorímetro têm sido descritos anteriormente.⁶

Medidas de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos usando-se um grama de zeólita em um frasco de fundo redondo selado contendo 100 mL de hexano. Depois do equilíbrio ser alcançado após cada adição, uma alíquota de 1 mL da solução era removida e colocada em uma célula de UV-vis de quartzo. A fim de manter um volume constante, 1 mL do solvente destilado era adicionado ao sistema. As leituras de absorvância para piridina em 251 nm, 2,6-lutidina em 265 nm e 2,6-di-ter-butilpiridina em 258 nm, foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Beckman DU-650 e as absorvâncias foram utilizadas para se calcular as concentrações de base em solução no equilíbrio. A quantidade de base adsorvida pelo sólido foi obtida através da diferença entre a concentração de base em solução no equilíbrio e a concentração total adicionada.

Análise Cal-ad

Considerando-se que este método é uma combinação de duas técnicas, é importante que a concentração de base e a razão V/g onde, V é o volume de solução (em litros) e g é a massa de sólido (em grammas), sejam as mesmas em ambos experimentos. Utilizando-se a concentração de base em equilíbrio em solução calculada dos experimentos de adsorção na expressão calorimétrica, as primeiras estimativas de n 's e K 's foram obtidas para cada sítio. A seguinte equação foi usada para produzir as primeiras estimativas:

$$\frac{h}{g} = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \Delta H_i$$

onde, h é a soma de calor liberado do experimento calorimétrico, ΔH_i é a entalpia de ligação para cada sítio, e $[B]$ é a concentração de base em equilíbrio em solução ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

A seguir, a isoterma foi ajustada a uma série polinomial. Para dois sítios a seguinte série é utilizada:

$$(v/g)[T] = x^3 [B]^3 + x^2 [B]^2 + x [B]$$

onde, $[T]$ é a concentração total de base adicionada ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) para cada adição do experimento calorimétrico; $x^3 = K_1 K_2 v/g$;

$$x^2 = n_1 K_1 K_2 + n_2 K_1 K_2 - v/g \cdot K_1 K_2 [T] + v/g \cdot K_1 + v/g \cdot K_2$$

$$x = n_1 K_1 + n_2 K_2 - v/g \cdot K_1 [T] - v/g \cdot K_2 [T] + v/g$$

Os dados combinados de adsorção e calorimetria foram resolvidos para o melhor ajuste de n 's, K 's e ΔH 's até o sistema convergir.

Medidas de Infravermelho

Todos os espectros foram obtidos numa mistura do sólido com nujol em pastilhas de cloreto de sódio utilizando-se um espectrofotômetro Nicolet 5 DXB FTIR.

Resultados e Discussão

Estudos de análises termogravimétricas apresentaram uma perda de massa atribuída à água entre a temperatura ambiente e cerca de 200°C. Análises de difração de raios X indicaram que a amostra possui um alto grau de cristalinidade mesmo após secagem. Dados de análise elemental mostraram a ausência de carbono e nitrogênio nas amostras originais e calcinadas.

As titulações calorimétricas de um grama de zeólita Y em 100 mL de hexano com as diferentes bases são apresentadas na figura 1, onde o calor liberado é plotado versus a quantidade de base em solução. As medidas de adsorção de bases pela zeólita são apresentadas na figura 2, onde os milimoles de base adsorvida por um grama do sólido são plotados versus a quantidade de base em solução.

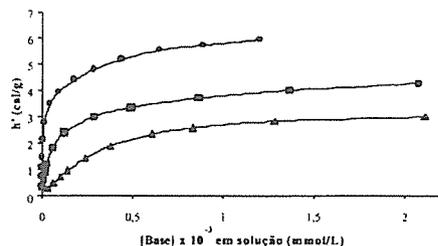


Figura 1. Titulações Calorimétricas da Zeólita Y: () Piridina, () 2,6-Lutidina e () 2,6-di-ter-butilpiridina.

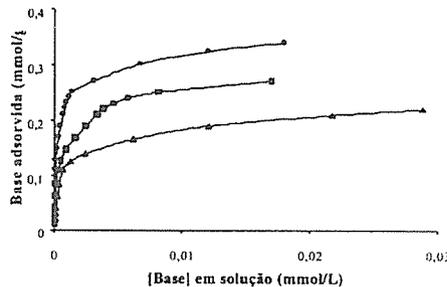


Figura 2. Isotermas de Adsorção da Zeólita Y: () Piridina, () 2,6-Lutidina e () 2,6-di-ter-butilpiridina.

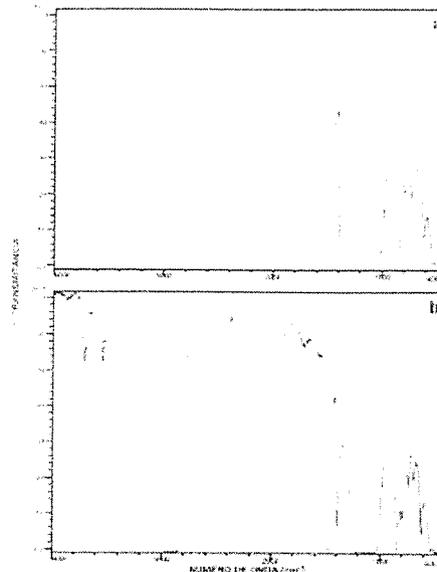


Figura 3. Espectros de FTIR da zeólita Y (Si/Al = 6,8): (a) amostra do frasco e (b) após secagem a 450°C em vácuo.

A figura 3 representa os espectros de infravermelho da amostra do frasco e depois de seca conforme

Tabela 1. Parâmetros Termodinâmicos^a Obtidos para Reações da Zeólita Y (Si/Al = 6,8) com Piridina, 2,6-Lutidina e 2,6-di-ter-butilpiridina em Hexano.

Parâmetros	Piridina	2,6-Lutidina	2,6-di-ter-butilpiridina
n_1 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$0,108 \pm 0,0023$	$0,106 \pm 0,0024$	$0,205 \pm 0,0023$
K_1^{298} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)	$2,1 \times 10^8 \pm 2,1 \times 10^6$	$1,9 \times 10^7 \pm 1,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6 \pm 1,3 \times 10^5$
$-\Delta H_1$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$34,08 \pm 0,20$	$30,85 \pm 0,17$	$18,8 \pm 2,20$
$-\Delta G_1^{298}$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$11,35 \pm 0,1$	$9,93 \pm 0,1$	$8,60 \pm 0,1$
ΔS_1 ($\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-76 \pm 0,7$	$-70 \pm 0,6$	$-34 \pm 7,4$
n_2 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$0,22 \pm 0,17$	$0,20 \pm 0,04$	
K_2^{298} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)	$1,4 \times 10^6 \pm 1,1 \times 10^6$	$3,4 \times 10^5 \pm 6,9 \times 10^4$	
$-\Delta H_2$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$17,7 \pm 7,6$	$13,1 \pm 1,7$	
$-\Delta G_2^{298}$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$8,38 \pm 0,5$	$7,55 \pm 0,1$	
ΔS_2 ($\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-31 \pm 25,5$	$-19 \pm 5,7$	

a. Para converter as entalpias em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, multiplicar por 4,184.

sítio ácido para piridina e 2,6-lutidina junto com o primeiro sítio para 2,6-di-ter-butilpiridina, apresentaram n 's (0,22, 0,20 e 0,21 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) e ΔH 's (17,1, 13,1 e 18,8 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente) similares. Isso sugere que o segundo sítio para piridina e 2,6-lutidina junto com o primeiro sítio para 2,6-di-ter-butilpiridina estão localizados próximos à superfície do sólido (no caso da 2,6-di-ter-butilpiridina) ou dentro das cavidades sodalitas ou β (para piridina e 2,6-lutidina). Devido ao tamanho volumoso, a base 2,6-di-ter-butilpiridina é incapaz de acessar os sítios ácidos presentes dentro das cavidades α e β .

A difusão dos adsorbatos através dos canais da zeólita Y e as interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos representam papel fundamental. Baseado nos resultados, parece haver considerável heterogeneidade na força dos sítios na zeólita Y.¹⁴ Duas localidades de sítios ácidos são propostas baseadas nos resultados de Cal-ad. Um sítio ácido forte (entalpias acima de 29 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) em relação a sílica gel (entalpia de 12,6 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁷ está localizado na cavidade α (~13 Å), aonde moléculas prova podem ter acesso através da abertura de 7,4 Å. Um segundo sítio ácido (entalpias por volta de 17 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) está localizado dentro da cavidade β aonde o acesso não é possível devido a abertura de apenas 2,4 Å. É possível que a energia térmica seja suficiente para que as moléculas adsorvidas difundam através da superfície e adsorvam preferencialmente nos sítios mais fortes a baixas coberturas, seguido por adsorção nos sítios mais fracos à medida que a cobertura da superfície aumenta. Transferências de prótons para bases fortes podem ocorrer formando-se um par iônico íntimo com o cátion na cavidade α . Interações ligação hidrogênio para os segundos sítios com as moléculas prova, encontrados pelo Cal-ad, são designadas para esses sítios. A quantidade de sítios indica que piridina e 2,6-lutidina acessam ambos os sítios, enquanto 2,6-di-ter-butilpiridina acessa apenas sítios de ligação de hidrogênio. Alguns dos grupos hidroxila da estrutura são inacessíveis a adsorção de base, devido à sua localização na rede.

Combinações de expressões de isotermas de adsorção de Langmuir foram usadas para ajustar os dados, como mostra a figura 2. As constantes de equilíbrio de adsorção desse procedimento de ajuste foram então usadas com os dados de calor de adsorção da calorimetria para estimar entropias de adsorção.

Resultados do método Cal-ad em várias zeólitas mostram diversas características importantes. Zeólitas HZSM-5 e HY têm sítios de forças variadas, alguns sítios fortes, outros fracos. É provável que outros fatores além da força do sítio sejam responsáveis pelas diferenças nas atividades catalíticas. Evidências na literatura¹⁵ sugerem que átomos isolados de Al da estrutura (sem Al vizinhos o mais próximo) têm a maior força ácida e que à medida que o número de átomos de Al o mais próximo aumenta,

a força ácida fica propensa a ser reduzida. Uma racionalização quantitativa de forças de sítios ácidos não é possível no momento, no entanto, é evidente que o calor de adsorção é compreendido de pelo menos dois aspectos. O fator principal é a habilidade inerente doador-próton do sítio ácido, i.e., a entalpia da interação entre o próton e a base. Um segundo fator é a energia de estabilização associada com a molécula dentro da rede zeolítica e sujeita a interações de Van der Waals.

Conclusões

Algumas características ácidas são muito importantes numa reação catalítica, como: o número de sítios tendo uma determinada força (n), a força dos sítios (ΔH), a entropia de adsorção nos sítios (ΔS) e o tipo de sítio ácido (Lewis ou Brønsted). Nesse estudo, Cal-ad foi usado para fornecer informações sobre a força de sítios de adsorção, o número e as constantes de equilíbrio de adsorção. Finalmente, espectroscopia de infravermelho foi usada para distinguir sítios ácidos Brønsted de sítios ácidos de Lewis.

Análises pelo procedimento combinado de calorimetria e adsorção mostram que os prótons da zeólita Y têm força e número diferentes. Dois tipos de sítios ácidos na zeólita Y foram encontrados por estudos de Cal-ad e infravermelho. Os dados experimentais na faixa de concentração usada foram ajustados por um modelo de dois sítios para piridina e 2,6-lutidina. Para 2,6-di-ter-butilpiridina um modelo de um sítio mostrou melhores resultados e indicou que o sítio mais forte não é acessado por esse doador. Estudos de Cal-ad das reações da zeólita Y com piridina e 2,6-lutidina são interpretados localizando-se os sítios mais fortes ($n_1 = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) nas cavidades largas da zeólita Y. Aproximadamente 0,2 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de sítios de ligação hidrogênio estão também localizados na superfície interior e exterior do sólido. A comparação da entalpia de interação com piridina para o primeiro sítio da HY ($\Delta H_1 = 34,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e HZSM-5 ($\Delta H_1 = 42,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁶ mostra que a zeólita HY é um ácido mais fraco que a HZSM-5.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Departamento de Química da Universidade da Flórida pelas análises elementares e calorimétricas, como também ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília pelas análises de adsorção atômica.

Referências Bibliográficas

1. A. Corma *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.

2. R.A. Van Santen; G.J. Kramer *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637.
3. M. Müller; G. Harvey; R. Prins *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 281.
4. W.E. Farneth; R.J. Gorte *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
5. A.I. Biaglow; D.J. Parrillo; G.T. Kokotailo; R.J. Gorte *J. Catal.* **1994**, *148*, 213.
6. R.S. Drago; S.C. Dias; M. Torrealba; L. Lima *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
7. R.S. Drago, *Applications of Electrostatic-covalent Models in Chemistry*, Surfside Scientific Publishers, Gainesville, 1994.
8. T. Xu; N. Kob; R.S. Drago; J.B. Nicholas; J.F. Haw *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12231.
9. C.E. Webster; R.S. Drago; M.C. Zerner *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5509.
10. A.I. Biaglow; D.J. Parrillo; R.J. Gorte *J. Catal.* **1993**, *144*, 193.
11. W.E. Farneth; D.C. Roe; T.J.G. Kofke; C.J. Tabak; R.J. Gorte *Langmuir* **1988**, *4*, 152.
12. E.P. Parry *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
13. T.R. Hughes; H.M. White *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2192.
14. J. Datka; B. Gil; J. Weglarski *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 75.
15. A. Corma; F. Llopis; P. Viruela; C. Zicovich-Wilson *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 134.

Preparação e Caracterização de Argilas Pilarizadas Impregnadas com Cr, Co e Fe para a Oxidação de Contaminantes Organoclorados

Luiz C. A. Oliveira^{1*}, Rochel M. Lago¹, Rachel V. A. Rios¹, José D. Fabris¹ e Karim Sapag².

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos 6627, Belo Horizonte MG, Brasil.

²Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina.

e-mail: louis321@hotmail.com

Resumo - Abstract

Neste trabalho, uma amostra de montmorilonita foi pilarizada com alumínio, impregnada com metais de transição, especificamente, Cr, Co e Fe, e calcinada a 500 °C, em ar. Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X, adsorção de N₂, redução a temperatura programada e testados como catalisadores para a oxidação total de clorobenzeno em ar. Observou-se que a impregnação com Cr e Co não causou grande alteração nas características texturais do material, enquanto Fe leva à destruição do pilar e à drástica redução no volume de poros e da área específica do material. As argilas pilarizadas contendo Cr e Co mostraram alta atividade catalítica na oxidação total de clorobenzeno.

In the present work, a montmorillonite clay sample was pillared with aluminum, impregnated with transition metals, *i.e.* Cr, Co and Fe, and calcined at 500 °C, in air. The obtained materials were characterized by X-ray powder diffraction, N₂ adsorption measurements and temperature programmed reduction, and tested as catalysts on the total oxidation of chlorobenzene, in air. It was observed that the impregnation affected only slightly the textural properties of the clay, whereas Fe collapsed the pillar and resulted in a drastic decrease of the mean pore volume and the specific surface area of the material. Cr- or Co-impregnated pillared clay showed high catalytic activity for the total oxidation of chlorobenzene.

Introdução

As argilas pilarizadas constituem, entre os novos grupos de materiais microporosos, um dos mais estudados nos últimos anos. Esses sólidos, também chamados PILCs (pillared interlayered clays) são obtidos pela troca de cátions existentes nas camadas das argilas com polioxocátions inorgânicos, seguido de calcinação. A intercalação dos polioxocátions aumenta o espaçamento basal na argila e, após o aquecimento, eles são convertidos em *clusters* do óxido metálico por desidratação e desidroxilação, formando desta maneira os pilares.¹ A Figura 1 mostra um esquema do processo de pilarização.

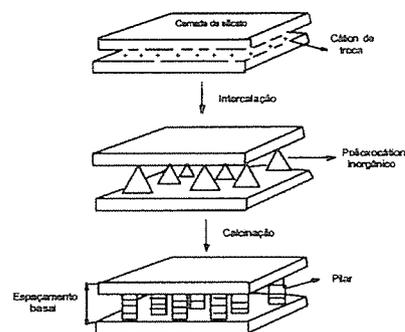


Figura 1. Representação esquemática do processo de pilarização

As argilas pilarizadas são sintetizadas utilizando diversos tipos de pilares, como oligômeros de zircônio² ou ainda pilares mixtos.³ Esses materiais têm sido extensivamente investigados como catalisadores ácidos em reações de craqueamento, desproporcionamento e hidroconversão.^{4, 5} Mais recentemente, reações de oxidação, tais como, a redução de NO por CO,⁶ conversão de gás de síntese e a oxidação total de contaminantes orgânicos⁷ foram relatados na literatura.

No presente trabalho, argila pilarizada com oligômero de alumínio foi sintetizada, seguido de impregnação com diferentes sais de metais de transição. Esses materiais foram caracterizados e estudados como catalisadores para a oxidação total de compostos organoclorados.

Os compostos organoclorados são altamente tóxicos e de difícil destruição. Atualmente, o processo de destruição desses compostos é a incineração, que apresenta várias desvantagens, tais como:

- processo muito caro, por necessitar grandes quantidades de combustíveis para produzir temperaturas altas.

- formação, durante a combustão, de outros contaminantes, especialmente os óxidos de nitrogênio (um dos responsáveis pelas chuvas ácidas e pela formação do "smog" fotoquímico).

- incineração completa é obtida apenas a temperaturas acima de 1200 °C. Frequentemente formam-se compostos pela combustão incompleta, como por exemplo, as clorodioxinas e os clorodibenzofuranos, que são extremamente tóxicos. Além disso, o incinerador tem que ser construído de um material especial, resistente à corrosão a alta temperatura causada por ácido clorídrico e cloro produzidos durante a reação.

Portanto, é interessante o desenvolvimento de processos para a destruição efetiva de resíduos de compostos organoclorados em condições brandas. Entre as alternativas investigadas nos últimos anos está a oxidação catalítica.

Experimental

Preparação das argilas pilarizadas

A solução pilarizante (Al₁₃) foi obtida pela adição lenta de 400 mL de NaOH (0,5 mol/L) a uma solução de AlCl₃.6H₂O (0,2 mol/L) sob vigorosa agitação a temperatura de 40 °C, para a obtenção de uma relação molar OH/Al = 2,0. A solução foi envelhecida por 16 horas sob agitação a 40 °C.

A incorporação da solução pilarizante na argila estudada foi feita através de uma suspensão da argila montmorilonita (15 g em 400 mL de água) oriunda da mina Santa Gema em San Juan na Argentina.

A suspensão foi agitada por 1 hora até completa homogeneização. Em seguida, adicionou-se lentamente à suspensão a solução oligomérica a temperatura ambiente

para uma relação Al/argila de 20 meq Al/g de argila. A argila agora pilarizada foi deixada sob vigorosa agitação por mais 1 hora e então colocada em repouso por 12 horas e o sobrenadante foi desprezado. A argila decantada foi transferida para membranas de diálise em um béquer contendo água bi-destilada para eliminação dos íons cloretos. A eliminação dos íons cloretos foi monitorada por medidas de condutividades da água em contato com as membranas de diálise e comparadas com a condutividade da água bi-destilada, foi feito ainda testes com AgNO₃. Após a eliminação dos íons cloretos, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 12 horas, e depois de trituração calcinada a 400 °C por uma hora em ar. As impregnações das argilas pilarizadas com sais de metais de transição (Fe, Cr e Co) foram feitas utilizando 5 % em peso dos respectivos metais. A solução metálica adicionou-se a argila pilarizada, secando lentamente em estufa a 60 °C seguido de calcinação em mufla (400 °C) por uma hora na presença de ar.

Os catalisadores foram caracterizados por Difratometria de raios-X (DRX) obtidos em um aparelho Rigaku Geigerflex, usando filtro de Ni e radiação CuKα (λ=1,54056 Å), com 40 kV e 35 mA na faixa percorrida em 2θ (2<2θ<60). Redução a temperatura programada (RTP) feitas num CHEMBET 3000 da Quantacrome, utilizando uma mistura de 5 % de H₂ em N₂, sendo o fluxo total dos gases de 40 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, até 900 °C. Medidas de adsorção de nitrogênio foram feitas em um equipamento Micromeritics.

As reações catalíticas foram conduzidas em um reator de leito fixo com 30 mg passando-se um fluxo de ar sintético (30 mL/min). O composto organoclorado foi introduzido na corrente de ar através de um saturador, com temperatura controlada (Figura 2). Para o clorobenzeno, a temperatura do saturador foi mantida a 0°C, produzindo uma pressão de vapor de aproximadamente 4 mmHg e uma concentração de aproximadamente 0,57% (em volume). Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa (Shimadzu / GC 17A), equipado com detector FID e coluna capilar Alltech Econo-Cap SE (30m x Ø2mm x 0,25µm).

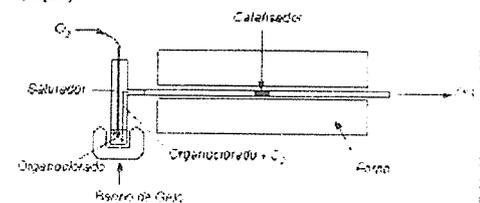


Figura 2. Esquema da montagem utilizada nos testes catalíticos

Resultados e Discussão

Análises por DRX mostraram uma variação no espaçamento basal d_{001} da montmorilonita sem pilarizar de 12,6 Å para 18,7 Å para a argila intercalada com o oligômero sem calcinar e de 17,7 Å para a argila pilarizada calcinada (Figura 3). Estes resultados mostram claramente a ocorrência do processo de pilarização. A Figura 4 mostra os difratogramas de raios-X das amostras após impregnação com os sais metálicos e calcinação a 500 °C em ar. Observou-se, para os materiais impregnados com Co e Cr, que o processo de impregnação não afeta significativamente a estrutura da argila pilarizada. Por outro lado, a amostra impregnada com Fe mostrou uma forte diminuição na intensidade do pico de difração d_{001} , sugerindo que o processo de impregnação destruiu parcialmente os pilares. A análise por DRX mostrou, para a amostra Cr-imp, a presença das fases Cr_2O_3 com $d=2,66, 3,62$ e $1,67\text{Å}$ ⁸ e Cr_3O_4 com $d=2,58, 2,16$ e $1,66\text{Å}$.⁸ Para a amostra Co-imp, as fases Co_3O_4 e $CoAl_2O_4$ com os valores $d=2,43, 2,85$ e $2,01\text{Å}$,⁹ podem estar presentes. Na amostra Fe-imp está presente, de acordo com a difração de raios-X, a fase $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ com os valores $d=2,70, 2,52$ e $1,69\text{Å}$.¹⁰

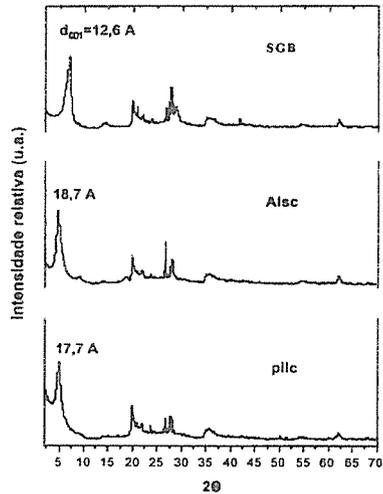


Figura 3. Difratograma de raios-X para as amostras antes e após o processo de pilarização.

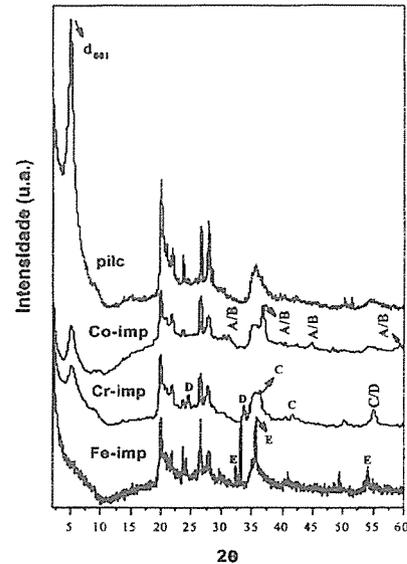


Figura 4. Difratograma de raios-X das amostras após a impregnação com os sais metálicos e calcinação a 500°C em ar (A= Co_3O_4 , B= $CoAl_2O_4$, C= Cr_3O_4 , D= Cr_2O_3 e E= $\alpha\text{-Fe}_2O_3$).

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as argilas pilarizadas e impregnadas são mostradas na Figura 5.

Observa-se que a impregnação com os distintos sais metálicos, modifica a textura da argila pilarizada. As isotermas de adsorção são do tipo I na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT),¹¹ característica de sólidos microporosos. As isotermas das amostras impregnadas, mostraram uma diminuição no volume de nitrogênio adsorvido em todo o intervalo de pressão, quando comparado com a argila pilarizada (pilc). Os resultados apresentados da Tabela I, mostraram que a impregnação com Co e Cr, causaram uma redução significativa da área específica e uma diminuição do volume de microporos para a amostra Cr-imp. A amostra Fe-imp apresentou significativa diminuição tanto no do volume de microporos quanto na área específica (Tabela I).

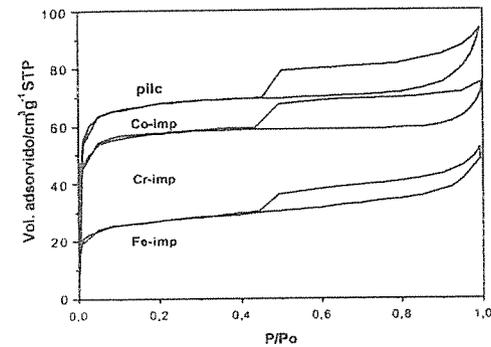


Figura 5. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para alguns catalisadores impregnados.

Tabela I. Dados obtidos da adsorção de nitrogênio para alguns catalisadores.

Amostra	S_{BET}/m^2g^{-1}	V_{micr}/cm^3g^{-1}
pilc	217	0,073
Co-imp	176	0,075
Cr-imp	156	0,050
Fe-imp	85	0,027

A Figura 6 mostra os perfis RTP obtidos para a série de catalisadores impregnados com metais de transição.

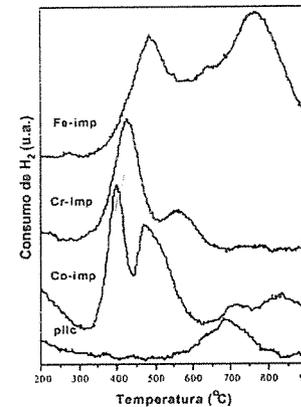


Figura 6. Perfis RTP dos catalisadores e da argila sem impregnação (pilc).

Observou-se que a argila pilarizada (PILC) mostrou uma redução entre 600 e 800°C, provavelmente devido a íons metálicos tais como Fe, presentes em sua estrutura. O

perfil RTP da amostra Co-imp mostra basicamente dois picos de redução intensos em aproximadamente 400 e 500°C e picos menores na região de 700-900°C. Os picos em 400 e 500°C estão provavelmente relacionados às fases de óxidos de cobalto tais como Co_3O_4 observada por DRX e provavelmente também com fases Co_2O_3 e CoO .¹² Os picos a maiores temperaturas em 715 e 833°C podem estar relacionados com o cobalto na forma $CoAl_2O_4$ (identificado por DRX) nos pilares ou disperso na argila¹³ ou ainda devido à redução de íons cobalto substituídos na rede da argila. A amostra Cr-imp mostrou picos de redução em 440 e 580°C. Dados TPR da literatura¹⁴ sugerem que estes picos poderiam estar relacionados com as reduções $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$ e $Cr(III) \rightarrow Cr(II)$. Segundo Storaro *et al.* espécies $Cr(VI)$, identificadas por XPS, são formadas após calcinação em ar a 400°C e reduzidas a $Cr(II)$ nos experimentos TPR. Neste trabalho resultados de DRX mostraram apenas a presença das fases cristalinas Cr_2O_3 e Cr_3O_4 após a calcinação. Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram uma significativa diminuição do volume de microporos de 0,073 para 0,050 cm^3g^{-1} após a impregnação com cromo, sugerindo que pelo menos parte destas fases de cromo estaria ocupando o volume no espaço interlamelar microporoso da argila pilarizada.

A amostra Fe-imp apresenta um pico em ca. 500°C provavelmente devido à presença de Fe_2O_3 e outro bastante intenso e largo em 750°C que pode estar relacionado a íons ferro trocados na estrutura da argila e à possível formação do espinélio $FeAl_2O_4$. A fase $FeAl_2O_4$ pode ser formada pelo ataque do ferro aos pilares durante o processo de impregnação.¹⁵

Os materiais obtidos foram testados como catalisadores na oxidação total do clorobenzeno. Nas condições de reação o clorobenzeno foi completamente oxidado não sendo detectado qualquer subproduto orgânico. A Figura 7 mostra os resultados de conversão de C_6H_5Cl obtidos.

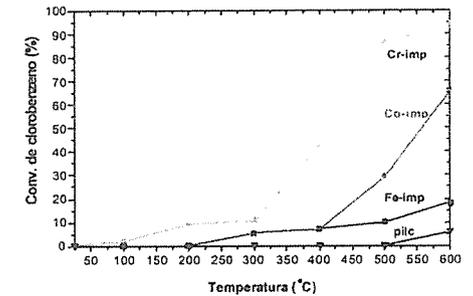


Figura 7. Oxidação total do clorobenzeno em presença das argilas pilarizadas impregnadas com Fe, Co e Cr.

Observou-se que a argila pilarizada mostrou conversão de clorobenzeno, apenas a temperaturas superiores a 500°C. O catalisador Fe-imp mostrou pequena conversão de clorobenzeno a partir de 200°C, chegando a quase 20%

a 600°C. Por outro lado, os catalisadores Co-imp e especialmente Cr-imp mostraram-se muito ativos para a oxidação do clorobenzeno.

Conclusões

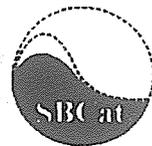
A montmorilonita pilarizada pode ser impregnada com metais de transição tais como Cr e Co, sem uma grande alteração das características texturais do material. No caso de Fe a impregnação leva a uma destruição do pilar e drástica redução no volume de poros e área específica do material. A presença dos metais Cr e Co na argila pilarizada, confere grande atividade catalítica para a oxidação total de clorobenzeno. Estudos mais detalhados devem fornecer informações sobre a forma e localização das espécies de Cr e Co na argila pilarizada.

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. A. Gil; L. M. Gandia *Catal. Rev-Sci. Eng.* **2000**, *42*, 145.
2. L. M. Gandia; M. A. Vicente; A. Gil *Applied Catalysis A: General* **2000**, *196*, 281.
3. T. Mishra; K. Parida *Applied Catalysis A: General* **1998**, *174*, 91.
4. D. Zhao; Y. Yang; X. Guo *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 939.
5. E. Booi; J. T. Klopogge; J. A. R. van Veen *Appl. Clay Sci.* **1996**, *11*, 155.
6. T. Bakas; A. Moukarika; V. Papaefthymiou; A. Ladavos *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 634.
7. L. Storaro; R. Ganzerla; M. Lenarda; R. Zaroni *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 139.
8. ASTM card, 42-1467-JCPDS-ICDD (1997).
9. ASTM card, 02-1217-JCPDS-ICDD (1997).
10. ASTM card, 11-1337-JCPDS-ICDD (1997).
11. S. J. Gregg; K. S. W. H. Sing in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Ed.: Academic Press, New York, **1982**; Second Edition, 2-4.
12. K. Sapag; S. Rojas; M. L. Granados; J. L. G. Fierro, S. Mendioroz *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *167*, 81.
13. A. M. Hilmen, D. Xhanke, A. Holmen *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 143.
14. L. Storaro, R. Ganzerla, M. Lenarda, R. Zaroni, A. J. López, P. Olivera-Pastor, E. R. Castellón *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 329.
15. K. M. Sapag, Tese de Doutorado, Universidade Autônoma de Madri, 1997.



Materiales Mesoporosos del tipo M41S: Preparación y Caracterización

Griselda A. Eimer, Liliana B. Pierella y Oscar A. Anunziata

CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional, CC36-Suc16(5016)-Córdoba-Argentina.

Tel-FAX: 54-351-4690585- email:

e-mail: gimert@sa.frc.utn.edu.ar

Resumo - Abstract

Los materiales mesoporosos M41S presentan actualmente un gran interés en cuanto a la exploración de la química de inclusión intra-cristal. Sus principales aplicaciones se enfocan a las áreas de adsorción / separación, catálisis de grandes sustratos y formación de nuevos materiales compuestos. En este trabajo se prepararon los catalizadores MCM-41 y MCM-48 con Al y Ti incorporado en red mediante síntesis hidrotérmica. Dichos materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y mediciones de área superficial (BET). Los patrones de difracción de rayos X permitieron identificar cada una de las fases (hexagonal y cúbica) y determinar el grado de regularidad estructural. La formación de cada fase particular dependió de las condiciones de síntesis y de la naturaleza del agente plantilla. Un aumento del tiempo de tratamiento hidrotérmico y una disminución de la cantidad de surfactante favorecieron el mayor ordenamiento estructural. Todas las muestras presentaron área superficial superior a 1000m²/g. Mediante FT-IR se detectó la presencia de grupos Si-OH terminales en la estructura.

Actually, the mesoporous materials M41S are very interesting because they have added a new dimension to intrapore inclusion chemistry. Intriguing applications of these materials include catalysis with large substrate molecules, formation of novel nanocomposites and adsorption - separation processes. This work deals the synthesis of aluminum and titanium containing MCM-41 and MCM-48 catalysts through hydrothermal treatment. All the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared (FT-IR) and BET area measurements. The X-ray diffraction patterns allow us identify each phase (hexagonal or cubic) and determine degree of structural regularity. The formation of a particular mesostructure was intimately linked to the surfactant nature and the reaction conditions. The regularity of the samples increased with increasing synthesis time and decreasing template/Si ratio. All the samples showed surface area above 1000m²/g. Moreover, the presence of structural silanol groups associated with a characteristic band at 960 cm⁻¹ was detected thought FT-IR analysis.

Introducción

M41S es el nombre colectivo de una extensa familia de tamicos moleculares mesoporosos que poseen un sistema de mesoporos regular y bien definido, de la cual MCM-41 y MCM-48 son los miembros más populares [1,2]. Estos materiales poseen canales uniformes y el diámetro de poro puede variarse sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. MCM-41

consiste en un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de forma hexagonal. El miembro cubico de la familia M41S (MCM-48) presenta tamaños de poros similares cuando se usan las mismas condiciones de síntesis que para MCM-41, aunque sus canales se encuentran entrelazados y accesibles en las tres dimensiones [1-3]. Estos materiales presentan un considerable interés como sustancias modelo para adsorción de varios gases y vapores [4-6]. Son considerados como adsorbentes selectivos muy

atractivos en técnicas de separación tales como cromatografía líquida de alta performance (HPLC) y cromatografía de fluidos supercríticos (SFC). Tal sistema regular de canales de gran tamaño ofrece una oportunidad única para preparar nuevos materiales compuestos nanoestructurados con propiedades específicas tal como alta estabilidad térmica, química y mecánica, conductividad eléctrica. Así, la encapsulación de filamentos de polímeros conductores, semiconductores y metales de nano tamaño dentro de los canales de MCM permitiría la posibilidad del uso de materiales mesoporosos como dispositivos electrónicos en escala nanométrica. Otras propiedades físicas muy interesantes de estos materiales mesoporosos son: su alta área superficial de hasta 1000m²/g, un volumen específico de poros de hasta 1.3 ml/g y una alta estabilidad térmica; todas estas propiedades los hacen sumamente adecuados para diversas aplicaciones catalíticas. Dichas propiedades catalíticas pueden ajustarse mediante la introducción de distintos cationes metálicos en red [7-9]. La introducción de Al coordinado tetraédricamente en la estructura MCM permite crear sitios ácidos de Bronsted, lo cual es una condición esencial para una gran variedad de reacciones catalíticas de hidrocarburos, además de conferirle propiedades de intercambio iónico [10-12]. La sustitución isomorfa de Si por Ti en red es particularmente interesante por su aplicación a la oxidación de grandes sustratos, usualmente empleados en la síntesis de productos de química fina [13-14]. En general, MCM-41 y MCM-48 se preparan por tratamiento hidrotérmico de geles de aluminosilicato o silicatos en presencia de sales de amonio cuaternario como agente plantilla a temperaturas entre 100 a 200°C. Los materiales de partida más comúnmente usados para este tipo de síntesis son metasilicato de sodio, sílica sol acuosa, Ludox As-30 y aluminato de sodio o sulfato de Al. Actualmente, el tetraetoxisilano (TEOS), libre de sodio y aluminio, es considerada la fuente de silicio más apropiada para la síntesis de MCM. Matsumoto y colaboradores [15] reportaron la síntesis de Al-MCM-41 por hidrólisis de una solución de TEOS-isopropóxido de Al con amoníaco como catalizador. Anunziati y colaboradores [16] estudiaron la síntesis, caracterización y evaluación de propiedades catalíticas de Ti-MCM-41 por hidrólisis de TEOS - tetraisopropil orto titanato. En este trabajo se reporta la síntesis hidrotérmica y caracterización de materiales MCM-41 y MCM-48 con aluminio estructuralmente incorporado usando conjuntamente TEOS y aluminato de sodio como fuentes de Si y Al respectivamente y los surfactantes bromuro de dodeciltrimetilamonio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como agentes plantilla. Se evaluó también la preparación de Ti-MCM-41 mediante tratamiento hidrotérmico del gel de partida TEOS - ortotitanato de tetraisopropilo.

Experimental

Los materiales mesoporosos con Al incorporado en red (Al-MCM-41 y Al-MCM-48) se prepararon por síntesis hidrotérmica usando TEOS (Aldrich, 98%) y NaAlO₂ (Johnson Matthey) como materiales de partida. Ti-MCM-41 se preparó también por tratamiento hidrotérmico empleando TEOS y ortotitanato de tetraisopropilo (Fluka Chemika). Se emplearon como agentes plantilla soluciones en etanol de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTMABr) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTMABr). El pH de síntesis fue ajustado mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de tetrametil amonio. Luego de mezclar los reactivos y agitar durante 5 hs, el gel resultante se calentó a 100°C en un reactor recubierto con teflon bajo presión autógena durante 6-17 días. El producto de reacción sólido final extraído del autoclave se filtró, lavó y secó a 60°C durante toda una noche. La composición molar del gel sujeto a síntesis hidrotérmica fue la siguiente: Si/Al= 20, OH/Si= 0.3, plantilla/Si= 0.15-0.6, agua/Si= 60. Todas las muestras fueron calentadas bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 5 ml/h a 500°C durante 6 hs y subsecuentemente calcinadas en mufla a 500°C durante 6 hs. Los materiales Al-MCM-41 en su forma sódica fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y mediciones de área superficial (BET). Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku que usa radiación CuK α de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 1$ y 10°, a intervalos de 0.01° y velocidad de 2° por minuto. La distancia entre centro de poros se obtuvo por la ley de Bragg usando la posición de la primera línea de difracción (celda unidad hexagonal: d_{100} , celda unidad cúbica: d_{211}). El parámetro reticular a_0 de la celda unidad hexagonal se calculó mediante la ecuación $a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$. Las determinaciones de área superficial específica BET se llevaron a cabo en un equipo MICROMERITICS ASAP 2000. Los análisis FT-IR se realizaron con un espectrómetro JASCO 5300. Los espectros FT-IR de las muestras en la región de vibración reticular se obtuvieron usando la técnica de pastillas de muestra diluida en KBr. Con el fin de determinar si los materiales Na-Al-MCM contenían grupos SiOH, se obtuvieron espectros FT-IR bien definidos en la región de vibración del OH; para ello, se prepararon pastillas autoconsistentes de las muestras aproximadamente de 8mg/cm² que se colocaron en una celda termostatazada con ventanas de CaF₂ que se conectó a una línea de vacío y evacuó durante 8h a 400°C, para luego obtener el espectro FT-IR.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos X de muestras sintetizadas con una relación molar

plantilla/Si=0.45, tratadas hidrotérmicamente durante 10 días y luego calcinadas para remover el plantilla empleando HTMABr (Muestra I) y DTMABr (Muestra II) como agente plantilla. Como se puede observar la naturaleza del surfactante influye esencialmente sobre la naturaleza de la fase formada. Así, cuando se usa HTMABr aparece una estructura cúbica de alta

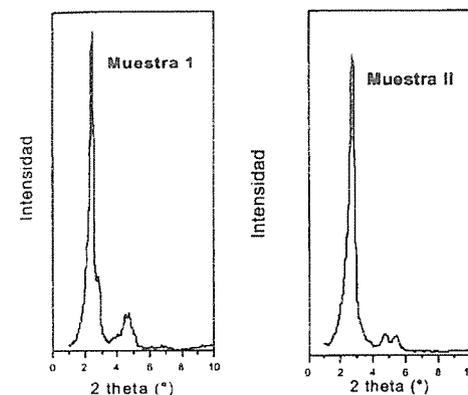


Figura 1: Patrón de difracción de las muestras calcinadas I (Al-MCM-48) y II (Al-MCM-41). Tiempo de síntesis: 10 días, Relación surfactante/Si=0.45.

regularidad cuyo patrón de difracción presenta picos característicos a $2\theta = 2.46$ y 2.82° , similar a los patrones de difracción del miembro cúbico de la familia M41S reportados por varios autores [1,2]. Cuando se emplea DTMABr como plantilla el patrón de difracción de la muestra es el característico de un arreglo regular hexagonal de canales uniformes típico de MCM-41. Se observó una banda muy intensa a $2\theta = 2.7^\circ$, la cual es atribuida a la primera línea (100) de reflexión de la estructura hexagonal. Además de esta fuerte señal aparecen otras bandas más débiles a $2\theta = 4.7^\circ$ y 5.4° atribuidos a las reflexiones 110 y 200 respectivamente. El número de picos bien definidos y su intensidad relativa representa la regularidad relativa de la estructura MCM. Así, ambas muestras sintetizadas presentan claros picos de difracción indicando el alto ordenamiento estructural alcanzado, el cual se mantiene luego de la introducción de aluminio. Además no se observaron picos de difracción correspondientes a otros compuestos de aluminio, tales como alumina cristalina u oxihidróxido de aluminio. Monnier y colaboradores [17] proponen un mecanismo de síntesis de mesoestructuras tipo MCM que permite explicar el rol fundamental que cumple el surfactante en la formación de una mesoestructura particular. Ellos proponen que el área del grupo cabeza (A) de la mezcla del surfactante gobierna la selección de una fase

determinada. La mesofase favorecida sería aquella que permite que A esté lo más cerca posible de un valor óptimo A_0 que es el que permite el empaquetamiento más favorable de la cadena hidrofóbica del surfactante. En un primer paso se forman oligómeros del silicato con densidad de carga suficientemente alta como para permitir una configuración laminar. Luego, la densidad de carga disminuye al ocurrir la polimerización en la interfase silicato-surfactante aumentando A_0 . Esto permite que el área promedio del grupo-cabeza aumente para equilibrar la densidad de carga adoptando una mesoestructura particular. El empleo de uno u otro surfactante implicaría una variación tanto del área del grupo cabeza como de la fuerza iónica induciendo cambios de fase cristal líquido para mantener un empaquetamiento favorable de la cadena hidrofóbica del surfactante. Por otro lado, se alcanzó una fase hexagonal mediante el empleo de HTMABr disminuyendo la relación molar plantilla/Si a 0.3, en concordancia con lo informado por Beck y colaboradores [1] y Koyano y colaboradores [13]. Ambos autores observaron un cambio de una fase hexagonal a cúbica mediante el aumento de concentración del surfactante.

En la Tabla 1 se detalla 2θ característico de la primera línea de difracción, parámetro reticular a_0 , área superficial y grado de ordenamiento de la estructura de poros (regularidad estructural) de las muestras Al-MCM-41 calcinadas preparadas en este estudio, usando DTMABr como plantilla y distintas condiciones de síntesis. Dicho grado de regularidad estructural se evaluó contra una muestra standard (Tiempo de síntesis: 10 días y relación molar surfactante/Si= 0.45) que fue considerada como referencia (100% de regularidad). Esta muestra fue arbitrariamente considerada como material puro dado que mostró el patrón de difracción de rayos X mejor definido y con máxima intensidad de la primera línea de difracción d_{100} . Como se puede observar a igual relación surfactante/Si empleada la regularidad estructural aumenta con el tiempo de síntesis. Además, es bien conocido que la relación surfactante/Si es una variable crítica en la formación de materiales M41S en fase cristal-líquido. Como se puede ver el producto sintetizado con menor relación surfactante/Si presenta niveles de regularidad superiores, por lo que trabajando a relaciones surfactante/Si bajas se pueden obtener materiales de óptimo grado de regularidad estructural a menores tiempos de síntesis. Se ha encontrado que el espesor de la pared de poro para materiales MCM sintetizados bajo procedimientos similares es de aproximadamente 1 nm [18]. Entonces, el diámetro de poro de las muestras sintetizadas, calculado por sustracción de 1 nm del parámetro reticular a_0 , oscila entre 2.73 y 2.84 nm. Pudimos observar también que todas las muestras sufrieron una contracción reticular cercana al 5% luego de la eliminación del agente plantilla mediante tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno y en aire. Además, todas las muestras fueron estables bajo calcinación en aire.

En la tabla 2 se detallan las frecuencias de las bandas de absorción infrarrojo principales de los materiales Al-MCM-41 sintetizados en este estudio, así como una indicación cualitativa de sus intensidades relativas y una

asignación tentativa de las mismas. Las bandas de absorción a 1060 y 1233 cm^{-1} en la muestra II tal como fue sintetizada, es decir antes de la eliminación del plantilla

Tabla 1: Características de las muestras Al-MCM-41 preparadas por uso de DTMABr como plantilla y a distintas condiciones de síntesis.

Muestra	Tiempo de síntesis (días)	Surf/Si	2θ (100) ($^\circ$)	a_0 (nm)	Area superficial (m^2/g)	Regularidad normalizada (%)
(II) calcinada	10	0.45	2.70	3.78	1633	100
(III) calcinada	6	0.45	2.70	3.78	1445	89
(IV) calcinada	17	0.60	2.67	3.82	1598	91
(V) calcinada	10	0.60	2.66	3.84	1504	63

Tabla 2: Análisis FT-IR de las muestras Al-MCM-41 sintetizadas. Frecuencias (cm^{-1}) y asignación de bandas tentativa

Muestras	Estiramiento asimétrico		Si-O Terminal	Estiramiento simétrico	Torsión T-O
	Externo	Interno			
Muestra II como fue sintetizada	1223 (m)	1060 (f)	964 (m)	790 (m)	449 (f)
Muestra II calcinada	1228 (d)	1084 (f)	961 (m)	802 (m)	459 (f)
Muestra III calcinada	1230 (d)	1086 (f)	964 (m)	802 (m)	459 (f)
Muestra IV calcinada	1228 (d)	1082 (f)	962 (m)	802 (m)	460 (f)
Muestra V calcinada	1229 (d)	1080 (f)	963 (m)	800 (m)	461 (f)
Muestra amorfa	1226 (d)	1080 (f)	---	803 (m)	462 (f)

(d): débil; (m): medio; (f): fuerte.

son debidas a modos de estiramiento Si-O asimétrico interno y externo respectivamente. Estas se corren a mayores frecuencias (1084 y 1228 cm^{-1} respectivamente) cuando la muestra se calcina para remover el plantilla [19]. Las bandas a 790 y 449 cm^{-1} para la muestra II antes de la eliminación del plantilla son asignadas a los modos estiramiento Si-O simétrico y torsión Si-O tetraédrico respectivamente; las mismas también se corren levemente a mayores frecuencias bajo calcinación. Tales cambios positivos de posición de las bandas estarían dando cuenta de la contracción reticular y estabilización estructural que sufre el material bajo calcinación. El resto de las muestras calcinadas muestra bandas correspondientes a los modos estiramiento Si-O asimétrico y simétrico y modos torsión Si-O tetraédrico a frecuencias similares. Excepto la muestra amorfa, todas exhiben una banda alrededor de 960 cm^{-1} , la cual podría ser asignada a vibraciones de estiramiento de grupos Si-O terminales [20-23]. La presencia de dichos grupos fue confirmada mediante análisis IR de las muestras calcinadas, después de calentamiento en vacío (10^{-3} Torr) a 400 $^\circ\text{C}$ durante 8 hs en el rango 3900-3300 cm^{-1} . Todas las muestras exhibieron bandas a 3740 cm^{-1} indicando la presencia de grupos silanol no ácidos [12,22].

En la Figura 2 se muestra el grado de ordenamiento de la estructura de poros, dado por la intensidad relativa de la reflexión de Bragg (100) con respecto a la muestra standard, versus la relación de intensidad de absorción de las bandas IR 960/800 cm^{-1} . Como se puede observar la

regularidad estructural incremento proporcionalmente con la intensidad de la banda asociada con Si-O terminales.

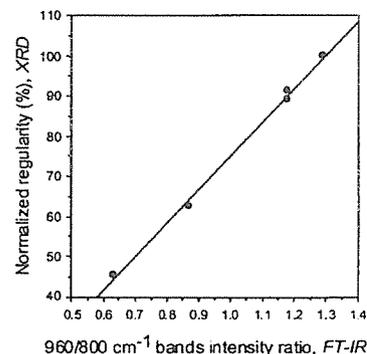


Figura 2: Grado de ordenamiento de la estructura de poros de las muestras en función de la relación de intensidades de absorción IR de las bandas 960/800 cm^{-1}

Así, un estudio de Infrarrojo preliminar podría ayudarnos a predecir a priori acerca del grado de regularidad de una muestra Al-MCM-41. La correlación de los análisis FT-IR - XRD nos permitió maximizar la caracterización de los materiales mesoporosos MCM-41 sintetizados.

En este momento se está estudiando la síntesis de MCM-41 con Ti incorporado en red empleando ortotitanato de tetraisopropilo en solución de metanol como fuente de Ti. La composición del gel de partida sometido a tratamiento hidrotérmico a 100 $^\circ\text{C}$ durante 10 días fue: Si/Ti=20; surfactante (HDTMABr)/Si=0.2; OH/Si= 0.3; agua/Si= 60. En la Figura 3 se muestra el patrón de difracción de este material luego de la remoción del agente plantilla. Como se puede observar se obtuvo una estructura hexagonal característica de Ti-MCM-41, aunque la regularidad estructural obtenida no fue óptima dado el patrón de difracción de rayos X no muy bien definido que presenta. La muestra fue analizada por XAS (XANES, EXAFS) en el borde K del Ti. De los resultados XANES se observa que no existe una única coordinación para el Ti. En el número de enlaces Ti-O existiría una preponderancia de altas coordinaciones. Atendiendo a la caracterización hecha por EXAFS no se observan enlaces Ti-Ti, es decir que no hay vecinos Ti-Ti dentro de los 5 o 6 Å. En ese rango se observan sólo 2 esferas de coordinación de oxígeno. Estos análisis se realizaron en colaboración con el Dr Requejo (UNLP), en el laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil. Se espera continuar el estudio de las variables de síntesis con el objetivo de mejorar el grado de pureza del material obtenido. Dichos catalizadores serán evaluados en reacciones de oxidación de grandes moléculas, cuya efectividad ya ha sido probada [13, 24].

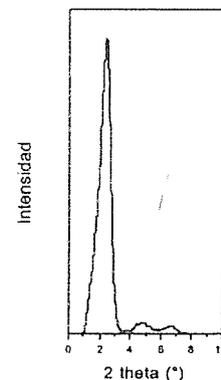


Figura 3: Patrón de difracción de la muestra Ti-MCM-41. Agente plantilla empleado: HTMABr, Tiempo de síntesis: 10 días, Relación surfactante/Si=0.2.

Conclusiones

Se prepararon materiales MCM-41 conteniendo Al en red con una relación Si/Al= 20 mediante síntesis hidrotérmica usando aluminato de sodio y tetraetoxi silano como fuente de Al y Si respectivamente [25]. La naturaleza del surfactante usado como agente plantilla (bromuro de dodeciltrimetilamonio o bromuro de hexadeciltrimetilamonio) influyó marcadamente sobre la naturaleza de la estructura formada. El surfactante de mayor cadena hidrocarbonada permitió obtener una fase cubica (Al-MCM-48) mientras que empleando el surfactante de cadena menor bajo las mismas condiciones de síntesis una fase hexagonal fue obtenida (Al-MCM-41). Ambas fases mostraron patrones de difracción de rayos X característicos de alta definición. Las condiciones de síntesis influyeron sobre el grado de regularidad del material Al-MCM-41 sintetizado, el cual es favorecido por un incremento del tiempo de tratamiento hidrotérmico y una disminución de la relación surfactante/Si. Un análisis de FT-IR de las muestras nos permitió obtener información de la red de la mesoestructura antes y después de la remoción del plantilla. El corrimiento hacia mayores frecuencias de la posición de las bandas asignadas a estiramiento Si-O podría atribuirse a la formación de nuevos puentes siloxano con la subsecuente contracción reticular después de calcinación. La presencia de una banda a 960 cm^{-1} , asociada con grupos silanol fue detectada en todas las muestras cristalinas analizadas. Una fase hexagonal de MCM con Ti incorporado en red (Ti-MCM-41) fue obtenida mediante tratamiento hidrotérmico del gel TEOS - ortotitanato de tetraisopropilo. Mediante caracterización XAS en el borde K del Ti fue posible determinar la distancia y naturaleza de los átomos vecinos del Ti.

Agradecimientos

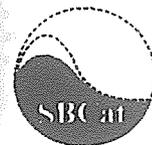
Los autores agradecen a CONICET de Argentina por el soporte financiero de sus investigadores. El presente trabajo fue soportado parcialmente por subsidio de CONICOR - ARGENTINA, Sub 4716/99 y Sub. 4810/99

Referencias

1. C.Kresge, M.Leonowicz, W.Roth, J.Vartuli, J.Beck, Nature 359 (1992) 710.
2. J.Beck, J.Vartuli, W.Roth, M.Leonowicz, C.Kresge, K.Schmitt, C.Chu, D.Olson, E.Sheppard, S.McCullen, J.Higgins, J.Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.
3. A.Monnier, F.Schuth, Q.Huo, D.Kumar, D.Margolese, R.Maxwell, G.Stucky, M.Krishnamurthy, P.Petroff, A.Firouzi, M.Janicke, B.Chmelka, Science, 261 (1993) 1299.
4. R.Schmidt, M.Stocker, E.Hansen, D.Akporiaye, O.Ellestad, Microporous Mater., 3 (1995) 443.

5. M. Grun, A.Kurganov, S.Schacht, F. Schuth, K.Unger, J.Chromatogr. A, 740 (1996) 1.
 6. M.Grun, I.Lauer, K.Unger, Adv. Mat., 9 (1997) 254.
 7. A.Corma, V.Fornes, M.Navarro, J.Perez Pariente, J. Catal., 148 (1994) 569.
 8. P.Tanev, M.Chibwe, T. Pinnavaia, Nature, 368 (1994) 321.
 9. R.Schmidt, D.Akporiaye, M.Stocker, O.Ellestad, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,(1994) 1493.
 10. Y.Sun, Y.Yue, Z.Gao, Applied Catalysis A: General 161 (1997) 121.
 11. H.Kosslick, G.Lischke, B.Paelitz, W.Storek, R.Fricke, Applied Catalysis A: General, 184 (1999) 49.
 12. B. Chakraborty, B.Viswanathan, Catalysis Today 49 (1999) 253
 13. K. Koyano, T. Tatsumi, *Microporous Materials*, 1997, 10, 259.
 14. C. Rhee, J.Lee, *Catalysis Today*, 1997, 38, 213
 15. A.Matsumoto, H.Chen, K.Tsutsumi, M.Grun, *Micropor. and Mesopor. Mater.*32(1999) 55.
 16. O.Anunziata, L.Pierella, F.Requejo, E.Lede, 2nd Int. Symp. Mesop. Mol. Sieves (2000) Canadá.

17. A.Monnier, F.Schuth, Q.Huo, D.Kumar, D.Margolese, R.Maxwell, G.Stucky, M.Krishnamurty, P.Petroff, A.Firouzi, M.Janicke, B.Chmelka, *Science*, 1993, 261, 1299.
 18. K. Moller, T. Bein, R. Fischer, Chem. Mater., 10 (1998) 1841.
 19. M.V. Landau, S.P. Varkey, M. Herskowitz, O.Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33 (1999) 149.
 20. J.Perez Pariente, J.Sanz, V.Fornes and A. Corma, J. Catal., 124 (1990)217.
 21. M. Cambor, A. Corma, J. Perez Pariente, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993) 557.
 22. M.A. Cambor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1996) 1339.
 23. S. Dzwigaj, P.Massiani, A. Davidson, M.Che, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155 (2000) 169.
 24. Anunziata, Pierella Beltramone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 149 (1999) 255.
 25. G.A. Eimer, L.B.Pierella and O.A. Anunziata, to be published.



Síntesis de Diacetilo empleando V/ZSM5: Estudio cinético

Andrea R. Beltramone, Liliana B. Pierella y Oscar A. Anunziata

CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Córdoba-

Universidad Tecnológica Nacional, CC36 -Suc16 (5016)- Córdoba-Argentina.

Tel-FAX: 54-351-4690585-

email: oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumo - Abstract

La síntesis de 2,3 butanodiona o diacetilo se estudió empleando una zeolita selectiva ZSM-5 impregnada con vanadio como catalizador y oxígeno como agente oxidante. V-ZSM-5 se sintetizó por el método del sol-gel y se caracterizó por BET, FTIR, XRD y absorción de piridina. En el presente trabajo presentamos un estudio detallado de la cinética que gobierna el sistema catalítico obteniéndose una relación de primer orden entre la conversión y la concentración de oxígeno. Se obtuvo una energía de activación de 16 Kcal/mol.

Diacyetyl (2,3-butanedione) synthesis from methyl ethyl ketone over oxidation zeolite ZSM-5 impregnated with vanadium using O₂ as oxidant was studied. V-ZSM-5 type materials were synthesized by sol-gel method and characterized by BET, FTIR, XRD, pyridine adsorption and template desorption. A detailed kinetic study was realized for the oxidation reaction, a linear relationship was observed between the conversion and partial pressure of oxygen, and a activation energy of 16 Kcal/mol was encountered.

Introducción

Es bien conocido que la oxidación de cetonas da una variedad de productos en concordancia con el agente oxidante y las condiciones de reacción. Cuando se utiliza un agente oxidante fuerte tal como permanganato de potasio o ácido crómico, el enlace carbono-carbono se rompe en la posición α relacionada al grupo carbonilo dando ácidos carboxílicos [1-2]. En el caso de agentes oxidantes moderados, el esqueleto de carbono original del reactante se mantiene en los productos.

El diacetilo es comúnmente utilizado en la preparación de manteca sintética, vinagre, café y otros alimentos[3]. Ha sido sintetizado a partir de metil etil cetona (MEC) por dos métodos químicos: la oxidación de MEC para dar un compuesto isonitroso seguido por la hidrólisis de este compuesto con HCl para dar finalmente diacetilo [4] y la oxidación catalítica directa a partir de MEC, siendo este método superior al convencional.

La metil etil cetona es convertida muy fácilmente a ácido acético y acetaldehído por una fisión oxidativa del enlace central CC con catalizadores de óxidos metálicos tales MoO₃- o V₂O₅ [5]. Además de ácido acético, acetaldehído y óxidos de carbono, el diacetilo es obtenido en pequeñas

cantidades en la oxidación de MEC. A causa de su fórmula química y su alta reactividad sobre catalizadores de mezclas de óxidos como V₂O₅, se supone que el diacetilo es un intermediario en la oxidación de MEC hacia ácido acético [6-7]. Ai y col.[8] encontraron que V₂O₅-P₂O₅ son efectivos en la formación de diacetilo, esto es predecible a partir del descubrimiento de que el diacetilo se forma en la oxidación de n-butenos sobre V₂O₅-P₂O₅. Recientemente encontramos que el novedoso método del sol-gel ha sido una alternativa para preparar fácil y exitosamente Na-ZSM-5 [9]. El objetivo de este trabajo es la síntesis de diacetilo a partir de MEC sobre una zeolita ZSM-5 impregnada con vanadio y la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción y su energía de activación.

Experimental

Preparación del catalizador V/ZSM-5

La muestra de V/ZSM-5 fue preparada utilizando los siguientes reactantes: TEOS (tetraetilortosilicato), como fuente de sílice y aluminato de sodio para Al. TPAOH

(hidróxido de tetrapropilamonio) como agente plantilla, de acuerdo a los siguientes pasos:

Paso a: El aluminato disuelto en agua es agregado a la solución de TEOS a 0°C. La solución obtenida es agitada durante 80 min.

Paso b: La solución final del *paso a* se convierte en un coque sólido por adición del agente plantilla a temperatura ambiente. El xerogel obtenido se seca durante toda la noche a 110°C.

Paso c: El xerogel obtenido en el *paso b* fue impregnado con el agente plantilla en solución mediante el método de impregnación húmeda, el gel de SiO₂/Al₂O₃ se colocó en un reactor de teflón tipo autoclave y cristalizado a 170°C por 56 h. El producto final fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a 110°C. El agente plantilla fue desorbido bajo atmósfera de N₂ con un flujo de (20 ml/min) desde 110°C a 520°C a temperatura programada (10°C/min) y luego calcinado en aire a 520°C por 12 h para obtener la zeolita Na-ZSM-5. La forma amonio del catalizador se preparó usando Na-ZSM-5 como material de partida por intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio 1M a 80°C por 40 h. Las zeolitas que contienen vanadio fueron preparadas empleando NH₄-ZSM-5 por impregnación con una solución de vanadio(IV) óxido sulfato pentahidratado (O.S.V. 5H₂O). Luego el catalizador impregnado fue calentado bajo atmósfera de N₂ (10ml/min) desde 110°C a 500°C a temperatura programada (10°C/min) y luego calcinado en aire a 500°C por 10 h para obtener V/ZSM-5. El material tiene una relación Si/Al= 17 y un contenido de vanadio de 0,5, 1,5, 2, y 3 p/p % con respecto a la masa del catalizador.

Caracterización de los catalizadores

Los estudios de Difracción de Rayos X de polvo con aplicación de Radiación Sincrotrón se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. LNLS/CNPq, Campinas SP-Brasil. Las determinaciones de las áreas superficiales se obtuvieron trabajando en un equipo ASAP 2000. Los estudios de espectroscopia infrarroja se realizaron empleando un espectrómetro JASCO 5300. Para los análisis de la zona de absorción de la red zeolítica se prepararon pastillas al 0,05 % en KBr y para las adsorciones y termodesorciones de piridina, se emplearon pastillas autoconsistentes de las muestras y una celda de vacío termostatizada con ventana de fluoruro de calcio. Los estudios de Termodesorción Programada (TPD) se realizaron empleando un programador INSTRELEC, que permite variar pendiente de calentamiento. Se trabajó a pendiente de 10-20°C/min y flujo de nitrógeno de 20 ml/min. Los productos termodesorbidos se analizaron empleando un detector FID. Los resultados de XRD indican buena cristalinidad de las muestras y confirman la geometría ortorrómbica característica de ZSM-5. FTIR confirma la cristalinidad de las muestras y presenta una banda a 968 cm⁻¹ indicando la presencia de vanadio como

contra-ión. Los resultados de TPD también dan cuenta de la alta cristalinidad del catalizador con una temperatura máxima de pérdida de masa (desorción del plantilla) a 400°C.

Reacciones de conversión

Las reacciones estándar de oxidación de metil etil cetona (Sintorgan 99 %) fueron realizadas en un reactor de flujo pistón a presión atmosférica, montado verticalmente dentro de un horno. Se utilizó oxígeno como agente oxidante. Las condiciones de reacción están indicadas en las figuras. Los productos de reacción fueron analizados por Cromatografía Gaseosa con una columna capilar AT-Wax de 30 m y un Espectrómetro de Masas GC-MS 823.

Resultados y Discusión

Efecto del contenido de Vanadio en V/ZSM-5

En la tabla 1 se muestran los resultados de TOF (Turn Over Frecuency) para muestras de NaV/ZSM-5 y HV/ZSM-5 con distinto contenido de V. La muestra NaV/ZSM-5 se obtuvo por impregnación con vanadio óxido sulfato de la forma sódica de la zeolita ZSM-5 y la muestra HV-ZSM-5 por impregnación con vanadio óxido sulfato de la forma ácida (por intercambio de la forma sódica con ClNH₄) de la zeolita ZSM-5.

Tabla 1: TOF para muestras de NaV/ZSM-5 y HV/ZSM-5

V (%p/p)	TOF (molec. sitios ⁻¹ s ⁻¹)	
	NaV/ZSM-5	HV/ZSM-5
0,5	0,0161	0,0186
1,5	0,0106	0,0125
2	0,0082	0,0064
3	0,0027	0,0021

Como se puede ver el incremento en el contenido de V implica materiales con distinto tipo de sitios activos. En la figura 1 se grafica el rendimiento de productos (expresados en moléculas de producto/sitios.seg) contra TOF. Se puede observar que para ambos catalizadores, la diona (diacetilo) sería un producto primario inestable, que el ácido acético aparece como secundario a expensas de la diona y que el acetaldehído se produce de la ruptura inicial de la MEC y como tal es primario, así la muestra HV/ZSM-5 es más activa para la ruptura C-C de la MEC que la NaV/ZSM-5.

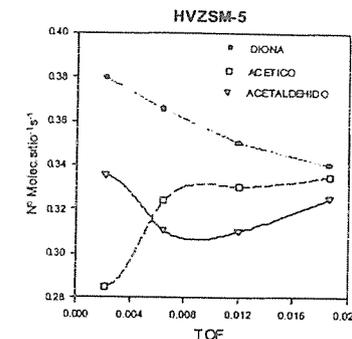
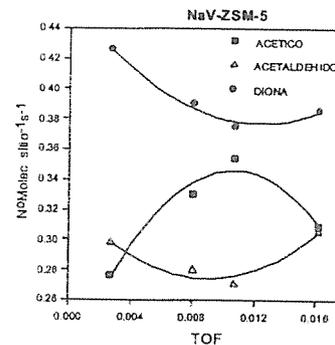


Figura 1: Rendimiento de productos expresados en moléculas de producto/sitio.seg. en función del TOF

Efecto de la presión parcial de oxígeno

Los experimentos fueron llevados a cabo como se describen en la sección experimental. La zeolita NaV/ZSM-5 con 0,5 % p/p de vanadio se utilizó para realizar las experiencias por ser la zeolita que dio el mejor rendimiento. Se varió la presión parcial de oxígeno entre: 0,6, 0,75 y 0,9 atm. En la figura 2, la conversión de MEC se grafica en función de W/F para las tres presiones parciales de oxígeno. En esta figura se observa un incremento lineal en la velocidad inicial de la reacción con el incremento de la presión parcial, lo cual indica que la oxidación de MEC es de primer orden con respecto a la concentración del oxidante. La conversión máxima fue proporcional a la presión parcial de oxígeno.

Por lo tanto la ecuación cinética de la reacción puede ser descrita de la siguiente manera:

$$r = k \cdot P_{O_2} \quad (1)$$

De acuerdo a la relación entre la conversión relativa X y el tiempo de contacto W/F se puede derivar:

$$\ln(1-X) = -k \cdot W/F \quad (2)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de la velocidad de reacción de primer orden, los valores de ln(1-X) son graficados versus el tiempo de contacto (ver más adelante figura 4), donde X representa la fracción convertida de MEC. De la pendiente de la recta se puede obtener el valor de la constante de primer orden k, la cual puede utilizarse para caracterizar la actividad del catalizador.

La dependencia de primer orden de la conversión con respecto a P_{O2} es consistente con la participación de oxígeno molecular y esto sugiere que el oxígeno molecular es la especie activa que reacciona con MEC.

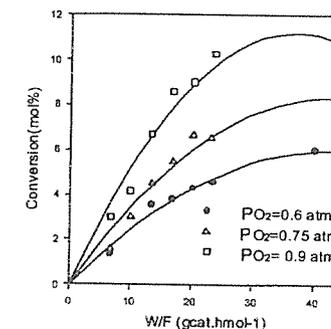


Figura 2: Conversión de MEC vs W/F a diferentes presiones parciales de oxígeno y T= 200°C

Efecto de la temperatura de reacción

La influencia de la temperatura de reacción sobre la oxidación de MEC se muestra en la figura 3. En esta figura se representa la conversión frente a W/F para reacciones conducidas a 200, 250 y 350°C. El tiempo de contacto se varió cambiando las cantidades de catalizador (100, 150, 200, 250, 300, 350 mg). El flujo de MEC se mantuvo fijo en 1,34 ml/h (a 25°C).

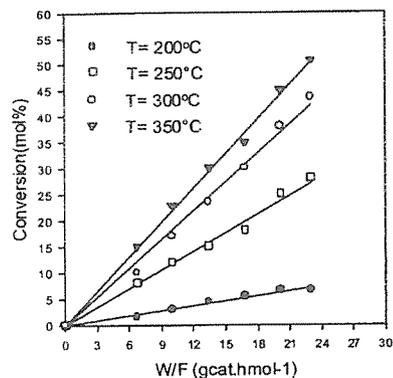


Figura 3: Conversión de MEC vs W/F a diferentes temperaturas de reacción, $P_{O_2} = 0,75 \text{ atm}$

El valor de k para cada temperatura puede ser obtenido a partir de las curvas por aplicación de la ecuación (2), donde k es la pendiente de cada línea (figura 4). En la figura 5 se muestra un gráfico de Arrhenius para la reacción de primer orden obtenido de las curvas de conversión, derivándose del mismo la energía de activación para la oxidación de MEC.

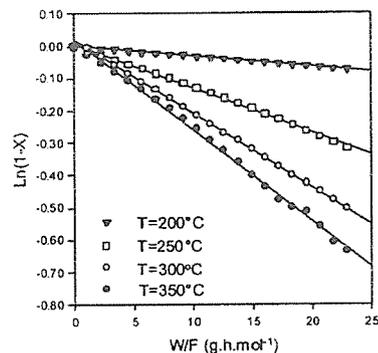


Figura 4: Relación de primer orden entre la conversión relativa X y W/F

Como se puede observar en la figura 3, cerca del 10 % de la MEC se convierte a bajas temperaturas (200 °C), mientras que la conversión se incrementa con un aumento de la temperatura. Esto nos induce a examinar el efecto de la temperatura sobre la reacción. Como puede observarse en la figura 4, se

obtuvo una relación casi lineal a cada temperatura, sugiriendo la validez de la aproximación de primer orden.

Luego los valores de la constante de velocidad de primer orden estimados a partir de las pendientes iniciales, en la figura 5 fueron graficados de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. Se obtuvo una razonable línea recta. La energía de activación aparente calculada fue de 16 Kcal/mol.

Investigaciones posteriores de la reacción de oxidación revelaron que la relación de (aldehído + ácido acético) a diacetilo se incrementa con la conversión como muestra la figura 6. Esto sugiere que el ácido acético es un producto secundario a partir del diacetilo que es un producto primario

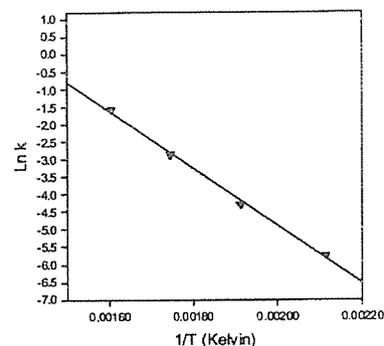


Figura 5: Gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad de primer orden en la oxidación de MEC.

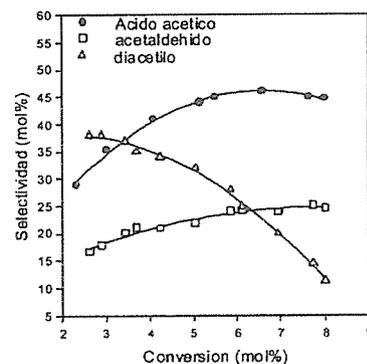


Figura 6: Selectividad frente a conversión de MEC, $P_{O_2} = 0,75 \text{ atm}$, $T = 200^\circ\text{C}$

Conclusiones

El estudio cinético realizado empleando V/ZSM-5 muestra que la velocidad es proporcional a la concentración de oxígeno aún a altos niveles de concentración y a bajas temperaturas. Este hecho es diferente a lo observado en oxidaciones sobre catalizadores ácidos a altas temperaturas [10-14]. Sin embargo, una buena relación proporcional observada en la oxidación de *n*-butenos a ácido acético a temperaturas menores de 250°C [15], nos hace considerar que la dependencia de primer orden es comúnmente observada en la fisión oxidativa C-C desarrollada a bajas temperaturas.

La energía de activación aparente obtenida es de 16 Kcal/mol. La energía de activación aparente en oxidaciones con V_2O_5 -óxidos esta en el rango de 12 a 30 Kcal/mol [16].

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET de Argentina por el soporte financiero de sus investigadores. El presente trabajo fue soportado parcialmente por subsidio de CONICOR - ARGENTINA, Sub 4716/99 y Sub. 4810/99

Referencias

- 1 R. Burtner, J. Brown, J. Amer.Chem. Soc., 75(1953)2334
- 2 C. Schlemmer, Ann., 161(1872)263
- 3 "The Merck Index", Ninth ed., No.2923. Merck, Rathway, N.J., 1976
- 4 W.Semon, Org. Synth., 2(1943)204
- 5 M.Ai, P. Boutry, R. Montarnal, Bull.Soc.Chim. Fr., (1970)2275
- 6 T.Yamashita, S.Ninagawa, T. Kato, Bull .Jpn.Pet. Inst.,18(1976)167
- 7 T. Yamashita, Y. Matsuzawa, S.Ninagawa, Bull .Jpn.Pet. Inst, 19(1977)109
- 8 M. Ai, J. Catal., 89(1984)413
- 9 O.Anunziata, L.Picrella, A.Beltramone, Stud.Surf.Sci.Catal., 125(1999)523
- 10 M. Ai, Thesis, Faculte de Sciences de Paris, 1966
- 11 R. Varma, D. Saraf, J.Catal., 55(1978)361
- 12 M. Ai, J. Catal., 71(1981)78
- 13 M. Ai, J. Catal., 85(1984)324
- 14 J. Juusola, R. Mann, J. Downie, J. Catal., 17(1970)106
- 15 K. Kaneko, T. Koyama, Y. Nagashima, S. Wada, Nippon Kagaku Kaishi, (1974) 1111
- 16 L. Margolis, "Kataliticheskoye Pkislennie Uglevodorodov", Izd. Kimiya, Leningrad, 1967



Estudo da Decomposição do Complexo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ Parcialmente Decomposto na Zeólita X após Reidratação

Alexandre C. C. Rodrigues* e José L. F. Monteiro

NUCAT-PEQ-COPPE-UFRJ, Caixa Postal 68502, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil, FAX: 55-21-5628300, e-mail: Camacho@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

O efeito da reidratação de um complexo aminado parcialmente decomposto localizado no interior do sistema poroso de uma zeólita X sobre sua posterior decomposição foi estudado por espectroscopia no UV-Visível, por espectroscopia no infravermelho e por espectrometria de massas. A decomposição do complexo aminado ocorre em etapas e é influenciada pela exposição ao ambiente. O complexo parcialmente decomposto apresentou, após exposição ao ambiente, recuperação de sua configuração quadrado planar pela substituição dos ligantes amin perdidos por ligantes aquo. Esta substituição favoreceu a decomposição do complexo remanescente a temperatura mais baixa. A adsorção do NO foi evidenciada por espectroscopia no infravermelho para a amostra parcialmente decomposta e exposta ao ambiente, uma vez que as bandas relacionadas a espécies carbonatadas, presentes na região entre 1700-1300 cm^{-1} , e que obstruem a visualização do NO, não são observadas após reidratação.

The effect of rehydration of an aminated complex partially decomposed located on the porous system of an X zeolite on its further decomposition was studied by means of diffuse reflectance spectroscopy, FTIR spectroscopy and mass spectrometry. The decomposition of the complex showed to happen in steps and to be influenced by ambient exposure. The exposure of the sample containing a partially decomposed complex showed the recovery of the square planar configuration of the complex by the replacement of the lost amin ligands by aquo ligands. That replacement favored the decomposition. Which started at lower temperature. The NO adsorption became more evident on the infrared spectra of the sample partially calcined and exposed to ambient because of the absence of carbonate-like species, normally observed at 1300-1700 cm^{-1} , that is the same region of NO adsorption bands.

Introdução

Embora a catálise por metais sobre zeólitas ácidas venha sendo estudada há bastante tempo, o interesse por sistemas envolvendo metais nobres sobre zeólitas básicas é mais recente^{1,2}, tendo crescido muito devido a seu grande potencial na aromatização de parafinas.

A calcinação do complexo metálico precursor é etapa determinante para algumas características do catalisador, já que a localização e o tamanho das partículas metálicas obtidas após redução dependem fortemente do estado do catalisador após a calcinação (localização dos cátions metálicos, ocorrência de autoredução, formação de óxidos de metais nobres)³.

Embora existam diversos trabalhos na literatura sobre a decomposição do complexo tetraminplatina (II) (etapa de calcinação)⁴⁻⁹, a pouca informação apresentada sobre as etapas envolvidas e sobre sua relação com a localização dos cátions gerados durante a decomposição, é controversa^{4,9}, o que, em parte, pode ser atribuído ao emprego de condições diferentes de decomposição. Resultados anteriores do grupo¹⁰⁻¹¹, obtidos sob diversas condições, mostraram que a decomposição do complexo ocorre em etapas.

Neste trabalho estudou-se o efeito, durante a etapa de calcinação, da reidratação do complexo $Pt(NH_3)_4^{2+}$ parcialmente decomposto, em zeólita X sobre sua posterior decomposição. O objetivo foi obter mais informações sobre a natureza das espécies presentes e sua interação com a água, uma vez que a zeólita X

apresenta grande afinidade pela água e a exposição de amostras previamente tratadas ao ambiente nem sempre pode ser evitada. Para tal, empregou-se a espectrometria de massas, a espectroscopia no UV-Visível e a espectroscopia no infravermelho.

Experimental

2.1. Preparo das amostras

Foi utilizada uma zeólita X na forma sódica como material de partida com SAR igual a 2,5. A inclusão do ion de interesse foi realizada por meio de troca iônica com cloreto de tetraminplatina (II), tendo sido utilizada uma relação Pt^{2+} / Na^+ igual a 0,0086.

A solução foi adicionada, gota a gota, durante 6 horas, a uma suspensão aquosa da zeólita, mantida sob agitação a 353 K. Após a adição da solução do precursor, a agitação foi mantida por 20 horas a temperatura ambiente. Procedeu-se à filtração e à lavagem da zeólita até ausência de ions cloreto nas águas de lavagem, seguindo-se a secagem a 393 K.

A composição química da amostra foi determinada por absorção atômica.

2.2. Espectrometria de Massas

A decomposição termoprogramada (TPDE) do complexo foi acompanhada por um espectrômetro de massas quadrupolo tipo Dycor / Metek, monitorando-se hidrogênio ($m/z=2$), amônia ($m/z=15$), água ($m/z=17$ e 18), nitrogênio ($m/z=14$ e 28), óxidos de nitrogênio ($m/z=14$, 15, 28, 30, 44, 46), oxigênio ($m/z=32$), dióxido de carbono ($m/z=12$, 28 e 44) e cloreto de hidrogênio ($m/z=36$). As análises quantitativas foram baseadas nas áreas dos picos dos diversos componentes e seus perfis de fragmentação, com o uso de fatores de calibração e de deconvolução numérica.

Foram empregados dois procedimentos distintos, a saber:

- ✓ Amostra 1 - Decomposição em corrente de hélio / oxigênio (5% O_2), com taxa de aquecimento de 5 K/min até 923 K
- ✓ Amostra 2 - Decomposição em corrente de hélio / oxigênio (5% O_2), com taxa de aquecimento de 5 K/min até 573 K; em seguida, a amostra era resfriada, exposta ao ambiente para adsorção de água, e novamente aquecida a uma taxa de 5 K/min até 923 K.

2.3. Espectroscopia no Infravermelho

Utilizou-se um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer 2000 com resolução de 4 cm^{-1} . A amostra foi aquecida sob uma corrente de oxigênio / nitrogênio (5 % O_2) a uma taxa de 5 K/min até 473 K, mantida nessa temperatura por 1 h e, após resfriamento até a temperatura ambiente, foi feita a

aquisição do primeiro espectro sob vácuo de 10^{-4} torr. A seguir, repetiu-se o procedimento anterior até o patamar a 473 K, retomando-se o aquecimento a 0,5 K/min até a temperatura final de 503 K. Atingida a temperatura final, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e nova leitura foi feita, após ter sido feito vácuo. Este mesmo procedimento foi repetido para as temperaturas finais de 540 K, 573 K e 633 K.

A amostra empregada no estudo da reidratação era previamente aquecida com uma taxa de 5 K/min até 473 K, mantida nessa temperatura por 1 h e, aquecida até 540 K com taxa de 0,5 K/min, sendo então resfriada e exposta ao ambiente, ao que seguia o mesmo procedimento de análise explicado anteriormente.

2.4. Espectroscopia no UV-Visível

Utilizou-se um espectrofotômetro VARIAN - Cary 5 equipado com acessório de refletância difusa (Harrick Sci) e câmara de pré-tratamento modelo HVC-DR2. A zeólita NaX foi usada como referência, tendo sido submetida aos mesmos tratamentos térmicos aplicados a amostra contendo platina.

Uma primeira aquisição de espectro foi feita a 298 K. Um segundo espectro foi adquirido após aquecimento em corrente com 5% de oxigênio em hélio, com taxa de aquecimento de 5 K/min até 540 K e resfriamento até a temperatura ambiente. Um terceiro espectro foi adquirido após exposição da amostra anterior ao ambiente.

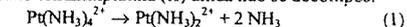
Resultados e Discussão

A composição química da zeólita empregada, determinada por absorção atômica, indicou $Pt_{0,71}Na_{83,6}Al_{185}Si_{110}O_{384}$ como cela unitária para a zeólita denominada PtNaX.

3.1. Espectroscopia no UV - Visível

A figura 1 mostra os espectros na região do UV-Visível. O espectro da amostra original apresenta uma banda em torno de 300 nm. Esta banda está relacionada a uma transição d-d da platina presente no complexo tetraminplatina (II).

Com o aquecimento até 540 K, nota-se o aparecimento de uma banda em menor comprimento de onda, em torno de 240 nm. Esta transição d-d é característica do complexo trans-diaminplatina (II) e evidencia a remoção de parte dos ligantes amin (equação 1)¹². Pode-se ainda observar uma ondulação em torno de 300 nm, indicando que parte do complexo tetraminplatina (II) ainda não se decomps.



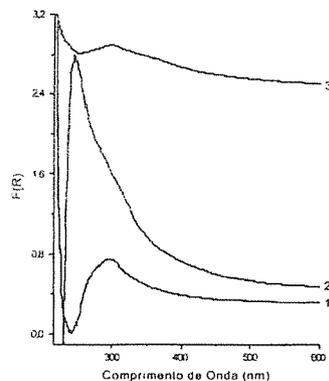
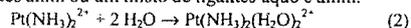


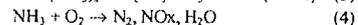
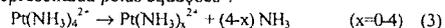
Figura 1. Espectroscopia no UV-Visível (1- amostra original, 2 decomposta até 540 K, 3- após exposição ao ambiente)

A exposição da amostra anterior ao ambiente promove a readsorção da água perdida. Esta, por sua vez, substitui os ligantes amina perdidos por ligantes aquo, recuperando a configuração quadrado planar do complexo, perdida durante o aquecimento (equação 2). A incorporação de ligantes aquo pode ser evidenciada pelo desaparecimento da banda característica do complexo trans-diaminplatina (II) e pelo aparecimento de uma banda em torno de 300 nm. Esta banda se deve a formação de um complexo contendo ligantes aquo e amina. Os parâmetros quânticos para estes dois ligantes são muito próximos¹³, não podendo-se diferenciar entre um complexo contendo ligantes aquo, ligantes amina ou um misto de ligantes aquo e amina.



3.2. Espectrometria de Massas

A decomposição do complexo pode ser, resumidamente, representada pelas equações⁴:



Em todos os casos já estudados^{8,11}, observou-se que a liberação dos compostos ao longo da decomposição do complexo ocorria em etapas distintas. A deconvolução permitiu quantificar a contribuição destas etapas.

Dos vários componentes monitorados, não foi observada a evolução de cloreto de hidrogênio, confirmando a total remoção de íons cloreto na etapa de lavagem, e de N_2O , NO_2 e NH_3 .

A figura 2 mostra os resultados de TPDE para a amostra 1 (calcinação com taxa de 5 K/min até 923 K). A liberação de compostos nitrogenados se deu em três etapas: 473-603, 543-653 e 663-833 K.

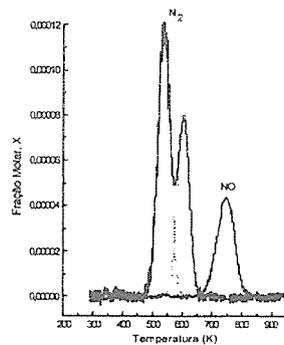


Figura 2. Decomposição do complexo na zeólita PtNaX

A quantificação dos gases liberados é apresentada nas tabelas a seguir como percentual da quantidade total de amônia presente na zeólita antes do início da decomposição. Pela tabela 1, pode-se ver que, na decomposição direta, ocorre predominância na liberação de nitrogênio, com 86% do total de grupos amina liberados sob esta forma, contra cerca de 14% liberados como NO.

Tabela 1. Gases liberados durante a decomposição termoprogramada da amostra 1

Etapas	NO (%)	N ₂ (%)	Total (%)
1	-	52	52
2	-	34	34
3	14	-	14
Total	14	86	100

A primeira e segunda etapas devem-se à presença de complexo nas supercavidades: a primeira refere-se à transformação do complexo tetraminplatina em diaminplatina e a segunda à decomposição deste último, correspondendo à liberação dos grupos amina em pares, o que concorda com estudos de termogravimetria¹⁴. Quanto à última etapa, esta se deve ao NO formado na segunda etapa, que se adsorve na zeólita. Devido à necessidade de altas temperaturas, especula-se que este tenha migrado para as cavidades sodalita¹⁵.

A amostra 2 (figura 3) foi gerada por calcinação até 573 K, reidratação e recalinação nas mesmas condições até 923 K. Assim, à luz do comentado anteriormente, espera-se que grande parte do complexo tetraminplatina tenha sido decomposto durante a primeira calcinação, gerando o complexo diaminplatina.

De fato, apenas se observam duas etapas, que podem ser atribuídas a decomposição do complexo diaminplatina na supercavidade e a liberação do NO presente nas cavidades sodalita. Contudo, se esperaria que a decomposição do complexo diaminplatina se desse acima de 543 K e o que se observou foi sua decomposição em temperatura próxima à da decomposição do complexo tetraminplatina (II).

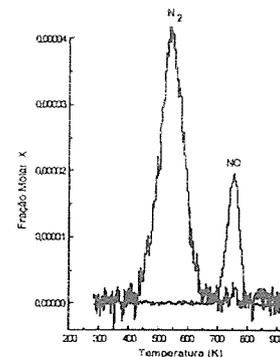


Figura 3. Decomposição do complexo na zeólita PtNaX previamente decomposta até 573 K

A decomposição a temperatura mais baixa está relacionada à recuperação da configuração quadrado planar do complexo pela adição de ligantes aquo. Quando o complexo tetraminplatina (II) perde dois ligantes ele se coordena à átomos de oxigênio da rede apresentando distorção em sua simetria. A remoção dos dois ligantes remanescentes obrigaria à coordenação com mais átomos de oxigênio da rede, o que é energeticamente desfavorável.

Por outro lado, a introdução de ligantes aquo reduz a distorção na simetria do complexo, levando-o a um estado semelhante ao do complexo tetraminplatina (II), o que explica a perda dos ligantes remanescentes em temperatura comparável à observada para a perda dos dois primeiros ligantes do complexo tetraminplatina (II).

Quando se compara a amostra calcinada diretamente com a reidratada, observa-se, para esta última, uma menor quantidade de NO sendo liberado na terceira etapa de decomposição. Esta menor liberação de NO pode ser atribuída à menor temperatura observada para a segunda etapa de decomposição, o que pode ter reduzido a formação de NO nesta etapa e sua posterior migração para as cavidades sodalita.

Tabela 2. Gases liberados durante a decomposição termoprogramada da amostra 2

Etapas	NO (%)	N ₂ (%)	Total (%)
1	-	-	-
2	-	35	35
3	4	-	4
Total	4	35	39

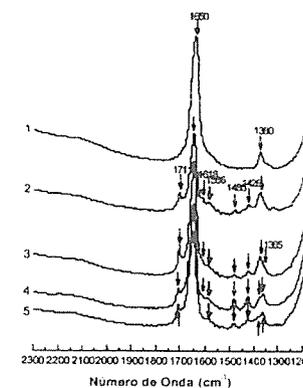
3.3. Espectroscopia no Infravermelho

Como pode ser visto pela figura 4, relativa a decomposição térmica do complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, não se observaram bandas relacionadas a hidroxilas estruturais nas sodalitas e nas supercavidades, indicando ausência de hidroxilas ácidas.

As vibrações de estiramento dos grupamentos amina do complexo de platina, presentes na região entre 3200 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , podem ser observadas desde 503 K até 633 K. Esta região também sofre influência da presença de água (vibrações de estiramento da água)^{16,17}, responsável pela ausência de bandas entre 3200 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} em 473 K.

Uma banda em 3689 cm^{-1} , atribuída à presença de moléculas de água interagindo com átomos de oxigênio da rede e cátions, também é observada na zeólita¹⁸, mesmo a 633 K.

As vibrações simétricas de deformação angular dos grupamentos amina no complexo de platina^{16,19-21} foram detectadas em 1380 cm^{-1} (com uma ondulação em 1350 cm^{-1}) decrescendo em intensidade com o aumento da temperatura de calcinação.



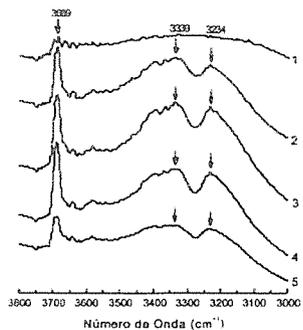


Figura 4. Decomposição do complexo na zeólita PtNaX - Espectroscopia no infravermelho (1- 473 K, 2- 503 K, 3- 540 K, 4- 573 K, 5- 633 K)

A região entre 1300 e 1750 cm^{-1} se apresenta um pouco confusa devido à presença de três espécies carbonatadas distintas. Os "doublets" em 1711 e 1365 cm^{-1} correspondem a uma espécie bidentada, enquanto que os "doublets" em 1618-1586 e 1485-1428 cm^{-1} correspondem a espécies carbonatadas polidentadas. Todas as três espécies carbonatadas apresentaram alta estabilidade térmica, sendo observadas mesmo a 633 K.

A adsorção do NO, observada por espectrometria de massas não pôde ser observada nos espectros no infravermelho por causa das espécies carbonatadas observadas entre 1300 e 1450 cm^{-1} . Contudo, a subtração dos espectros a 633 e 573 K (figura 4, curvas 5 e 4, respectivamente) torna evidente que a adsorção se realiza a partir de 573 K (figura 5).

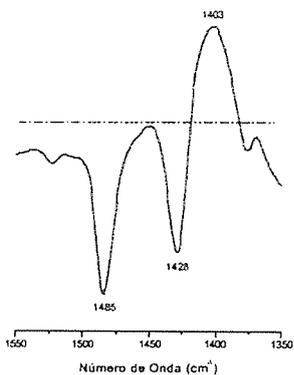


Figura 5. Subtração entre os espectros a 633 K e 573 K

Nas temperaturas mais baixas, as vibrações assimétricas de deformação angular dos grupamentos amino^{16,17,21} foram obscurecidas pelas vibrações de deformação angular da água, recaindo nesta mesma região, em torno de 1650 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura de calcinação e a conseqüente perda de água, nota-se pequeno deslocamento desta banda, o que pode ser uma indicação do aumento da importância das ligações NH em relação às ligações OH da água.

A figura 6 apresenta os espectros para a amostra decomposta parcialmente até 540 K e reidratada. Observa-se maior intensidade nas bandas relacionadas a grupos hidroxila localizados nas supercavidades. Surgem também bandas na região entre 2100 e 2200 cm^{-1} que podem ser atribuídas à formação de complexos de Chini^{22,23}, normalmente favorecidos em presença de água.

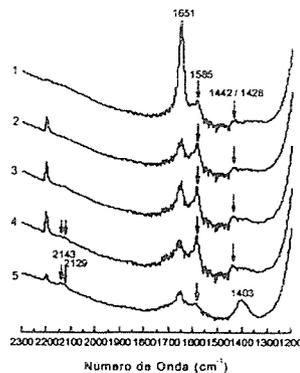


Figura 6. Decomposição do complexo na zeólita PtNaX previamente calcinada até 540 K - Espectroscopia no infravermelho (1- 473 K, 2- 503 K, 3- 540 K, 4- 573K, 5- 633 K)

Após reidratação também não são observadas bandas relacionadas às vibrações de deformação das espécies carbonatadas. A ausência destas bandas facilita a observação da banda relacionada à adsorção de NO, em 1403 cm^{-1} .

Conclusões

Os resultados deste trabalho mostram que a remoção dos ligantes do complexo tetraminplatina (II) na zeólita X ocorre em etapas: a primeira decorrente da decomposição do complexo presente nas supercavidades formando o complexo trans-diaminplatina (II), a segunda relacionada à decomposição do complexo trans-diaminplatina (II) presente nas supercavidades e a terceira relativa à desorção do NO formado durante a segunda etapa da decomposição e que se adsorve na zeólita.

Também se observou que a remoção da água presente na zeólita X é muito difícil, restando pequena quantidade mesmo após calcinação a 633 K.

A exposição do complexo aminado parcialmente decomposto à água promoveu a recuperação da configuração quadrado planar, perdida durante o aquecimento devido à perda de ligantes. Este fato favoreceu a decomposição do complexo remanescente a temperatura mais baixa que a observada para esta mesma etapa na decomposição direta. A menor temperatura observada para a decomposição do trans-diaminplatina (II) na amostra calcinada parcialmente e exposta ao ambiente também parece ter afetado a formação de NO, reduzindo-a.

Embora CO_2 tenha sido liberado na decomposição da amostra parcialmente decomposta e reidratada, não foram observadas bandas relacionadas às espécies carbonatadas no espectro no infravermelho, indicando que a reidratação altera suas vibrações de deformação angular.

Outra diferença observada após a reidratação foi o favorecimento na formação de complexos de Chini, não observados para a amostra calcinada de forma direta.

Referências Bibliográficas

1. C. Besoukhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breyse, J. R. Bernard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1981**, 77, 1595

2. Z. Zhan, I. Manninger, Z. Paál, D. Barthomeuf, *J. Catal.* **1994**, 147, 333
3. P. V. Menacherry, G. L. Haller, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 135
4. Z. Bastl, L. Kubelková, J. Nováková, *Zeolites* **1997**, 19, 279
5. W. J. Reagan, A. W. Chester, G. T. Kerr, *J. Catal.* **1981**, 69, 89
6. B. F. Chmelka, R. R. Rosin, G. T. Went, A. T. Bell, C. J. Radke, E. E. Petersen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 995
7. B. F. Chmelka, G. T. Went, R. Csencsits, A. T. Bell, E. E. Petersen, C. J. Radke, *J. Catal.* **1993**, 144, 506
8. D. Exner, N. Jaeger, K. Möller, G. Schulz - Ekloff, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1982**, 78, 3537
9. A. C. M. van den Broek, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *J. Catal.* **1997**, 167, 417
10. A. C. C. Rodrigues, R. L. Martins, J. L. F. Monteiro in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997, Vol. 1, 88
11. A. C. C. Rodrigues, J. L. F. Monteiro in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 1, 332
12. J. Chatt, G. A. Gamlen, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1958**, 486
13. B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, John Wiley & Sons, New York, 1966
14. A. Möller, G. Meyer, *Thermochimica Acta* **1992**, 210, 147
15. A. C. C. Rodrigues, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, 2000.
16. J. Novakova, L. Kubelkova, Libor Brabec, Z. Bastl, N. I. Jaeger, G. Schulz - Ekloff, *Zeolites* **1996**, 16, 173
17. A. A. Tsyganenko, M. A. Babaeva, *Opt. Spectr.* **1983**, 54, 665
18. L. Bertsh, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 1621
19. J. W. Ward in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. A. Rabo, Ed. American Chemical Society, Washington DC, 1976, 118-284
20. D. S. Dunn, M. W. Severson, W. G. Golden, J. Overend, *Spectrosc. Acta* **1981**, 37A, 815
21. A. De Mallmann, D. Barthomeuf, *Catal. Lett.* **1990**, 5, 293
22. G. Longoni, P. Chini, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7225
23. J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 2614



Caracterização do Coque Gerado na Reação de Isomerização Esqueletal de n-Butenos sobre a Zeólita K-ZSM-22

Carla Maria Salerno Polato^{1*}; Cristiane Assumpção Henriques²; José Luiz Fontes Monteiro¹

¹Núcleo de Catálise (NUCAT) – Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ

²Instituto de Química – UERJ

* polato@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

A reação de isomerização esqueletal de n-butenos foi conduzida sobre uma zeólita K-ZSM-22 (Si/Al = 23,5). No intervalo de temperaturas estudado (623 a 823K) observou-se que a seletividade a isobuteno foi favorecida por um aumento deste parâmetro, bem como pelo aumento do tempo de campanha, em função do efeito positivo ocasionado pela deposição de coque no catalisador. Mantidas constantes as demais condições reacionais, a temperatura teve um efeito significativo sobre a formação e composição do coque. O coque formado a 623K foi completamente solúvel em CH₂Cl₂, sendo principalmente constituído por famílias com fórmula geral C_nH_{2n-12}, C_nH_{2n-16}, C_nH_{2n-18} e C_nH_{2n-20}. A 773K foi observado o predomínio das moléculas de coque insolúveis (%C_{ar} > 50%) e a 823K o coque foi completamente insolúvel em CH₂Cl₂, sendo muito provavelmente constituído por compostos aromáticos policondensados. A simples identificação da composição química do coque não foi suficiente para comprovar o mecanismo pelo qual o coque favorece a seletividade da reação.

The skeletal isomerization of n-butenes to isobutene was studied over K-ZSM-22 zeolite (Si/Al = 23,5). In the temperature range of 623 – 823K, it was observed that isobutene selectivity increased with increasing temperature and time on stream due to the positive effect caused by coke deposition on the catalyst. Keeping the other reaction conditions constant, the temperature had a significant effect on the coke formation and its composition. The coke formed over K-ZSM-22 at 623K, was completely soluble in CH₂Cl₂, being mainly substituted by families with general formula C_nH_{2n-12}, C_nH_{2n-16}, C_nH_{2n-18} e C_nH_{2n-20}. At 773K, most of the coke was CH₂Cl₂ - insoluble (%C_{ar} > 50%) and at 823K it was completely insoluble, consisting in highly condensed polynuclear aromatic compounds.

Introdução

O aumento da produção de éter metil-t-butílico (MTBE), um composto oxigenado amplamente empregado na formulação da gasolina com o propósito de garantir o número de octanas adequado e atender os percentuais de oxigênio exigidos pela legislação ambiental, é limitado pela quantidade de isobuteno disponível. Por isso, nos últimos anos, tem-se considerado a possibilidade de isomerizar os n-butenos, mais abundantes, a isobuteno não apenas como uma via alternativa para aumentar a produção de MTBE, mas também pelo fato do isobuteno ser importante matéria-prima na produção de polímeros e produtos químicos (metacroleína, fenóis cresóis alquilados, por exemplo).

Esta reação de isomerização pode ser catalisada por uma grande variedade de catalisadores ácidos, mas, em

geral, as zeólitas de poro médio (10MR) têm mostrado uma boa seletividade a isobuteno, devido a restrições estéricas à ocorrência das reações competitivas de oligomerização, diminuindo, assim, a formação de subprodutos.

Os catalisadores usados para a isomerização esqueletal dos n-butenos sofrem desativação devido à formação de coque. No entanto, GUIUNET et al. [1-3] observaram que no caso da HFER, a taxa de isomerização experimentava um aumento inicial, passando por um máximo em torno de 5 horas de reação, enquanto as reações laterais de desproporcionamento e transferência de hidreto sofriam rápida desativação. Para explicar tais observações, foi proposto um novo mecanismo de isomerização, envolvendo como sítios ativos os carbocátions formados a partir das moléculas de coque localizadas perto da superfície externa dos cristallitos da zeólita.

Outros autores [1-5], estudando a isomerização de 1-buteno sobre as zeólitas FER, ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23 e MCM-22, reportam observações semelhantes, no que diz respeito ao aumento do rendimento e da seletividade na formação de isobuteno em catalisadores envelhecidos. Porém, justificaram tal efeito considerando que os depósitos de coque poderiam reduzir o espaço livre ao redor dos sítios ácidos, diminuindo o tamanho efetivo dos poros da zeólita, favorecendo assim a isomerização ou, sugerindo ainda, que a coqueificação ocorreria primeiramente nos sítios ácidos mais fortes, responsáveis pela formação de subprodutos através das reações de oligomerização e craqueamento, enquanto os sítios de menor força ácida permaneceriam ativos para a isomerização.

Apesar das divergências acerca do papel desempenhado pelo coque na seletividade da reação, estudos detalhados sobre a coqueificação ficaram restritos à ferrierita (HFER) [1-3]. Sendo assim, como etapa inicial de um estudo que busca maiores esclarecimentos sobre o efeito benéfico do coque, no caso da reação catalisada por ZSM-22, o presente trabalho contempla a caracterização da natureza e da composição química dos depósitos de carbono formados ao longo da isomerização esqueletal de n-butenos sobre esta zeólita a diferentes temperaturas.

Experimental

Foi utilizada uma zeólita KZSM-22 cujas principais características físico-químicas encontram-se indicadas na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química da zeólita K-ZSM-22

SAR _{global} ^(a)	57	S _{DET} (m ² /g)	202
SAR _{redc} ^(b)	1,10	Vol. Micro (cm ³ /g) ^(c)	0,083
KAR _{global} ^(a)	0,23	Vol. Meso (cm ³ /g) ^(d)	0,084

(a) FRX; (b) RMN ²⁷Al; (c) t-plot; (d) BJH

Maiores detalhes sobre a síntese e caracterização da amostra podem ser encontrados em [6].

A reação de isomerização esqueletal do 1-buteno foi conduzida em um micro-reator de leito fixo, em presença de N₂ (razão N₂/1-C₄H₈ = 3), a temperatura fixa, em 623, 773 e 823K e sob pressão atmosférica. Os produtos de reação foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás (CHROMPACK-CP9001), equipado

com uma coluna capilar KCl/Al₂O₃ de 50m de comprimento, munido de um detector de ionização de chama e acoplado a um integrador (CHROMJET-CH1).

Após a reação, o catalisador coqueificado permaneceu sob fluxo de N₂ durante 30min, à temperatura de reação, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente.

O teor de coque total, expresso em função da percentagem de carbono, bem como a razão atômica H/C, foram determinados num analisador elemental CHN 2400 da PERKIN ELMER. A identificação da composição química do coque foi realizada segundo metodologia proposta e desenvolvida por MAGNOUX [7] e que consiste, basicamente, na dissolução da zeólita coqueificada em HF, seguida de extração do coque liberado em CH₂Cl₂, sendo o extrato obtido, após a remoção dos traços de HF, analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (equipamento SHIMADZU, GCMS-QP 2000A) e por ressonância magnética nuclear do próton (espectrômetro FTNMR VARIAN INOVA 300). A reatividade do coque frente à oxidação a temperatura programada foi realizada por análise termogravimétrica acoplada à calorimetria diferencial de varredura (termobalança RIGAKU - Thermal Analysis Satation - modelo 100).

Resultados e Discussão

Os resultados referentes à evolução da conversão total de n-butenos, das atividades de isomerização esqueletal e das reações competitivas e da seletividade à reação de interesse com o tempo de campanha são mostrados na Figura 1.

A avaliação dos resultados para um tempo de campanha de 24h mostrou que as variações mais significativas ocorreram durante as 5 primeiras horas de reação e que, para tempos de campanha crescentes, as tendências observadas na cinco primeiras horas mantiveram-se inalteradas, apenas ocorrendo de modo mais tênue, particularmente a 623 e 773K. Pode ser observado ainda que, para uma mesma velocidade espacial, o aumento de temperatura de 623 para 773K foi acompanhado de um aumento significativo na conversão, sendo que a 623K o catalisador mostrou-se menos suscetível à desativação. O aumento posterior da temperatura para 823K aumentou de modo pouco importante a conversão e a atividade inicial de isomerização quando comparadas aos resultados obtidos a 773K. Entretanto, o efeito sobre a estabilidade do catalisador foi bastante significativo. Diferentemente do observado a 623 e a 773K, a conversão e as atividades decresceram continua e acentuadamente em todo intervalo de tempo estudado.

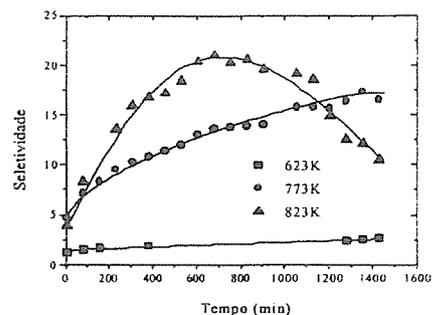
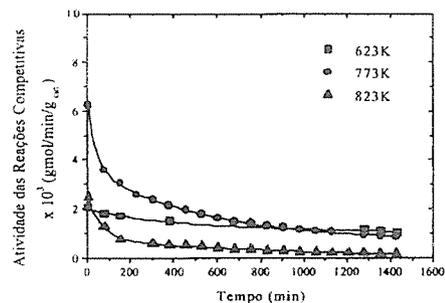
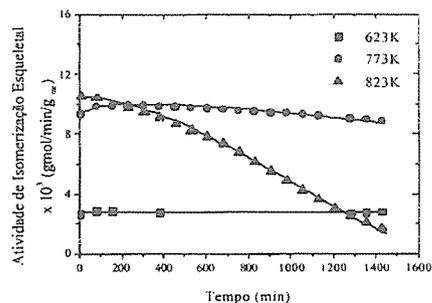
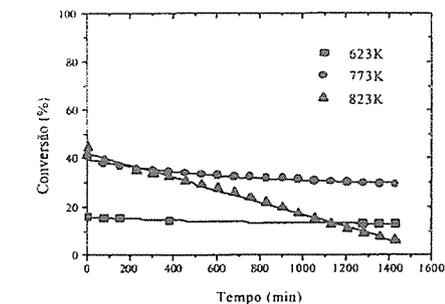


Figura 1. Influência do tempo de campanha para diferentes temperaturas. $p = 1 \text{ atm}$; $N_2/1-C_4H_8 = 3$; $WHSV = 100h^{-1}$.

Este comportamento traduziu-se num aumento marcante da seletividade com o tempo, pelo menos até 14h de reação. A partir deste ponto, os baixos níveis alcançados para a atividade das reações competitivas tornaram os valores calculados pouco confiáveis. Tais resultados, aliados aos resultados obtidos para a seletividade específica aos produtos de reação, principalmente pentenos, seriam coerentes com o fato de que, para um tempo de campanha maior que 14h, os poros da zeólita já estariam bloqueados e a importância da superfície externa aumentaria, favorecendo as reações bimoleculares.

Nas três temperaturas estudadas, o isobuteno apareceu como o principal produto da reação. Sua seletividade específica aumentou com o tempo de campanha, em função do efeito positivo da formação de coque. Tal tendência pode ser atribuída à deposição do coque no interior dos poros, aumentando os impedimentos estéricos às reações envolvidas no mecanismo bimolecular

(intermediários mais volumosos), ou ainda a uma deposição preferencial do coque sobre os sítios ativos para as reações competitivas (oligomerização, craqueamento), desativando-os frente aos sítios ativos para a isomerização esquelética. Além disso, uma outra explicação proposta na literatura [1-3] é a de que os precursores de coque passassem a atuar como sítios ativos para a reação de isomerização por um mecanismo pseudo-monomolecular, totalmente seletivo ao isobuteno.

A influência da temperatura e do tempo sobre a formação de coque pode ser analisada a partir dos resultados apresentados na Tabela 2, que mostra os teores de coque depositados na amostra estudada, bem como os respectivos rendimentos de extração e as razões H/C.

Tabela 2. Efeito da temperatura de reação sobre a composição do coque formado sobre a zeólita K-ZSM-22 ($WHSV = 100h^{-1}$; $TOS = 24h$; $p = 1 \text{ atm}$; $N_2/1-C_4H_8 = 3$)

T (K)	Tempo (h)	% C total	R extração (%)	H/C
623	5	2,1	100	2,0
	24	2,3	100	1,3
773	5	2,5	42	2,4
	24	4,0	20	1,0
823	24	7,5	-	0,4

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2 observa-se que o aumento da temperatura de reação foi acompanhado de um aumento na quantidade de coque depositado e de uma redução importante no rendimento de extração com CH_2Cl_2 , sendo o coque formado a 823K totalmente insolúvel. Este resultado mostra-se consistente com a tendência observada na variação da razão H/C e indica que, com o aumento da temperatura, as reações de aromatização e transferência de hidreto foram favorecidas e o coque foi se tornando gradativamente mais aromático.

Em princípio, este aumento da aromaticidade poderia ser devido não apenas à temperatura, mas também ao aumento do teor de coque depositado. No entanto, quando são comparadas amostras com teores de coque similares, mas geradas a temperaturas diferentes, torna-se evidente a influência marcante da temperatura na evolução das moléculas de coque solúvel a insolúvel.

Na Figura 2 é comparada a composição do coque formado a 623K, 773K e 823K. São apresentadas as diferentes famílias que compõe a fração solúvel, enquanto que a fração insolúvel foi tratada como uma única família.

Os resultados obtidos confirmam a influência significativa da temperatura tanto sobre a composição da fração solúvel como sobre a composição global do coque.

O grau de aromaticidade dos componentes da fração solúvel aumenta ao longo da reação, como pode ser percebido a partir dos espectros de HNMR dos extratos do coque solúvel a 623K, nos tempos de 5h e 24h, mostrados na Figura 3.

O espectro da fração solúvel correspondente a 5h de reação caracteriza-se pelo predomínio dos picos na faixa de 0,5 a 2,0 ppm, que correspondem a prótons ligados a grupos metil, metileno e metino de carbonos alifáticos, indicando a presença de numerosas ramificações ligadas ao(s) anel(is) aromático(s). Com o decorrer da reação, estas ramificações sofreriam ciclização e aromatização, originando moléculas menos ramificadas, justificando assim, o aumento da fração de prótons aromáticos ($7 < \delta < 9 \text{ ppm}$) e benzílicos ($2 < \delta < 4 \text{ ppm}$) observados no espectro correspondente a 24 horas de reação.

As famílias C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} e C_nH_{2n-20} agrupam os principais componentes do coque, sendo as suas

fórmulas estruturais mais prováveis apresentadas na Tabela 3, juntamente com os respectivos pontos de ebulição e dimensões.

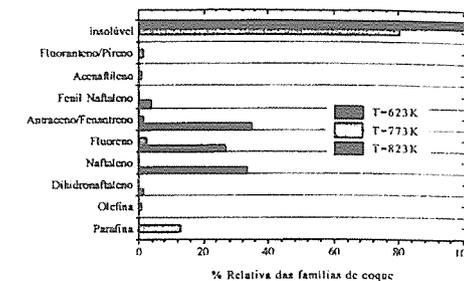


Figura 2. Influência da temperatura de reação sobre a distribuição das famílias dos compostos presentes no coque, depositado a partir dos n-butenos, para 24h de reação e $WHSV = 100h^{-1}$

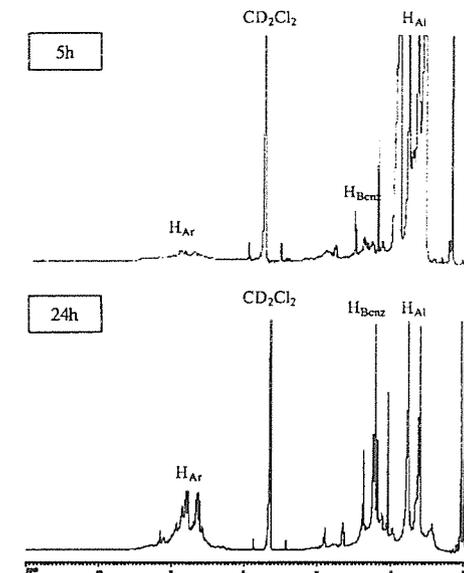


Figura 3. Influência do tempo de reação sobre a distribuição da natureza dos compostos presentes no coque, depositado a partir dos n-butenos a 623K.

Estes compostos seriam formados a partir dos íons carbênio, intermediários da isomerização dos n-butenos, via reações de ciclização, aromatização e transferência de hidreto catalisadas pelos sítios ácidos da zeólita.

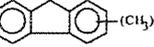
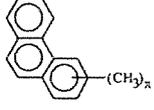
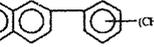
Dadas as características das moléculas de coque (dimensão e temperatura de ebulição) em comparação ao

tipo de estrutura porosa e à dimensão dos poros da ZSM-22, pode-se supor que a 623K as moléculas permaneceriam retidas no interior dos poros da zeólita em função das severas restrições à sua difusão através dos mesmos.

A 773K, o bloqueio estérico seria a principal causa da retenção das moléculas de coque solúvel no interior dos

poros. A elevada temperatura favoreceria as reações de aromatização e transferência de hidreto, determinando a evolução das moléculas de coque solúvel a coque insolúvel.

Tabela 3. Fórmulas estruturais das principais famílias de compostos presentes no coque solúvel em CH_2Cl_2 .

Família	Fórmula Estrutural Provável	Fórmula Molecular	Temperatura de Ebulição (K)	Dimensão (Å)
Naftaleno	 $0 \leq x \leq 5$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$	490 a 540	6,0 x 7,0
Fluoreno	 $0 \leq x \leq 4$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$	588	6,0 x 9,5
Antraceno	 $0 \leq x \leq 4$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$	515 a 665	6,0 x 9,5
Fenantreno	 $0 \leq x \leq 4$		613	6,0 x 8,5
Fenil Naftaleno	 $0 \leq x \leq 2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-20}$	> 545	6,0 x 13,0

Particularmente no caso de famílias de parafinas e olefinas, as restrições difusivas seriam menores. Entretanto, estas permaneceriam retidas no interior da estrutura porosa, bloqueadas por moléculas de coque solúvel ou insolúvel mais volumosas.

A 823K o coque foi completamente insolúvel em CH_2Cl_2 , sendo constituído, muito provavelmente, apenas por compostos aromáticos policondensados.

A Figura 4 mostra que os perfis de TPO/DSC para o coque gerado a diferentes temperaturas e condições similares de velocidade espacial (100h^{-1}) e tempo de reação (24h).

No caso do coque formado a 623K, observa-se a presença de um único pico largo com máximo em torno de 800K. À medida que a temperatura de coqueificação se

eleva, aumentando tanto o teor de coque total como o de coque insolúvel em CH_2Cl_2 , nota-se uma modificação gradativa nos perfis de TPO com o aparecimento de um segundo pico ($850\text{K} < T_{\text{máx.}} < 900\text{K}$), que se sobrepõe àquele observado no perfil de oxidação do coque solúvel. Este pico pode ser associado à oxidação da fração insolúvel e desloca-se para temperaturas maiores com o aumento do teor de coque. Muito embora estejam sendo comparadas amostras com teores de coque total diferentes, as tendências observadas na Figura 3 estão consistentes com os resultados reportados na literatura, segundo os quais a oxidação do coque é tanto mais difícil quanto maior o teor de coque insolúvel [8].

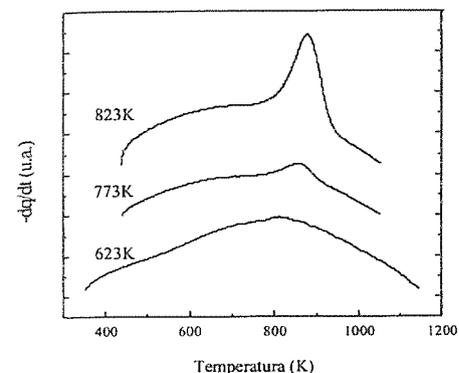


Figura 4. Termograma das análises de TPO/DSC das amostras nas diferentes temperaturas estudadas (WHSV = 100h^{-1} ; TOS = 24h). % coque total: 623K - 2,3%; 773K - 4,0%; 823K - 7,5%
% coque insolúvel: 623K - 0%; 773K - 3,2%; 823K - 7,5%.

Conclusões

A zeólita K-ZSM-22 empregada na reação de isomerização esquelética de 1-buteno mostrou elevada seletividade à formação de isobuteno desde o início da reação. Na faixa de temperaturas estudadas, a seletividade a isobuteno foi favorecida por um aumento neste parâmetro, uma vez que o decréscimo do mesmo favorece as reações de dimerização dos n-butenos e também do próprio isobuteno.

Entretanto, a temperatura de reação não pode ser elevada indefinidamente, pois a deposição de coque é mais rápida a temperaturas maiores e o catalisador torna-se menos estável. Além disso, o equilíbrio termodinâmico entre os butenos desfavorece a formação de isobuteno a temperaturas elevadas. Portanto, a temperatura mais indicada para esta reação é 773K, já que além dos fatores mencionados anteriormente, nesta temperatura, o mecanismo monomolecular, intrinsecamente mais seletivo ao produto de interesse, é favorecido.

O aumento do tempo de campanha incrementou significativamente a seletividade à formação de isobuteno, sendo este efeito muito mais pronunciado nas primeiras 5 horas de reação. Tal comportamento poderia ser atribuído à deposição de coque no interior da estrutura porosa da zeólita, afetando fundamentalmente as reações de bimoleculares, por reduzir o espaço disponível no interior dos poros e/ou por reduzir a densidade de sítios ácidos, favorecendo o mecanismo monomolecular.

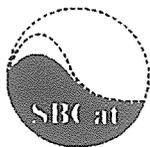
O aumento da temperatura foi acompanhado de um aumento tanto na quantidade de coque total como na fração insolúvel deste coque. O aumento deste parâmetro operacional favoreceu as reações de ciclização e

aromatização, responsáveis pela transformação das moléculas de coque solúvel em CH_2Cl_2 em moléculas insolúveis, mais condensadas e volumosas. Este aumento na aromaticidade do coque traduziu-se por modificações nos perfis de TPO/DSC com o surgimento de um pico de oxidação a uma temperatura mais elevada.

A determinação da composição química da fração solúvel do coque formado a 623K indicou a presença de compostos poliaromáticos pertencentes às famílias dos naftalenos, fluorenos e antracenos/fenantrenos. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por GUISET et al. [3] para a formação de coque na isomerização de n-butenos sobre a HFER e, quando associados ao aumento de atividade de isomerização esquelética e de seletividade ao isobuteno ao longo da reação, permitiriam supor que a formação de isobuteno via mecanismo pseudo-monomolecular, catalisada pelos precursores de coque, também pudesse ocorrer sobre a ZSM-22. Entretanto, apenas a determinação da composição química do coque não é suficiente para confirmar este mecanismo.

Referências Bibliográficas

1. M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, et al *Studies in Surface Science Catalysis*, 1997, 105, 1365.
2. M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, et al *Journal of Catalysis*, 1998, 173, 322.
3. M. Guisnet, P. Andy, Y. Boucheffa, et al. *Catalysis Letters*, 1998, 50, 159.
4. Ch. L. O'young, R. J. Pellet, D. G. Casey, et al. *Journal of Catalysis*. 1995, 151, 467.
5. P. Mériaudeau, A. T. Vu, N. L. Hung, G. Szabo *Catalysis Letters*, 1997, 47, 71.
6. C. M. S. Polato Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
7. P. Magnoux Thèse D. Sc., Université de Portiers, 1987.
8. C. A. Henriques, F. R. Miceli, M. R. W. Pinho, J. L. F. Monteiro in *Actas XV Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, 1996, 2, 1207.



Hidroisomerização de n-heptano sobre HZSM5 e H[Fe]ZSM5

Roberto Carlos Pontes Bittencourt ^{1*}, Yiu Lau Lam ², Martin Schmal ³, Cristina Pontes Bittencourt ⁴

1- PETROBRAS/CENPES/ Hidrorefino e Processos Especiais

2- PETROBRAS/CENPES/Tecnologia de FCC

3- UFRJ/COPPE/NUCAT

4- UFRJ/Q

* email para correspondência: rcarlospb@cenpes.petrobras.com.br

Resumo - Abstract

Misturas mecânicas de Pt/Al₂O₃ com HZSM5 ou H[Fe]ZSM5 foram testadas para a hidroisomerização do n-heptano. A ordem de atividade foi HZSM5 > H[Fe]ZSM5, que está de acordo com a ordem de força ácida observada por TPD de amônia e craqueamento do n-hexano. H[Fe]ZSM5 apresenta elevada seletividade de isomerização devido a sua força ácida moderada.

Experiments were carried out using physical mixtures of Pt/Al₂O₃ and zeolite HZSM5 or ferrosilicate H[Fe]ZSM5 for hydroisomerization of n-heptane. It was found that the activity decreased from HZSM5 to H[Fe]ZSM5 in the same order as Bronsted acid strength using NH₃ TPD and n-hexane cracking. The H[Fe]ZSM5 has a better isomerization selectivity which could be explained by its the moderate acid strength.

Introdução

O aumento da demanda por combustíveis de melhor qualidade e performance tem renovado o interesse pelo desenvolvimento de novos processos de hidroisomerização. Dentre as novas aplicações de interesse destacam-se: o aumento da octanagem de naftas contendo teores consideráveis de n-parafinas maiores do que o n-hexano [1,2]; a produção de óleos lubrificantes de alto índice de viscosidade [3,4] e o aumento da performance a baixas temperaturas do diesel [1] e do querosene [5]. Estes novos processos necessitam de catalisadores especialmente projetados para maximizar a seletividade em isômeros devido a tendência de aumento das reações indesejáveis de hidrocrackeamento com o aumento do peso molecular da n-parafina [6].

A seletividade para iso-parafinas em catalisadores do tipo metal nobre suportados em zeólitas, pode ser afetada por vários fatores, tais como: a estrutura da zeólita [7-8]; a razão entre o número de sítios ácidos e os sítios metálicos [9]; a pressão de reação [10]; o tamanho do cristalito [2] e a acidez da zeólita [7,8,11-14].

O papel da força ácida da zeólita na seletividade para formação de iso-parafinas é sujeito a controvérsia. Zhang e colaboradores [8] estudaram a hidroisomerização do n-octano sobre USY de várias razões Si/Al, concluindo que o aumento da força ácida favorece a seletividade e o grau de ramificação das iso-parafinas. Por sua vez, Park e colaboradores [7] estudaram a hidroisomerização do n-hexadecano sobre várias zeólitas, concluindo que catalisadores com força ácida moderada possuem melhor seletividade de isomerização.

Em comparação com outras zeólitas como H β [7], H-Y[13], H-mordenita [15] e peneiras moleculares como SAPO-11[7], a zeólita HZSM5 apresenta a menor seletividade para iso-parafinas. Esta elevada seletividade para produtos de hidrocrackeamento da zeólita HZSM5, tem sido atribuída a sua elevada força ácida ou a restrições difusionais que levariam a longo tempo de residência dos intermediários olefinicos favorecendo o hidrocrackeamento [15].

No presente trabalho estudou-se a hidroisomerização do n-heptano sobre HZSM5 e sobre o ferrosilicato de estrutura análoga (H-[Fe]ZSM5), de forma a investigar o efeito da força ácida sobre a atividade e seletividade. O

uso de misturas mecânicas foi escolhido de forma a se manter as demais variáveis o mais constante possível e de acordo com trabalhos anteriores [9].

Experimental

Preparo das amostras.

A amostra de Na[Fe]ZSM5 foi sintetizada com o uso de silicato de sódio, sulfato de ferro (VETEC), brometo de tetra-propil-amônio (MERCK) e ácido sulfúrico em meio aquoso. A composição do gel reacional em base molar foi: Fe₂O₃ = 1/100, SiO₂ = 1, OH = 0,26, TPABr = 0,2 e H₂O = 32. A mistura reacional foi envelhecida à temperatura ambiente por 24 horas sob agitação e a seguir levada para autoclave revestida com teflon durante 50 horas a 160 °C. A calcinação para a retirada do direcionador foi efetuada com secagem prévia a 150 °C por 30 minutos, seguida de calcinação em ar estático a 450 °C por 5 h. Para obtenção da forma ácida (H-[Fe]ZSM5) foram efetuadas 3 trocas iônicas sucessivas com solução aquosa 10 %/p de NH₄Cl (VETEC). Ao término das trocas, a zeólita foi lavada com água desmineralizada, seca a 110 °C por 24 h e calcinada em ar estático por 550 °C durante 5 horas.

A zeólita HZSM5 utilizada foi uma amostra comercial (KM 607) fornecida pela Degussa (SiO₂ = 95,4, Al₂O₃ = 4,46, Na₂O < 0,05%).

A mostra de Pt/Al₂O₃ foi preparada por impregnação de uma alumina comercial (CCI 331-3) com H₂PtCl₆.6H₂O dissolvido em solução 0,2 N de ácido clorídrico, seguido de secagem em rotavapor a 50 °C por 4 horas e em estufa a 100 °C por 24 horas. A calcinação foi efetuada a 450 °C (com taxa de 1°C/min a partir da temperatura de 100 °C) por 2 horas em ar estático. O teor final de Pt obtido por absorção atômica e a dispersão obtida por quimissorção de hidrogênio foram respectivamente 1,2 %/p e 43 %.

As amostras utilizadas para as reações de hidroisomerização foram obtidas pela mistura mecânica (em cadinho com moagem manual) da amostra Pt/Al₂O₃ com as zeólitas na proporção mássica de 1:1.

Caracterização das amostras.

As amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de DRX, BET, TPDA, Absorção atômica, TPR e quimissorção de hidrogênio.

Na temperatura programada de dessorção de amônia (TPDA) utilizou-se: a- massa de 0,2 g e fluxo de 60 cm³/min de He em todas as etapas; b- pré-tratamento "in-situ" a 150 °C/1h, taxa de 10 °C/min e patamar de 500 °C/1h; c- adsorção de amônia por injeção de pulsos a 150 °C; d- purga a 150 °C/1h; e- dessorção com taxa de 10 °C/min entre 150 °C até 600 °C mantido por 1h. A deconvolução dos perfis de dessorção foi efetuada com o auxílio do programa Peak-Solve (Galactic), definindo-se os sítios

ácidos como sendo fracos, médios ou fortes, em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 200 a 300 °C, 300 a 400 °C e acima de 400 °C, respectivamente.

No TPR utilizou-se as seguintes condições: a- massa de 0,1 g; b- pré-tratamento em fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente até 150 °C com taxa de 5 °C/min, patamar a 150 °C por 30 minutos, rampa de 150 °C até 550 °C com taxa de 5 °C/min e patamar a 550 °C por 60 minutos; c- redução da temperatura ambiente até 1000 °C (mantido por 1 hora) com taxa de 10 °C/min em fluxo de 20 ml/min de H₂ (5%v/v) em Ar.

Testes catalíticos.

O craqueamento do n-hexano (Aldrich) foi realizado em unidade de micro-atividade operando a pressão atmosférica, temperatura de 450 °C e concentração de n-hexano de 6,8% v/v em fluxo de nitrogênio. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 500 °C por 40 minutos. A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1^a ordem.

A hidroisomerização do n-heptano foi realizada à pressão atmosférica, temperaturas entre 230 a 300 °C e razão molar H₂/n-C7 de 56. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de hidrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar a 350 °C por 2 horas. A hidroisomerização do n-decano foi realizada nas condições alterando-se somente a razão molar H₂/n-C10 para 760.

Resultados e Discussão

As propriedades texturais e de DRX das amostras testadas são apresentadas na tabela I.

Tabela I. Caracterização por DRX e BET.

Amostra	DRX (%)	S(m ² /g)	V.m. (cm ³ /g)
HZSM5	94	363	0.164
H[Fe]ZSM5	70	396	0.177
Pt/Al ₂ O ₃	-	215	-

Obs: Amostras de Pt/Al₂O₃ contendo 1,2 %/p de Pt e dispersão de 43%. V.m = volume de microporos.

O pico de redução acima de 800 °C observado por TPR (figura 1) evidencia a incorporação de ferro na estrutura do tipo MFI [16]. Os picos observados a 400 °C e 800 °C correspondem a óxidos de ferro formados durante a síntese ou durante as etapas de pré-tratamento [16,17].

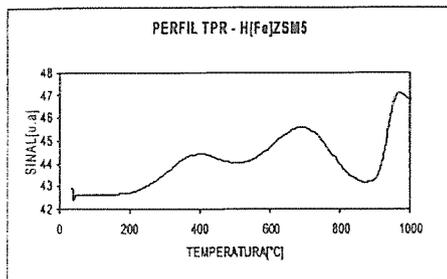


Figura I. Perfil de TPR para a amostra H[Fe]ZSM5.

O perfil de TPD de amônia é apresentado na figura II e permite qualitativamente afirmar que a amostra de H[Fe]ZSM5 possui uma menor força ácida devido a não apresentar o pico de dessorção a alta temperatura observado sobre a amostra de HZSM5. Os resultados do craqueamento do n-hexano (tabela II), que é uma reação aceita como modelo para caracterizar sítios ácidos de Bronsted fortes [18], também evidenciam uma menor atividade para a amostra de H[Fe]ZSM5. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que mostram uma menor força ácida para ferrosilicatos quando comparados com seus análogos aluminossilicatos [16].

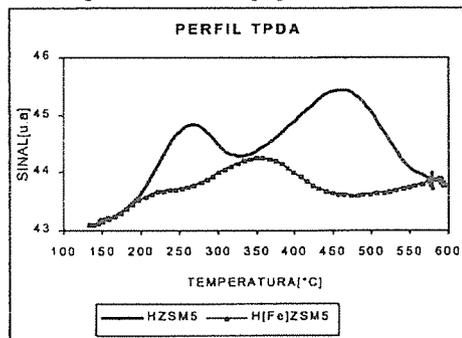


Figura II. Perfis de TPD de amônia.

Os resultados para a hidroisomerização do n-heptano sobre misturas mecânicas contendo 50% p/p de Pt/A_2O_3 e 50% da zeólita HZSM5 ou do ferrosilicato H[Fe]ZSM5 são apresentados na tabela III e figuras III a VI. Podemos observar que a atividade de hidroisomerização segue a ordem HZSM5 > H[Fe]ZSM5 (tabela III) condizente a ordem de acidez observada (tabela III). Podemos ainda observar que a seletividade a iso-heptanos é bem superior sobre H[Fe]ZSM5 (figura III) devido a menor formação de produtos leves por hidrocrackeamento (Figura IV). Sobre ambos os catalisadores observa-se uma

predominância de isômeros mono-ramificados (2-MH e 3-MH) com uma baixa formação de produtos bi-ramificados e a total ausência de produtos etil-ramificados ou tri-ramificados (tabela III).

Tabela II. Resultados de TPDA e atividade de craqueamento do n-hexano a 450 °C.

Amostra	Acidez fraca	Acidez média	Acidez forte	Acidez total	Kap p
HZSM5	1.1	0.4	1.5	3.0	126
H[Fe]ZSM5	0.2	0.7	-	0.9	2

Acidez em $\mu\text{mol/m}^2$, Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano

Tabela III. Hidroisomerização do n-heptano sobre misturas mecânicas contendo 50% p/p de Pt/A_2O_3 e 50% p/p de HZSM5 ou H[Fe]ZSM5 a 230 °C e 1 atm.

	HZSM5	H[Fe]ZSM5
Atividade (l.seg-1.gcat-1 * 10 ⁵)	458	6
Conversão (%)	39.5	37.3
Seletividade iso-C7 (%p/p)	44.8	89.4
Seletividade (% molar)	-	-
Propano	53.4	4.4
Butanos	53.5	4.8
Outros leves <C7	0.6	1.5
2-metil-hexano	28.1	39.6
3-metil-hexano	16.8	41.2
2,3 dimetil-pentano	-	3.5
2,4 dimetil pentano	-	5.0
Produtos não identificados	0.4	-

Obs: Atividade medida como constante aparente considerando a reação de 1^o ordem.

A seletividade para iso-heptanos é influenciada pela razão entre o número de sítios metálicos e o número de sítios ácidos (nPt/nA). O aumento da razão nPt/nA tende a aumentar a seletividade para iso-heptanos até se atingir um valor máximo [9]. A razão nPt/nA para a mistura mecânica de 50% de Pt/A_2O_3 com 50% da zeólita HZSM5, é inferior à razão obtida na mistura nas mesmas proporções com o uso de H[Fe]ZSM5, devido a menor acidez do ferrosilicato (tabela II). Para verificar se este efeito estaria mascarando os resultados, foram testados diversos teores de Pt/A_2O_3 em mistura mecânica com HZSM5 (tabela IV e figura VII).

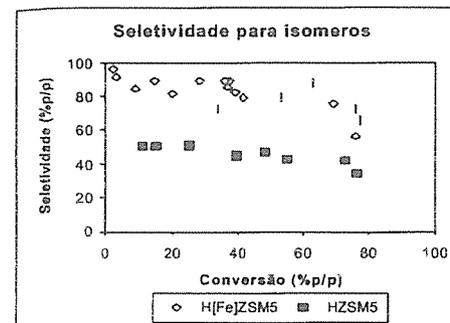


Figura III. Seletividade de isomerização do n-heptano a 230 °C (HZSM5) e 230 - 300 °C (H[Fe]ZSM5).

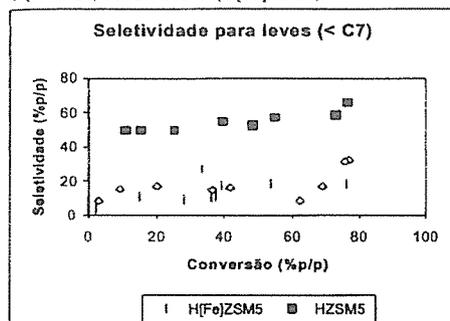


Figura IV. Seletividade para formação de produtos leves (<C7) na hidroisomerização do n-heptano a 230 °C (HZSM5) e 230 - 300 °C (H[Fe]ZSM5).

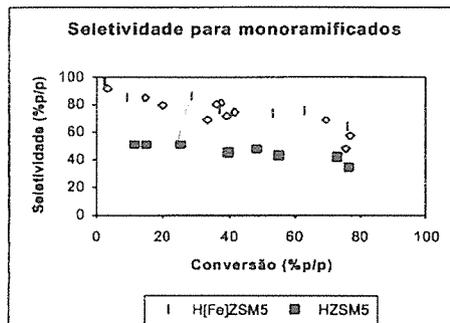


Figura V. Seletividade para formação de produtos monorramificados (2MH e 3MH) na hidroisomerização do n-heptano a 230 °C (HZSM5) e 230 - 300 °C (H[Fe]ZSM5).

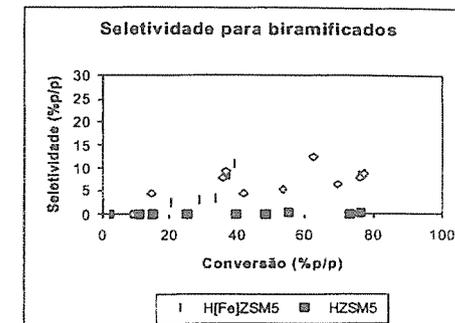


Figura VI. Seletividade para formação de produtos birramificados (<C7) na hidroisomerização do n-heptano a 230 °C (HZSM5) e 230 - 300 °C (H[Fe]ZSM5).

Os resultados da mistura mecânica de Pt/A_2O_3 com HZSM5, mostram que a atividade de hidroisomerização (figura VII) passa por um máximo em função da razão entre a fase desidrogenante (Pt/A_2O_3) e a fase ácida (HZSM5), condizente com o mecanismo bifuncional para estas reações [9]. Por sua vez, a seletividade (tabela IV) aumentou com o aumento do teor de Pt/A_2O_3 , mas o valor de seletividade a iso-heptanos obtido mesmo a elevados teores de Pt/A_2O_3 em mistura mecânica com HZSM5, é bem inferior ao obtido sobre H[Fe]ZSM5. Desta forma, a maior seletividade para isomerização observada sobre H[Fe]ZSM5 não pode ser explicadas por diferenças na razão entre os sítios metálicos e os sítios ácidos.

Tabela IV. Seletividade a iso-heptanos obtidas com diversos teores de Pt/A_2O_3 em mistura mecânica com HZSM5 na hidroisomerização do n-heptano a 230 °C e 1 atm.

Teor de Pt/A_2O_3 (%)	5	30	50	70	90
Conversão (%)	20.9	27.3	30.4	22.7	27.7
Seletividade (%p/p)	12.6	42.4	41.8	56.1	53.9

Obs: Nas mesmas condições a amostra de H[Fe]ZSM5 em mistura mecânica com Pt/A_2O_3 (50%) apresenta seletividade de 85.6 %p/p para conversão de 36.7 % (figura III).

No mecanismo bifuncional "clássico" de hidroisomerização, é proposto a formação de intermediários olefinicos que sofreriam reações de isomerização ou craqueamento sobre os sítios ácidos antes de serem hidrogenados sobre os sítios metálicos [9]. Uma lenta migração destes intermediários olefinicos no sistema de poros médios da zeólita HZSM5, permitindo um longo tempo de contato com os sítios ácidos, o que favoreceria o craqueamento, tem sido proposto para explicar o baixo rendimento em isômeros observado sobre HZSM5 [15]. No entanto, esta explicação não pode ser utilizada para explicar as diferenças observadas de

seletividade entre HZSM5 e H[Fe]ZSM5, uma vez que as estruturas são semelhantes.

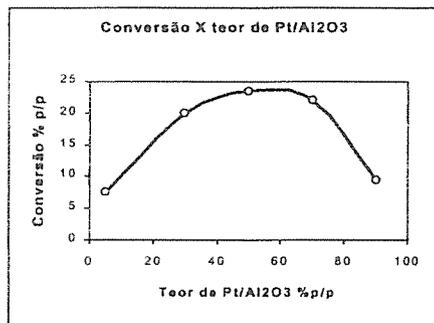


Figura VII. Conversão do n-heptano a 230 °C, 1 atm, H₂/N₂ C₇ de 56 mol/mol e W/FAo de 450 g/(mol/h) sobre misturas mecânicas de Pt/Al₂O₃ e HZSM5.

É conhecido que a taxa relativa de craqueamento dos isômeros do n-heptano segue a ordem: tri-ramificados > biramificados > monoramificados > n-heptano [8]. Podemos ver que sobre H[Fe]ZSM5 observa-se a formação de isômeros bi-ramificados (2,3DMP e 2,4 DMP) o que não ocorre sobre a zeólita HZSM5. Este fato indica que sobre H[Fe]ZSM5 existe uma menor tendência ao craqueamento dos isômeros mais ramificados, o que pode ser explicado pela sua menor força ácida.

Tanto no mecanismo bifuncional clássico [9], como em mecanismos do tipo "spillover" de hidrogênio propostos recentemente para explicar as reações de hidroisomerização de n-parafinas [19-20], ocorre a formação de carbocations sobre os sítios ácidos. É de se esperar que quanto maior o tempo de vida destes carbocations, maior será a tendência de ocorrência de reações de hidrocrackeamento. H[Fe]ZSM5 em função de de apresentar sítios ácidos com força moderada, favoreceria a desorção destes carbocations, levando a uma menor atividade de hidrocrackeamento e consequentemente uma maior seletividade para isômeros.

Conclusões

H[Fe]ZSM5 apresenta uma maior seletividade na hidroisomerização do n-heptano do que seu análogo estrutural HZSM5.

A redução da força ácida contribui para o aumento da razão entre as taxas de isomerização e de craqueamento do n-heptano.

Referências Bibliográficas

- H. Gonzalez R., J. Ramirez S., T. Klimova B., P. Castillo V., R. Zarate R. M.T. Cortez, in *AIChE Spring Annual Meeting - Preprint*, 1998, 318.
- A. Chica, A. Coma, *Journal of Catalysis*, 1999, 187, 167.
- S.J.Miller, in *AIChE Spring National Meeting - Preprint*, 1998, A1.
- S.J.Miller, *Microporous Materials*, 1994, 2, 439.
- E. N. Coppola, A. G. Oblad, J. Shabtai, in *Symposium on structure of future jet fuels - ACS Meeting*, 1987, 559.
- S.T. Sic, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 403.
- K-C Park, S-K, Ihm, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203, 201.
- W. Zhang, P. G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, 1999, 182, 400.
- T.F. Degan, C.R. Kennedy, *AIChE Journal*, 1993, vol.39, n° 4, 607.
- K-J Chao, C-C. Lin, C-H Lin, H-C Wu, C-W Tseng, S-H Chen, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203, 211.
- L. O. Almanza, T. Narbeshuber, P. Araujo. C. Naccache, Y. B. Tarrit, *Applied Catalysis A: General*, 1999, 178, 39.
- Z. Zha, I. Manninger, Z. Paal, D. Barthomeuf, *Journal of Catalysis*, 1994, 147, 333.
- J-K. Lee, H-K. Rhee, in *Studies in Surface Science and Catalysis - Zeolite Science*, H. G. Karge e J. Weitkamp, Ed.:Elsevier, 1995, vol.98, 169-170.
- K-J. Chao, H-C Wu, L.J. Leu, *Applied Catalysis A: General*, 1996, 143, 223.
- M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, G. Perot, *Catalysis Today*, 1987, 1, 415.
- L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J.Novokova, L. Kubelkova, J. Meusinger, *Applied Catalysis A: General*, 1998, 170, 105.
- R. C.P. Bittencourt, C.P. Bittencourt, in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catalise - trabalho submetido*.
- M.R. Guisnet, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 392.
- H.Y. Chu, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *Journal of Catalysis*, 1998, 178, 352.
- A. Zhang, I. Nakaamura, K. Aimoto, K. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 1074.



Craqueamento, Hidrogenólise e Desidrogenação do Cicloexano na Determinação de Interações no Sistema Níquel-Vanádio sobre uma USY Desativada

Luciana T. dos Santos¹, Raquel G. Gonçalves¹, Ricardo Drolhe Pimenta², Célio Souza³, Yiu Lau Lam², Martin Schmal³ e Marcelo M. Pereira⁴

1- Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro

2- Cenpes/Petrobras

3- Nuca/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro

4- Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro.

e-mail: maciel@iq.ufjr.br

Resumo - Abstract

Níquel e vanádio são responsáveis por um grande número de problemas no ambiente de FCC. Com o objetivo de entender a influencia mútua, os metais foram introduzidos por coimpregnação a seco de compostos organometálicos sobre uma zeólita altamente desaluminizada, com parâmetros de rede semelhantes aos do catalisador de FCC de equilíbrio. As amostras foram caracterizadas por teste catalítico, TPR e Difração de Raios-X. Os sítios ácidos da zeólita foram envenenados pelo vanádio sem que apreciável dano a estrutura da zeólita tenha sido observado. O tratamento do catalisador vanádio/zeólita com vapor d'água a alta temperatura levou a uma completa destruição da estrutura da zeólita. A presença de níquel diminui levemente este problema. A quantidade de benzeno formada foi afetada pela razão Ni/V.

Nickel and vanadium were responsible for a great number of deactivation problems in the FCC. To understand their mutual influences, the metals were introduced by incipient wetness impregnation of organometallic compounds onto a highly dealuminated zeolite that had lattice constant similar to that in an equilibrium FCC catalyst. The samples were then characterized by catalyst tests, TPR and X-ray diffraction. After calcination, vanadium poisoned the acidic sites of the zeolite without damage of the crystallinity. Water vapor and high temperature treatment on vanadium/zeolite samples lead to a severe damage of the zeolite framework. The presence of nickel slightly attenuated this problem. The amount of benzene formed was affected by Ni/V ratio.

Introdução

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) [1] permite adequar produção - demanda, produzindo, no caso específico do Brasil, gasolina para exportação, GLP e diesel. O petróleo nacional, principalmente nos campos de Marlin e Albacora, na Bacia de Campos, apresenta elevada quantidade de metais na forma de organometálicos [2]. Esta característica, aliada à tendência mundial de utilização do fundo de barril, coloca o estudo de envenenamento por metal, da simulação da desativação por metais até a obtenção do catalisador de

equilíbrio e de "traps" metálicos, como áreas de destaque dentro do setor de refino.

O cenário atual de processamento de cargas elevou a quantidade de metais presentes no catalisador do nível de ppm para o de percentagem, levando à necessidade de uma alta taxa de reposição de catalisador na unidade de FCC, para se manter os teores metálicos aceitáveis ao processo. Não só se necessita de catalisadores para operar nestes novos teores, como também, abre-se a possibilidade de estudos científicos mais precisos. Entretanto, a complexidade do processo [3] e os baixos teores metálicos dificultam a caracterização do sítio ativo.

A atividade desidrogenante do níquel é grande causadora de problemas no ambiente de FCC. A formação de olefinas e aromáticos aumenta muito. Assim, tanto a quantidade de coque e hidrogênio formados precisam ser controladas e mantidas nos níveis aceitáveis. A literatura sugere que a desidrogenação do cicloexano seja uma reação insensível à estrutura e, portanto, pequenos número de átomos metálicos seriam suficiente para formar os sítios ativos

O efeito do vanádio é ainda mais sério. Além do poder desidrogenante [4], espécies móveis de óxidos de vanádio atacam e destroem a fase zeolítica nos catalisadores de FCC [5,6,7,8] bem como também podem obstruir os poros do catalisador [4].

A presença simultânea de níquel e vanádio no catalisador também é outro ponto de discussão na literatura [9,10]. De uma maneira geral, uma interação entre estes dois elementos tem sido proposta e tanto uma diminuição da formação de coque e hidrogênio como da destruição da estrutura da zeólita são observados [11].

A reação de cicloexano tem sido empregada para caracterizar catalisadores bimetalícos. Dois produtos principais, metano e benzeno, foram utilizados para obter informações sobre os metais. A quantidade de benzeno foi utilizado para medir a área metálico enquanto o metano foi utilizado para determinar a interação entre o metal ativo com outro diluente [12].

Sobre catalisadores ácidos, o cicloexano apresenta como produto principal a isomerização à metilciclopentano [13] nas condições mais brandas, mais craqueamento e reações de transferência de hidrogênio e coque também são observados. A literatura tem colocado que tanto um mecanismo reacional via íon carbônium ou via carbênio podem levar ao metilciclopentano. Hatori et al [14], propuseram que primeiramente o cicloexano seria protonado e o hidrogênio estaria ligado ao íon carbênio e não seria perdido durante o rearranjo. Embora J. Abbot [13] tenha resultados que suportem a idéia da participação majoritária dos sítios de Bronsted na obtenção de mcp a proposta via um mecanismo com formação de um íon carbônium sofrendo craqueamento e realquilação foi sugerida como alternativa ao mecanismo anterior.

Assim, investigar as interações no sistema tri-componente utilizando como ferramenta a reação do cicloexano é o objetivo principal deste trabalho.

Experimental

Preparo dos catalisadores:

Uma USY típica com SAR igual a 13 foi severamente desativada com vapor d'água a 1073K/5 h e lavada exaustivamente com nitrato de amônio até teor de sódio menor do que 0,4% em Na₂O e SAR igual a 24 e desta forma este suporte foi denominado D-USY.

Níquel e vanádio foram introduzidos por impregnação a seco a partir do ocanoato de níquel e octanoato de vanadila em solução de tolueno a temperatura ambiente. A seguir, a mistura é aquecida em rota vapor a 100°C sob vácuo por duas horas, seca em estufa a 120°C por 12 horas e calcinada em mufla a 600°C por duas horas.

Tratamento térmico:

Amostras selecionadas são tratadas em reator com fluxo descendente e pressão parcial de água de uma atmosfera a 800°C por 5 horas.

Teste catalítico do cicloexano:

Os catalisadores são reduzidos in situ da temperatura ambiente até 500°C com taxa de 10°C/min, sem patamar na temperatura final. A mistura utilizada na redução apresenta teor de hidrogênio de 10% em nitrogênio com vazão de 60 ml/min. Após esta etapa, a temperatura do reator é colocada em 430°C sem passagem de gás e tem início a etapa de reação. Hidrogênio com vazão de 20 ml/min passa através de um saturador contendo cicloexano na temperatura de 11°C. A mistura reacional entra em contato com o catalisador e após dois minutos de reação os produtos são injetados em linha em um cromatógrafo modelo Shimadzu 17A, coluna KCl capilar de 60 m a 130°C, com hidrogênio como gás de arraste na vazão de 20ml/min, injetor a 210°C e detector de ionização de chama. As injeções são acompanhadas até obtenção da conversão de equilíbrio, entretanto os resultados apresentados são para dois minutos de reação. A massa de catalisador utilizada para o teste a 703K foi de 0,1 g. Este teste também foi realizado na temperatura de 523K, entretanto, a massa de catalisador utilizada foi dois gramas.

Os resultados foram avaliados em termos da seletividade para a formação de benzeno Sbe (razão de benzeno formado em massa pelo total reagido), seletividade para o craqueamento Sc2-c5 (soma das quantidades formadas em massa dos produtos etano até cadeia com cinco átomos de carbono), e isomerização metilciclopentano (Smcp).

Redução a temperatura programada:

Os catalisadores foram reduzidos por uma mistura de 10% de hidrogênio em argônio a uma taxa de 10K/min até 1273K. O consumo de hidrogênio foi acompanhado contra o tempo por um detector de condutividade térmica.

Difração de Raios-X:

Os espectros de raio X foram obtidos em uma equipamento Rigaku Miniflex, com varredura de 2° a 40°, com passo de 3/min, $\lambda_{CuK\alpha}$ = 154,18 pm, com anodo de cobre.

Resultados e Discussão:

Os catalisadores preparados, tabela 1, estão apresentados pela razão mássica entre o níquel e o vanádio. Todos os catalisadores apresentam concentração de níquel em torno de 4000ppm, enquanto o vanádio varia de 0 até 4000ppm. O catalisador, por exemplo, 8Ni-1V apresenta em torno de (4000/8)ppm de vanádio. Os perfis de redução encontram-se na Figura 1. O catalisador 1Ni apresentou três regiões de redução, sendo a maior parte do níquel reduzida na maior temperatura. O catalisador 1V apresenta duas regiões distintas de redução com máximos em torno 820 K e 1200K. O aumento da quantidade de vanádio nos catalisadores vai aumentando progressivamente a região de redução do vanádio na menor temperatura. Comparando-se o perfil de redução dos sistemas 1Ni, 1V e 1Ni-1V, observa-se um deslocamento da região de redução a maior temperatura (máximo por volta de 870K) no catalisador 1V para menor temperatura (máximo em torno de 770K), já a região de redução a maior temperatura é deslocada cerca de 100K para maior temperatura. Este resultado está de acordo com o proposto na literatura [10]. Entretanto, neste trabalho a interação entre níquel e vanádio foi estudada na presença de elementos de terras raras. Não só o níquel passou a se reduzir em uma maior temperatura, como também a quantidade de hidrogênio e Ni diminuíram.

No catalisador que contém somente vanádio 1V cerca de 80% do vanádio estaria sendo reduzido, supondo-se um modelo de redução $V^{5+} - V^{3+}$. Este resultado estaria de acordo com o apresentado pela literatura [15], porém o segundo pico de redução do vanádio não tem sido encontrado. Cabe ressaltar que tanto a SAR como a quantidade de sódio neste trabalhos são bem diferentes dos trabalhos apresentados na literatura. A pequena quantidade de sódio (menor do que 0,4%) poderia facilitar tanto a difusão do vanádio como sua coordenação dentro da estrutura da zeólita. Desta forma, ligações do tipo V-O-Si, V-O-Al apresentariam maior dificuldade de redução em comparação a ligação VO-V para os diversos tipos de compostos de vanádio que poderiam estar sendo formados. Estes resultados sugerem que parte do vanádio poderia estar trocado na rede.

No catalisador contendo somente níquel, todo o níquel se reduz e a quantidade de hidrogênio consumida é duas vezes maior do que a necessária assumindo-se uma estequiometria de redução do níquel de +2 para zero. Uma diminuição gradativa desta quantidade de hidrogênio vai sendo observada a medida que a quantidade de vanádio no sistema bimetalíco vai aumentando.

Tabela 1 - teor metálico, grau de redução e seletividade para a reação do cicloexano

Catalisadores	ppm Ni	ppm V	$\mu\text{mol H}_2 /$ ($\mu\text{mol Ni} + \mu\text{mol V}$)
1Ni	2928	0	2
8Ni-1V	4342	522	1.6
3Ni-1V	4527	1747	1.4
3Ni-1V	4366	1470	-
1,5Ni-1V	4005	2748	1.1
1Ni-1V	3646	4268	0.6
1V	0	4158	0.8 / 0.9
D-USY	0	0	0

Tabela 2 - Resultados do teste do cicloexano

Cat.	Sben	Smet	Mcp	Sc2-c5	Conv.
1Ni	5,9	2,0	47,4	42,6	8,4
8Ni-1V	11,2	1,8	42,1	39,3	8,3
3Ni-1V	12,5	2,0	45,4	34,6	10
3Ni-1V	9,0	2,1	37,3	45,3	7,4
1,5Ni-1V	9,0	1,5	46,1	36,6	7
1Ni-1V	9,3	1,9	49,6	33,3	8
1V	4,5	0,2	59,4	27,9	5
D-USY	1,1	0,1	43,2	49,8	20/10*

*Com a mesma massa das amostras anteriores a conversão observada foi de 20%. Com a utilização de metade da massa a conversão observada caiu para 10% entretanto as seletividades não se alteraram.

Tabela 3 - Comparação para duas temperaturas de reação

	T°C	Massa cat (g)	SBen	SMcp	S-c2-c5	Conv.
3Ni-1V	430	0,1	12,5	45,4	36	20
	250	1	5	85,9	93	1,8
	250	2	4,4	89,6	136	2,5
1V	250	1,75	-	79,0	-	1,3
1Ni	250	1,77	2,1	93,4	77	10
D-USY	430	0,1	1,0	43,2	2,7	19,6
	430	0,1*	1,0		2,2	9
	250	2,0	0,8	88,5	12	21

O maior consumo de hidrogênio encontrado com a presença de níquel necessita ser melhor explorado. No sistema com somente níquel, um forte mecanismo de Spillover associado a formação de hidroxilas pela zeólita por exemplo poderia estar ocorrendo. Com a introdução progressiva de vanádio o número de ligações V-O (Si ou Al) aumenta. Os resultados do TPR indicaram uma possível interação entre o níquel e o vanádio. Não só pelo deslocamento dos máximos dos picos de consumo para o vanádio e o níquel como pela variação da quantidade de hidrogênio envolvida no processo de redução.

Desta forma vanádio poderia estar se localizando próximo ou ao redor de conjuntos de átomos de níquel. A deficiência eletrônica do vanádio e a quantidade de elétrons d do níquel seriam uma grande força diretora para justificar um modelo aonde pelo menos uma aproximação entre níquel e vanádio ocorra.

Os resultados do teste catalítico com o cicloexano encontram-se na tabela 2. A zeólita pura praticamente não forma benzeno. A formação deste composto já é mais significativa no catalisador 1Ni. Vanádio também apresentou característica desidrogenante. Entretanto, a presença de níquel e vanádio parece promover a formação de benzeno.

Metano, praticamente não é observado nos catalisadores USY e 1V, mas para todos os catalisadores que contêm níquel, independente da quantidade de vanádio, apresenta seletividade para sua formação em torno de 2.

A maior atividade para o craqueamento é observada para a zeólita pura. Este resultado em parte contraria nossa expectativa pois não era esperado para uma DUSY tal comportamento. No catalisador 1Ni cerca de metade da atividade da zeólita é suprimida. Para o catalisador 1V este

resultado é mais drástico e somente 25% de atividade em relação a D-USY é observada.

A literatura tem associado um maior conjunto de átomos para que a hidrogenólise possa ocorrer [12,16,17] e desta forma pelo menos parte do níquel estaria formando agregados, talvez interagindo com o vanádio. A possibilidade do vanádio estar formando um sistema tipo SMSI sobre o níquel também não pode ser descartada. O modelo denominado interação metal suporte forte (SMSI) foi colocado na literatura por Tauste et al [18] para explicar o aumento da quantidade de hidrogênio na análise de TPR quando metais, (inicialmente dos grupos 8,9 e 10) estivessem suportados em óxidos como TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ e etc. Muitos trabalhos na literatura [19,20] têm atribuído a alteração na temperatura de redução e também na seletividade para diversas reações, a perturbações eletrônicas e geométricas na estrutura do sítio ativo. Associar este modelo ao sistema níquel-vanádio parece possível. Entretanto, não é possível discernir se esta interação tem início com o vanádio sobre uma partícula de níquel ou vice-versa.

Cabe ressaltar que mesmo com os resultados dos testes catalíticos apresentados serem para uma conversão com dois minutos de reação, não se pode descartar a possibilidade de uma maior taxa de formação de coque no sistema 1Ni o que poderia influenciar a seletividade e a atividade observadas.

A quantidade de vanádio reduzido até 773K é bem pequena. Catalisadores de vanádio são utilizados em reações de desidrogenação oxidativa [21] e, desta forma, a atividade do vanádio poderia ser devido a um mecanismo redox promovida pela adsorção do cicloexano nos sítios de níquel metálicos próximos ao vanádio.

A uma menor temperatura de reação a seletividade para mcp aumenta muito. Nesta condição não é observado desativação do catalisador. A seletividade para a formação de benzeno em relação a quantidade de produtos craqueados também é alta sugerindo que um mecanismo de troca de hidrogênio também seja importante nesta temperatura de reação. Com a adição de níquel e vanádio (1Ni-3V) a atividade apresenta um grande decréscimo, porém a seletividade para mcp é semelhante a apresentada para USY. O catalisador 1Ni apresentou metade da conversão da zeólita pura e maior formação de benzeno. No catalisador 1V a atividade remanescente em relação ao D-USY foi de 6%. Cabe ressaltar que não houve alteração na cristalinidade entre estes catalisadores sugerindo que a estrutura da zeólita não está sendo alterada pela presença de níquel e vanádio.

Muito embora tanto sítios de Lewis como Bronsted possam conduzir a formação do mcp, a literatura tem atribuído preferencialmente a atividade aos sítios de Bronsted [13]. Assim o vanádio poderia envenenar estes sítios [22]. Cabe ressaltar que alguns trabalhos atribuem a quebra da rede zeolítica a uma interação entre espécies de vanádio e hidroxilas [23]. Níquel também pode interagir

com os sítios de Bronsted por apresentar característica básica [24]. A menor mobilidade deste elemento possivelmente é a causa da menor diminuição da atividade referente aos sítios ácidos no catalisador 1Ni.

Os resultados de Difração de Raios-X, Figura 2, não indicaram alteração na cristalinidade da zeólita pela adição dos metais. No catalisador 1-V, o tratamento com vapor leva a uma estrutura totalmente amorfa. No catalisador 1Ni-1V, a pequena retenção de cristalinidade foi observada após o tratamento térmico sugerindo alguma interação entre estes metais. Assim, ou esta interação não estaria impedindo o vanádio de destruir a rede, ou pequena quantidade de vanádio já seria suficiente para destruir a zeólita. Desta forma, o efeito de passivação observado na literatura entre níquel e vanádio no catalisador de FCC e não constatado neste trabalho poderia levar a algumas especulações:

O elevado SAR (24) estaria aumentando muito a quantidade de hidrogênio fora da rede, o qual segundo a literatura [25] interage preferencialmente com o níquel em detrimento de uma interação entre o níquel e o vanádio.

Sódio forma uma série de compostos com o vanádio. Estes compostos apresentam baixo ponto de fusão e consequentemente facilitam a migração do vanádio pela rede. O baixo teor de sódio na USY (0,4%) dificultaria a formação destes compostos e consequentemente a interação níquel-vanádio.

A possibilidade de parte do níquel estar trocado na rede e consequentemente dificultando a interação com o vanádio.

A interação ocorreria preferencialmente em outro componente do catalisador.

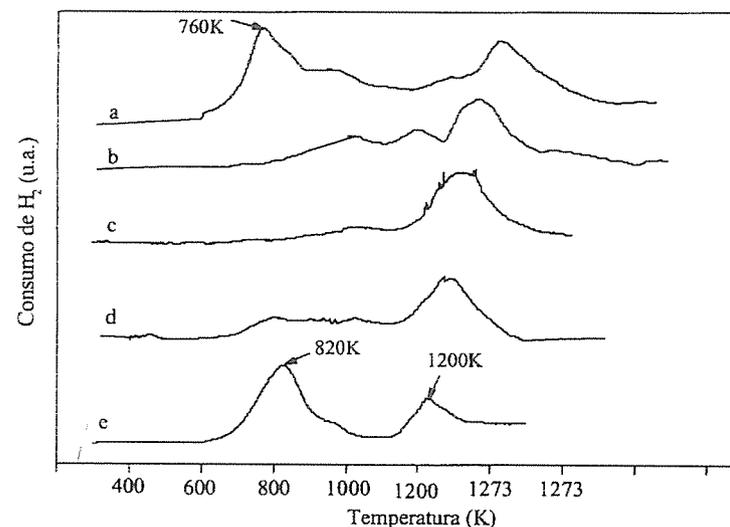


Figura 1. TPR dos sistemas Ni-V/D-USY - (a) 1Ni-1V, (b) 1Ni, (c) 8Ni-1V (d) 3Ni-1V (e) 1V.

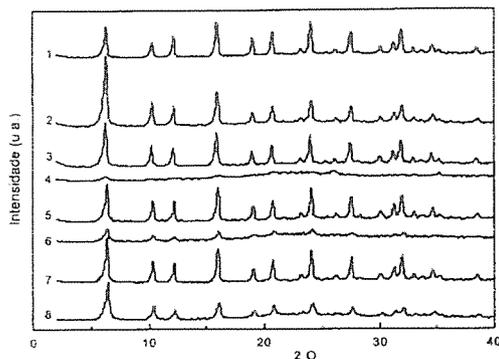


Figura 2. DRX 1 - USY, 2 - D-USY+tratamento com vapor, 3 - IV, 4 - IV + tratamento com vapor, 5 - INi-IV, 6 - INi-IV + tratamento com vapor, 7 - INi e 8 - INi + tratamento com vapor.

Conclusões

A zeólita mesmo após desativação severa a 1073K com vapor d'água, ainda possui centros ácidos para craqueamento e isomerização do ciclohexano.

Os sítios ativos na zeólita são parcialmente envenenados pelos metais. O vanádio tem maior efeito sobre os centros ácidos. Esse efeito foi destacado na baixa temperatura, na atividade de isomerização do ciclohexano a metil ciclopentano.

A presença de ambos os metais diminui o envenenamento da zeólita pelo vanádio e promove a capacidade desidrogenante. Entretanto esta interação não é capaz de impedir a destruição da zeólita pelo vanádio.

A capacidade desidrogenante é promovida nos catalisadores com as maiores razões Ni/V.

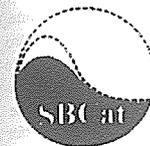
O teste do ciclohexano é uma ferramenta importante no estudo dos sítios ativos, tanto metálicos como os zeolíticos.

Agradecimentos

Luciana Tavares dos Santos agradece ao CNPQ pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

- Biswas J. e Maxwell I.E., *App. Cat.*, 63, 197-258 (1990)
- Guimarães, R.C.L. *et al.* in *Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 16-19 Outubro 2000, Rio de Janeiro, Brasil. Rio oil Center 2000
- O'Connor P. *et al.* *Symposium on Advances in FCC Conversion Catalysis*, New Orleans, LA, March 24-29, 1996.
- Trond Myrstad, *appl. Catalysis*, 155, 87-98, 1997
- M. Torrealba *et al.* *App. Cat.*, 35-49, 1992.
- Hui Cao e Steven L. Suib, *App. Spectroscopy*, 49, 10, 1454-1462.
- Carlos A. Trujillo *et al.*, *J. Cat.* 1-15, 168, 1997.
- Roncolatto E. R. e Lam Y. L., *10º Congresso Brasileiro de Catálise*, 3, 329-336, 1999
- David F. Tattersson *et al.* *Ind Eng. Chem. Res.* 1595-1599, 27, 1988.
- Shien-Jen Yang *et al.* *App. Cat.*, 109-123, 117, 1994.
- Shien-Jen Yang *et al.* *Zeolites*, 77-82, 15(1), 1995.
- J.H. Sinfelt *et al.*, 227-237, 42, 1976.
- J. Abbot, *J. Cat.*, 383-395, 123, 1990.
- Hattori H. *et al.*, *J. Cat.*, 68, 132, 1981.
- J. Kijenski *et al.*, 1-11, 101, 1986.
- Sinfelt J.H., *Cat Review*, 3, 175, 1969.
- Ko E.I. *et al.*, *J. Cat.* 260-270, 25, 1985.
- S.J. Tauster e Fung S.C., *J. Catal.* 55, 29, 1978.
- Tardy B. *et al.* *J. Catal.* 129, 1, 1991.
- Resasco D.E., Haller G.L. *Stud Surf. Sci. Catal.* 11, 105, 1982.
- J.G. Eon, *et al.*, 318-326, 145, 1994.
- M.L. Occelli e P. Ritz, *App. Cat.* 53-59, 183, 1999.
- Catana G., *et al.*, *J. Phys. Chem.*, B, 102, 8005-8012, 1998.
- Tao Long-Xuang *et al.* *App. Cat.* 67-80, 91, 1992.
- Xue Yongfang, *Acta Petrol. Sinica, Petroleum Processing Section*, Outubro de 1991, 146-151.



Estudo Cinético da Pirólise do Óleo de Mamona Esterificado, na Presença de Zeólitas Y Modificadas

Omindo Domingues Gamallo¹, Caetano Moraes² e Stella R. R. da Costa³

¹ Aluno de Pós-graduação da Escola de Química - UFRJ

² Professor da Escola de Química - UFRJ e Coordenador de Química Industrial do INT

* caetano@highway.com.br

³ Professor Titular do Departamento de Tecnologia de Alimentos - IT - UFRRJ

Resumo - Abstract

Os efeitos da temperatura de pirólise e da presença de catalisadores, dos tipos zeólitas Y modificadas, foram estudados para a reação de pirólise de óleo de mamona esterificado. A temperatura de pirólise variou de 350 a 550 °C e, para cada temperatura, foram testados três diferentes catalisadores do tipo zeólita Y, na forma sódica (comercial) e modificadas com potássio e céσιο, respectivamente. Através da análise dos resultados obtidos, verificou-se que o catalisador do tipo zeólita Y modificado com céσιο, foi o mais ativo para obtenção de undecilenoato de metila e heptanal, quando da reação de pirólise do ricinoleato de metila a 450 °C. Os parâmetros cinéticos obtidos sugerem que a reação de pirólise do éster de óleo de mamona na ausência de catalisador, para temperaturas de reação entre 350 e 550 °C, pode ser descrita por uma equação de taxa de primeira ordem, enquanto que na presença de catalisador, a etapa determinante da reação é a adsorção de ricinoleato de metila na superfície catalítica.

The effects of pyrolysis temperature and presence of catalysts, modified Y zeolites, have been studied for the pyrolysis reaction of esterified castor oil. The pyrolysis temperature varied from 350 to 550 °C and, for each temperature, three different zeolites catalysts, with sodium (commercial), and modified with potassium and cesium respectively, have been tested. Through the analysis of the obtained results, it is verified that the catalyst of the type zeolite Y modified with cesium, it was the most active for the yield of methyl undecenoate and heptanal, when of the pyrolysis reaction occurs at 450 °C. The obtained kinetic parameters suggest that the pyrolysis reaction of the castor oil ester, without the presence of catalyst, for reaction temperatures between 350 and 550 °C, can be described by a first order equation rate, while in the presence of catalyst, the kinetics is controlled by the adsorption of methyl ricinoleate in the catalyst surface.

Introdução

O heptanal e o ácido undecilênico são substâncias que participam de muitos processos químicos. São matérias-primas importantes na produção de cosméticos, na indústria farmacêutica e na produção de polímeros. Além disso, o heptanal é utilizado como solvente para a borracha, resinas, plásticos e também como fonte para a fabricação de emulsificantes¹.

Estas matérias-primas podem ser obtidas pela pirólise direta do óleo de mamona ou do seu éster metílico². Devido à alta viscosidade deste óleo, a pirólise direta do mesmo é restrita a poucas aplicações técnicas. Entretanto, o craqueamento térmico do seu éster metílico supera esta deficiência³.

Muitos artigos referem-se à pirólise do óleo de mamona entre 400 - 700 °C sobre pressão reduzida, obtendo rendimentos de heptanal e ácido undecilênico em torno de 16,0 - 24,0%(v/v) e 17,0 - 35,0%(v/v), respectivamente⁴. Uma patente francesa da Companhia Organico relata que quando o éster metílico do óleo de mamona é pirolizado a 575 °C na presença de vapor superaquecido, são produzidos 25,4%(v/v) de heptanal e 44,2%(v/v) de ácido undecilênico. Todos estes processos ocorrem sobre severas condições de temperatura e pressão⁵.

Com a finalidade de amenizar tais condições de operação dos processos de obtenção de heptanal e ácido undecilênico via pirólise do óleo de mamona esterificado, realizou-se, neste trabalho, estudos da viabilidade de aplicação de catalisadores, do tipo zeólitas Y modificadas,

para este tipo de reação, através da coleta de dados que possibilitem determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações químicas envolvidas. Desta forma é possível propor um mecanismo reacional que permita compreender os fenômenos físico-químicos envolvidos e determinar a equação da taxa de reação para um possível projeto e controle do processo industrial.

Experimental

Materiais:

O ricinoleato de metila foi obtido no próprio laboratório, através de reação de esterificação do óleo de mamona com metanol na presença de hidróxido de sódio⁶. Suas características físico-químicas são: índice de refração n_D^{20} , 1,4624; densidade D_4^{20} , 0,9240 e viscosidade (20°C) μ , 26Cp. Foram utilizadas zeólitas Y na sua forma sódica (NaY) e trocadas com os cátions alcalinos potássio (KY) e césio (CsY).

Procedimento:

Procedimento de troca iônica.

As trocas foram efetuadas da seguinte forma: Preparou-se uma suspensão de 25% p/p em água destilada da zeólita NaY (forma comercial). Esta suspensão foi homogeneizada e aquecida. Mediu-se o pH da suspensão (~ 9,0). Quando a temperatura alcançou 65 °C, adicionou-se a solução de cloreto de metal alcalino (CsCl, KCl – uma espécie de íon alcalino para cada troca) a 18,3% p/p previamente aquecida a 65 °C (pH~7,0). Ainda na temperatura de 65 °C iniciou-se o controle de pH (pH = 5,5), utilizando uma solução de ácido clorídrico 6N. Atingindo 70 °C, a temperatura foi mantida, assim como o pH com adição de hidróxido de amônio 40%, durante 30 minutos. Após 30 minutos, a suspensão quente foi filtrada de uma só vez sob pressão reduzida e lavada com igual volume de acetato de amônio e água destilada, ambos a 70 °C. A torta foi seca em estufa a 120 °C por oito horas.

As zeólitas trocadas secas foram calcinadas a 600 °C com o aumento da temperatura sendo feito gradativamente, a uma velocidade de 5 °C/min, partindo-se de 100 °C até 600 °C, permanecendo nesta temperatura durante 3 horas. As calcinações foram realizadas sob atmosfera de ar sintético (a uma vazão de 50 mL/min), à pressão atmosférica, e com altura de leito de 1 cm.

Os materiais resultantes das trocas foram caracterizados através de técnicas de análises convencionais utilizadas na caracterização de zeólitas⁷: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho (IV), análise textural, entre outras.

Teste catalítico:

Para o estudo da atividade catalítica dos sólidos utilizados frente à reação de pirólise do metil ricinoleato foi montada a seguinte unidade de teste. O teste catalítico (figura 1) foi realizado em reator diferencial de leito fixo construído com vidro de borossilicato, com sistema contínuo de fluxo a pressão atmosférica. O catalisador é

suportado no interior do reator (aquecido eletricamente por um forno) sobre uma placa porosa de vidro sinterizado, soldada em sua parede. A temperatura no leito catalítico é monitorada por um termopar de ferro-constantan de haste flexível, colocado em um poço de vidro no interior do reator. O catalisador foi ativado por três horas sob a temperatura de reação in situ, em presença de atmosfera inerte (N₂ a 50 mL/min). Os óleo de mamona esterificado foi alimentado pela bomba dosadora e carreado pelo nitrogênio para o leito catalítico.

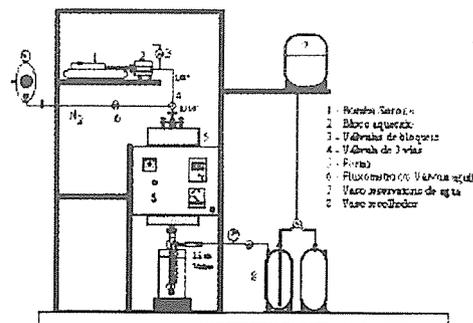


Figura 1: Esquema do teste catalítico

A reação iniciou-se pela percolação do óleo de mamona esterificado, através do leito fixo, passando pelo catalisador nas temperaturas de 350, 450 e 550 °C. Ensaios em branco, na ausência de catalisador, foram realizados nas mesmas condições do teste catalítico. Em intervalos constantes de tempo foram recolhidas amostras do efluente da reação para posterior análise em cromatografia gasosa (cromatógrafo Chrompack CP9001, equipado com um detector FID e uma coluna CP-SIL 8CB de 25m x 0,54mm). As condições de análise eram: detector e injetor a 270 °C, com a coluna operando isotermicamente a 90 °C durante três minutos, seguida de programação de temperatura de 18°C/min até a temperatura de 180 °C, onde imediatamente a rampa de aquecimento é alterada para 13 °C/min, até a temperatura de 260 °C. O gás de arraste utilizado foi o hélio a 8mL/min e o volume de injeção foi igual a 0,2 μ L.

Resultados e Discussão

Análises de caracterização:

Na análise de DRX verificou-se que o tratamento de troca iônica não danifica a estrutura cristalina, uma vez que a cristalinidade das amostras trocadas com cátions alcalinos não diferenciaram significativamente da amostra original (NaY).

A composição química das zeólitas e os valores da razão sílica-alumina foram calculados pela técnica de FRX.

Os valores relativamente próximos da razão sílica/alumina (Si/Al) indicaram que não houve lixiviação dos alumínio da estrutura das amostras trocadas, para ambas as zeólitas (tabela 1).

Tabela 1. Análise Elementar das zeólitas Y modificadas com cátions alcalinos.

Amostra	Composição da célula unitária	^a Si/Al
NaY	Na _{50,53} Al _{50,53} Si _{141,47} O ₃₈₄	2,8
KY	K _{38,5} Na _{9,5} Al _{48,0} Si _{144,0} O ₃₈₄	3,0
CsY	Cs _{43,0} Na _{2,7} Al _{45,7} Si _{146,3} O ₃₈₄	3,2

$$^a \text{Razão Si/Al} = (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)/2$$

A tabela 2 fornece os resultados obtidos através da análise textural.

Tabela 2. Resultados da análise textural para as zeólitas Y.

Amostra	Área Específica (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Vol. Microporoso (cm ³ /g)
NaY	635	45	0,275
KY	449	39	0,192
CsY	292	32	0,122

O valor da área superficial da CsY se apresentou menor do que nas demais amostras da zeólita Y, o que pode propiciar uma menor disponibilidade para que os reagentes acessem os sítios básicos internos. O volume microporoso também pode conferir uma maior permanência dos reagentes no interior do catalisador, permitindo que a reação de pirólise sobre zeólitas se processem com um grau de avanço maior ou menor⁸.

Para a caracterização dos sítios ácidos presentes nas amostras utilizadas foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho, utilizando-se a piridina como molécula sondá. A piridina absorve em sítios de Brønsted, apresentando uma banda característica em torno de 1550 cm⁻¹ enquanto que em sítios de Lewis fornece uma banda próxima de 1450 cm⁻¹. A tabela 3 mostra a relação entre as intensidades das bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted (I_B) e aos de Lewis (I_L) dos espectros.

Tabela 3. Relação entre as intensidades das bandas de Brønsted e Lewis (I_B/I_L).

Amostra	I _B /I _L
KY	1,30
CsY	0,25

^aRazão obtida dos espectros

Pode-se observar que o efeito da redução da acidez de Brønsted é mais pronunciado com o aumento do tamanho do cátion trocado (Cs >> K).

Efeito da temperatura de pirólise para as corridas realizadas na ausência de catalisador:

O efeito da temperatura sobre a produção de heptanal e undecilenato de metila, para a pirólise do óleo de mamona esterificado, na ausência de catalisador, é mostrado na figura 2.

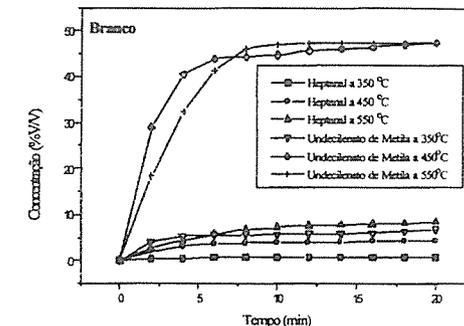


Figura 2: Efeito da temperatura de pirólise sem a presença de catalisador.

Comparando-se estes resultados com os obtidos por Goubin, H., et al¹, que estudaram o mesmo sistema para uma faixa de temperatura de pirólise de 558 a 638 °C, verifica-se que para a faixa de temperatura utilizada neste trabalho (entre 350 e 550°C), os níveis de conversão total de éster situam-se entre 17,6 a 90,0% e não foi verificada uma razão molar de undecilenato de metila e heptanal próxima à teórica e igual a 1,0. Verifica-se, também, que a pirólise do ricinoleato de metila, sem a presença de catalisador, é descrita por uma equação de 1ª ordem para uma faixa de temperatura entre 350 e 550 °C. As constantes de velocidade são apresentadas na tabela 4 e os parâmetros cinéticos calculados a partir destes dados são: energia de ativação aparente, E= 7,12x10⁴ J/mol; fator pré exponencial, k₀= 7,84x10⁴ min⁻¹.

Tabela 4. Valores das constantes de velocidade versus temperatura de reação.

T (K)	623,15	723,15	823,15
k (min ⁻¹)	0,094	0,420	1,130

• Efeito da Temperatura de Pirólise para as corridas realizadas na presença de catalisador:

Os resultados relativos ao efeito da temperatura de pirólise do óleo de mamona esterificado sobre a produção de heptanal e undecilenoato de metila são mostrados nas figuras 3, 4 e 5, para as amostras pirolisadas na presença de zeólita Y na forma sódica (NaY) e trocadas com cátions alcalinos (KY e CsY)

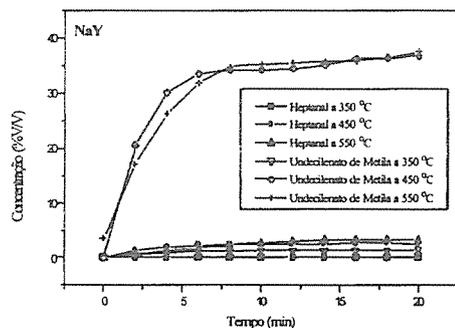


Figura 3: Efeito da temperatura de pirólise na presença do catalisador NaY.

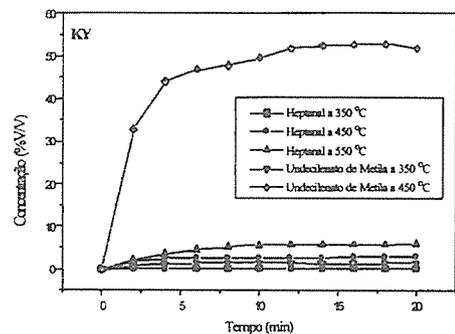


Figura 4: Efeito da temperatura de pirólise na presença do catalisador KY.

Pode-se observar que com o aumento do caráter básico do catalisador (atribuído à força básica do cátion alcalino), existe um aumento da formação de undecilenoato de metila, para uma temperatura de pirólise de 450°C. Por outro lado, quando a reação é conduzida na presença de catalisador na sua forma sódica (NaY), a atividade deste, para toda a

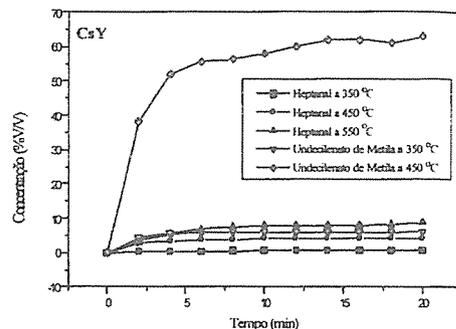


Figura 5: Efeito da temperatura de pirólise na presença do catalisador CsY.

faixa de temperaturas testada, são menores que aquelas obtidas quando a reação se processa na ausência de catalisador.

Segundo Fonseca, F. V.¹⁰, constatou-se que para reações de craqueamento de óleo de mamona esterificado sobre zeólitas Y, a produção de undecilenoato de metila e heptanal é favorecida quando estas ocorrem na presença de zeólitas trocadas com cátions alcalinos (KY e CsY), enquanto que, para o mesmo tipo de reação, a formação de produtos na faixa de gasolina (C₅ e C₁₂ e aromáticos) é favorecida quando ocorre na presença de zeólitas Y trocadas com um ion de caráter ácido (HY).

Espectros de infra vermelho de piridina adsorvidas sobre zeólitas Y não revelaram uma presença significativa de sítios ácidos em zeólitas trocadas com cátions alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs)¹¹. Estes resultados fortalecem a idéia de que a formação de undecilenoato de metila e heptanal via pirólise de óleo de mamona esterificado é devida ao caráter básico do catalisador.

De acordo com Bezoukhanova *et al.*¹² e Su *et al.*¹³ com o aumento do raio dos cátions alcalinos (Li < Na < K < Rb < Cs), a carga do átomo de oxigênio na estrutura molecular da zeólita Y aumenta, aumentando a força dos sítios básicos. Fato este observado nas reações de pirólise executadas neste trabalho, onde a maior produção de undecilenoato de metila e heptanal ocorreu na presença de zeólitas trocadas com céso a 450 °C.

Procurou-se também propor uma equação de taxa para a reação.

Conclusões

A utilização de catalisadores do tipo zeólitas Y modificadas, para a reação de pirólise do óleo de mamona esterificado confere ao sistema reacional um aumento da atividade para a formação de undecilenoato de metila e heptanal, à medida que o raio do cátion alcalino trocado com a zeólita Y aumenta. Atividade esta maior do que a

encontrada para a reação ocorrendo na ausência de catalisador. A tabela 5 mostra estes resultados bem como um aumento na atividade do catalisador à medida em que se aumenta o tamanho do cátion alcalino trocado, mostrando desta maneira que a reação ocorre efetivamente na superfície externa do catalisador, uma vez que, com o aumento dos raio atômico do cátion trocado, a acessibilidade aos sítios internos da zeólita fica prejudicada (ver tabela 2).

Tabela 5. Resultados de seletividade, após 20 minutos de reação a 450 °C para os ensaios em branco, para a zeólita Y na forma sódica (NaY) e para as zeólitas Y modificadas (KY e CsY).

Amostra	Conversão do ricinoleato a produtos	Seletividade (%)	
		Heptanal	Undecilenoato de metila
Branco	50,98	3,66	47,32
NaY	41,78	2,94	38,83
KY	54,97	3,00	51,97
CsY	68,22	4,54	63,68

Os resultados apresentados demonstram que para o sistema homogêneo (sem a presença de catalisador), a cinética de pirólise é descrita por uma equação de taxa de primeira ordem, enquanto que, para o sistema heterogêneo (reação na presença dos catalisadores) a adsorção do ricinoleato de metila na superfície do sólido é a etapa controladora da pirólise.

Agradecimentos

Agradecemos à Fabrica Carioca de Catalisadores pela doação da zeólita Y e pelo apoio técnico.

Referências Bibliográficas

- H. Goubin; L. Zuyu; Y. Suling; and Y. Rufeng *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996, 73, 1109-1112.
- F. Naughton *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1974, 51, 65-71.
- J. J. Maketta in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Dekker, inc.; New York, 1978; Vol. 6, 401-420.
- G. Das; R. K. Triverdi.; and * K. Vasishtha *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1989, 66, 938-941.
- G. Wetloff; L. Thillay; G. D'Ivacheff; and J. Khadadgi, U. S. Patent 2 807 633, 1957.
- P. de Filippis, C. Giavarini, M. Scarsella, and M. Sorrentino *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, 72, 1399-1404.
- G. Giannetto, *Zeólitas-Characterísticas, Propriedades e Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovacion Tecnológica, Caracas, 1988, 39-61.

- H.F. Machado Jr.; J.E.P. Maia; S.R.R. da Costa e J.C.N. Ferreira, *Actas XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis*, 1996, 3, 1537.
- E.P. Parry, *J. Catal.*, 1963, 2, 371.
- F. V. da Fonseca; S.R.R. da Costa; H.F. Machado Jr. e O.D. Gamallo in *Anais da X Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ*, Rio de Janeiro, 2000, Vol.10, 501-502.
- T. Yashima, K. Sato, T. Haysaka, and N. Hara *J. Catal.* 1972, 26, 303-308.
- C. P. Bezoukhanova, and Y. A. Kalvachev *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1994, 36, 125-129.
- B. L. Su, and D. Barthomeuf *Appl. Catal.* 1996, 124, 73-77.



Craqueamento Catalítico De *n*-Heptano sobre H-AIMCM-41 com Diferentes Razões Si/Al

C.D.R. Souza¹, A.S. Araújo*¹, M.J.B. Souza¹, L.A.M. Pontes² e M.L. Silva²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59078-970, 59078-970, Natal, RN, Brasil

²Universidade Salvador – UNIFACS - Av. Cardeal da Silva 747 Federação, Salvador, BA, E-mail: pontes@unifacs.br e-mail: asa-ufri@usa.net

Resumo - Abstract

Os catalisadores mesoporosos do tipo AIMCM-41 com razões Si/Al de 15, 30, 45 e 60, foram sintetizados por tratamento hidrotérmico a 100 °C de um gel preparado com nitrato de alumínio, silicato de sódio, sílica gel, água e brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural. Os materiais obtidos foram lavados, secos e calcinados a 550 °C. Estes foram caracterizados por difração de raios-X, análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Para obtenção da forma ácida, H-AIMCM-41, os materiais calcinados foram submetidos a troca iônica com uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio. As reações de craqueamento catalítico de *n*-heptano foram realizadas em um reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo nas temperaturas de 350, 400 e 450 °C, e velocidade espacial 29,1 h⁻¹. Os produtos foram analisados por GC/MS. Os materiais apresentaram atividade catalítica, com seletividade ao C₃ (propano e propeno). A maior atividade foi observada a 450 °C para o catalisador sintetizado com a razão Si/Al igual a 45. A modelagem do processo por rede neural mostrou que para o valor simulado de Si/Al = 51, obtém-se rendimento máximo.

The mesoporous AIMCM-41 catalysts with Si/Al ratio of 15, 30, 45 and 60, were synthesized by the hydrothermal treatment at 100°C, of a gel prepared from aluminium nitrate, sodium silicate, silica gel, water and cethyltrimethylammonium bromide as organic template. The materials were recovered by filtration, drying and calcination at 550 °C. They were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The H-AIMCM-41 acid form was obtained from ion exchanged with a 0.1 mol.L⁻¹ ammonium chloride solution followed by calcination. The catalytic activities of the materials were evaluated to *n*-heptane cracking at temperatures of 350, 400 and 450 °C and weight hourly space velocity of 29.1 h⁻¹. The products were analyzed by coupled gas chromatography and mass spectrometry. The catalysts presented activity to cracking of *n*-heptane, showing selectivity to C₃ (propane and propene). A higher activity at 450 °C and Si/Al ration of 45 was observed. Neural modelling showed that to a simulated Si/Al = 51, a maximum yield is obtained.

Introdução

Em 1992, pesquisadores do grupo Mobil Oil Corporation utilizaram agentes surfactantes supramoleculares e conseguiram obter sílicas mesoporosas com um sistema de poros ordenados, denominadas família M41S. Um dos membros mais importantes desta família é o MCM-41 (Figura 1), que apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10 nm, e como características principais boa estabilidade

térmica, altos valores de área específica e volume de poros, além da fácil acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vêm tomando o MCM-41 um material promissor em catálise e adsorção [1-4].

Pesquisas vêm mostrando que a introdução de alumínio na estrutura do MCM-41, formando o aluminossilicato designado por AIMCM-41, tem favorecido a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos em reações de isomerização, oligomerização, alquilação, craqueamento e hidrocrackeamento [5-7].

Assim, para proporcionar uma melhor atividade catalítica, têm sido realizadas mudanças nas condições de síntese pela introdução de uma concentração desejada de alumínio na estrutura do MCM-41 [8-9].

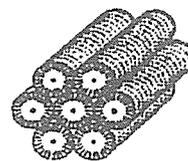


Figura 1. Representação da estrutura hexagonal do material MCM-41 (não-calcinado).

O objetivo do presente trabalho é o estudo das propriedades catalíticas dos materiais H-AIMCM-41, com diferentes razões Si/Al, no craqueamento do *n*-heptano utilizando diferentes temperaturas de reação. Foi também realizado uma modelagem usando redes neurais para o ajuste dos dados experimentais, visando a simulação de condições intermediárias, as quais poderiam apontar para condições ótimas de coleta de dados experimentais.

Experimental

Síntese e caracterização

As amostras foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de acordo com dados da literatura [1-2]. Os reagentes químicos foram adicionados em proporções estequiométricas com o objetivo de se obter géis com as composições molares apresentadas na Tabela 1. Todos os parâmetros de síntese foram mantidos constantes, exceto as quantidades de sódio e alumínio que foram modificadas para cada amostra.

Tabela 1. Composições molares dos géis obtidos e suas respectivas razões Si/Al.

Si/Al	Composição do Gel
15	4SiO ₂ ·1,13Na ₂ O·0,27Al(NO ₃) ₃ ·CTMABr·200H ₂ O
30	4SiO ₂ ·1,06Na ₂ O·0,13Al(NO ₃) ₃ ·CTMABr·200H ₂ O
45	4SiO ₂ ·1,04Na ₂ O·0,08Al(NO ₃) ₃ ·CTMABr·200H ₂ O
60	4SiO ₂ ·1,03Na ₂ O·0,06Al(NO ₃) ₃ ·CTMABr·200H ₂ O
∞	4SiO ₂ ·1Na ₂ O·CTMABr·200H ₂ O (ref. [10])

Para a formação do AIMCM-41 foram obtidos géis a partir dos seguintes reagentes: silicato de sódio (Riedel-Haën), sílica-gel (Riedel-Haën), nitrato de alumínio

(Merck), água destilada e brometo de cetiltrimetilamônio - CTMABr (Merck). Cada gel foi colocado sob agitação constante à temperatura de 60°C por 2 horas. Após este período, foi adicionado o surfactante CTMABr deixando novamente sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Na etapa seguinte, os géis reativos foram colocados dentro de autoclaves e submetidos ao tratamento hidrotérmico na estufa a 100°C, por um período de 4 dias. Entretanto a cada 24 horas foi feito o ajuste do pH para a faixa de 9,5-10 com uma solução de CH₃COOH 30% [10].

No último dia de síntese foi adicionado acetato de sódio (Carlo Erba), numa razão sal/surfactante igual a 3, para a estabilização da sílica, permanecendo na autoclave por mais 24 horas. Posteriormente, os materiais resultantes foram lavados com uma solução de 2% de HCl em EtOH, secados na estufa a 100°C por 2 horas e em seguida calcinados a 550°C por 1 hora em atmosfera de N₂ e por mais 1 hora em ar sintético, a uma razão de aquecimento de 2,5°C/min.

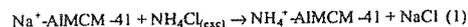
A caracterização dos materiais foi realizada por difração de raios-X (DRF), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

As análises de DRX, pelo método do pó, foram realizadas em um difratômetro horizontal, HGZ 4/B da RDA, na região de 1°<2θ<10°, utilizando-se fonte de radiação de cobre (CuKα=1,54), filtro de ferro, voltagem e corrente do tubo de 20 KV e 20 mA, respectivamente. As curvas TG/DTG foram obtidas em um equipamento modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente até 800°C, utilizando uma atmosfera dinâmica de N₂, com fluxo de 60 mL/min. As propriedades morfológicas dos materiais mesoporosos foram verificadas por MEV utilizando um microscópio de varredura modelo STEREOSCAN 440. As análises de FTIR foram realizadas utilizando o método do KBr, em um Espectrofotômetro com modelo Perkin Elmer 2000, na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

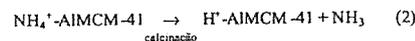
Troca Iônica

As formas protônicas dos materiais, H-AI-MCM-41, foram obtidas mediante o processo de troca iônica para substituição dos cátions Na⁺ por H⁺, utilizando uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl a 80°C sob refluxo por 6 horas seguido de filtração, secagem e calcinação a 550°C com fluxo de N₂ (100 mL/min) por 2 horas. Este processo tem uma importância fundamental, uma vez que a atividade destes catalisadores para o processo de craqueamento está relacionada com os sítios ácidos presentes na sua superfície.

A troca iônica nos materiais mesoporosos ocorre de acordo com a equação 1:



A obtenção do Al-MCM-41 protônico ocorre de acordo com a equação 2:



Teste Catalítico

A atividade catalítica dos materiais H-AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al foi avaliada mediante reações de craqueamento do *n*-heptano. Os testes foram realizados à pressão de 1 atm. em um reator de leito fixo com fluxo contínuo tipo PFR (*Plug Flow Reactor*), conforme esquema mostrado na Figura 2. Foi utilizada uma massa de 0,1g de cada catalisador. O procedimento experimental consistiu inicialmente na ativação do catalisador, antes da reação com fluxo de N₂ a 25 mL/min durante 3 horas a 450°C. Após a ativação, os vapores de *n*-heptano foram arrastados pelo N₂ pela linha de fluxo do saturador até alcançar o reator onde ocorreu a reação.

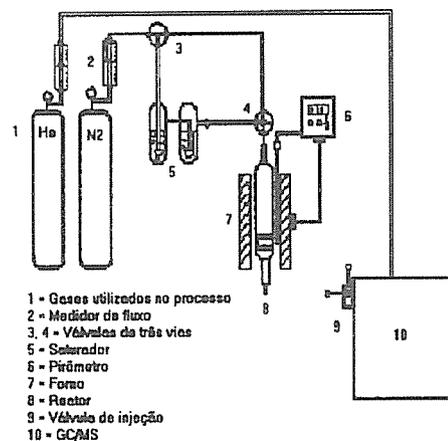


Figura 2. Aparato do sistema catalítico para avaliação dos materiais mesoporosos como catalisadores.

O reator operou com uma velocidade espacial de 29,1 h⁻¹ e temperaturas no leito de 350°, 400° e 450°C. A

separação e a identificação dos produtos da reação foram realizadas em um equipamento de cromatografia a gás acoplado a espectrômetro de massa (Shimadzu GC-17A, QP-5000) com uma coluna capilar Petrocol DH 50.2.

Procedimento de treinamento das redes neurais

Os resultados dos experimentos de laboratório com várias condições de temperatura e relação Si/Al na H-AIMCM-41 foram apresentados como curvas de sensibilidade utilizando-se os programas Excel e Matlab, para comprovação da tendência no comportamento dessas variáveis. Os resultados obtidos experimentalmente foram utilizados para a geração de modelos empíricos utilizando redes neurais artificiais, através da técnica de retropropagação [11]. Para a utilização dos dados experimentais no Matlab, foi necessário que estes fossem normalizados entre zero e um, e em seguida fossem agrupados em dois conjuntos de dados: um de entrada e outro de saída. O ajuste nos dados consistiu em treinar a rede para várias topologias diferentes, isto é, variou-se o número de neurônios na camada intermediária de 3 até 7, para cada um dos modelos gerados, sendo aceita a arquitetura que representava melhor o comportamento das variáveis treinadas. Foram gerados três modelos: uma para a predição da seletividade da reação; um outro para a conversão; e um terceiro para a estimativa do rendimento da reação.

Resultados e Discussão

Os espectros de infravermelho para todos os materiais mesoporosos sintetizados apresentaram grande similaridade, isto se deve às absorções das ligações Si-O-Si e Al-O-Si ocorrerem na mesma faixa espectral. Na região abaixo de 1600 cm⁻¹ observam-se as bandas 1085, 970, 800 e 470 cm⁻¹, que são características dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 [1,2].

Os difratogramas de raios-X mostraram que a introdução de alumínio na estrutura do MCM-41 provocou uma diminuição na intensidade do pico de difração referente ao plano (100), característico dos materiais mesoporosos, indicando uma redução na região de ordenamento do seu sistema de canais mesoporosos.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) mostraram tipicamente três perdas de massa para todos os materiais. A primeira é referente a dessorção de água, que ocorre entre 25 e 130°C, a segunda refere-se a decomposição do surfactante ocorrendo na faixa de 130 a 340°C, e a terceira perda de massa refere-se a condensação dos grupos silanóis, na faixa entre 340 e 525°C.

As análises de MEV revelaram que as morfologias das partículas são variáveis. Observou-se entretanto uma distribuição homogênea no tamanho de partículas, sendo que a introdução de alumínio na estrutura provocou uma

redução considerável no tamanho das partículas, como pode ser observado nas Figuras 2 e 3.

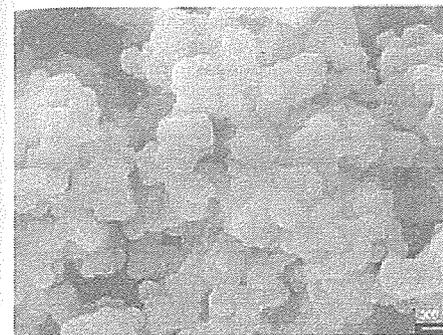


Figura 3. Micrografia do MCM-41 calcinado.

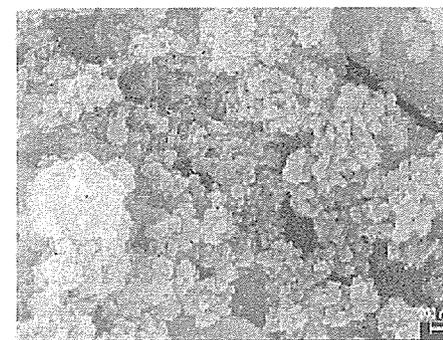


Figura 4. Micrografia do AIMCM-41 calcinado, sintetizado com razão Si/Al = 30.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que não houve formação de produtos para a reação de craqueamento do *n*-heptano utilizando como catalisador o MCM-41, mesmo variando a faixa de temperatura até 500°C, evidenciando que a introdução de alumínio na estrutura mesoporosa é fundamental para a obtenção da atividade catalítica. Para os aluminossilicatos ácidos mesoporosos, H-AIMCM-41, foi observada reação para todos os catalisadores, nas diferentes razões Si/Al e temperaturas de reação, como pode ser visualizado na Figura 4.

Verificou-se para o catalisador H-AIMCM-41 com razão Si/Al = 45 taxas de conversão bem mais altas em

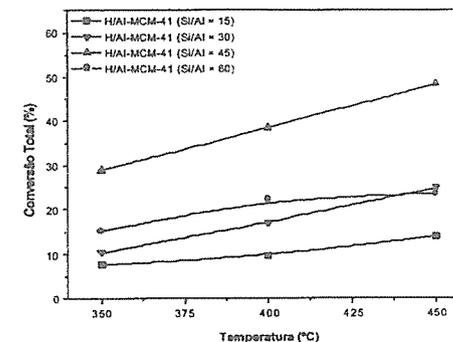


Figura 4. Conversões da reação de craqueamento do *n*-heptano sobre H-AIMCM-41, em diferentes temperaturas.

Observou-se que a seletividade ao C3 aumentou à medida que a razão Si/Al cresceu até Si/Al = 45, a qual foi escolhida como a concentração de alumínio ótima introduzida na estrutura do MCM-41 para a reação de craqueamento do *n*-heptano. A seletividade pode ser visualizada como uma função da temperatura e da acidez (Razão Si/Al), como mostra a Figura 5. Foi verificado também que o aumento da temperatura teve grande influência nos produtos da reação. Além de C3 (C3 e propeno), foram também obtidos em menores quantidades, frações de C4 (*n*-butano, butenos) e C2 (etano, eteno).

relação aos outros catalisadores, principalmente para a temperatura de 450°C, na qual obteve-se o valor mais elevado, em torno de 48%, evidenciando desta forma, um melhor desempenho catalítico da peneira molecular ácida H-AIMCM-41 numa razão Si/Al próxima a 45.

A modelagem das reações de craqueamento de *n*-parafinas tem sido bastante estudada entretanto os modelos fenomenológicos apresentados são sustentados em mecanismos diferentes e nem sempre respondem corretamente aos experimentos de laboratório [12]. Os mecanismos baseados na protólise monomolecular sobre sítios ácidos de Bronsted da zeólita ou bimolecular com reações entre um íon carbênio da molécula do produto craqueado adsorvido e uma molécula em fase gasosa do reagente, conhecido com mecanismo de craqueamento em cadeia são os mais aceitos [13].

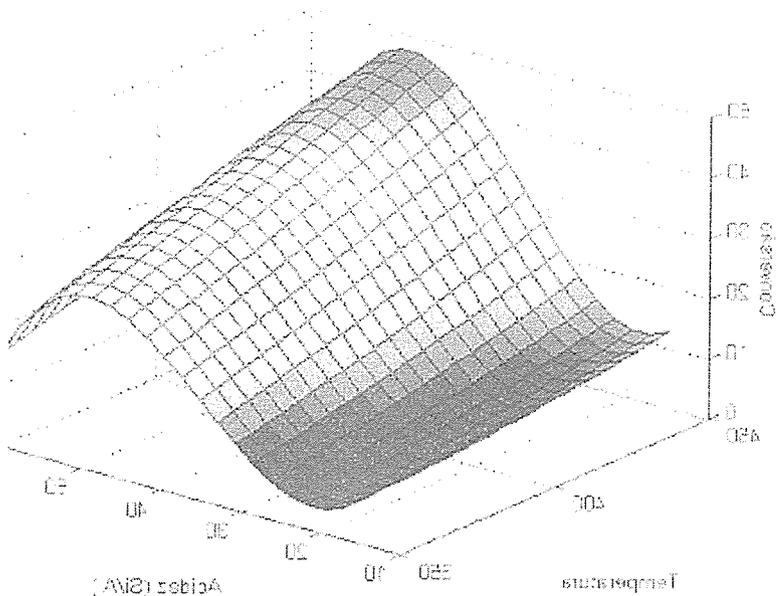


Figura 5. Influência dos parâmetros temperatura e acidez (razão Si/Al) sobre a seletividade à fração C3.

Tem-se verificado que o craqueamento ocorre das duas formas mas sua importância quantitativa sobre a cinética global não têm sido bem determinada [12]. Em geral esses modelos têm dificuldades de serem utilizados de forma global devido principalmente a sensibilidade da medida da conversão média prejudicada pela contínua desativação do catalisador. Por outro lado, esses modelos exigem maiores quantidades de dados experimentais devido à quantidade de parâmetros a serem regredidos.

Modelos empíricos podem substituir com vantagens os modelos mais complexos fenomenológicos. As respostas desses modelos são mais rápidas e precisas além de serem mais úteis na decisão de se obter os melhores condições de preparação do catalisador bem como do processo reacional. Entre elas, as redes neurais artificiais têm sido sendo aplicadas para a modelagem de sistemas complexos, como é o caso de processos envolvendo reações catalíticas. A utilização das redes neurais para a

modelagem de dados requer uma fase de aprendizado, onde a rede extrai informações relevantes de padrões de informações apresentados a ela, criando uma representação própria para o modelo do sistema em questão. Estes modelos baseiam-se no reconhecimento de padrões de comportamento, através da correlação de informações sobre o sistema e apresentam uma grande vantagem, quando comparada a outras técnicas de ajuste, pois podem ajustar dados altamente não lineares, como aqueles oriundos de sistemas catalíticos [14].

A análise de sensibilidade a partir dos dados experimentais mostrou a forte influência da temperatura sobre a conversão do n-heptano, e a seletividade e o rendimento a C3 (propano e propeno). O aumento da temperatura produz maior conversão e seletividade resultando em maior rendimento global a C3. A relação Si/Al que dá uma medida indireta da acidez do catalisador preparado passa por um máximo de conversão entre

Si/Al=45 e Si/Al=60. Entretanto, verificou-se um aumento da seletividade com queda de conversão a partir de Si/Al=45. Desta forma, a partir da rede neural, três modelos foram desenvolvidos utilizando os dados experimentais: para a predição da conversão do n-heptano; da seletividade e do rendimento da reação a C3 (propano e propeno). Para a predição da seletividade, um modelo de redes utilizando 5 camadas intermediárias foi o que melhor se adequou. Já o modelo para a estimativa da conversão que apresentou melhor resultado utilizou 4 neurônios na camada intermediária. Por fim, um modelo com 5 neurônios foi o mais adequado para a predição do rendimento da reação.

Uma grande quantidade de dados pode ser gerada simulando os modelos desenvolvidos, possibilitando a construção de gráficos tridimensionais. Esta forma de apresentação facilita a visualização do comportamento do sistema. O gráfico apresentado na Figura 5, foi obtido a partir do conjunto de dados gerado a partir da rede. A Tabela 1 apresenta um resumo destes dados, para a temperatura de 450 °C.

Tabela 1. Influência da razão Si/Al (função acidez) sobre a seletividade, conversão e rendimento ao C3.

Acidez (Si/Al)	Temp. (°C)	Selet. (%)	Conv. (%)	Rend. (%)
15	450	67,21	12,68	8,83
24	450	70,25	7,29	10,33
33	450	72,01	32,58	21,21
42	450	73,05	48,81	32,22
51	450	73,05	52,58	34,12
60	450	73,95	31,38	17,65

Observa-se na Tabela 1 que à temperatura de 450 °C, e razão Si/Al=51, obtêm-se conversão e seletividade elevadas. Este resultado sugere que para um estudo de máximo rendimento deve-se trabalhar próximo à estas condições.

Conclusões

Verificou-se que a preparação da HAIMCM-41 nas condições apresentadas origina um catalisador de muito bom rendimento para a reação de craqueamento do n-heptano a C3 (propano e propeno). O uso das curvas de sensibilidade e da rede neural permite diminuir o número de experimentos para se obter as melhores condições de preparação do catalisador bem como das condições do processo de craqueamento. As temperaturas mais

elevadas e a razão Si/Al em torno de 50 produzem os catalisadores de maior rendimento ao produto desejado.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro e à COPENE – Petroquímica do Nordeste S/A.

Referências Bibliográficas

1. J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; K. D. Schmitt; C. T. W. Chu; D. H. Olson; E. W. Sheppard; S. B. McCullen; J. B. Higgins; J. L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
2. C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth. *Nature*, 1992, 359, 710.
3. X. S. Zhao; G. Q. Lu; G. J. Millar. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2075.
4. A. Sayari. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, 102, 1.
5. A. Liepold; K. Roos; W. Reschetilowski. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51 (11), 3007.
6. A. Corma; D. Kumar. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, 117, 201.
7. T. J. Pinnavaia; P. T. Tanev; W. Zhang; J. Wang; M. Chibwe. US Patent 5 855 864, 1999.
8. S. Biz; A. Auroux; M. L. Occelli; G. J. Ray. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 26 (1-3), 193.
9. M. Busio; J. Jänchen; J. H. C. van Hooff. *Microporous Materials*, 1995, 5, 211.
10. A. S. Araujo; M. Jaroniec. *Thermochim. Acta*, 2000, 363, 175.
11. S. Haykin, "Neural Networks, A Comprehensive Foundation", Prentice-Hall, NJ, 1997.
12. W. Groten e W. Wojciechowski, *J. Catalysis* 1993, 140, 262.
13. A. Corma, J. B. Monton e A.V. Orchilles, *Appl. Catal.*, 1986, 23, 255.
14. S. K. Doherty, J. B. Gomm e D. Williams, *Computers Chem. Eng.*, 1997, 21-3, 327.

Mecanismo de Ativação de Alcanos sobre Zeólitas: Cálculos Teóricos da Abstração de Hidreto por Alumínio Extra-Rede.

Daniel L. Bhering¹, Claudio J. A. Mota^{1*}, A. Ramirez-Solis²

¹ Instituto de Química, Dept. Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bloco 4, 21949-900, Rio de Janeiro-RJ – Brasil. (cmota@iq.ufjr.br)

² Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, 62210, México

Resumo - Abstract

A ativação de metano e isobutano pela abstração de hidreto por sítios ácidos de Lewis presentes em zeólitas foi estudada por cálculos mecânico-quânticos. Os sítios ácidos de Lewis foram simulados como $Al(OH)^{2+}$, representando uma possível espécie de alumínio extra rede cristalina (EFAL), coordenada à estrutura zeolítica, representada por um agregado T6 (T=Si, Al). Os resultados, em nível B3LYP/6-311++G**/B3LYP/CEP-31+G**, mostraram que a abstração de hidreto, com formação de um intermediário alcóxido (carbocátion adsorvido) e uma ligação hidreto de alumínio, é altamente endotérmica (42,9 kcal/mol para metano e 35,5 kcal/mol para isobutano). A barreira de ativação calculada para o metano é 93,2 kcal/mol. Os resultados indicam que este mecanismo é pouco provável para explicar a ativação de alcanos sobre zeólitas ultra-estáveis.

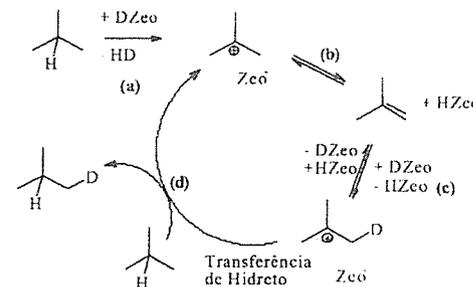
The activation of methane and isobutane, through the hydride abstraction by Lewis acid sites on the zeolite surface, was studied by quantum-mechanics calculations. The Lewis acidic sites were simulated as $Al(OH)^{2+}$, representing a possible extra-framework aluminum species (EFAL), coordinated with the zeolite structure, which was represented by a T6 cluster (T=Si, Al). The results, at the B3LYP/6-311++G**/B3LYP/CEP-31+G** level, show that the hydride abstraction, with formation of an alkoxide (adsorbed carbocation) and an aluminum hydride bond, is highly endothermic (42.9 kcal/mol for methane and 35.5 kcal/mol for isobutane). The calculated activation energy for methane is 93.2 kcal/mol. These results indicate that this mechanism is not feasible to explain the alkane activation on ultra-stable zeolites.

Introdução

As reações de hidrocarbonetos catalisadas por ácidos são importantes em processos de isomerização, alquilação e craqueamento para formação de gasolina de alta octanagem [1,2]. Em todos estes processos ocorre a formação de espécies carbocatiônicas. Apesar de haver um consenso sobre a natureza destes intermediários reacionais, o modo como eles são inicialmente formados sobre a superfície da zeólita ainda permanece obscuro.

A troca H/D de alcanos com zeólitas tem se mostrado uma ferramenta bastante útil no entendimento do mecanismo de ativação de alcanos. Em trabalhos anteriores foi evidenciado que alcanos terciários realizam troca H/D com zeólitas ultra-estáveis (USY) deuteradas em temperaturas inferiores às necessárias para o craqueamento [3]. A seletividade observada, com troca somente nas posições primárias e secundárias adjacentes

ao centro terciário, pode ser explicada por um mecanismo envolvendo ions carbênios terciários e olefinas [4], como mostrado no esquema 1.

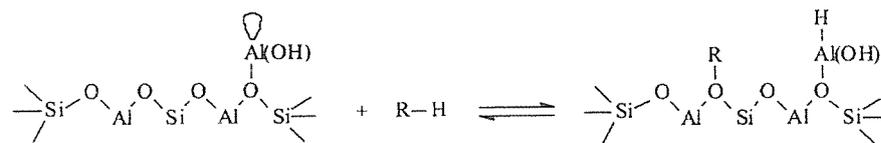


Esquema 1: Troca H/D em zeólitas.

Os ions carbênios terciários formados a partir das moléculas de alcanos (a), estão em equilíbrio com a olefina correspondente (b). Através de reações de protonação-desprotonação entre a olefina e a zeólita deuterada (c), o deutério é incorporado seletivamente nas posições primárias adjacentes ao centro terciário, segundo a regra de Markovnikov, de modo a gerar sempre o ion carbênio mais estável. Desta forma, não há troca H/D na posição terciária do alcano. Os alcanos incorporados com deutério são regenerados por uma etapa de transferência de hidreto entre uma nova molécula de isobutano e o ion carbênio incorporado com deutério(d).

Entretanto, o problema central da forma como os ions carbênios são inicialmente formados a partir dos alcanos na superfície da zeólita permanece sem resposta.

Existem diferentes hipóteses mecanísticas na literatura para explicar a ativação de alcanos sobre zeólitas. Uma das primeiras propostas foi atribuída ao craqueamento térmico dos alcanos, com quebra de ligações C-C e C-H e formação de radicais livres. Por este processo há formação de olefinas, que são então protonadas nos sítios ácidos da zeólita [5]. Uma outra proposta envolve a protonação de ligações C-C e C-H com formação de ions carbênio pentacoordenados, os quais poderiam efetuar reações de craqueamento similares às observadas em sistemas superácidos líquidos [6]. Esta hipótese tem encontrado maior respaldo nos dados experimentais [7].



Esquema 2: Representação esquemática da ativação da ligação C-H de alcanos por abstração de hidreto por espécies de EFAL.

Método de Cálculo e Detalhes Computacionais

Para simular a estrutura zeolítica foi utilizado um agregado T6 (T=Si, Al) (figura 1). Os átomos de silício da borda foram saturados com átomos de hidrogênio, de modo a impedir a formação de valências livres, num procedimento comumente feito em cálculo com modelos finitos. A espécie $Al(OH)^{2+}$ foi escolhida para simular uma possível estrutura da EFAL, já proposta na literatura [12]. Os cálculos foram realizados utilizando-se a teoria funcional da densidade (DFT), tendo sido escolhido o método B3LYP. Todos os cálculos foram executados usando o pseudopotencial de Stevens, Basch e Krauss [13], adicionado-se funções polarizadas e difusas para uma melhor descrição dos elétrons de valência. Este método foi escolhido porque produz estruturas com grau de exatidão e esforços computacionais aceitáveis.

Outra hipótese, apresentada na literatura é a abstração de hidreto por sítios ácidos de Lewis presentes na zeólita [8]. Os sítios ácidos de Lewis das zeólitas estão associados a espécies de alumínio extra-rede (EFAL), que são geradas durante o processo de desaluminização hidrotérmica para formação das zeólitas USY [9]. Existem especulações de que estas espécies atuam como ácidos de Lewis, podendo promover a abstração de hidreto do alcano de modo a gerar um ion carbênio. Entretanto, a formação de um hidreto metálico como produto desta reação parece ser um processo bastante desfavorecido, dado a baixa força da ligação entre o metal e hidrogênio (Esquema 2).

O papel catalítico da EFAL permanece pouco claro, assim como sua estrutura química. Um aumento da atividade catalítica tem sido normalmente observado, e relacionado com um aumento da acidez, devido a um sinergismo entre os sítios de Bronsted e Lewis da zeólita USY [10]. Entretanto, estudos calorimétricos [11] utilizando amônia como molécula sonda, não foram capazes de discriminar grandes diferenças de acidez em zeólitas Y com e sem a presença de EFAL.

Desta forma, não se dispõe, ainda, de um modelo convincente para explicar o papel da EFAL no aumento da atividade catalítica da zeólita Y.

Os cálculos foram realizados para obtenção de mínimos na superfície de energia potencial para as moléculas (metano e isobutano) e agregados utilizados neste trabalho. A geometria da estrutura da EFAL coordenada com o agregado T6 e os alcanos foram inicialmente otimizados em nível B3LYP/CEP-31+G**. A partir destas estruturas realizou-se uma busca de possíveis estados de transição (ET). Estes foram obtidos utilizando-se o algoritmo de Berny e caracterizados pela presença de apenas uma frequência imaginária, que corresponde à coordenada reacional. A partir das geometrias otimizadas no nível computacional descrito acima foram feitos cálculos de energia em nível B3LYP/6-311++G**. Os cálculos foram realizados utilizando-se o pacote Gaussian 98 [14].

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra a geometria do $Al(OH)_2^+$ coordenado com a estrutura zeolítica, representada pelo agregado T6. Este agregado possui átomos de oxigênios não-equivalentes, assim como uma rigidez estrutural similar à encontrada na supercavidade das zeólitas do tipo faujasita. Este modelo representa um avanço em relação aos agregados T3 e T5, sendo particularmente útil no estudo de diferentes coordenações com os oxigênios da estrutura.

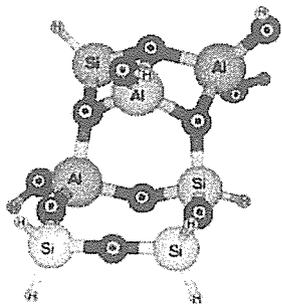


Figura 1 - Estrutura otimizada para o $Al(OH)_2^+$ coordenado com o agregado T6.

Pode-se observar que a EFAL ocupa uma posição central, em relação aos dois átomos de alumínio da rede, de forma a poder se coordenar com um número máximo de oxigênios da estrutura cristalina. A figura 2 mostra a geometria otimizada para os produtos (mínimos) de abstração de hidreto do metano e isobutano. Como era esperado, não ocorre formação de carbocátions livres, mas espécies covalentemente ligadas ao oxigênio da estrutura zeolítica, formando intermediários alcóxidos. O hidreto é abstraído pelo átomo de Al da EFAL, formando uma ligação hidreto de alumínio.

As geometrias dos mínimos para a abstração de hidreto em metano e isobutano são muito semelhantes entre si. A distância da ligação Al-H calculada é praticamente a mesma, ficando em torno de 1,58 Å. As ligações C-O, entretanto, apresentam alguma variação, ficando 1,47 Å para o metano e 1,55 Å para o isobutano. O ângulo Si-O-Al é maior para o metano (121°) que para o isobutano (115°). Estes dados demonstram que, para o alcóxido do isobutano, ocorrem maiores repulsões estéricas com a estrutura da zeólita, refletindo em um maior comprimento de ligação e menor ângulo.

Tabela 1: Energias Absolutas (hartrees), energias do ponto zero, correção térmica (T=298,15K) e entropias das moléculas e estado de transição obtido.^a

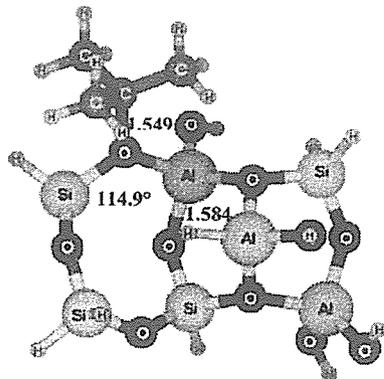
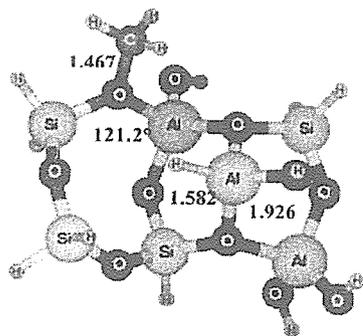


Figura 2. Estruturas otimizadas para os mínimos (alcóxidos) após abstração de hidreto de metano e isobutano.

A figura 3 mostra a geometria do estado de transição para abstração de hidreto de metano. Pode-se observar que no ET, o grupo metila apresenta uma configuração quase plana, estando o hidreto a, aproximadamente, meio caminho do átomo de carbono (1,87 Å) e do alumínio EFAL (1,7 Å). Há, também, ajuda nucleofílica do oxigênio da rede cristalina, que está a 2,1 Å do átomo de carbono.

A tabela 1 mostra a energia interna (U), a energia do ponto zero (ZPE), a correção térmica para 298,15 K e as entropias calculadas para os mínimos calculados e para o estado de transição de abstração de hidreto de metano. Os valores obtidos foram utilizados nos cálculos da termodinâmica da reação.

Espécie	Energia Interna (hartree)		Energia do Ponto Zero (kcal/mol)	$H_{298}^0 - H_0^0$ (kcal/mol) ^b	S_{298}^0 (cal/mol.K)
	B3LYP/CEP-31+G**	B3LYP/6-31++G**//CEP-31+G**			
Agregado T6	-204,96475	-2720,83206	97,8	16,3	170,40
CH ₄ (metano)	-8,06548	-40,53361	28,0	2,4	49,5
i-C ₄ H ₁₀ (isobutano)	-28,63455	-158,50546	82,0	4,2	72,4
T6. CH ₄	-212,962396	-2761,29725	121,5	17,7	178,2
T6. i-C ₄ H ₁₀	-233,546707	-2879,27766	178,2	20,3	194,7
ET (T6. CH ₄)	-212,8838209	-2761,21706	123,3	17,8	178,9

a Os dados foram obtidos utilizando-se as frequências vibracionais B3LYP/CEP-31+G** (escalonados por 0,96).

b $E_{trans} + A(PV) = 3/2 RT + RT = 5/2 RT$

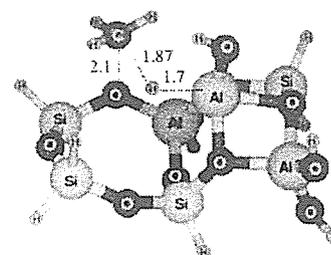


Figura 3: Estado de transição para a abstração de hidreto em metano por $Al(OH)_2^+$ T6, em nível B3LYP/CEP-31+G**.

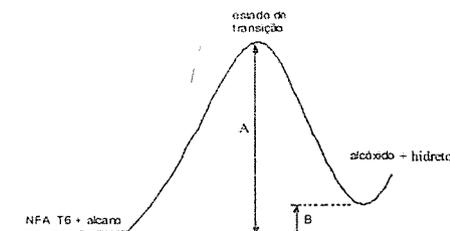


Figura 4: Representação esquemática da superfície de energia potencial para a protonação de olefinas sobre zeólitas

Tabela 2: Barreira de energia calculadas para a abstração de hidreto em metano e isobutano sobre $Al(OH)_2^+$ T6. Cálculo em nível B3LYP/6-31++G**//B3LYP/CEP-31+G**

Alcano	A (kcal/mol)	B (kcal/mol)
Metano	93,2	42,9
Isobutano	---	35,5

a- Não foi obtido o ET

A figura 4 e a tabela 2 mostram as barreiras de energia calculadas para a abstração de hidreto de metano e isobutano. Observa-se que a formação da metila e da t-butila adsorvidas, conforme mostradas na figura 2, é altamente endotérmica, com relação ao agregado T6 e os hidrocarbonetos isoladamente. A reação com metano é endotérmica por 43,9 kcal/mol, enquanto a reação com o isobutano é endotérmica por 35,5 kcal/mol. Uma possível explicação para a alta endotermicidade da abstração de hidreto reside na pequena força da ligação Al-H. Mesmo com a formação de ligação C-O (alcóxido), a termodinâmica do processo é desfavorável, pois é rompida uma ligação C-H, altamente estabilizada.

Conclusões

A abstração de hidreto de metano e isobutano pela espécie $Al(OH)_2^+$ coordenada a um agregado T6, representando a estrutura zeolítica, foi calculada de ser endotérmica por 43,9 e 35,5 kcal/mol, respectivamente. A barreira de ativação para abstração de hidreto do metano foi calculada em 93,2 kcal/mol. O produto desta reação é um intermediário alcóxido adsorvido e uma espécie com ligação Al-H. Os cálculos indicam que este processo não é

favorecido, não devendo contribuir para a formação inicial de carbocátions (intermediários alcóxidos), em mecanismos de ativação de alcanos sobre zeólitas.

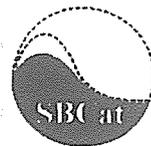
Agradecimentos

Os autores agradecem suporte financeiro do PRH-ANP, CNPq, PRONEX e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

1. H. Pines, in *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion*. Academic Press, New York, 1981.
2. G. A. Olah, e A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*. Wiley, New York, 1995
3. (a) C. J. A. Mota, R. L. J. Martins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 171, (1991). (b) C. J. A. Mota, L. Nogueira, W. B. Kover, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1121, (1992). (c) C. J. A. Mota, L. Nogueira, S. C. Menezes, V. Alektsich, R. C. L. Pereira, W. B. Kover, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, 463, (1993). (d) C. J. A. Mota, L. Nogueira, R. Martins, W. B. Kover, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2297, (1994).
4. (a) Sommer, J.; Hachourmy, M.; Garin, F.; Barthelemy, D. *J. Am. Chem. Soc.* (1994), 116, 5491. (b) Sommer, J.; Hachourmy, M.; Garin, F.; Barthelemy, D.; Vedrine, J. *J. Am. Chem. Soc.* (1995), 117, 1135. (c) Mota, C. J. A.; Menezes, S. C.; Nogueira, L.; Kover, W. B. *Appl. Catal. A: General* (1996), 146, 181.
5. Scherzer, J.; Ritter, R. E.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* (1978), 17, 219.
6. (a) G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1973), 12, 171-212. (b) G. A. Olah, S. K. Prakask, J. Sommer, *Superacid*, Wiley: New York, 1985.
7. Haag, W. O.; Dessau, R. M.; *Proc. 8th Internat. Cong. Catal.*, Dechema, Berlin, 1984, 305.
8. (a) Fritz, P. O.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* (1989), 118, 85. (b) Beran, S.; *J. Phys. Chem.* (1990), 94, 335. (c) Lónyi, F.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* (1992), 136, 566.
9. (a) Shannon, R. D.; Gardner, K. H.; Staley, R. H.; Bergeret, G.; Gallezot, P.; Auroux, A.; *J. Phys. Chem.* (1985), 89, 4778. (b) Lohse, U.; Parltz, B.; Patzelova, V.; *J. Phys. Chem.* (1989), 93, 3677. (c) Coster, D.; Blumenfeld, A. L.; Fripiat, J. J.; *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 6201.
10. (a) Sohn, J. R.; De Canio, J. J.; Fritz, P. O.; Lunsford, J. H.; *J. Phys. Chem.* (1986), 90, 4847. (b) Santilli, D. S.; *Appl. Catal.* (1990), 60, 137.
11. Biaglow, A. I.; Gorte, R. J.; Kokotailo, G. T.; White, D.; *J. Catal.* (1994), 148, 779.
12. J. Scherzer, *ACS Symp. Series*, (1984), 248, 157.
13. W. Stevens, H. Basch and J. Krauss, *J. Chem. Phys.* 81, 6026, (1984).

14. Gaussian 98 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.



Influência do Método de Desaluminização de Zeólitas Ferrierita na Acidez e na Distribuição de Força Ácida na Reação de Isomerização de 1-Buteno a Isobuteno.

Débora Prado Batista Peixoto¹, Sônia Cabral de Menezes² e Maria Isabel Pais da Silva^{1*}

¹Pontifícia Universidade Católica (PUC-Rio)

Rua Marquês de São Vicente, 225- Gávea - Rio de Janeiro - CEP: 22453-900

e-mail: isapais@rdc.puc-rio.br

Resumo - Abstract

A zeólita ferrierita foi desaluminizada por tratamento com vapor, lixiviação ácida e NH_4SiF_6 . A amostra desaluminizada pela passagem de vapor de água foi a que apresentou o maior grau de desaluminização e o alumínio retirado da rede permaneceu nos poros e canais da zeólita. Esta amostra após lixiviação ácida apresentou uma sensível redução dos sítios ácidos de Brønsted em relação a zeólita ferrierita na forma ácida e teve a maior seletividade a isobuteno na reação de isomerização do buteno-1.

Ferrierite zeolite was dealuminated by steam treatment, acid-washed and NH_4SiF_6 . The sample dealuminated by steam presented the largest level of dealumination and aluminum removed from framework remained inside zeolite pores and channels. This sample after acid washed presented the largest reduction of Brønsted sites compared to zeolite ferrierite in its H-form and it had the highest selectivity to isobutene in 1-butene isomerization reaction.

Introdução

O interesse pelas reações catalíticas de isomerização de butenos lineares a isobutenos tem aumentado consideravelmente pelo fato deste último ser matéria-prima para obtenção do éter metil terc-butílico (MTBE)^{1,2}. Estas reações se processam sobre catalisadores que possuem sítios de elevada força ácida.

A zeólita ferrierita é uma peneira molecular formada por uma estrutura de anéis de TO₄ (T=Si ou Al) interligados. A sua estrutura é ortorrômbica e contém anéis unidimensionais de 10 membros (5,4 X 4,2 Å) e canais unidimensionais de 8 membros (4,8 X 3,5 Å)³ que se interceptam perpendicularmente. Estas características tornam a zeólita ferrierita adequada para aplicação como catalisador em processos de isomerização de butenos a isobuteno, impedindo reações colaterais de dimerização ou oligomerização da carga e/ou isobuteno, que normalmente ocorrem em estruturas com tamanho de poro maiores (6,5 Å) e possibilita a formação de alquenos ramificados metílicos.

A acidez destas zeólitas tem, também, importante função no seu desempenho na reação de isomerização, e as propriedades físico-químicas da H-ferrierita tem sido investigadas nesse sentido.

A diminuição da seletividade durante a reação de isomerização da zeólita ferrierita pode ser justificada pela formação de coque, nos canais da zeólita. Estes depósitos de carbono seriam gerados nos sítios ácidos. Outra causa para a queda de seletividade seriam as limitações espaciais nos poros, diminuindo as reações bimoleculares^{4,5}.

Em processos industriais, a H-ferrierita coqueada é regenerada por oxidação através de tratamento hidrotérmico⁶. Este tratamento leva a retirada de alumínio da rede cristalina, onde se encontra na forma tetraédrica, passando para a forma octaédrica. O alumínio fora da rede, gerado no tratamento hidrotérmico, pode ser retirado da estrutura da zeólita através de uma posterior etapa de lixiviação ácida^{6,7}. O método de desaluminização via troca iônica permite a retirada dos átomos de alumínio da rede através da substituição por átomos de silício, evitando a formação de alumínio octaédrico.

Neste trabalho, através de métodos distintos de desaluminização da zeólita H-ferrierita, foram obtidas amostras com diferentes razões de Si/Al, cujas propriedades foram avaliadas para determinar a presença ou não de alumínio fora da rede em suas estruturas. Verificou-se a influência dos diferentes graus e tipos de distribuição de força ácida nas propriedades físico-

químicas destas amostras e no seu desempenho na reação de isomerização de buteno-1 a isobuteno.

Experimental

Materiais

Uma amostra de ferrierita (FER) proveniente da Toyo Soda Manufacturing Co., série nº 720 KOA, foi caracterizada e utilizada para a obtenção da zeólita na forma ácida e, posteriormente, das demais amostras modificadas. Esta amostra inicial possuía, um teor em peso de 5,2% de K e 0,9% de Na.

Os íons sódio e potássio foram trocados por íon amônio utilizando-se um procedimento padrão² em que a zeólita entrou em sucessivos contatos com solução de acetato de amônio, sob agitação e temperatura de 363K. Nesta etapa, duas amostras foram obtidas com níveis diferentes de troca. Estes níveis foram controlados através da concentração da solução e do tempo de contato. A zeólita ferrierita foi, então, calcinada a 773K, obtendo-se a zeólita na sua forma ácida parcial e total (KNaH-FER e H-FER).

Foram feitas análises químicas destas duas amostras, resultando em KNaH-FER com um teor em peso de 3,6% de K e de 0,3% de Na⁸ e a amostra H-FER com grau de troca de 100 % dos cátions potássio e sódio.

Desaluminização da Zeólita Ferrierita

A amostra H-FER-D1 foi obtida a partir da H-FER seguida de calcinação a 873K por 1 hora na presença de ar. A amostra HFER-D2 foi obtida a partir da HFER seguida de calcinação a 873K, por 1 hora com circulação de vapor d'água carregado pelo gás nitrogênio. A amostra H-FER-D3 foi obtida a partir da HFER-D2 que sofreu lixiviação ácida com solução de HCl (5%), a 353K, e lavagem com água seguida de secagem e calcinação em estufa a 870K. A amostra H-FER-D4 foi obtida a partir da ferrierita HFER através de refluxo, por duas horas, com uma solução de hexafluoreto de silício e amônio que foi adicionada, lentamente, à mistura da zeólita com solução de acetato de amônio. Após esta etapa, a zeólita foi lavada e secada, a 373K, e calcinada a 773K⁶.

Caracterização das Amostras de Ferrierita

As análises de Ressonância Magnética Nuclear foram realizadas para os isótopos 27-Al e 29-Si, utilizando um equipamento da marca Varian VRX-300, com a finalidade de verificar a razão de Si/Al, a presença de alumínio fora da rede e a sua localização na estrutura (tetraédrico e octaédrico), nas amostras da zeólita ferrierita, antes e após, os tratamentos de desaluminização.

Foram determinados os teores de Na, K, Si e Al pela técnica de espectroscopia de emissão atômica de plasma acoplado induzido (ICP-AES).

A análise termodiferencial foi utilizada para observar a estabilidade térmica da estrutura das amostras de ferrierita. A temperatura foi elevada até 1273K, com uma taxa de 10K / min, sob fluxo de argônio. O equipamento utilizado para a análise foi o do modelo 7 da Perkin Elmer.

As propriedades físico-químicas da ferrierita podem ser influenciadas por defeitos estruturais que ocorrem, frequentemente, após tratamentos ácidos e processos de desaluminização. A caracterização desses defeitos foi feita por difração de raios X utilizando o método do pó em amostras de ferrierita, antes e depois das sucessivas modificações. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X Símes, modelo D5000, com radiação Cu-K na tensão de na tensão de 40Kv e corrente de 30mA.

Para a quantificação dos sítios de Brønsted e Lewis foi utilizada a espectroscopia no infravermelho quantificada, através da adsorção com piridina. As amostras, na forma de pastilhas suportadas, sofreram um pré-tratamento a 723K, em atmosfera de O₂, e depois foram submetidas a vácuo de 1,3 x 10⁻⁴ Pa, por 3 horas. Em seguida, foram obtidos os espectros, para se observar as bandas referentes aos grupos OH. Posteriormente, procedeu-se à adsorção da piridina, a 435 K, seguida de vácuo por 1 hora na mesma temperatura. Os modos vibracionais usados para a distinção entre sítios de Lewis e de Brønsted recaem na faixa de comprimento de onda de 1800 a 1300 cm⁻¹. A análise foi realizada num equipamento da marca Perkin Elmer System 2000 FTIR.

Para a análise de acidez total e a distribuição de força ácida, foram realizadas análises de dessorção de amônia com temperatura programada, no aparelho Gemini 2375 da Micromeritics. Inicialmente, a amostra sofreu um pré-tratamento, sendo aquecida, a 623K, durante 1 hora. Em seguida, com a temperatura a 448K, foi feita a injeção de amônia. Após a adsorção, a amostra foi purgada durante uma hora para eliminar a amônia fisicamente adsorvida, sendo então a temperatura elevada até 1273K.

A área específica e a distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores foram determinadas em equipamento ASAP 2400, utilizando o método de BET. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento no qual foram aquecidas, a 673K, por 1 hora.

Avaliação das Amostras de Ferrierita

As avaliações dos catalisadores, na reação de isomerização do buteno-1 a isobuteno, foram realizadas em

uma unidade catalítica acoplada a um cromatógrafo da marca Shimadzu modelo GC 10. As amostras foram preparadas para apresentarem uma granulometria correspondente a uma faixa de 0,25-0,42 µm. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 0,5 g. As amostras foram pré-tratadas através de um fluxo de N₂ a 773K, durante 2 horas após subida da temperatura a 10K/min. A carga de buteno-1 usada na reação é da White Martins e apresentava pureza de 99,54%.

Testes catalíticos de 4 horas de duração foram realizados com a zeólita ferrierita utilizando-se temperatura de 573K, velocidade espacial mássica (WHSV) de 5h⁻¹ e o hidrogênio como diluente, sob pressão atmosférica. Os dados de seletividade foram obtidos em conversões aproximadamente iguais a 85%.

Resultados e Discussão

NMR e Composição Química

Os resultados de NMR comprovaram que ocorreu a desaluminização nas amostras obtidas a partir da ferrierita (FER), após os diferentes tratamentos, já que alúminios não tetraédricos, que ficam fora da rede, foram encontrados, sendo que a amostra desaluminizada pela passagem de vapor de água (H-FER-D2) foi a que apresentou o maior grau de desaluminização (41,4% de alumínio pentaédrico + octaédrico) conforme tabela 1.

Este resultado pode ser observado na figura 1 pelo aparecimento da banda em torno de 0 ppm. A análise química por ICP-AES confirmou que o alumínio retirado da rede permaneceu na estrutura da zeólita, uma vez que os valores da razão Si/Al permaneceram próximos para todas as amostras, conforme resultados da tabela 1.

Os valores de Si/Al obtidos por NMR são calculados baseado nos alúminios dentro da rede, enquanto que os resultados de ICP-AES consideram todos os alúminios dentro ou fora da rede.

Área Específica e Tamanho de Poro

Verifica-se que a troca iônica seguida de calcinação a 773 K, aumenta significativamente a área específica e o volume de poros da zeólita ferrierita, com uma diminuição no diâmetro médio de poro (tabela 2). Estes resultados indicam que este tratamento gera uma maior quantidade de microporos na zeólita o que pode ser comprovado pela diminuição verificada no diâmetro médio de poros. O tamanho do próton H⁺ é menor que os cátions potássio e sódio que são substituídos pelo primeiro na estrutura da zeólita o que poderia provocar a criação de defeitos gerando mais microporos na zeólita ferrierita e, conseqüentemente, maior área¹¹.

TABELA 1. Razões Silício/Alumínio por NMR, análise química (ICP-AES) e percentuais de Al dentro e fora da rede.

Amostras	Razão Si/Al			
	Al Tetraédrico (%) (NMR)	Al Pentaédrico + Octaédrico (%) (NMR)	NMR*	I.C.P.
FER	100	-	8,2	8,2
H-FER	93,0	7,0	15,2	8,1
H-FER-D1	65,3	34,7	20,1	8,3
H-FER-D2	58,6	41,4	24,3	8,1
H-FER-D3	60	40	23,6	8,2
H-FER-D4	74,0	26,0	20,0	8,7

* Estes resultados foram obtidos a partir de fórmula usada para zeólita Y ou ZSM-5 que sabe-se não ser apropriada para ferrierita.

Os processos de desaluminização aos quais a amostra foi submetida após estar na forma H-FER, não afetaram os valores de área específica e volume de microporos, que foram mantidos na mesma faixa dos encontrados para a zeólita H-FER. Este fato indica que os processos de retirada de alumínio para fora da rede, não afetaram significativamente, as propriedades texturais das amostras.

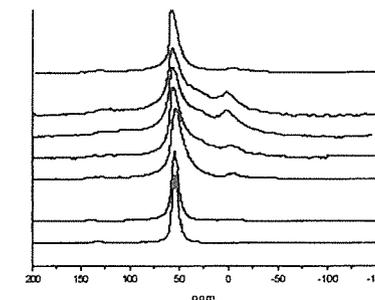


FIGURA 1-Espectro de NMR do 27-Al MAS das amostras da zeólita ferrierita. (A) FER, (B) KNaH-FER, (C) H-FER (D) H-FER-D1, (E) H-FER-D2, (F) H-FER-D3, (G) H-FER-D4.

Análise Termodiferencial

As amostras obtidas após os processos de desaluminização se mostraram estáveis termicamente até 1273 K, durante a análise de DTA, com exceção da amostra HFER-D3 que sofreu lixiviação ácida, com HCl que apresentou uma instabilidade a aproximadamente 1073 K. A presença de HCl neste tratamento tornou a ferrierita menos resistente termicamente.

As análises evidenciaram, algumas alterações da intensidade de alguns picos, o que pode significar um aumento dos defeitos na estrutura, após a troca iônica e tratamentos de desaluminização.

Foram realizadas estimativas do grau de cristalinidade em todas as amostras da zeólita ferrierita, tomando como referência a amostra FER. Os picos utilizados tem distâncias interplanares iguais a 0,954, 0,714, 0,706, 0,659, 0,585, 0,570, 0,401, 0,396, 0,382, 0,380, 0,366, 0,355, 0,347, 0,336, 0,331, 0,313 e 0,305 nm (hkl = 200, 020, 101, 011, 310, 220, 031, 420, 411, 330, 510, 040, 202, 501, 240, 222 e 521, respectivamente). Todas as amostras após os processos de desaluminização tiveram sua cristalinidade aumentada, fato provavelmente causado pela criação de defeitos na estrutura com a retirada de alumínio da rede, conforme na tabela 3.

Defeitos de expansão e contração de planos da zeólita ferrierita foram estudados na literatura⁹ e podem ter, também, contribuído para um aumento da área de poros, fato confirmado pelos resultados de BET, conforme observado na tabela 2.

Acidez das Amostras

Em relação à acidez, os resultados de TPD de NH₃ indicam que as amostras tratadas com vapor de água (H-

FER-D2 e H-FER-D3) foram as que apresentaram a maior redução de acidez pela retirada de alumínio. Aquela tratada com o hexafluoreto de silício e amônio(H-FER-D4), teve uma redução pouco significativa. Estes resultados foram confirmados pelas análises de infravermelho e podem ser observados na tabela 4.

O tratamento com vapor de água para a desaluminização da zeólita ferrierita provocou redução da acidez da zeólita H-ferrierita caindo de 358,9 molNH₃/g para 175 molNH₃/g (H-FER-D2) e se pode observar, pela figura 2, que o pico correspondente a sítios ácidos de Brønsted (770K) diminuiu sensivelmente em relação a H-FER.

As amostras KNaH-FER, H-FER-D1 e H-FER-D4 apresentaram sítios de força ácida fraca do tipo Lewis (570K), e forte (Brønsted), de acordo com a figura 2. A amostra de FER na forma original tendo K e Na como cátions de compensação apresentou somente o pico de dessorção de NH₃ em 570K (figura 2), que pode ser considerada uma acidez fraca. Esse fato é confirmado por infravermelho que detectou somente um pico de interação da piridina com os íons Na e K.

Com a troca iônica para introdução de prótons H⁺ na estrutura, foram criados os sítios ácidos de Brønsted, conforme pode ser observado, na figura 3, no espectro de infravermelho após adsorção de piridina (amostras KNaH-FER e H-FER) que aumentaram com a elevação do grau de troca iônica. No caso de um grau de troca total, o aparecimento da banda, em torno de 3600cm⁻¹

Pode-se observar um aumento de intensidade da banda em 3601 cm⁻¹ nas amostras trocadas ou tratadas, em relação a amostra de ferrierita inicial (FER) que não apresenta sítios de Brønsted.

Os procedimentos de troca iônica da zeólita ferrierita para a forma ácida parcial e total, levou a um decréscimo do pico de acidez de Lewis (1455 cm⁻¹) e aumento da

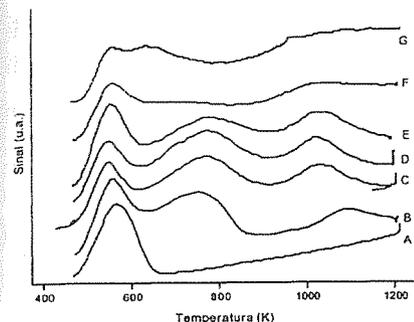


FIGURA 2 - Curva de Dessorção da amônia das amostras de ferrierita. (A) FER; (B) KNaH-FER; (C) H-FER; (D) H-FER-D4 (E) H-FER-D1; (F) H-FER-D2; (G)H-FER-D3;

acidez de Brønsted (1540 cm⁻¹), conforme figura 3. O tratamento a vapor para a desaluminização das amostras H-FER-D2 e H-FER-D3 provocou uma diminuição da acidez de Brønsted, o que pode ser verificado pela figura 3 e tabela 4. Esta conclusão pode ser confirmada pelos resultados da figura 4 que mostram a banda atribuída às hidroxilas ácidas dentro dos canais da zeólita (3600 cm⁻¹) menos intensa para estas amostras.

Estes resultados estão de acordo com os resultados de NMR que indicam que estas amostras apresentam menos alumínio na rede (alumínios tetraédricos), responsáveis pela acidez de Brønsted.

Testes Catalíticos

Pode-se verificar na figura 5 que a amostra H-FER-D3, que é uma amostra com baixa acidez, apresentou uma seletividade em torno de 22 %, sendo um pouco melhor do que as das outras amostras de ferrierita trocadas ou desaluminizadas. A amostra HFER-D4 apresentou uma seletividade de aproximadamente 3%, entre todas as amostras de zeólita ferrierita, possivelmente devido a sua elevada força ácida, conforme observado pelo pico de OH mais intenso relativo aos sítios de Brønsted, na figura 4, favorecendo reações de craqueamento catalítico em detrimento da reação de isomerização de buteno-1 a isobuteno.

Estes resultados mostram que não é necessário a existência de uma elevada força ácida para obter uma alta seletividade a isobuteno, contrariando alguns autores (1,2).

TABELA 4 Razão de sítios ácidos de Brønsted/ Lewis determinada por infravermelho e acidez total por TPD.

AMOSTRAS	I. V. (B/L)	TPD (µmol NH ₃ /g)
FER	-	109,0
KNaH-FER	5,8	195,8
H-FER	7,7	358,9
H-FER-D1	5,7	163,1
H-FER-D2	4,4	175,0
H-FER-D3	3,2	143,7
H-FER-D4	7,0	511,1

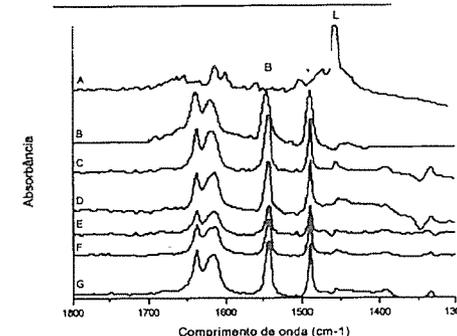


FIGURA 3- Espectro de adsorção de piridina nas amostras de ferrierita dos sítios ácidos de Lewis em 1455 cm⁻¹ (L), Brønsted em 1544 cm⁻¹(B) e Lewis + Brønsted em 1490 cm⁻¹ (L+B). (A) FER, (B) KNaH-FER, (C) H-FER, (D) H-FER-D1, (E) H-FER-D2, (F) H-FER-D3, (G) H-FER-D4.

Conclusões

Os resultados de NMR comprovaram que ocorreu a desaluminização nas amostras após os diferentes tratamentos, sendo que a amostra desaluminizada pela passagem de vapor de água foi a que apresentou o maior grau de desaluminização (maior quantidade de Alumínio fora da rede), e teve uma redução de duas vezes em sua acidez em comparação com aquela tratada com o hexafluoreto de silício e amônio que teve uma redução pouco significativa.

TABELA 2- Análises de Área Específica, Volume e Tamanho de Poros das Amostras de Ferrierita.

AMOSTRAS	Área Específica (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Volume total de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de Poro (Å)	Área Externa (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)
FER	191	0,08	0,12	19,4	8	177
KNaH-FER	268	0,12	0,16	18,2	16	252
H-FER	314	0,14	0,18	17,4	18	299
H-FER-D1	323	0,14	0,19	17,6	20	303
H-FER-D2	319	0,14	0,19	17,7	19	301
H-FER-D3	326	0,14	0,19	17,3	19	308
H-FER-D4	326	0,14	0,19	17,9	19	307

TABELA 3- Soma das Intensidades dos picos do padrão de DRX e cristalinidade.

	FER	KNaH-FER	H-FER	H-FER-D1	H-FER-D2	H-FER-D3	H-FER-D4
Σ I	2556	2692	2669	2792	2996	3441	3156
Cristalinidade (%)	100	105	104	109	117	135	123

(figura 4), relativa às hidroxilas ácidas é mais significativo e a acidez total obtida por TPD de NH₃, também, aumenta à medida que se eleva o grau de troca iônica.

No espectro da figura 4, a banda 3748 cm⁻¹ pode ser creditada a presença de grupos terminais (Si-OH) na

superfície externa da zeólita ferrierita. A presença de grupos OH ácidos no interior dos canais relativos aos sítios de Brønsted pode ser constatada pela absorvância na região em torno de 3601 cm⁻¹.

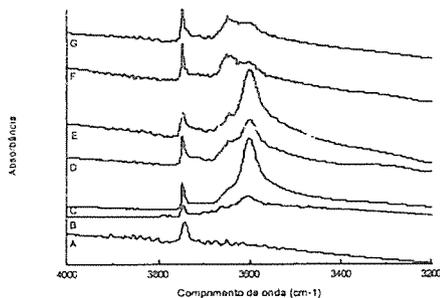


FIGURA 4 - Espectros das bandas de OH das amostras de ferrierita A: FER; B: KNaH-FER; C: H-FER; D: H-FER-D1; E: H-FER-D4; F: H-FER-D2 e G: H-FER-D3

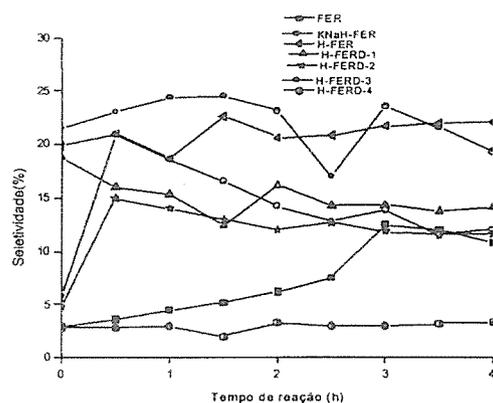


FIGURA 5- Seletividade a isobuteno das amostras de ferrierita.

O tratamento a vapor seguido de lixiviação ácida resultou em retirada do alumínio fora da rede e sua permanência nas cavidades e canais da estrutura da zeólita, uma vez que o valor da razão Si/Al da análise química permaneceu constante antes e depois da lixiviação. Esta amostra apresentou uma instabilidade térmica a 1073K causada pela presença de HCl.

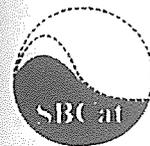
Os resultados de área específica total e volume de microporos indicaram que a retirada de alumínio para fora da rede não afetou significativamente as propriedades texturais. A troca iônica para obter a forma ácida retirou pouco alumínio da rede (7%), e acarretou um aumento sensível na área específica e volume de poros. As análises de raios-X evidenciaram, algumas alterações da intensidade de alguns picos, o que pode significar um aumento dos defeitos na estrutura, após a troca iônica e tratamentos de desaluminizações.

Agradecimentos

Ao Sr. Gustavo Moure (Cenpes) e sua equipe técnica, pelas análises de TPD, BET e volume de poros, à Dra. Ruth L. Martins e Marco Teixeira (Nucat/Coppe) pelas análises de infravermelho, aos técnicos do Departamento de Química e de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio, Maurício e Ronaldo pelas análises de ICP e Difração de Raios-X.

Referências Bibliográficas

- Butler, A.C.; Nicolaidis, C.P., *Catalysis Today*, 1993, 18, 443-471.
- Grandvallet, P.; Mooiweer, H.H.; Kortbeek, A.G.T.; Kraushaar-Czarnetzki, B., EP Patent No. 0 501 577 A1, Shell Internationale, 1992.
- Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry And Use*, Editora Nova York, J. Willy, 1973.
- Guisnet, M.; Andy, P.; Boucheffa, Y.; Gnep, N. S., Travers, C.; Benazzi, E., *Catalysis Letters*, 1998, 50, 159-164.
- Ponec, V.; Houzvicka, J., *Applied Catalysis A: General*, 1996, 145, 95-109.
- O'Young, C-Lin; Pellet, R. J.; Casey, D. G.; Ugolini J. R.; Sawicki, R.A.; *Journal of Catalysis*, 1995, 157, 423-435.
- Y. S. Jin, A. Auroux; J. C. Vedrine, *Applied Catalysis*, 1998, 37, 21-33.
- Silva, F.L., Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- Rice, S.B.; Treacy, M.M.J.; Newsam J.M., *Zeolites*, 1994, 14, June, 335-343.
- Basini, L.; Aragno, A.; Rafaelli, J. *Phys. Chem.*, 1991, 95, 211-218.
- Domokos, L.; Lefferts, L.; Seshan, K. e Lercher, J. A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical A*, 2000, 162, 147-157.



Estudo das Propriedades Catalíticas da Peneira Molecular Mesoporosa HAl-MCM-41 Através de Reações Modelo

Rogério A. Alves de Melo[†], Marcelo S. Batista, Ernesto A. Urquieta-González*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos-SP-Brasil.

e-mail: urquieta@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

Estudou-se o potencial de aplicação em catálise ácida da peneira molecular mesoporosa HAl-MCM-41 através da isomerização do meta-xileno e do craqueamento do n-decano. A atividade foi comparada com a de uma zeólita HZSM-5 e uma zeólita USY, respectivamente. As amostras foram sintetizadas hidrotérmicamente e a forma prótonica obtida através de troca iônica em solução com cátions NH_4^+ , seguida de calcinação a 500°C. As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV, absorção atômica, adsorção/dessorção de N_2 e TPD- NH_3 . Os resultados mostraram que a incorporação do alumínio na rede da MCM-41 conduz a sólidos com menor organização do arranjo mesoporoso hexagonal e que os aluminossilicatos HAl-MCM-41 apresentam sítios ácidos de força média os que catalisaram a isomerização do meta-xileno e o craqueamento do n-decano. A atividade foi proporcional ao número de sítios na reação de isomerização e à força dos sítios no caso do craqueamento. Os sólidos HAl-MCM-41 foram menos ativos que as zeólitas HZSM-5 e USY, as que apresentaram sítios ácidos de maior força e em maior número.

The potential of application of mesoporous molecular sieves in acid catalysis through the meta-xylene isomerization and n-decane cracking was studied. Their activity was compared with the behavior of an HZSM-5 and USY zeolites, respectively. The samples were hydrothermally synthesized and the protonic form obtained by ionic exchange with NH_4^+ cations and further calcination at 500°C. XRD, SEM, atomic absorption, N_2 adsorption/desorption measurements and NH_3 -TPD were used to sample characterization. The results showed that the Al incorporation in the MCM-41 framework leads to solids with a less order of the hexagonally mesoporous array and that HAl-MCM-41 samples present middle acid sites, which catalyzed the meta-xylene isomerization and the n-decane cracking. The activity was proportional to the number of acid sites in the isomerization reaction and to the acid strength in the case of cracking. The HAl-MCM-41 solids were less active than the HZSM-5 and USY zeolites, which presented a larger number of strong acid sites.

Introdução

A descoberta pelos cientistas da *Móbil Oil*, em 1992, da peneira molecular mesoporosa à base de sílica, a Si-MCM-41, originou uma forte expectativa para sua aplicação em processos de transformação de hidrocarbonetos onde, devido ao tamanho limitado dos seus microporos, as zeólitas não podem ser aplicadas. Esses materiais se

caracterizam por apresentar alta área superficial (até 1000 ou mais m^2/g), grande volume poroso e diâmetro dos mesoporos entre 15 a 100 Å; esse diâmetro é obtido em função do direcionador orgânico utilizado na sua síntese (surfactante). Esses materiais permitem a difusão de moléculas no interior dos seus canais de forma

[†] Centro Universitário do Sul de Minas-Unis-MG, Faculdade de Engenharia Química; Av. Cel. José Alves, 256, Vila Pinto; CEP: 37010-540, Varginha -MG-Brasil.

unidirecional e apresentam os mesoporos, de formato cilíndrico, arranjos hexagonalmente [1].

No sentido de originar sítios ácidos nesse material, vários pesquisadores introduziram alumínio na mistura reacional, o que resultou num aluminossilicato, Al-MCM-41, com as propriedades texturais típicas da Si-MCM-41 [1-3]. Após a queima do material orgânico, a Al-MCM-41 apresenta sítios ácidos de força moderada, tornando-a um catalisador com potencial para ser usado em reações de catálise ácida [4,5].

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese das peneiras moleculares Si-MCM-41 e Al-MCM-41 e a sua caracterização através de difração de raios-X, medidas de adsorção/dessorção de N₂, análise química por espectrofotometria de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termodessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). A atividade para catálise ácida dos aluminossilicatos sintetizados, foi verificada através das reações modelo de isomerização do meta-xileno e craqueamento do n-decano e comparada com a de uma zeólita H-ZSM-5 (Si/Al=35) e uma zeólita H-Y ultra-estabilizada, (zeólita USY, Si/Al=12), respectivamente para as reações acima.

Experimental

Preparação das amostras

As amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 foram preparadas a partir de uma mistura reacional com composição molar: SiO₂: x Al₂O₃: 0,07Na₂O: 0,27C₁₆TMA⁺: 0,14TMA⁺: 100H₂O; onde x variou de forma a se obterem sólidos com diferentes relações Si/Al. Na síntese foram utilizados: sílica amorfa (Aerosil-200/Degussa); trissilicato de sódio (Aldrich); hidróxido de tetrametilamônio (Aldrich); aluminato de sódio (Riedel De Haën); brometo de cetiltrimetilamônio (Merck) e água destilada. Após a preparação, as misturas reacionais foram colocadas em recipientes de teflon e estes em autoclaves de aço inoxidável, sendo posteriormente submetidas a tratamento hidrotérmico a 100°C sob pressão autóloga, durante 10 dias. Após a síntese os sólidos foram separados da mistura final por centrifugação, lavados e secados a 110°C. A remoção do composto orgânico (C₁₆TMA⁺ e TMA⁺), ocluído nos canais das MCM-41, ocorreu através de calcinação sob fluxo de ar (100ml/g.min), na temperatura de 540°C durante 16 horas [6,7]. Para a obtenção da forma protônica, as amostras foram submetidas a três trocas iônicas consecutivas, cada uma de 8 horas, utilizando-se uma solução 0,1 mol/L de NH₄Cl, com posterior calcinação sob fluxo de ar a 500°C por 2 horas. As amostras sintetizadas foram identificadas como Al-MCM-41(R), onde (R) representa a relação Si/Al no sólido e as na forma ácida como HAl-MCM-41(R).

Caracterização

Difração de raios-X (DRX): As análises por DRX foram realizadas num difratômetro modelo D500-Siemens, utilizando-se radiação CuK_α e filtro de níquel, no intervalo

de 1 a 10° (2θ), usando uma velocidade do goniômetro de 0,6(2θ)/min.

Análise de adsorção/dessorção de N₂: As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido, num equipamento da Quantachrome Corporation (Nova-1200); antes de cada análise, 0,15 g de amostra previamente calcinada eram tratadas a 150°C por 2 horas. A área superficial foi calculada pelo método de BET no intervalo de 0,06 < P/P₀ < 0,24 e o diâmetro de poro (d_p) obtido pelo ponto de máximo da curva de distribuição do diâmetro poroso, utilizado-se o modelo de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [8].

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A morfologia das amostras foi observada através de um microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss DSM960, operando numa tensão de 30kV e com altura do porta-amostra, em relação ao detector, de 12 mm.

Termodessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃): As análises foram realizadas após a desgaseificação de 0,15g de amostra na forma protônica, sob fluxo de He (60 ml/min) durante 6 horas a 540°C. Posteriormente, a adsorção da amônia ocorreu a uma temperatura de 150°C, utilizando-se uma mistura padrão He/NH₃ (2% v/v). O processo de dessorção foi realizado após arraste da amônia não quimissorvida sob fluxo de He (60 ml/min) por 48 horas; a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10°C/min e a dessorção monitorada por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). A quantificação da amônia dessorvida foi realizada através de método gráfico, considerando-se as áreas obtidas em cada termograma de TPD-NH₃ até a temperatura de 600°C e como referência uma área padrão obtida pela detecção de uma mistura He/NH₃ nas mesmas condições em que as análises foram realizadas.

Testes de atividade catalítica: Na avaliação das amostras HAl-MCM-41 e das zeólitas HZSM-5 e USY, através das reações de isomerização do meta-xileno e craqueamento do n-decano, utilizou-se uma massa de 100 mg, disposta em um reator tubular de leito fixo operando sob fluxo contínuo. A reação de isomerização do meta-xileno foi realizada na temperatura e velocidade espacial de 350°C e 4 h⁻¹. Nessa reação a separação do efluente foi realizada utilizando-se uma coluna empacotada (1/8" x 4,5m), recheada com 5% DOP e 5% bentonita sobre cromosob W 80/100 mesh. Para a reação de craqueamento do n-decano, utilizou-se uma temperatura e velocidade espacial de 510°C e 8,0 h⁻¹ de forma a se obterem conversões menores que 10% [3]. Nesta reação o efluente foi separado através de uma coluna capilar com comprimento de 100 metros e diâmetro externo de 0,25 mm, contendo metil-silicona como fase estacionária não polar. Utilizou-se em ambas as reações um cromatógrafo a gás (Shimadzu-GC-17A) com detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Síntese e Caracterização

Na Figura 1 se apresentam os difratogramas das amostras Si-MCM-41, Al-MCM-41(23) e Al-MCM-41(12) calcinadas. Esses difratogramas indicaram que o arranjo mesoporoso hexagonal da estrutura MCM-41 foi formado [1-3] e que a incorporação de Al provocou uma diminuição da intensidade do pico principal e, portanto, na ordem do arranjo mesoporoso em relação a amostra sintetizada somente com sílico.

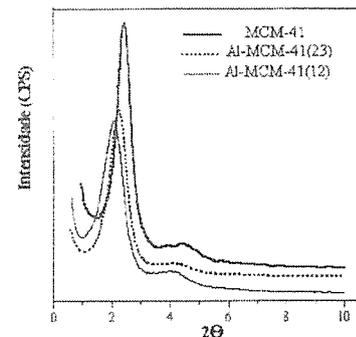


Figura 1. DRX das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41, após calcinação.

Os dados das medidas de adsorção/dessorção de N₂ são apresentados na Tabela 1. Os gráficos t-plot, não mostrados, indicaram a ausência de microporos nos sólidos e possibilitaram também o cálculo do volume mesoporoso primário (V_{mp}), o qual caracteriza a presença de mesoporos uniformes [9-10]. Como verificado também por Y. Sun et al. [9], a incorporação de alumínio à rede da MCM-41 provocou um aumento do parâmetro do arranjo hexagonal dos mesoporos (a₀) e uma diminuição da área superficial (S_{BET}) e do volume mesoporoso primário (Tabela 1).

Tabela 1. Análise estrutural e textural das amostras Si-MCM-41, após calcinação.

Amostra	a ₀ ^(a) (Å)	D _p (Å)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mp} ^(b) (cm ³ /g)
Si-MCM-41	42	26,8	1088	0,80
Al-MCM-41(52)	---	29,8	1054	0,80
Al-MCM-41(23)	45	27,7	910	0,74
Al-MCM-41(12)	49	28,6	900	0,61

(a) a₀ = Parâmetro do arranjo hexagonal de mesoporos; a₀ = 2d_{hkl}/√(h²+k²+l²) (b) Volume mesoporoso primário

As micrografias das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41, obtidas por MEV, são apresentadas na Figura 2. Visualiza-se a presença de aglomerados de partículas sem forma definida e com tamanhos variáveis, não se identificando em relação à Si-MCM-41, quaisquer mudanças na morfologia, em função da incorporação de alumínio no sólido [11].

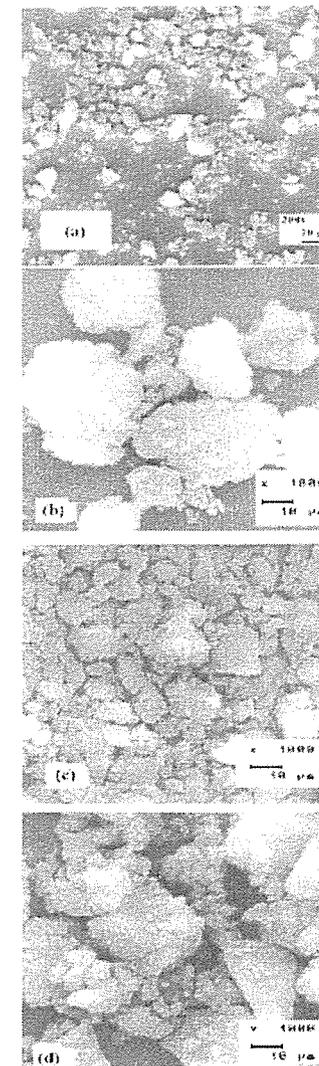


Figura 2. Micrografia das amostras: (a) Si-MCM-41, (b) Al-MCM-41(52), (c) Al-MCM-41(23) e (d) Al-MCM-41(12).

Na Figura 3 se apresentam os termogramas de TPD-NH₃ das amostras MCM-41 e das zeólitas USY e HZSM-5. Verifica-se, notoriamente, que as zeólitas apresentam um maior número de sítios que aqueles presentes nas amostras MCM-41, observando-se ainda que a HZSM-5 possui uma fração de sítios de maior força que os encontrados na zeólita USY, confirmando o aumento da força dos sítios com a diminuição da quantidade de alumínio na estrutura da zeólita (vide relação Si/Al da Tabela 2).

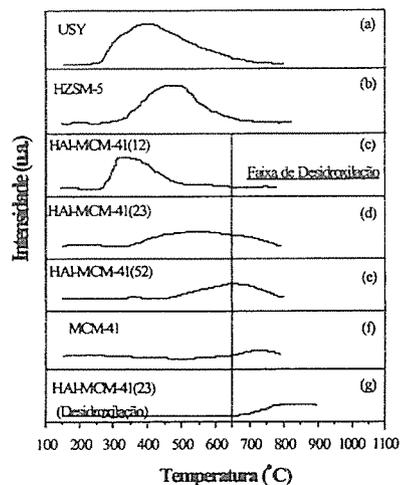


Figura 3. TPD-NH₃ das amostras USY, HZSM-5, HAl-MCM-41 e MCM-41.

Os resultados de TPD-NH₃ (Tabela 2) mostram que a HAl-MCM-41(12) apresenta uma quantidade de NH₃ dessorvida semelhante à da HZSM-5, indicando possuir um número de sítios ácidos semelhante, esses sítios, no entanto apresentaram menor força ácida. As amostras HAl-MCM-41(23) e HAl-MCM-41(52), apesar de possuírem um menor número de sítios, elas apresentaram maior força ácida (vide pontos de máximo nas respectivas curvas de dessorção). Esse comportamento, similar ao apresentado pelas zeólitas, foi atribuído, também, ao menor conteúdo de alumínio dessas amostras em relação à amostra HAl-MCM-41(12) e às amostras de zeólitas [9,12].

Ao se analisar a curva (f) da Figura 3, correspondente à amostra Si-MCM-41, verifica-se, como era de se esperar, uma ausência de sítios ácidos e que o processo de desidroxilação estrutural se inicia em temperatura superior aos 600°C. O termograma da Figura 3, curva (g), para a amostra HAl-MCM-41(23), que ocorreu sem a previa

adsorção de amônia pelo sólido, confirma, também, a existência de desidroxilação nesses aluminossilicatos, quando tratados acima de 650°C.

Tabela 2 Dados das análises de TPD-NH₃ das amostras de HAl-MCM-41.

Amostra Estudada	Relação Si/Al*	NH ₃ dessorvida (mmol/g _{cat})
Zeólitas		
USY	12	1,40
ZSM-5	35	1,03
HAl-MCM-41		
HAl-MCM-41(12)	12	1,00
HAl-MCM-41(23)	23	0,63
HAl-MCM-41(52)	52	0,36
MCM-41	-----	-----

* Relação Si/Al no sólido.

Atividade Catalítica

A conversão do meta-xileno (m-X) em função do tempo para as amostras HAl-MCM-41 e para a zeólita HZSM-5 é mostrada na Figura 4. Condizente com os resultados da Figura 3 e Tabela 2, observa-se na Figura 4 que os aluminossilicatos mesoporosos apresentam atividade ácida, aumentando com a quantidade de alumínio no sólido: Al-MCM-41(12) > Al-MCM-41(23) > Al-MCM-41(52).

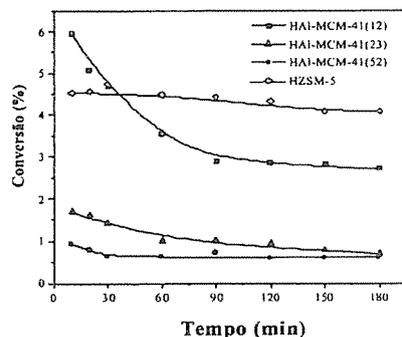


Figura 4. Conversão de meta-xileno sobre as amostras HAl-MCM-41 e HZSM-5.

Apesar da menor força dos sítios ácidos presentes na amostra HAl-MCM-41(12), ela apresentou uma conversão inicial ligeiramente superior à HZSM-5, fato esse atribuído às menores restrições difusivas na HAl-MCM-41. Por outro lado, devido ao seu menor número de sítios, as amostras Al-MCM-41(23) e Al-MCM-41(52) (Figura 3), se mostraram na conversão do meta-xileno, menos ativas que a zeólita HZSM-5 (Figura 4). Valores de atividade para

isomerização do meta-xileno sobre esses sólidos, semelhantes aos encontrados neste trabalho, foram publicados por S. Morin et al. [13]. Pela Figura 5 pode verificar-se que, para uma maior quantidade de amônia dessorvida (maior quantidade de alumínio na HAl-MCM-41), obtém-se, uma maior atividade para a reação de isomerização do meta-xileno (Figura 5). Essa proporcionalidade indica que os sítios presentes nessas amostras possuem força ácida suficiente para catalisar essa reação. Da Figura 4, pode se verificar, também, que os sólidos mesoporosos apresentaram maior desativação, fato condizente com a sua maior capacidade para a formação de coque.

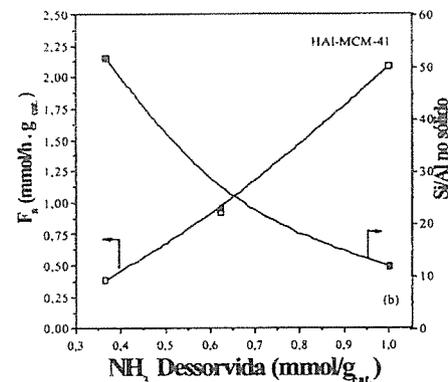


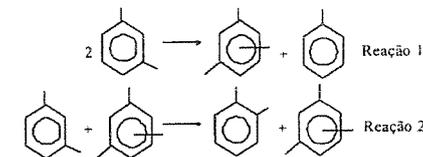
Figura 5. Influência do volume de NH₃ dessorvido e da relação Si/Al, na atividade (F) para a isomerização do meta-xileno nos sólidos mesoporosos HAl-MCM-41.

Na Tabela 3 apresenta-se a seletividade das amostras orto-xileno (o-X) e para-xileno (p-X), através da relação entre o total dos mesmos na corrente de produtos. Observa-se nessa tabela que, para as amostras HAl-MCM-41 essa relação é superior à do equilíbrio termodinâmico, relação essa que a 350°C adquire um valor próximo da unidade.

Tabela 3. Relação o-X/p-X e D/I das HAl-MCM-41 e ZSM-5.

Amostras Estudadas	Relações	
	o/p-xileno	D/I
HAl-MCM-41(12)	2,32	0,46
HAl-MCM-41(23)	3,33	0,37
HAl-MCM-41(52)	4,17	0,20
HZSM-5	0,43	-----

S. Morin et al. [13], explicam que na HAl-MCM-41 a conversão de meta-xileno (m-X) ocorre, sem restrições estéricas, através de um mecanismo bimolecular na seguinte seqüência: desproporcionamento do m-X (reação 1), produzindo uma molécula de trimetilbenzeno (TMB) e uma molécula de tolueno (T), seguido da transalquilação entre uma molécula de TMB, produzida pela reação 1, e uma outra molécula de mX (reação 2), produzindo-se neste último caso preferencialmente o-X e uma molécula de TMB.



Dessa forma, a obtenção preferencial de o-X pela reação 2, conduz a valores da relação o-X/p-X maiores que 1 (Tabela 3). Segundo esses autores, valores menores da relação o-X/p-X em amostras com maior quantidade de alumínio, está relacionada à menor organização do sistema de canais mesoporosos e à presença de defeitos nesses materiais, levando à diminuição da ocorrência da reação 2 e por conseguinte a um aumento da reação 1 de desproporcionamento, o que leva a um aumento da relação Desproporcionamento/Isomerização (D/I) (Tabela 3).

Na zeólita HZSM-5, devido ao tamanho dos seus microporos (diâmetro próximo ao diâmetro cinético da molécula de benzeno), a conversão do meta-xileno (m-X) ocorre através de um processo de isomerização monomolecular, favorecendo a formação de para-isômeros (p-X), os que difundem a maior velocidade, resultando numa relação o-X/p-X inferior à do equilíbrio termodinâmico.

Os resultados encontrados para o craqueamento do n-decano sobre as amostras HAl-MCM-41 foram comparados com os obtidos sobre uma zeólita USY e são apresentados na Figura 6. Nessa Figura se observa que as amostras HAl-MCM-41 possibilitam o craqueamento das moléculas de n-decano [3,14]. A ordem de atividade encontrada foi: HAl-MCM-41(52) > HAl-MCM-41(23) > HAl-SiMCM-41(12). Esse resultado mostra que, apesar da amostra HAl-MCM-41(12) apresentar um maior número de sítios em relação às outras amostras HAl-MCM-41 (Tabela 2), eles possuem força ácida menor (Figura 4), o que resulta, conseqüentemente, numa menor atividade para o craqueamento do n-decano. Em comparação com a USY as amostras HAl-MCM-41 apresentaram uma menor atividade em conseqüência da menor quantidade de sítios ácidos fortes.

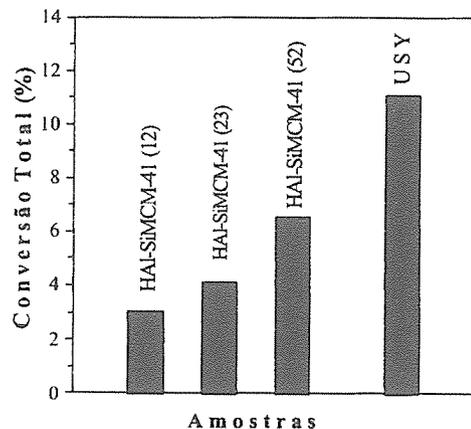


Figura 6. Conversão do n-decano sobre as amostras HAI-MCM-41 e USY.

Conclusões

A incorporação de átomos de alumínio na rede da MCM-41 conduziu à formação de sólidos com uma menor ordem do arranjo mesoporoso hexagonal e apresentaram sítios de acidez média com atividade na conversão do meta-xileno menor que a de uma zeólita HZSM-5. Ao contrário da HZSM-5 (atividade para-seletiva), na HAI-MCM-41, devido ao tamanho dos seus mesoporos, a conversão do meta-xileno ocorreu através de um processo bimolecular, com formação preferencial de orto-xileno e portanto, na obtenção desses materiais, de relações orto-xileno/para-xileno superiores à relação de equilíbrio.

Os aluminossilicatos mesoporosos estudados apresentaram atividade para o craqueamento do n-decano, sendo esta proporcional à força dos sítios. Essa atividade, no entanto, foi inferior à apresentada pela zeólita USY utilizada como referência.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro concedido na realização deste trabalho (processo 97/0317-0) e a CAPES pela bolsa de doutorado concedida a Rogério A. Alves de Melo (PPG-EQ/UFSCar, 1996-2000).

Referências Bibliográficas

1. S. J. Beck; C. J. Vartuli; E. M. Leonowicz; T. C. Kresge; D. K. Schmitt; W. T. C. Chu; H. D. Olson; W. E. Sheppard; S. B. Mccullen; B. J. Higgins; L. J. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. R. A. A. Melo, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
3. H. Koch; W. Reschetilowski, *Microp. and Mesop. Mat.*, **1998**, *25*, 127.
4. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.*, **1994**, *148*, 569.
5. A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.*, **1996**, *159*, 375.
6. R. A. Melo; E. Urquieta; A. Montes; E. Cosenza; G. Giannetto; N. S. Gnep; M. Guisnet; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, The Netherlands, **1998**, *117*, 237.
7. R. A. Melo; M. V. Giotto; J. Rocha; E. A. Urquieta-Gonzalez; *Mat. Research*, **1999**; v. 2. 173.
8. A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, *Catal. Letters*, **1997**, *49*, 147.
9. Y. Sun., Y. Yue., Z. Gao., *Appl. Catal. A: General*, **1997**, *161*, 121.
10. R. A. Melo, M. S. Batista., E. Urquieta-González, *Anais XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ*, Águas de São Pedro-SP, **2000**, CD ROM.
11. C.-F. Cheng., H. He, W. Zhou, and J. Klinowski., *Chem. Phys. Letters*, **1995**, *224*, 117.
12. H. Kossilick., G. Lischke., B. Parltz., W. Storek., R. Fricke. *Appl. Catal. A: General*, **1999**, *184*, 49
13. S. Morin; P. Ayrault; EL. S. Mouahid; S. N. Gnep; M. Guisnet; *Appl. Catal. A: General*, **1997**, *159*, 317.
14. X. Chen; L. Huang; G. Ding; Q. Li; *Catal. Letters*, **1997**, *44*, 123.



Evidências da Interação Vanádio-Lantânio em Zeólita HY e Nay por de Reflectância Difusa no Ultravioleta(DRS) e Difração de Raios-X

¹Helena P. Souza, ²Marcelo M. Pereira, ³Yiu L.Lam

¹Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro.

²Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro

³CENPES/PETROBRAS

e-mail: helena@iq.ufrj.br

Resumo - Abstract

A interação do vanádio-lantânio foi estudada na zeólita NaHY e HY através da espectroscopia UV-Vis (DRS) e difração de raios-X (DRX). Os resultados de DRS e detectaram espécies de vanádio no estado de oxidação +5. Estes espectros apresentaram absorção em 213 e 230 nm. Estas intensidades foram afetadas pela quantidade de sódio e lantânio sendo as regiões de absorção do DRS atribuídas a diferentes espécies de vanádio. A adição de lantânio aumentou a resistência química e hidrotérmica da zeólita. Enquanto o aumento da quantidade de sódio diminuiu estas propriedades. Os resultados de DRX e de DRS indicaram uma interação entre o vanádio e o lantânio que foi maior nos catalisadores com menor teor de sódio.

Lanthanium-Vanadium interaction was studied on NaY and HY zeolite. It was used UV-Vis spectroscopy (DRS) and X-ray diffraction (DRX). Vanadium species in +5 oxidation state were detected by DRS characterization. DRS profile presented absorption at 213nm and 230nm. These intensities were affected by sodium and lanthanum amount and were attributed to different vanadium species. Lanthanium improved chemical and steam zeolite resistance. The increase in sodium content decreased these properties. DRX and DRS results indicated that lanthanum-vanadium interaction was improved in catalyst with low sodium contents.

Introdução

O craqueamento das frações pesadas contendo metais, tem sido um dos grandes problemas nas refinarias. Os metais são capazes de atuar como sítios ativos, promovendo a desativação do catalisador, como níquel, vanádio, sódio e ferro [1, 2]. O níquel é capaz de promover reações de desidrogenação, aumentando a produção de hidrogênio e a formação de coque [1]. O vanádio favorece reações de desidrogenação mas suas consequências são mais severas [3].

No reator (riser) o vanádio é depositado na superfície externa do catalisador. Quando este é encaminhado para o regenerador, na presença de vapor d'água, espécies ácidas são formadas, as quais atuam diretamente sobre os sítios ácidos. Estes são atribuídos

na literatura como os responsáveis pela destruição da estrutura zeolítica [4].

A literatura tem apresentado mecanismos de destruição da zeólita, através da atuação do vanádio. Wormsbecher et.al. [5] apresenta o $H_2VO_{4(g)}$ como o ácido precursor. Trujillo et.al. [4] admiti também o $H_2VO_{4(g)}$ como ácido provável, porém a sua concentração no catalisador seria superior a estabelecida por Wormsbecher.

O ácido vanádico é capaz de reagir com o sódio e elementos de terra-raras, formando vanadatos que são compostos estáveis quando presentes em condições redutoras. Assim, é bastante interessante estudar sistemas simples, com alto e baixo teor de sódio, que fornecerão informações para o melhor entendimento da interação vanádio-lantânio-zeólita.

Experimental

Os catalisadores foram obtidos a partir da zeólita NaY (SAR:4.80) fornecida pelo CENPES. Realizou-se a troca primeiramente com solução de cloreto de amônio 2N durante 1 hora a 353K. O sólido foi lavado com excesso de água deionizada, para a retirada completa de ions cloretos, que foram detectados através da solução de nitrato de prata 1N. Realizou-se a secagem do sólido a 393K durante 12 horas. Após estas etapas os catalisadores foram calcinados a 773K/2h. Em seguida foi realizada a troca com a solução de cloreto de lantânio 21.31% [7, 8] após duas trocas iônicas com a solução de amônio. Adotou-se o mesmo procedimento realizado anteriormente, porém, a calcinação ocorreu a 823K/2h. Após a troca com ions La^{+3} realizou-se novamente a troca com NH_4^+ , para atingir o valor em torno de 0,04% p/p de sódio nos catalisadores. Porém, a lavagem ocorreu com excesso de água milli-Q. Assim, obteve-se dois grupos de catalisadores, um com a concentração de sódio em torno de 2% p/p e outro com a concentração de sódio em torno de 0,04% p/p. Todos os catalisadores foram posteriormente calcinados a 873K/2h.

O precursor de vanádio, naftenato de vanadila com 4,2% p/pV foi introduzido nos catalisadores, através da impregnação à seco [2]. Esta metodologia consiste em adicionar sobre a zeólita uma solução de vanádio na concentração desejada. O volume reacional é ajustado com tolueno até a ponto úmido, que para a zeólita utilizada foi em torno de 0,5ml/g de catalisador. Esta mistura foi mantida sob agitação por 30min. O tolueno foi retirado à vácuo no rota-vapor a 373K e em seguida os catalisadores eram calcinados a 873K/3h.

Após as trocas iônicas e a impregnação do vanádio, os catalisadores foram submetidos a um tratamento com 20% de vapor d'água. Este tratamento consiste em um aquecimento com taxa de 10K/min até 1073K/5h em um forno. Nesta temperatura os catalisadores são submetidos a um fluxo de vapor d'água na vazão 60ml/min.

A nomenclatura adotada expressa a concentração dos metais presentes em cada catalisador. Como exemplo, o catalisador 3LaNaHY5V contém em torno de 2% de sódio (NaHY), 3% de lantânio (3La) e 5000ppm de vanádio (5V). Para o catalisador 3LaNaHY5V há 3% de lantânio (3La), 0,04% de sódio (HY) e 5000ppm de vanádio (5V). A terminação "vp" representa os catalisadores obtidos após o tratamento com vapor.

A composição química dos catalisadores foi obtida pela fluorescência de raios-X, através do equipamento RIX3100. Em um porta-amostra colocou-se uma camada do catalisador (aproximadamente 300mg) de modo uniforme e outra de ácido bórico. Em seguida o material foi prensado e analisado.

A análise por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) no ultravioleta foi realizada em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5. O catalisador

(30mg) foi colocado em um porta-amostra e retirado o espectro a temperatura ambiente, na faixa de 200 a 800nm. A cristalinidade dos catalisadores foi determinada pela difração de raios-X em um equipamento Rigaku/Miniflex. O material foi colocado em uma lâmina uniformemente e transferido para análise a temperatura ambiente, com θ variando de 5 a 50°. Baseado no método ASTM 3096 o pico em $2\theta = 23,7^\circ$ (0,3) foi utilizado para composição química entre os catalisadores, com correção do fator de absorção (μ) do lantânio e dos outros elementos. A variação da perda da cristalinidade dos catalisadores após o tratamento com vapor foi obtida pela razão da cristalinidade antes e após o tratamento.

Resultados e Discussão

Os catalisadores com baixo teor de sódio (0,04% p/p), tabela 2, obtidos a partir dos catalisadores com concentração em torno de 2% p/p de sódio, tabela 1, apresentaram um decréscimo na concentração de lantânio. Através do processo de troca iônica, foram removidos 50% dos ions La^{+3} da rede cristalina.

Os catalisadores 4LaNaHY, 6LaNaHY, 2LaHY e 4LaHY apresentaram, baixo coeficiente de absorvidade molar (F(r) em torno de 0,002) para o lantânio. Assim adotou-se como referência as zeólitas NaHY e HY.

De acordo com os espectros de DRS, figuras 1 a 4, observa-se a formação de duas bandas presentes em torno de 210 e 230nm. Estas bandas são atribuídas a espécies monoméricas de vanádio +5, que são caracterizadas por transferência de carga do tipo $O \rightarrow V^{+5}$ [10]. Estas bandas foram analisadas em função da razão I_1/I_2 (intensidade I_1 em 210nm e intensidade I_2 em 230nm) apresentadas nas tabelas 3 a 6, com o intuito de minimizar os erros experimentais.

A presença de sódio, lantânio e vanádio influenciou no comportamento dos catalisadores na razão I_1/I_2 . Desta forma, pode se atribuir as bandas em 210 e 230nm a espécies distintas de vanádio.

Efeito do sódio

A influência da concentração de sódio, nos catalisadores pode ser verificada pelas mudanças nas razões de I_1/I_2 . Comparando os catalisadores NaHY4V e HY4V o valor de I_1/I_2 muda de 1,15 para 1,70 respectivamente. Mesmo com o aumento da concentração de vanádio como no catalisador NaHY7V(1,20) observa-se a mudança em relação ao catalisador HY4V. O tratamento com vapor altera esta região para o catalisador com baixo sódio (uma diminuição de 1,70 para 1,32 é observado para os catalisadores HY4V e HY4Vvp respectivamente). Entretanto, a ação do vapor pouco alterou a razão nos catalisadores NaHY4Vvp(1,24) e NaHY7Vvp(1,27).

Efeito do lantânio

O efeito do lantânio pode ser observado com os catalisadores 2LaHY4V(1,88) e 4LaHY4V(1,07). O aumento da concentração de lantânio favoreceu a espécie de vanádio presente em 230nm. Porém, o inverso ocorre em

2LaHY4Vvp(1,40) e 4LaHY4Vvp(1,28). O efeito do lantânio, com o aumento da concentração do mesmo nos catalisadores 4LaNaHY4V(1,40), 6LaNaHY3V(1,35) e 4LaNaHY4V(1,37), 6LaNaHY6V(1,28) contribuiu para que as espécies em 230nm sejam menos favoráveis. O vapor nos catalisadores 6LaNaHY3Vvp(1,62), 4LaNaHY9Vvp(1,57) e 6LaNaHY6Vvp(1,66) possibilitou a presença de mais espécies de vanádio em 210nm. Enquanto no catalisador 4LaNaHY4Vvp(1,42) praticamente não houve alteração.

Efeito do vanádio

Em NaHY7V(1,20) e NaHY4V(1,15) a variação na concentração de vanádio não apresentou mudanças significativas mesmo na presença de vapor, como em NaHY4Vvp(1,24) e NaHY7Vvp(1,27).

Este resultado também é observado nos catalisadores 4LaNaHY4V(1,40) e 4LaNaHY9V(1,37), 6LaNaHY3V(1,35) e 6LaNaHY6V(1,28). Entretanto o vapor propiciou o aumento de mais espécies em 210nm como em 4LaNaHY9V(1,57), 6LaNaHY3Vvp(1,62) e 6LaNaHY6Vvp(1,66).

Efeito da razão La/V

O comportamento dos catalisadores em função da razão La/V pode ser observado nos catalisadores 2LaHY4V(1,88), 4LaHY4V(1,07) e 2LaHY7V(1,89). Somente quando a razão La/V, com 0,04% p/p de sódio, atingiu o valor de 10 espécies em 230nm são favorecidas. Estes catalisadores após a ação do vapor mostram um decréscimo na presença de espécies em 230nm, somente com 2% p/p de lantânio, 2LaHY4Vvp(1,40), 2LaHY7Vvp(1,64).

Na presença de sódio o efeito da razão La/V é marcante. Pois quando observa-se a razão I_1/I_2 dos catalisadores 4LaNaHY4V(1,40), 4LaNaHY9V(1,37), 6LaNaHY3V(1,35), 6LaNaHY6V(1,28), altas concentrações de vanádio e lantânio favorecem o aumento de espécies em 230nm.

Com o tratamento com vapor nos catalisadores com 2% p/p de sódio observa-se mais espécies em 210nm. Em concentrações de sódio em torno de 0,04% p/p, tabela 6, o vapor aumenta a concentração de espécies em 230nm para valores da razão La/V igual a 5 e 3.

Estes resultados sugerem que as absorções em 230nm e em 210nm sejam devido a espécies diferentes de vanádio. Entretanto, não é possível distinguir nos catalisadores estudados se as espécies monoméricas presentes são atribuídas a alteração na coordenação, distorção na estrutura ou proximidade de outro átomo de vanádio com formação de ligações do tipo (V-O-V).

Com a finalidade de determinar as espécies presentes nos catalisadores, os mesmos foram comparados com alguns compostos de vanádio. Trujillo et al. [6] verificaram que o óxido de vanádio apresenta transferência de carga devido a espécies de V^5 na região menor que 350nm. Assim, espécies de vanádio presentes nos catalisadores estudados apresentam semelhanças as espécies do óxido de vanádio.

A possibilidade da presença de ligações V=O nos catalisadores, quando comparados ao metavanadato de amônio é pouco provável. O metavanadato de amônio em sua estrutura não apresenta ligações V=O (tetraedro com estrutura polimérica $[(O-V(O)_2)_2]^{2+}$), [1] permitindo a suposição de que nos catalisadores estudados estas ligações V=O sejam desfavorecidas.

A presença de espécies de vanádio polimérico foi descartada, pois, os catalisadores estudados não apresentam bandas entre 375 e 800nm [6].

Os espectros apresentados sugerem que parte do vanádio pode estar trocado na rede da zeólita, devido a presença de duas bandas em torno de 212 e 258nm, referentes às absorções de vanádio trocado [6] que aparecem com intensidades semelhantes as zeólitas impregnadas.

O deslocamento da banda em 230nm para maiores comprimentos de onda é favorecido pela presença do vapor, conforme observa-se nas tabelas 5 e 6 aos catalisadores 4LaNaHY9Vvp (250nm), 6LaNaHY6Vvp (261nm), 4LaHY4Vvp (280nm) e 2LaHY7Vvp (260nm).

A influência do sódio, lantânio e vanádio também pode ser vista através dos resultados de difração de raios-X. Que são apresentados em termos da cristalinidade e da perda (VC) desta propriedade com o tratamento com vapor nos catalisadores, tabela 7 a 9.

Efeito do sódio

Os catalisadores NaHY e HY apresentaram os maiores teores de cristalinidade. Após serem tratados com vapor o catalisador NaHY apresentou uma perda da cristalinidade em torno de 70%. Esta variação é um pouco menor para o catalisador HYvp.

Na presença de vanádio, a perda da cristalinidade (VC) nos catalisadores HY4V(-40,23) e NaHY4V(-98,63) mostrou que o decréscimo da concentração de sódio fornece condições para que a rede cristalina não sofra o colapso.

Efeito do lantânio

Quando observa-se os catalisadores 6LaNaHY(-43,09) e 4LaNaHY(-77,77) o decréscimo da concentração de lantânio levou a considerável perda da cristalinidade. Entretanto, baixa concentração de lantânio para 0,04% p/p de sódio, já é suficiente para manter a rede cristalina, como visto no catalisador 2LaHY(+21,87).

Na presença de vanádio como nos catalisadores 6LaNaHY3V(-38,77) e 4LaNaHY4V(-37,77) o aumento no teor de lantânio não forneceu o aumento da cristalinidade. Nos catalisadores com 0,04% p/p de sódio somente com 4% p/p de lantânio houve parcial perda da cristalinidade, 4LaHY4V(-33,77).

Efeito do vanádio

De acordo com os catalisadores NaHY4V(-98,63) e NaHY7V(-98,68) baixas concentrações de vanádio são suficientes para que ocorra o colapso da estrutura cristalina. Porém, na presença de lantânio como nos catalisadores 4LaNaHY(-37,77), 4LaNaHY9V(-97,50) e 6LaNaHY3V(-38,77), 6LaNaHY6V(-79,91) a partir de

6000ppm V já ocorre mais de 50% de perda da cristalinidade.

Efeito do razão La/V

O aumento na razão La/V, com 0,04%p/p de sódio, aumenta a perda da cristalinidade como nos catalisadores 2LaHY4V(-9,48), 2LaHY7V(-11,40) e 4LaHY4V(-33,77). Em concentrações de 2%p/p de sódio o decréscimo da razão La/V favoreceu o colapso da rede cristalina, para os catalisadores com 4%p/p de lantânio, 4LaNaHY4V(-37,77) e 4LaNaHY9V(-97,50). Como também, quando atingi a concentração de 6% p/p de lantânio aos catalisadores 6LaNaHY3V(-38,77) e 6LaNaHY6V(-79,91).

Em uma zeólita LaY, Scherzer et. al. [12] observaram que a destruição da rede, pode ocorrer através do processo de desaluminização da zeólita LaY, quando tratada hidrotérmicamente, pois depende da concentração de íons de lantânio no catalisador.

A variação da cristalinidade (VC) nos catalisadores 2LaHY (-21,87), 2LaHY4V (-9,48) e 2LaHY7V (-11,40) apresentam evidências da interação vanádio-lantânio. Com apenas 2%p/p de lantânio em concentrações em torno de 0,04%p/p de sódio, o vanádio modifica a cristalinidade. Concentrações maiores de lantânio e baixas concentrações de vanádio são suficientes para alterar a cristalinidade. 4LaHY4V(-33,77).

Thoret et.al.[11] no estudo da interação da zeólita NaY com óxido de vanádio afirma que, devido ao baixo ponto de fusão, 963K do vanádio, a sua migração para o interior da zeólita, com a formação de vanadatos é facilitada. Então, nos catalisadores em que a concentração de sódio está em torno de 2%, é possível que ocorra a formação de vanadatos de sódio, com posterior destruição da estrutura zeolítica.

Tabela 1: Concentração de silício, alumínio, sódio, lantânio e vanádio.

Catalisador	Fluorescência(%m/m)				
	Si	Al	Na	La	V
NaY	30,33	12,06	8,90	-	-
NaHY	33,23	13,07	2,87	-	-
4LaNaHY	32,06	12,22	2,12	4,31	-
6LaNaHY	31,45	12,06	2,12	5,72	-
4LaNaHY4V	31,73	12,11	2,06	4,22	0,43
4LaNaHY9V	31,31	12,11	2,01	4,11	0,90
6LaNaHY3V	35,24	10,70	0,06	1,91	0,67
6LaNaHY6V	30,99	11,85	1,99	5,65	0,63
NaHY4V	33,09	12,81	2,88	-	0,39
NaHY7V	32,76	12,80	2,79	-	0,69

Tabela 2: Concentração de silício, alumínio, sódio, lantânio e vanádio.

Catalisador	Fluorescência(%m/m)				
	Si	Al	Na	La	V
NaY	30,33	12,06	8,90	-	-
HY	36,50	11,48	0,06	-	-
HY4V	36,00	11,48	0,06	-	0,39
2LaHY	35,66	10,90	0,04	2,14	-
2LaHY4V	35,33	10,70	0,04	2,07	0,37
4LaHY4V	33,89	10,70	0,06	4,38	0,37
2LaHY7V	35,24	10,70	0,06	1,91	0,67

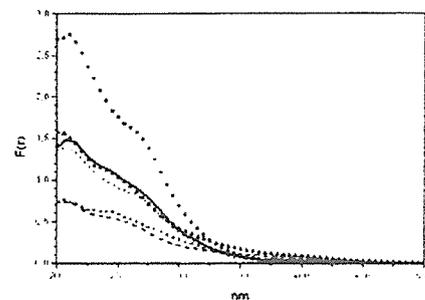


Figura 1 DRS dos catalisadores (—)NaHY7V, (---)NaHY7Vvp, (—●—)4LaNaHY9V, (—■—)4LaNaHY9Vvp, (—▲—)6LaNaHY6V, (—○—)6LaNaHY6Vvp.

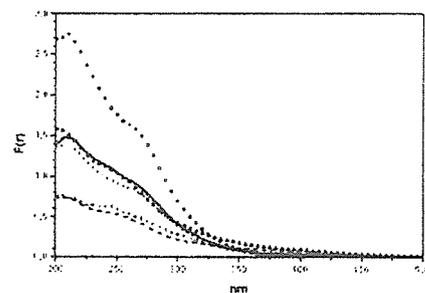


Figura 2 DRS dos catalisadores (—)NaHY4V, (---)NaHY4Vvp, (—●—)4LaNaHY4V, (—■—)4LaNaHY4Vvp, (—▲—)6LaNaHY3V, (—○—)6LaNaHY3Vvp.

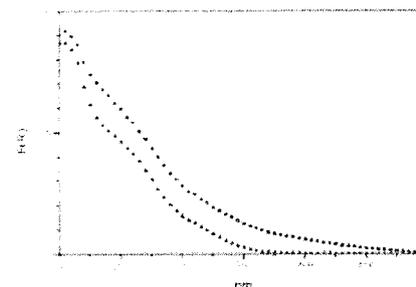


Figura 3 DRS dos catalisadores (—●—) 4LaHY9V, (—■—) 4LaHY9Vvp.

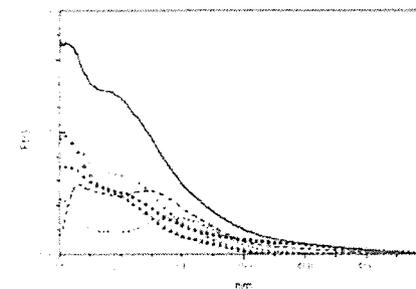


Figura 4. DRS dos catalisadores (---)HY4V, (—)HY4Vvp, (—●—)2LaHY4V, (—■—)2LaHY4Vvp, (—▲—)4LaHY4V, (—○—)4LaHY4Vvp.

Tabela 3 Valores aproximados das bandas de absorção no DRS, para os catalisadores com altos teores de sódio.

Catalisador	nm(l ₂)	nm(l ₁)	I ₁ /I ₂
NaHY4V	237	208	1,15
NaHY7V	237	208	1,20
4LaNaHY4V	237	207	1,40
4LaNaHY9V	240	207	1,37
6LaNaHY3V	235	208	1,35
6LaNaHY6V	235	208	1,28

Tabela 4 Valores aproximados das bandas de absorção no DRS, para os catalisadores com baixos teores de sódio

Catalisador	nm(l ₂)	nm(l ₁)	I ₁ /I ₂
HY4V	260	208	1,70
2LaHY4V	244	202	1,88
4LaHY4V	269	215	1,07
2LaHY7V	250	208	1,89

Tabela 5 Valores aproximados das bandas de absorção no DRS, para os catalisadores com baixos e altos teores de sódio.

Catalisador	nm(l ₂)	nm(l ₁)	I ₁ /I ₂
NaHY4Vvp	238	208	1,24
NaHY7Vvp	238	207	1,27
4LaNaHY4Vvp	237	202	1,42
4LaNaHY9Vvp	250	203	1,57
6LaNaHY3Vvp	237	205	1,62
6LaNaHY6Vvp	261	208	1,66

Tabela 6 Valores aproximados das bandas de absorção no DRS, para os catalisadores com baixos e altos teores de sódio.

Catalisador	nm(l ₂)	nm(l ₁)	I ₁ /I ₂
HY4Vvp	247	208	1,32
2LaHY4Vvp	247	208	1,40
4LaHY4Vvp	288	209	1,28
2LaHY7Vvp	260	208	1,64

Tabela 7 Valor da cristalinidade dos catalisadores a partir da NaY para $\lambda = 23,7^\circ$ com correção para a presença de lantânio, para os catalisadores com a concentração em torno de 2% e menor que 1%.

Catalisador	C.(%)	Catalisador	C.(%)	VC(%)
NaHY	113	NaHYvp	33	-70,92
4LaNaHY	63	4LaNaHYvp	14	-77,77
6LaNaHY	56	6LaNaHYvp	31	-43,09
NaHY4V	73	NaHY4Vvp	<1	-98,63
NaHY7V	76	NaHY7Vvp	<1	-98,68
HY	100	HYvp	50	-49,69
2LaHY	54	2LaHYvp	66	+21,87
HY4V	90	HY4Vvp	54	-40,23

C: Cristalinidade (%); VC: Variação da cristalinidade(%)

Tabela 8 Valor da cristalinidade dos catalisadores a partir da NaY para $\Sigma = 23,7^\circ$ com correção para a presença de lantânio, para os catalisadores com a concentração em torno de 2%/p e menor que 1%/p.

Catalisador	C.(%)	Catalisador	C(%)	VC(%)
2LaHY4V	46	2LaHY4Vvp	42	-9.48
2LaNH7V	47	2LaHY7Vvp	42	-11.40
4LaHY4V	32	4LaHY4Vvp	21	-33.77

C: Cristalinidade (%); VC: Variação da cristalinidade(%)

Tabela 9 Valor da cristalinidade dos catalisadores a partir da NaY para $\Sigma = 23,7^\circ$ com correção para a presença de lantânio, para os catalisadores com a concentração em torno de 2%/p e menor que 1%/p.

Catalisador	C.(%)	Catalisador	C(%)	VC(%)
4LaNaHY4V	41	4LaNaHY4Vvp	15	-37.77
4LaNaHY9V	40	4LaNaHY9Vvp	<1	-97.50
6LaNaHY3V	35	6LaNaHY3Vvp	21	-38.77
6LaNaHY6V	34	6LaNaHY6Vvp	7	-79.91

C: Cristalinidade (%); VC: Variação da cristalinidade(%)

Conclusões

Através do estudo realizado o processo de troca iônica com cloreto de amônio, favoreceu a retirada de ions La³⁺ da zeólita.

Provavelmente a absorção em 210 e 230nm no DRS são espécies monoméricas de vanádio diferentes. Entretanto, não é possível atribuir estas bandas a um efeito de vizinhança ou alteração de simetria.

A interação vanádio-lantânio-zeólita é afetada pela concentração de sódio no catalisador, que possibilita o decréscimo na resistência química e hidrotérmica da zeólita.

Na ausência de sódio, um aumento da razão lantânio-vanádio favorece a interação entre estes elementos.

Agradecimentos

Helena P. Souza agradece ao suporte técnico do NUCAT-UFRJ, ao Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e a CAPES pela bolsa oferecida.

Referências Bibliográficas

- R. H. Nielsen; K. Doolin, *fluid Catalytic Cracking.Science and Technology*.1993, 76. 339-384.
- B. Michell, *Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev.*, 1980, 19, 209-213.
- Caoh; S. L. Suib, *Applied Spectroscopy*, 1996, 40, 10, 1454-1461.
- M. L. Occelli, *Cat. Rev.Sci. Eng.*, 1991, 61, 4439.
- R. F. Wormsbecher; A. W. Peters; M. J. Maselli, *J. of Catalysis*, 1986, 130-137.
- A. C. Trujillo; U. N. Uribe; P. P. Knops-Gerrits; L. A. Oviedo; P. A. Jacobs, *J. of Catalysis*, 1997, 168, 1-15.
- J. W. Roelofsen; R. L. Mathies; Woerkom; H. Angad gaurd, *New Developments in Zeolite Science..* 1986, 337-344.
- M. L. Occelli; P. Ritz, *Applied Catalysis A: General*, 1999, 183, 53-59.
- H. S. Sherry, *J. Colloid and Interface Science*, 1996, 61, 4439.
- R. G. Catana ; R. R. Rao, B. M. Weckhuysen ; P. Voort; V.E. Vansant; R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102,8005-8012.
- J. Thoret; P. P. Man; J. Frassissard, *Zeolites*, 1997, 18, 269-275.
- J. Scherzer; J. L. Bass; *J. Phys. Chem.*, 1975, 12, 79, 1194-1199.



Isomerização Esqueletal de Butenos sobre Zeólita MCM-22

Priscila Moczydlower^{1†}, Heloíse de O. Pastore² e José Luiz F. Monteiro^{1*}

¹NUCAT/PEQ-COPPE/UFRJ, CP: 68502-CEP:21945-970-Rio de Janeiro/RJ-Brasil,

e-mail: monteiro@peq.coppe.ufrj.br

²Instituto de Química/UNICAMP, CP: 6154-CEP:13083-970-Barão Geraldo/Campinas/SP-Brasil

Resumo - Abstract

Foi estudada a isomerização esqueletal de butenos lineares sobre amostras de zeólita MCM-22 com duas diferentes razões sílica alumina (SAR) sintetizadas em laboratório. A amostra de SAR=23 foi modificada através de troca iônica com sódio e por coqueificação com m-xileno e tolueno. Os testes catalíticos foram realizados a uma temperatura de 500°C e alimentando-se uma mistura de 1-buteno diluída em nitrogênio a um reator de leito fixo. A MCM-22 de maior SAR apresentou atividade ligeiramente inferior e seletividade ligeiramente superior à zeólita de menor SAR. A troca iônica com sódio causou queda de atividade e menor seletividade ao isobuteno pela deposição preferencial do sódio nos sítios mais seletivos a este. As amostras coqueificadas com m-xileno e tolueno mostraram seletividade significativamente superior à da zeólita original.

The skeletal isomerization of linear butenes over MCM-22 zeolite was studied. Two samples with different silica/alumina ratios (SAR) were synthesized. The sample with a SAR of 23 was modified by ion exchange with sodium and coke formation by m-xylene and toluene. The catalytic tests were ran at 500°C and by feeding a mixture of 1-butene diluted in nitrogen to the reactor. The MCM-22 sample with higher SAR showed lower activity and better selectivity than the sample with higher aluminum content. The ion exchange with sodium lead to a lower activity and selectivity due to the preferential deposition of sodium ions on the most selective sites for isobutene formation. The samples on which coke was pre-generated by reaction with m-xylene or toluene showed a significant increase of selectivity, when compared to the original zeolite.

Introdução

O isobuteno é um intermediário utilizado na indústria química e petroquímica para síntese de diversos produtos. Sua principal aplicação é na produção de metil-terc-butil-éter, MTBE, composto oxigenado usado como aditivo no "pool" de gasolina com o objetivo de aumentar o teor de oxigênio desta, proporcionando combustão menos poluente e aumentando o seu teor de octanagem.

A produção de MTBE cresceu mundialmente após a assinatura do "Clean Air Act" nos EUA em 1990, uma legislação criada para regular a qualidade da gasolina utilizada nos automóveis. O isobuteno é utilizado também para a produção de borracha butílica, BHT (hidroxitolueno butilado), co-polímeros com etileno, estireno, beta-pireno e cloreto de vinila, e na formulação de lubrificantes, filmes e adesivos.

Endereço atual: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES)/Petrobras, Cid. Universitária, Ilha do Fundão CEP:21949-900 Rio de Janeiro RJ-Brasil

Em vista de sua crescente demanda, existe uma deficiência de isobuteno, em contraste com uma maior disponibilidade de butenos lineares. Este fato tornou a isomerização esquelética de butenos lineares a isobuteno um processo de grande importância nos últimos anos.

Entre os catalisadores usados nesta reação, as zeólitas com poros de diâmetro ditos médios são as mais promissoras, pois possuem uma seletividade de forma que desfavorece a dimerização de butenos, que leva à geração de subprodutos indesejáveis. Diversas zeólitas com poros médios foram estudadas recentemente, como a mordenita^{1,2}, a ZSM-23³, a ZSM-35⁴, a ZSM-5^{5,6,7} e a ZSM-22^{3,6,7}.

Por outro lado, a zeólita denominada MCM-22 apresenta alta área específica (superior a 400m²/g), boa estabilidade térmica, poros de tamanho médio (5,5 x 4,0 Å) e cavidades de 7,1 x 18,2 Å. Estas características conferem à MCM-22 um bom potencial para utilização como catalisador de isomerização de butenos. Apesar disto, existem poucos dados na literatura sobre o assunto^{6,8}. O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização da MCM-22 na isomerização esquelética de butenos, buscando o melhor desempenho do catalisador para esta reação.

Experimental

Síntese e Caracterização das Amostras

A MCM-22 não é uma zeólita comercial e sua obtenção foi feita através de síntese em laboratório. A metodologia usada foi a síntese agitada segundo [10]. A fonte de silício utilizada foi Aerosil 200 (Degussa) e a fonte de alumínio foi aluminato de sódio 54% Al₂O₃ e 41% Na₂O (Riedel-de Haën). Como direcionador foi utilizada hexametilenamina, (Aldrich, 99%). Foram preparadas zeólitas a partir de dois géis de SAR igual a 30 e a 50. As amostras foram calcinadas a 550°C e trituradas até passarem por peneira de 150µ.

As amostras obtidas foram caracterizadas quanto à composição global e de superfície, morfologia, acidez, propriedades texturais e teor de coque pelos métodos de difração de raios X, espectroscopia de fluorescência de raios-X, análise textural por adsorção de nitrogênio, espectrometria na região do infravermelho, dessorção de amônia à temperatura programada, ressonância magnética nuclear, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e termogravimetria.

Troca iônica

Foi feita a troca iônica com sódio na zeólita sintetizada a partir do gel de SAR 30, como o objetivo de diminuir sua acidez. A troca iônica foi realizada solubilizando-se 0,0494 g de acetato de sódio (Vetec, 99%) em 20 ml de água

destilada e deionizada. Em seguida, 1g da zeólita a ser trocada foi adicionado à solução. A solução foi então agitada durante 6 horas a 80°C. A amostra obtida foi lavada com 1L de água destilada e deionizada e seca em estufa a 100°C por uma noite.

Coqueificação de amostras

A coqueificação das amostras foi realizada em um reator de leito fixo, com temperatura controlada, ao qual era alimentada uma corrente de m-xileno ou tolueno diluídos 6 vezes em nitrogênio. A corrente de saída do reator passava por um condensador e era recolhida num recipiente apropriado.

Além do tipo de reagente usado, foram variados a temperatura de reação (350 a 500°C), o tempo de campanha (0,5 a 6,5h) e a velocidade espacial (WHSV) dos testes (50 e 400 h⁻¹).

Testes Catalíticos

As amostras obtidas foram testadas para a isomerização esquelética de butenos em reator de leito fixo com temperatura controlada. Ao reator era alimentada uma corrente contendo 1-buteno (99,7%) e nitrogênio com uma relação molar nitrogênio/buteno de aproximadamente 3.

Antes de iniciar a reação, o catalisador era pré-tratado sob fluxo de 40ml/min de nitrogênio para remoção de água e pré-aquecimento do catalisador a 500°C.

Os produtos de reação eram injetados em linha em um cromatógrafo a gás CIROMPACK modelo CP9001 e analisados em uma coluna capilar de KCl/Al₂O₃. O cromatógrafo é dotado de um detector de ionização por chama e estava interligado a um integrador CIROMJET modelo CHI. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio.

A velocidade espacial (WHSV) foi variada entre 50 e 990h⁻¹, de modo a se obterem diferentes conversões iniciais. Foram realizadas corridas com tempo de campanha de 4 a 48 horas.

Resultados e Discussão

Caracterização das amostras sintetizadas

A análise da composição química global das zeólitas sintetizadas através de fluorescência de raios-X revelou que a zeólita proveniente do gel com SAR 30 na verdade possuía SAR = 23 e razão sódio/alumínio, NAR, igual a 0,007. A zeólita sintetizada a partir de gel de SAR = 50 revelou SAR = 38 e 100% dos sítios na forma ácida. Os difratogramas obtidos por difração de raios X mostrados nas figuras I e II, foram comparados com a literatura¹¹ e mostraram que as amostras sintetizadas consistiam de MCM-22 sem impurezas detectáveis e cristalinidade satisfatórias.

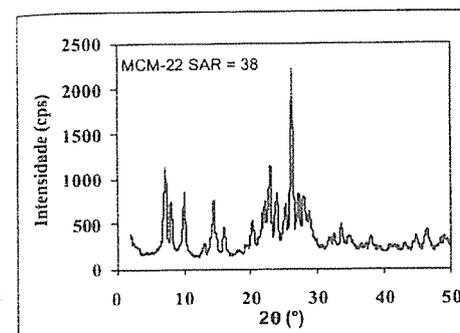


Figura I. Difratograma da amostra de MCM-22 com SAR=23

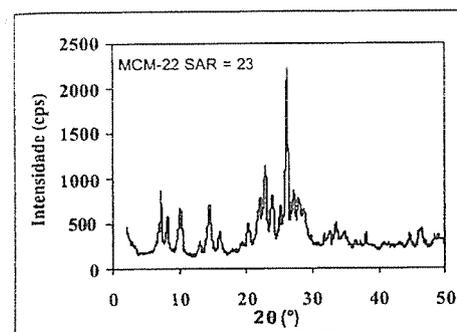


Figura II. Difratograma da amostra de MCM-22 com SAR=38

As análises de RMN do ²⁹Si e do ²⁷Al mostraram que o processo de calcinação levou à formação de grupos silanóis e espécies de alumínio extra rede, indicando ocorrência de desaluminação, comum para esta zeólita¹².

As análises de IV estrutural (figura III) mostram espectros compatíveis com a literatura para a MCM-22¹³. A boa resolução dos picos a 550 e 650 cm⁻¹, correspondentes aos anéis duplos da estrutura, confirmam a boa cristalinidade.

A acidez medida por dessorção de amônia programada foi de 1058 i mol/g para a zeólita de SAR=23 e de 860 i mol/g para a de SAR=38.

A análise textural indicou ausência de mesoporos, e portanto de defeitos estruturais. O volume de microporos e área específica são, respectivamente, 0,205cm³/g e 510m²/g para a amostra de SAR=23 e 0,216cm³/g e 521m²/g para a de SAR=38. Estes valores são compatíveis com os

encontrados na literatura^{6,12} e confirmam a cristalinidade das amostras obtidas.

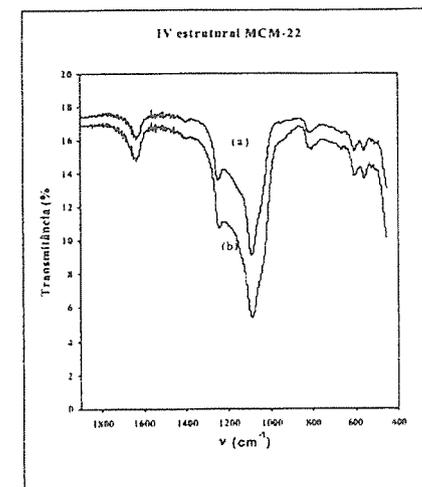


Figura III. Infravermelho estrutural das amostras de MCM-2 sintetizadas (a) SAR=38, (b) SAR=23

Caracterização das amostras modificadas

Para saber-se a extensão da troca iônica realizada com a MCM-22 de SAR =23, foi realizada uma análise da composição química da amostra trocada por fluorescência de raios-X. A análise revelou uma NAR de 0,408 que confirma a troca de 40% dos prótons dos sítios ácidos por sódio. A acidez obtida para esta amostra foi de 622 i mol/g, compatível com a extensão da troca.

As amostras de MCM-22 de SAR=23 coqueificadas foram analisadas quanto ao teor de coque por termogravimetria. A tabela I mostra os valores obtidos para cada condição de reação.

Comparando-se as amostras COQUE01, 02 e 03 observa-se que, como esperado, o aumento da temperatura e do tempo de reação acarretam o aumento do teor de coque obtido. Ao compararem-se as amostras COQUE05 e COQUE02 observa-se que para as mesmas condições de reação, o tolueno forma coque ligeiramente mais rápido que o m-xileno. Corma¹⁴ reportou que o tolueno entra facilmente nos canais de 10 membros da estrutura da MCM-22, enquanto o m-xileno difunde bem mais lentamente.

Tabela I. Teor de coque das amostras de MCM-22 coqueificadas com m-xileno ou tolueno

Nome da amostra	COQUE 01	COQUE 02	COQUE 03	COQUE 04	COQUE 05	COQUE 06
reagente	m-xileno	m-xileno	m-xileno	m-xileno	tolueno	tolueno
temperatura (°C)	500	500	350	500	500	450
WHSV (h ⁻¹)	400	400	50	50	400	400
tempo de reação (h)	0,5	2,0	3,5	6,5	1,5	4,0
teor de coque (% p/p)	5,6	8,5	8,8	10,8	10,1	16,8

Avaliação catalítica: amostras originais

As duas MCM-22 sintetizadas com diferentes SAR foram avaliadas cataliticamente com testes de 24 horas de duração. Para fins de comparação, foram adotadas a seletividade e a conversão obtidas nos 5 primeiros minutos de reação, denominadas seletividade inicial e conversão inicial. Neste ponto, supõe-se que as amostras estejam ainda pouco influenciadas pela formação de coque e a comparação torna-se livre de tais presenças. A figura IV mostra a variação da seletividade com a conversão inicial para as duas amostras.

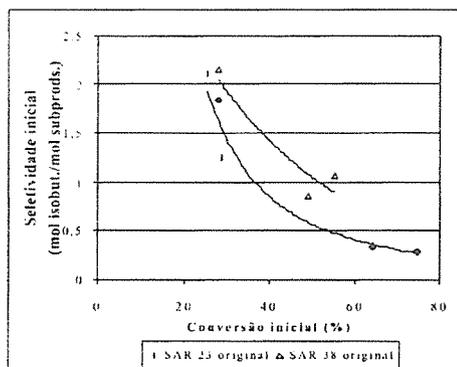


Figura IV. Variação da seletividade com a conversão inicial para as amostras de SAR=23 e SAR=38 originais

Para mesmos valores de conversão inicial, a zeólita de SAR 38 possui seletividade ligeiramente superior à da zeólita de SAR=23. Este efeito é devido à menor acidez da amostra de SAR=38, o que diminuiria a probabilidade de moléculas de butenos lineares e de isobuteno formadas no interior do catalisador reagirem, gerando dímeros ou coque e dando origem a subprodutos. Apesar de possuir seletividade um pouco superior à da zeólita de SAR 23, a zeólita de SAR 38 apresentou atividade ligeiramente menor que esta, especialmente para altas conversões.

A figura V mostra a variação da seletividade de cada amostra com o tempo de reação para uma condição de

isoconversão inicial (28,8% para a MCM-22 de SAR=23 e 28,0% para a de SAR=38). Observa-se para as duas amostras que a seletividade aumenta drasticamente na primeira hora de reação. Este comportamento também foi reportado por Graziuso⁶. Esta mudança é atribuída à formação de coque, relativamente rápida nesse período inicial de reação, provavelmente nas supercavidades da estrutura da MCM-22. A formação do coque então acarreta a diminuição da formação de subprodutos por impedimento estérico nestes sítios.

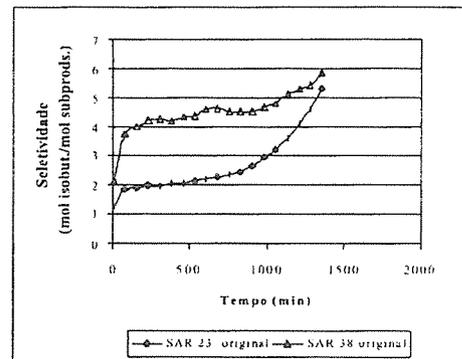


Figura V. Variação da seletividade com a conversão inicial para as amostras de SAR=23 e SAR=38 originais

O aumento da seletividade na primeira hora de reação, mostrado na figura V, é acompanhado pela diminuição acentuada da quantidade de subprodutos formada e do aumento da atividade de isomerização. Este efeito é causado pela diminuição da ocorrência de reações paralelas com os butenos. Ou seja, o coque formado impede estericamente que os butenos participem de reações posteriores que dariam origem a subprodutos. Assim, menos subprodutos são formados e mais isobuteno chega intacto à superfície do catalisador.

Com o objetivo de verificar a sua capacidade de regeneração, a amostra da zeólita de SAR 23 utilizada no teste de velocidade espacial igual a 50 h⁻¹ foi queimada em mufla a 550°C por uma hora. A amostra foi então testada

novamente para isomerização na mesma velocidade espacial e foi constatado que a sua atividade e seletividade foram reestabelecidas.

Avaliação catalítica: amostra trocada com sódio

A amostra trocada revelou uma atividade catalítica bem menor que a amostra original, sendo necessária a realização de testes a velocidades espaciais bem menores para a obtenção de mesma conversão inicial que a amostra original. A figura VI mostra comparação do desempenho inicial da amostra trocada com a amostra original.

A amostra trocada revelou um desempenho ligeiramente pior que a amostra original, uma vez que na pequena faixa de conversão inicial comum para as duas curvas, entre 20% e 30%, a amostra trocada mostrou seletividade menor que a amostra original. Este comportamento é provavelmente causado pela locação dos cátions sódio preferencialmente em sítios seletivos ao isobuteno, nos canais da estrutura da MCM-22, enquanto sítios menos seletivos, como os das supercavidades, permaneceram ácidos.

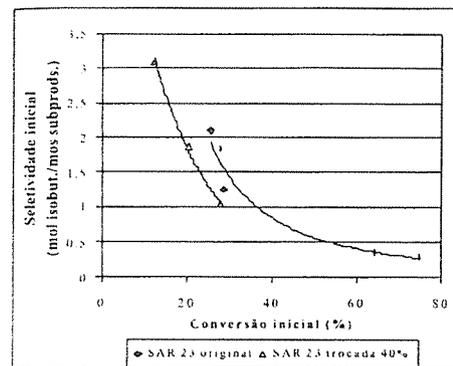


Figura VI. Variação da seletividade com a conversão inicial para as amostras de SAR=23 original e trocada 40% com sódio

Avaliação catalítica: amostras coqueificadas

A idéia da coqueificação intencional da MCM-22 partiu da observação dos resultados obtidos por Graziuso⁶ que verificou que o desempenho da MCM-22 tende para o da ZSM-22 e que a principal diferença entre as duas zeólitas é a presença das supercavidades na MCM-22. Quando então se compara o tamanho dos poros dos dois catalisadores e constata-se que o poro da ZSM-22 (5,5 x 4,5 Å) é um pouco maior que o da MCM-22 (5,5 x 4,0 Å), chega-se à conclusão de que a MCM-22 com supercavidades bloqueadas poderia apresentar um desempenho superior ao da ZSM-22. A seletividade ao isobuteno ao longo da reação foi comparada na figura VII para condição de isoconversão de cerca de 30%.

Observa-se que as seletividades iniciais para as amostras coqueificadas com m-xileno são maiores que a seletividade inicial da amostra original e aumentam com o teor de coque da amostra (detalhe da figura VII). As amostras COQUE01, COQUE02 e COQUE03 revelaram comportamento ao longo do tempo muito semelhante à amostra original. A melhoria observada foi associada à maior atividade de isomerização acompanhada pela menor atividade de formação de subprodutos. Estes resultados indicam que a presença inicial do coque não diminuiu a atividade do catalisador, mas aumentou significativamente a sua seletividade de forma.

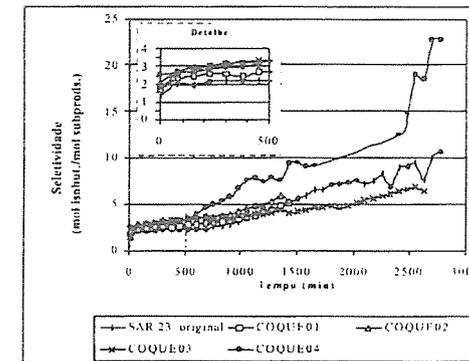


Figura VII. Variação da seletividade com o tempo de reação para a MCM-22 de SAR=23 original e amostras coqueificadas com m-xileno

Já a amostra COQUE04 mostrou um comportamento diferenciado. Na sua curva de seletividade não é observado o rápido aumento inicial de seletividade, constatado para a amostra original. No início da reação, não se observa o rápido aumento da atividade de isomerização, como acontece para a amostra original. Isto é explicado pela prévia existência do coque gerado com m-xileno, que já estaria depositado sobre os sítios mais facilmente coqueificáveis, nas supercavidades da estrutura, como desejado. Em seguida, ocorre crescimento lento de coque a partir do buteno e seus isômeros. Este coque começa a se depositar nos espaços onde o coque proveniente do m-xileno não se formou. Ao contrário do que acontece para a zeólita original, no caso da amostra COQUE04, porém, o teor de coque já é o suficiente para afetar as reações tanto de isomerização quanto competitiva, pela limitação do acesso ao interior dos poros, e as duas atividades decrescem continuamente.

Cabe ressaltar que a amostra COQUE04 é a amostra de maior teor de coque (10,8% p/p) dentre as amostras coqueadas com m-xileno. Como a amostra COQUE03, com 8,8% (p/p) de coque não apresentou queda inicial da quantidade de isobuteno produzida, supõe-se que o teor

crítico de coque de m-xileno que a MCM-22 de SAR=23 é capaz de agüentar estaria entre 8,8% e 10,8% p/p.

Com o objetivo de investigar melhor o papel do coque no desempenho do catalisador e baseando-se no trabalho de Wendelbo et al.¹⁵, que alegaram que o m-xileno difundia muito lentamente para o interior dos poros da MCM-22 e que o tolueno poderia difundir-se mais rapidamente, decidiu-se realizar a coqueificação intencional com tolueno.

Como mostrado na figura VIII, as amostras coqueificadas com tolueno demonstraram seletividade ligeiramente superior a amostra original. Para tempos de reação maiores que 2000 minutos, porém, os comportamentos das três amostras tornam-se equivalentes.

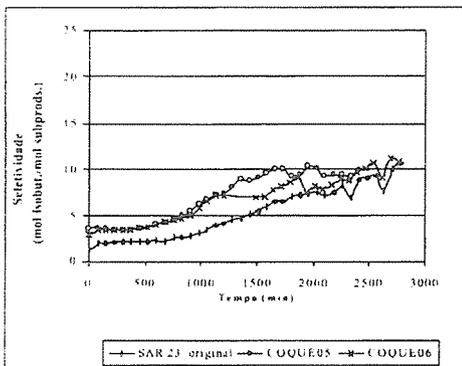


Figura VIII. Variação da seletividade com o tempo de reação para a MCM-22 de SAR=23 original e amostras coqueificadas com tolueno

Conclusões

A MCM-22 foi sintetizada pelo método estático para dois valores de SAR de gel de síntese, obtendo-se uma amostra com SAR=23 e uma com SAR=38. As zeólitas obtidas apresentaram cristalinidade e pureza satisfatórias, além de pouca quantidade de defeitos estruturais. A troca iônica gerou uma amostra com 40% dos sítios neutralizados por sódio e uma acidez proporcionalmente menor que a zeólita original. A coqueificação intencional, realizada em diferentes velocidades espaciais, temperaturas e tempos de reação, deu origem a várias amostras com diferentes teores de coque.

Os testes catalíticos realizados com as zeólitas sintetizadas mostraram que a zeólita de maior SAR possui seletividade ao isobuteno ligeiramente superior à amostra de menor SAR, porém menor atividade. Isto se deve à menor acidez da amostra de maior SAR, o que impediria que moléculas de isobuteno formadas na reação de

isomerização por mecanismo unimolecular, ao migrar para o exterior do grão de catalisador, fossem envolvidas em reações posteriores de formação de dímeros ou coque, sendo consumidas na formação de subprodutos.

A amostra de SAR=23 trocada 40% com sódio revelou atividade bem menor e seletividade um pouco inferior a amostra original. Este comportamento provavelmente é causado pela deposição preferencial dos cations sódio sobre os sítios mais seletivos.

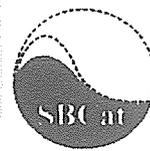
A coqueificação intencional da zeólita de SAR=23 mostrou que o teor crítico de coque que causa a desativação do catalisador é menor quando este é formado a partir de moléculas grandes, como tolueno e m-xileno, estando em torno de 10% (p/p). A formação de coque intencional não causou diminuição da atividade do catalisador mas melhorou a sua seletividade inicial.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Galindo, D. F.; Gonçalves, M. J.; Ramirez-Corredores, M. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, 1205
- Asuquo, R. A.; Eder-Mirth, G.; Lercher, J. A., *J. Catal.*, **1995**, 155, 376
- Butler, A. C.; Nicolauides, C. P., *Catal. Today*, **1993**, 18, 443
- Xu, W.; Yin, Y.; Suib, S. L.; Edwards, J. C.; O'Young, C., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 9443
- Houzvicka, J.; Ponec, V., *Ind. Eng. Chem.*, **1997**, 36, 1424-1429
- M. S. M. Graziuso, Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000
- C. M. S. Polato, Tese de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000
- M. K.; Rubin, US Patent 4.954.325, September, 1990
- Asensi, M. A.; Corma, A.; Martinez, A., *J. Catal.*, **1996**, 158, 561
- Robson, H., *Micropor. Mater.*, **1998**, 22, 551
- Lawton, S. L.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Alemany, I. B.; Chang, C. D.; Hatzikos, G. H.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; Timken, H. C.; Steuernagel, S.; Woessner, D. E., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3788
- Marques, A. L. S.; Monteiro, J. L. F.; Pastore, H. O., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 32, 131
- Corma, A.; Corell, C.; Fornés, V.; Kolodziejski, W.; Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **1995**, 15, 576
- Corma, A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 21, 487
- Wendelbo, R.; Roque-Malherbe, R., *Micropor. Mater.*, **1997**, 10, 23



Influência do Ajuste de pH sobre as Propriedades e a Estabilidade Hidrotérmica de Peneiras Moleculares Mesoporosas

Esteban L. Moreno¹, Heloíse O. Pastore², Rosane A. San Gil³, *José Luiz F. Monteiro¹

¹NUCAT/PEQ/COPPE-UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. CP 68502 - CEP 21945-970

²(Lolly) IQM-UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6154, Campinas/SP-CEP13083-970

³Lab. de RMN/IQ/UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.- CEP 21945-970

e-mail: monteiro@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

Peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e KIT-1 foram sintetizadas utilizando diferentes pHs de ajuste (10,8, 9 e 6), com três ácidos (ácido acético, clorídrico e fluorídrico) e com três razões Si:Al (20, 10 e 5). O ajuste do pH resultou em propriedades estruturais e texturais significativamente diferentes, independentes do ácido utilizado. O pH de ajuste em 10,8, simples ou sucessivo, teve os resultados mais promissores sobre as propriedades dos catalisadores. Além disso, a natureza aniônica do ácido foi determinante na incorporação do alumínio e no estado de coordenação desta espécie. O aumento da concentração de alumínio comprometeu a regularidade da MCM-41. Todas as amostras testadas foram estáveis hidrotérmicamente, porém parte do alumínio tetraédrico é transformada em octaédrico após este tratamento.

MCM-41 and KIT-1 mesoporous molecular sieves were synthesized under different pHs (10,8, 9 and 6), using three acids (acetic, hydrochloric and fluoridric) and three Si:Al ratios (20, 10 and 5). Variations of pH of synthesis led to samples with varying structure and texture properties, whatever the acid used to adjust the pH. The best results were obtained when the pH was adjusted to 10,8, once or successively. Al incorporations and its coordination were very dependent on the kind of acid used. Increasing the Al content of MCM-41 decreases its regularity. All the tested samples were hydrothermally stable, but part of the tetrahedral Al species was converted into octahedral ones during such treatment.

Introdução

Em 1992, pesquisadores da Mobil Research and Development Co. publicaram os resultados a respeito de uma nova família de materiais mesoporosos denominada M41S^(1,2). A M41S é composta de diversas fases. A hexagonal recebeu o nome de MCM-41 e é o membro mais estudado de uma extensa família de materiais mesoporosos. Desde então, um novo ramo de síntese foi aberto, novos materiais foram desenvolvidos e a utilização industrial de materiais mesoporosos parece cada vez mais próxima.

Porém, as tentativas de se utilizar catalisadores na região de mesoporos e com propriedades tecnicamente aceitáveis têm sido pouco encorajadoras. O principal problema ocorre devido à reduzida estabilidade hidrotérmica, tanto da estrutura de poros como pela lixiviação da espécie ativa. Diversos autores propuseram diferentes formas de melhorar a resistência hidrotérmica,

entre as mais importantes estão: o ajuste de pH^(3,4), adição de sais^(5,6) ou de co-surfactantes⁽⁷⁾.

O objetivo deste trabalho é investigar algumas das variáveis de ajuste do pH (natureza química do ácido, pH e forma de ajuste) sobre as principais propriedades de catalisadores mesoporosos do tipo Al-MCM-41, além da adição de um sal de EDTA para o estudo das propriedades da Al-KIT-1. A estabilidade hidrotérmica dos catalisadores gerados é outro alvo de estudo.

Experimental

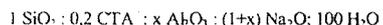
SÍNTESE DA ESTRUTURA

Para a síntese das peneiras moleculares mesoporosas, uma solução de silicato de sódio (1,5 mol.L⁻¹, Aldrich) é adicionada à outra solução 33% em peso do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Aldrich), sob agitação, durante cerca de 30 minutos. Após, uma solução contendo aluminato de sódio (Aldrich) é transferida aos reagentes e completada com

uma quantidade calculada de água deionizada de forma a preencher ¼ do volume do reator de teflon. Após 1 hora de reação sob forte agitação e à temperatura ambiente (25°C), e realizado o primeiro ajuste de pH com o ácido selecionado (CH₃COOH, HF ou HCl) e no valor correspondente (6, 9 ou 10,8, ver na Figura 1). Após o término do ajuste, a amostra é transferida para um reator de teflon e este é colocado em uma estufa a 150°C durante 66 horas.

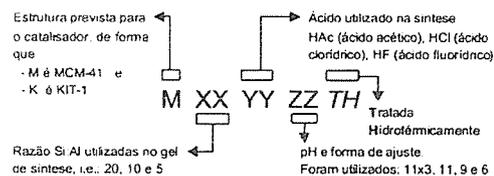
Para alguns catalisadores, são realizados dois novos ajustes de pH para 10,8 a cada período de 24 horas, resultando ao todo 3 ajustes (representado por 11x3). O procedimento envolve rápido resfriamento em banho de água corrente, mudança do conteúdo para um béquer, novo ajuste de pH, transfêrencia para o reator de teflon limpo, e reaquecimento a 150°C.

As razões molares H₂O:Si e CTA⁻:Si são mantidas constantes em 100 e 0,2, respectivamente. Três razões Si:Al foram testadas: 20, 10 e 5 (mol/mol). A composição molar do gel de síntese foi:



sendo: $x = 0,025$ para Si:Al = 20, $x = 0,05$ para Si:Al = 10 e $x = 0,1$ para Si:Al = 5.

A nomenclatura utilizada para diferenciar cada amostra segue o procedimento ilustrado abaixo:



A figura 1 resume as várias condições de síntese empregadas a partir do gel até a geração dos catalisadores.

Apenas um catalisador foi gerado com o ácido clorídrico, o M20 HCl 11x3. Outros catalisadores foram sintetizados com razão Si:Al de 10 e 5, utilizando-se ácido fluorídrico para o ajuste, conforme ilustra a figura 1. Para a preparação dos catalisadores com a estrutura da KIT-1, foi acrescentado à solução do direcionador, antes da adição à solução de silicato, uma solução contendo o sal Na₂EDTA na razão EDTA⁴⁻/CTA⁻ = 4, de acordo com o procedimento descrito na literatura⁽⁸⁾.

REMOÇÃO DO DIRECIONADOR

A remoção do direcionador é a etapa mais delicada na preparação dos catalisadores devido ao problema de desaluminação. Para garantir as condições mais brandas, as amostras recém sintetizadas são

submetidas a três etapas: o gel de síntese após as 66 horas na estufa é rapidamente resfriado e lavado exaustivamente com água destilada a temperatura

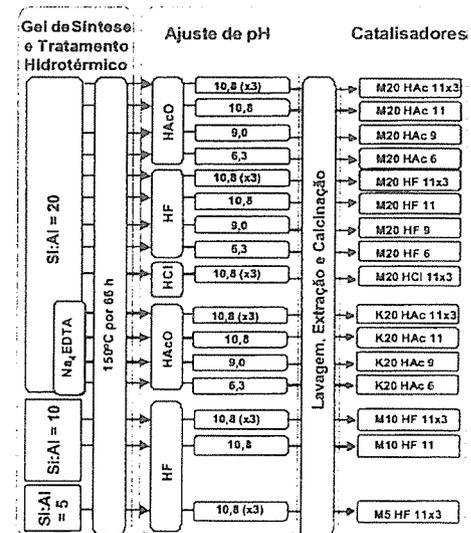


Figura 1: Esquema das sínteses de AFMCM-41 e Al-KIT-1

ambiente. Na etapa de extração, o direcionador é removido de dentro dos poros através da ação de um solução de solventes orgânicos (etanol/heptano = 50/50) acidificada com ácido clorídrico (0,15mol/L) a temperatura de 70-80°C em um extrator do tipo *soxhlet*, durante 3 dias consecutivos. Na última etapa, o direcionador remanescente é removido através da calcinação utilizando uma rampa de aquecimento muito suave (<0,7°C/min) e gás inerte (N₂) até o patamar de 550°C, quando o gás em linha passa a ser o oxigênio por 6 horas.

TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

O tratamento hidrotérmico envolveu o aquecimento rápido da amostra (5°C/min) sob fluxo de N₂ até a temperatura de 500°C. Ao estabilizar neste patamar, o N₂ passa por um saturador com água deionizada à temperatura ambiente (25°C), resultando numa corrente gasosa com 3,1% de vapor. Após um período de 3 horas, o vapor é retirado da linha e o reator é resfriado lentamente.

CARACTERIZAÇÃO

Todas as amostras foram sistematicamente caracterizadas por difração de raios X (DRX, Rigaku Miniflex). A área específica, volume e a distribuição de poros foram medidas por adsorção de N₂ utilizando os métodos BET e BJH (ASAP, Micrometrics).

Tabela 1: Resultados de análise química, caracterização textural e raios-X

Catalisadores	Si:Al mol/mol	Área específica m ² /g	Volume de poros (BJH) cm ³ /g	Diâmetro interno (BJH) Å	Distância intraporo (DRX) Å	Espessura da parede Å
M20 HAc 11x3	46	924	0,88	33,5	51,3	17,8
M20 HAc 11	33	979	0,96	33,8	50,8	17,0
M20 HAc 9	53	734	0,72	26,5	44,2	17,7
M20 HAc 6	-	348	0,44	22,9	-	-
M20 HF 11x3	54	961	0,96	35,3	56,4	21,1
M20 HF 11	52	782	0,75	34,6	52,3	17,7
M20 HF 9	50	685	0,72	26,4	45,1	18,7
M20 HF 6	-	323	0,44	-	-	-
M20 HCl 11x3	22	928	1,03	31,9	47,4	15,5
K20 HAc 11x3	25	739	0,64	34,1	51,3	17,2
K20 HAc 11	28	747	0,64	33,6	49,3	15,7
K20 HAc 9	-	427	0,45	24,5	51,8	27,3
K20 HAc 6	-	200	0,42	23,3	-	-
M10 HF 11x3	17	853	0,73	26,7	44,2	17,5
M10 HF 11	16	839	0,79	28,6	49,3	20,7
M5 HF 11x3	9	294	0,38	40	-	-

A composição química foi obtida através espectroscopia de emissão de plasma acoplado induzido (ICP-AES, Perkin-Elmer, Optima 3.300 DN). Alguns catalisadores e seus precursores foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁷Al e ²⁹Si (Bruker DRX-300). As proporções entre o alumínio tetraédrico e octaédrico foram obtidas pelas áreas relativas através da deconvolução das curvas.

A espessura da parede foi estimada pela diferença entre a distância interplanar, calculada por DRX, e o diâmetro interno, obtido pelo método BJH a partir da isoterma de adsorção.

Resultados e Discussão

Um resumo dos resultados experimentais de raios-X e adsorção de N₂ é apresentado na tabela 1. O espectro de raios X da MCM-41 é muito semelhante para todas as amostras sintetizadas sob o mesmo pH (ver figura 2). Observa-se que, de forma geral, as sínteses feitas em pH 10,8 com ajuste simples ou sucessivo (11 ou 11x3) levaram a amostras com arranjo hexagonal de poros bem ordenados. Conforme reduz-se o pH até 9, o aumento de acidez diminui o grau de ordenamento. No pH 6 a estrutura torna-se totalmente amorfa, tanto para o ácido acético como para o ácido fluorídrico.

O comportamento da isoterma de adsorção em função do pH de ajuste é semelhante aos resultados de raios X para os dois ácidos cujo pH foi variado (CH₃COOH e HF). Na figura 3 observa-se que as amostras

preparadas com ajuste de ácido acético a pH 11 e 9 são do tipo IV. À medida que o pH diminui com o ajuste com ácido acético, o volume de poros e a área específica reduzem-se. Estas mesmas analogias podem ser acompanhadas através dos dados da tabela 1 para os catalisadores M20 HAc ZZ, M20 HF ZZ e K20 HF ZZ (sendo ZZ o pH = 11, 9 e 6). Ou seja, do ponto de vista estrutural e textural, os catalisadores sintetizados sob o

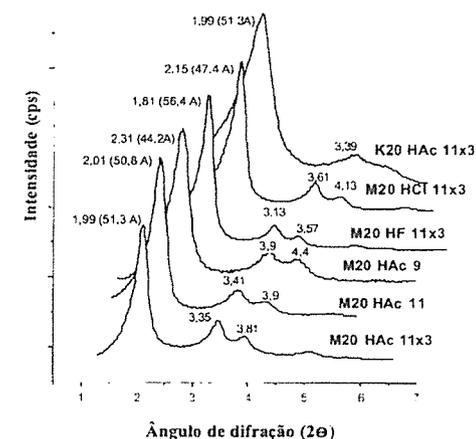


Figura 2: Padrões de raios X de alguns dos catalisadores sintetizados

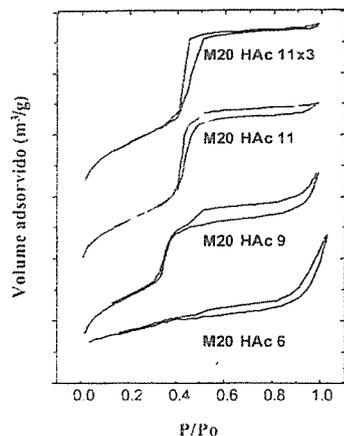


Figura 3: Isotermas de adsorção para os catalisadores sintetizados com ajuste em diferentes pHs utilizando o ácido acético

pH 11 produziram as melhores propriedades.

A presença de histerese, atribuída usualmente à formação de mesoporos desordenados ou com formato não-cilíndrico⁽⁹⁾, é encontrada em quase todos os catalisadores, porém foi bastante significativa na amostra com três ajustes de pH a 10,8 utilizando-se HCl (figura 4).

Em relação à natureza química do ácido para um mesmo pH de ajuste, todas as amostras apresentaram propriedades texturais e estruturais semelhantes (ver tabela 1), a exceção, conforme esperado, da KIT-1. Esta possui o ordenamento de poros mais disforme, conforme

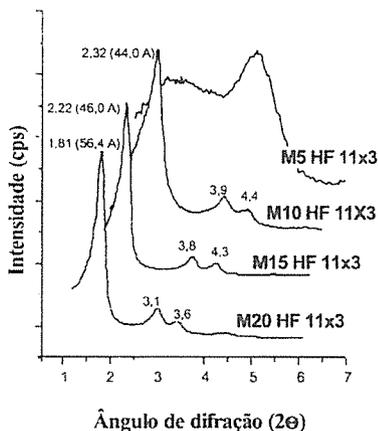


Figura 5: Influência da concentração de alumínio

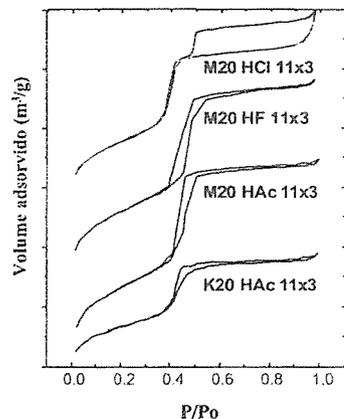


Figura 4: Isotermas das amostras com 3 ajustes a pH 10,8 através do ácido acético, fluorídrico ou clorídrico

evidenciado pela largura dos picos característicos de raios X no difratograma (figura 2). Também possui uma menor área específica e volume de poros, conforme a demonstração a Tabela 1 e a Figura 4. Segundo alguns autores⁽⁸⁾, a KIT-1 compensa estas propriedades com uma maior espessura das paredes, o que deve implicar no aumento de estabilidade hidrotérmica. Contudo, para a maioria das amostras, as espessuras de parede estão razoavelmente próximas $\approx 18\text{Å}$, tabela 1), e nenhum dos parâmetros de síntese aparenta estar estatisticamente associado a esta propriedade.

Conforme se diminui a razão Si:Al, o aumento do teor de alumínio do gel de síntese conduz a uma maior dificuldade de obtenção de catalisadores com boa regularidade (figura 5). Para uma razão no gel de síntese de Si:Al = 5, boa parte da área específica é comprometida (tabela 1) e o raios-X apresenta um espectro amorfo. Neste catalisador, nas condições de síntese utilizadas, o alumínio não foi incorporado isomorficamente nas paredes, houve comprometimento da estrutura dos poros.

Na tabela 1, a maioria das razões Si:Al dos catalisadores assume valores maiores do que o esperado entre o gel de síntese e os catalisadores. O motivo pela qual há uma diminuição da concentração de alumínio é explicado pela simples não incorporação desta espécie devido sua lixiviação durante a etapa de lavagem e/ou extração. Por outro lado, houve uma maior incorporação para o ajuste com ácido clorídrico (M20 HCl 11x3) e para a peneira molecular KIT-1 (K20 HAc Z7), onde os valores de concentração do catalisador encontram-se próximos aos do gel de síntese.

Tabela 2 Comparação da estabilidade hidrotérmica de alguns catalisadores

Catalisadores	Antes do tratamento hidrotérmico				Catalisadores	Após tratamento hidrotérmico			
	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (BJH) (cm ³ /g)	Diâmetro interno (BJH) (Å)	Distância intraporo (DRX) (Å)		Área específica (m ² /g)	Volume de poros (BJH) (cm ³ /g)	Diâmetro interno (BJH) (Å)	Distância intraporo (DRX) (Å)
M20 HAc 11x3	924	0,88	33,5	51,3	M20 HAc 11x3 TH	905	0,83	32,7	51,5
M20 HAc 11	979	0,96	33,8	50,8	M20 HAc 11 TH	1023	0,99	33,8	47,9
M20 HF 11x3	961	0,96	34,6	56,4	M20 HF 11x3 TH	935	0,91	35,3	55,1
M20 HCl 11x3	928	1,03	31,9	47,4	M20 HCl 11x3 TH	933	0,85	29,8	44,5
K20 HAc 11x3	739	0,64	34,1	51,3	K20 HAc 11x3 TH	689	0,61	33,8	48,8

As análises de RMN-MAS ²⁷Al para algumas amostras, com e sem tratamento hidrotérmico, ilustradas na figura 6, demonstram que todos os catalisadores apresentaram um pico de maior intensidade característico da presença de alumínio tetraédrico. A maior parte dos catalisadores também apresentou, em maior ou menor intensidade, um sinal secundário, associado ao alumínio octaédrico. Para o catalisador M20 HAc 11x3 (TH) e M20 HF 11x3, o pico associado à coordenação octaédrica é praticamente indistinguível, apesar de todos os sinais obtidos nestas amostras foram bem reduzidos.

As áreas dos sinais de RMN-MAS ²⁷Al variaram de forma aproximadamente semelhante aos conteúdos relativos de alumínio encontrados pela análise química (tabela 1).

ESTABILIDADE HIDROTÉRMICA

Os tratamentos hidrotérmicos aos quais os catalisadores foram submetidos praticamente não tiveram efeito sobre o padrão de raios X ou sobre a isoterma de adsorção. Em geral e de acordo com a literatura⁽¹⁰⁾, observa-se a contração do poro (DRX e BJH) e diminuição do volume interno, conforme demonstra a maioria dos dados da tabela 2. Algumas das modificações estruturais resultantes do tratamento hidrotérmico devem-se à expansão das paredes do poro, fazendo com que se aproximem, reduzindo o diâmetro interno, a área específica e o volume de poros.

Contudo, no caso da amostra M20 HAc 11, ocorreu um aumento substancial da área específica e do volume de poros. Isto pode ser explicado devido a desobstrução de alguns dos poros deste catalisador através do tratamento pós-síntese, proporcionando uma maior área específica.

Ao comparar-se a variação da espessura da parede em função do tratamento hidrotérmico, resumidos na Tabela 3, nota-se que para quase todas as amostras houve uma redução da espessura, com exceção da M20 HAc 11x3. Era de se esperar que a reestruturação através de tratamentos hidrotérmico produzisse menores áreas superficiais e paredes mais espessas⁽¹¹⁾, porém houve de forma geral uma redução da espessura. Esta

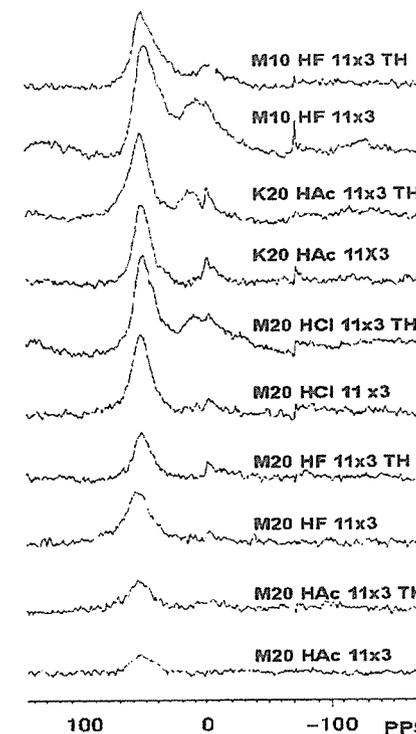


Figura 6: RMN-MAS ²⁷Al de catalisadores com e sem tratamento hidrotérmico

pode ser justificada pela diminuição das descontinuidades superficiais ocasionadas pelo hidrotreatamento. Desta forma o diâmetro interno (método BJH, tabela 2) aparenta uma expansão superior ao da distância interplanar (por DRX, tabela 2), resultando em uma menor diferença entre esses valores. A explicação do porquê desta propriedade não ser unânime para todos materiais, no caso, para a

M20 HAc 11x3, é ainda pouco clara e necessita de mais estudos.

Tabela 3 – Valores calculados da espessura da parede antes e após tratamento hidrotérmico

Catalisadores	Espessura da parede Å	
	Antes do tratamento hidrotérmico	Após tratamento hidrotérmico
M20 HAc 11x3	17,8	18,8
M20 HAc 11	17,0	14,1
M20 HF 11x3	21,1	19,8
M20 HCl 11x3	15,5	14,7
K20 HAc 11x3	17,2	15,0

As análises de RMN-MAS ²⁷Al para a maioria dos catalisadores indicam que, após o tratamento hidrotérmico, as razões entre as espécies de alumínio tetraédrico e octaédrico alteram-se, de forma que uma parte do alumínio tetraédrico aumenta seu estado de coordenação para octaédrico (obtidos através das áreas dos picos da figura 6), conforme previsto pela literatura⁽¹²⁾. No entanto, para o catalisador M10 HF 11x3 ocorre o oposto. A área referente ao alumínio octaédrico diminui, ou seja, uma parte do alumínio é reincorporada à estrutura na forma tetraédrica. Isso demonstra que há uma labilidade dos estados de coordenação do alumínio e, em particular, quando a concentração de alumínio é maior, pode reverter-se para um estado menos coordenado.

Como era de se esperar, a KIT-1 não representou qualquer vantagem do ponto de vista estrutural ou textural em relação às outras amostras analisadas. Ocorreu a diminuição da espessura da parede em decorrência do tratamento hidrotérmico (tabela 3) e seu espectro de ressonância (figura 6) também parece indicar a formação de alumínio octaédrico, apesar do sinal irregular. Porém, a KIT-1 obteve uma incorporação de alumínio bastante favorável e utilizando-se o ácido acético como ajuste de pH (tabela 1). Este ácido quando foi aplicado para a preparação da MCM-41 (M20 HAc 22) obteve uma razão Si:Al insatisfatória, com perda de cerca de metade do alumínio colocados originalmente no gel de síntese.

Dados mais recentes, ainda não finalizados, indicam que as KIT-1 sintetizadas possuem uma maior acidez superficial e, por isso, propriedades mais promissoras para reações tais quais o craqueamento catalítico.

Conclusões

As propriedades texturais e estruturais dos catalisadores tiveram pouco efeito devido à alteração do ácido. Contudo, o pH de síntese produziu mudanças significativas, sendo o valor de 10,8, por ajuste simples ou sucessivo, o mais adequado.

O aumento da concentração de alumínio (Si:Al = 20, 10 e 5) modificou de forma significativa as propriedades texturais e estruturais, particularmente no caso de Si:Al = 5, na qual toda a estrutura foi comprometida. Novos métodos de incorporação devem, por isso, ser estudados.

Os catalisadores sintetizados foram estáveis hidrotérmicamente, porém parte do alumínio tetraédrico é transformada em octaédrico para a maioria das amostras. Neste sentido, as estruturas do tipo KIT-1 sintetizadas não apresentaram quaisquer vantagens significativa em relação à estabilidade. Porém apresentaram uma boa incorporação do alumínio e, neste sentido, melhores propriedades.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo financiamento à pesquisa e ao CENPES/PETROBRÁS pelas análises químicas efetuadas. E.L.M. agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. BECK, J.S. *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10834-10843.
2. KRESGE, C.T., *et al.*, Nature, 1992, 359, 710-712.
3. RYOO, R., KIM, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 711-712.
4. KIM, W., J., YOO, J.C., HAYHURST, D.T., Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 39, 177-1986.
5. KIM, J.M., JUN, S., RYOO, R., J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 6200-6205.
6. RYOO, R., JUN, S., J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 317-320.
7. MATTHAE, F.P., GENSKÉ, D., *et al.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, 117, 223-230.
8. KRUK, M., *et al.*, Microporous Materials, 1997, Vol. 12(1-3) 93-106.
9. TRONG, D., ZAIDI, S.M.J., KALIAGUINE, S., Microporous Materials, 1998, 22, 211-234.
10. COUSTEL, N., DI RENZO, F., FAJULA, F., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 967-968.
11. SAYARI, A., KRUK, M., JARONIEC, M., Catalysis Letters, 1997, 49, 3-4.
12. LUAN, Z.H., CHENG, C.F., *et al.*, Journal of Physical Chemistry, 1995, 99, 1018-1024



Síntese e Caracterização do TAPO-5 usando H₂TiF₆ como fonte de Ti.

Sarah Patricia de O. Rios¹, Ricardo Pereira² e Dilson Cardoso*.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Laboratório de Catálise.

Rodovia Washington Luís, Km 235 - Caixa Postal 676, CEP - 13.565-905. São Carlos-SP.

* dilson@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

Aluminofosfatos microporosos com estrutura AFI substituídos por Ti (TAPO-5) foram sintetizados hidrotérmicamente tendo como fonte de Ti o ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆). Esses catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise química por emissão de plasma, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no ultra-violeta por refletância difusa (UV) e medidas termogravimétricas (TG). Resultados de DRX indicam boa cristalinidade das amostras de TAPO-5, embora os espectros de UV indiquem a presença da fase contaminante anatase. Medidas termogravimétricas (TG) indicam a perda de massa em faixas de temperaturas altas, associadas à decomposição do direcionador (trietilamina protonada), sugerindo a geração de carga estrutural, provocada pela incorporação de Ti à rede AFI.

Microporous aluminophosphates with AFI structure and substituted by Ti (TAPO-5) were synthesized hydrothermally using H₂TiF₆ as Ti source. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), chemical analysis (ICP), scanning electronic microscopy (SEM), ultraviolet diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS) and thermogravimetric analysis (TGA). XRD results showed that the samples have good TAPO-5 crystallinity, although DRS-UV spectra indicated anatase phase as contamination. TGA results showed mass loss in range of high temperatures attributed to protonated template decomposition, suggesting structural charge induced by incorporation of Ti to AFI structure.

Introdução

Muitos metais de transição têm sido incorporados a peneiras moleculares tornando-as materiais com grande potencial catalítico de oxidação e redução (redox). As peneiras moleculares aluminofosfáticas (AIPO-n) por exemplo têm sido modificadas através da incorporação de metais como Co, Cr, Ti, V, etc. No entanto, poucos trabalhos sistemáticos têm sido dedicados à síntese de AIPO-5 (n=5, AFI) modificados com Ti comumente denominados por TAPO-5 [1-8], apesar desta estrutura ser bastante usada para outras finalidades.

Esses materiais são formados pela substituição isomórfica de tetraedros PO₄³⁻ por TiO₄, ou do par PO₄³⁻/AlO₄⁻ por 2TiO₄ [7-8], sendo que o primeiro tipo de substituição confere à estrutura uma carga líquida negativa que precisa ser compensada por um cátion. A alternância desses tetraedros confere à rede AFI um sistema de canais unidirecionais com diâmetro de microporo principal de 7,3 Å.

O interesse na síntese do TAPO-5 surge do fato de que peneiras moleculares substituídas com Titânio têm sido

empregadas em várias reações de oxidação de substâncias orgânicas em particular a oxidação do ciclohexano em presença de H₂O₂, um agente oxidante considerado limpo em uma reação de baixo rendimento.

Essas oxidações em fase líquida heterogênea usando zeólitas como catalisadores têm sido investigadas desde que pesquisadores da Enichem (1983) sintetizaram a titanossilicalita-1 (TS-1), que provou ser um catalisador ativo e seletivo em oxidação em fase líquida, em presença de H₂O₂ (30%) e sob condições brandas de reação [1, 2]. No entanto, o seu diâmetro de microporo de 5,6 Å limita o seu uso aplicado a reagentes com diâmetro cinético inferior a esse valor [6].

Neste trabalho, objetivou-se usar uma fonte alternativa de Titânio na síntese de amostras de TAPO-5 contendo diferentes teores de Ti, visto que nos trabalhos disponíveis na literatura a principal fonte deste elemento são compostos orgânicos com custo relativo superior ao H₂TiF₆ e com poucas variações nos teores de Ti incorporados à rede AFI.

Experimental

Síntese

Amostras de titanioaluminofosfatos com estrutura AFI (TAPO-5) foram sintetizadas hidrotermicamente usando $x\text{H}_2\text{TiF}_6 \cdot (1-x/2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TEA} : 100\text{H}_2\text{O}$ como composição molar de mistura reacional de síntese tendo $x=0,01, 0,03, 0,06$ e $0,1$. Uma solução de H_2TiF_6 (8 % m/m) foi a fonte de Ti (obtida a partir da reação do HF (Carlo Erba, 50 %) com o TiO_2 (Degussa), pseudoboehmita (Condea) é a fonte de Al_2O_3 ; ácido fosfórico (Carlo Erba, 85 %) é a fonte de P_2O_5 ; TEA (trietilamina, Carlo Erba, 99,5 %) é o direcionador da fase AFI.

As misturas foram submetidas a uma temperatura de cristalização de 170 °C e retiradas em diferentes tempos de cristalização ($t_c=4, 8, 22, 28$ e 46 h). Os sólidos foram recolhidos por centrifugação, secos a 110 °C e codificados (Tabela 1).

Caracterização.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX, Rigaku-GeigerFLEX), usando radiação Cu-K α . Um ângulo de varredura de 3 a 40°. Para a análise elemental por emissão de plasma (AQ, Thermo Jarrel Ash), elas foram previamente solubilizadas em HNO_3 (Mallinckrodt, 65,5 %) e HCl (Mallinckrodt, 37 %) e diluídas.

A morfologia das partículas foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV, Zeiss DSM 940A). Espectros na região do ultravioleta (UV, Varian Cary 5G UV-VIS-NIR) foram obtidos por reflectância difusa tendo BaSO_4 como referência. Medidas termogravimétricas (TG) foram obtidas em atmosfera oxidante e inerte com uma vazão de gases de 100 mL/min de ar e 30 mL/min de N_2 , respectivamente

Resultados e Discussão

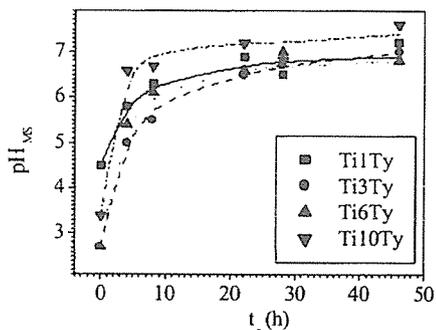


Figura 1. Variação do pH da mistura reacional de síntese das amostras Ti_xTi_y em função do tempo de cristalização.

A Figura 1 apresenta as curvas do pH da mistura reacional de síntese em função do tempo de cristalização. Observa-se por esta Figura que o pH aumenta continuamente e se estabiliza após 8 h de cristalização o que é justificado pelo consumo do ácido fosfórico pela pseudoboehmita durante a cristalização. Ao contrário de outros sistemas, neste não se observou uma queda do pH com o aumento do teor de Ti devido ao baixo intervalo utilizado da fonte de Ti.

Por DRX apenas a fase AFI pode ser observada e a Figura 2 ilustra as curvas de cristalinidade das amostras Ti_xTi_y em função do tempo de cristalização (Ti_x = diferentes teores de Ti, Ti_y = diferentes tempos de cristalização) onde pode-se perceber que para o tempo de 46 h de cristalização as amostras apresentam cristalinidade acima de 80 %. Observa-se também uma estabilização da cristalinidade após 8 h de cristalização e o aumento desta com o aumento do teor de Ti, o que já foi observado com outros metais incorporados em AlPOs [11].

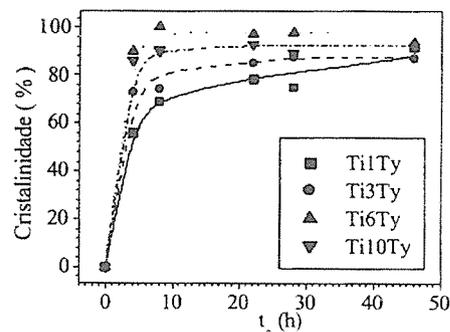


Figura 2. Variação da cristalinidade das amostras Ti_xTi_y em função do tempo de cristalização.

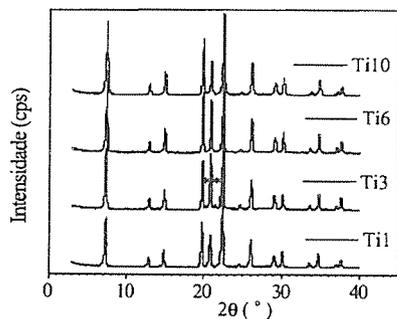


Figura 3. Difratogramas das amostras Ti_x com 46 h de cristalização. * contaminação tridimítica.

A Figura 3 ilustra os difratogramas das amostras Ti_x sintetizadas com 46 h e diferentes teores de Ti. Todos os difratogramas apresentam a fase AFI, sendo que na amostra Ti3 percebe-se a presença de traços da contaminante tridimita (indicada na Figura por um asterisco *). Na síntese de AlPOs e seus derivados essa fase contaminante pode ser favorecida em decorrência de pH inicial da mistura reacional de síntese abaixo de 3,0, [12] o que também se verificou ocorrer no caso do Ti (ver Figura 1).

A Tabela 1 ilustra os resultados obtidos a partir da análise química elemental de Ti, Al e P comparados aos valores utilizados na mistura reacional de síntese, bem como os códigos atribuídos às diferentes amostras sintetizadas de TAPO-5. Desse resultado obteve-se uma relação linear entre a composição química do sólido e da mistura reacional de síntese: $X_{\text{sólido}} = 1,18X_{\text{MS}}$, onde $X = \text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Al} + \text{P})$.

Tabela 1. Análise química das do TAPO-5 (Ti_x) sintetizados com 46 h de cristalização (fração molar).

Amostr a	Mistura Reacional		Análise do sólido		
	x	X_{MS}^*	X	Y	Z
Ti1	0,01	0,0025	0,004	0,487	0,509
Ti3	0,03	0,0075	0,006	0,486	0,508
Ti6	0,06	0,015	0,023	0,472	0,505
Ti10	0,10	0,25	0,028	0,469	0,502

A Figura 4 ilustra as micrografias de algumas amostras de TAPO-5: a Ti1 e Ti10. Observa-se que a morfologia das partículas apresentou-se uniforme e seu tamanho diminuiu com o aumento do teor de Ti na mistura reacional de síntese, sugerindo que este elemento promove a formação de maior número de germens de cristalização.

A Figura 5 apresenta os espectros de ultravioleta das amostras Ti_x sintetizadas com 46 h. Por UV pode-se observar a presença de sinais em aproximadamente 211 nm, 260 nm e 300 nm. Alguns autores [3, 6] têm encontrado sinais em torno de 230 nm e 320 nm os quais atribuem a Ti(IV) em posição tetraédrica de rede e a Ti(IV) em posição octaédrica extrarreticular, respectivamente, sendo que este último é considerado como a fase TiO_2 anatase.

Além desses dois sinais, discute-se na literatura que a presença de outro sinal em torno de 280 nm como sendo Ti(IV) em posição octaédrica reticular, onde além dos

quatro átomos de Oxigênio da rede o Ti(IV) estaria ligado a duas moléculas de H_2O [3], ou presentes como uma pequena quantidade de oligômeros TiO_2 dispersos [8], ou ainda espécies Ti(IV) tetraédrico em posições de defeitos na rede [7]. Considerando que há presença de espécies de Ti extrarreticular, justifica-se a relação linear $X_{\text{sólido}} = 1,18X_{\text{MS}}$, obtida por análise química.

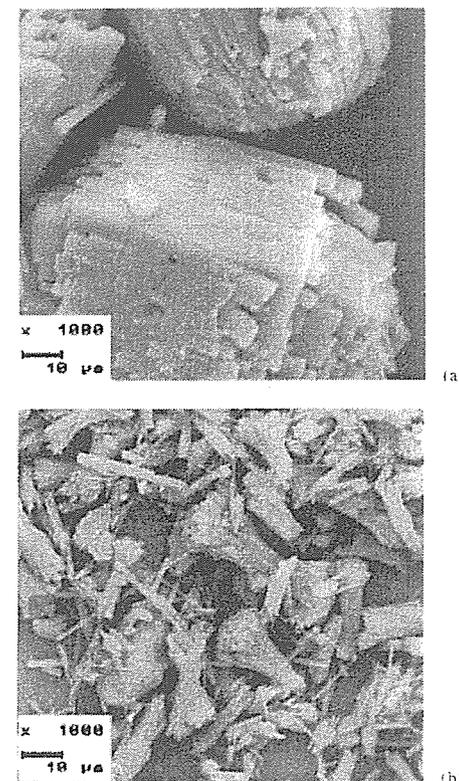


Figura 4. Microscopias das amostras (a) Ti1 e (b) Ti10

Observa-se ainda na Figura 5 que o espectro UV-DRS da amostra AlPO-5 (ou seja, sintetizada na ausência de Ti) apresenta sinais em torno de 210 e 250 nm. Em um estudo realizado por Zanjanchi & Rashidi [13], esses sinais foram atribuídos à transferência de carga do oxigênio ao alumínio ($\text{O} \rightarrow \text{Al}$) e à presença do direcionador oculto nos canais da estrutura AFI. Portanto, as amostras possuem essa banda podem ter as mesmas atribuídas não só à contribuição das diferentes espécies de Ti, mas ainda devido às transferências de carga do oxigênio ao titânio.

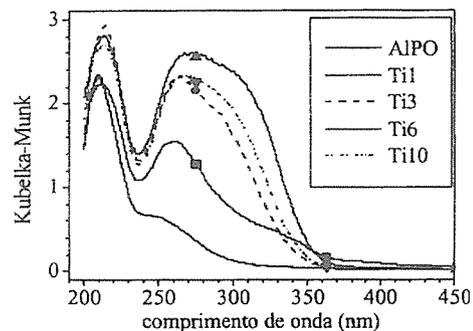


Figura 5. Espectros de ultravioleta das amostras Tix.

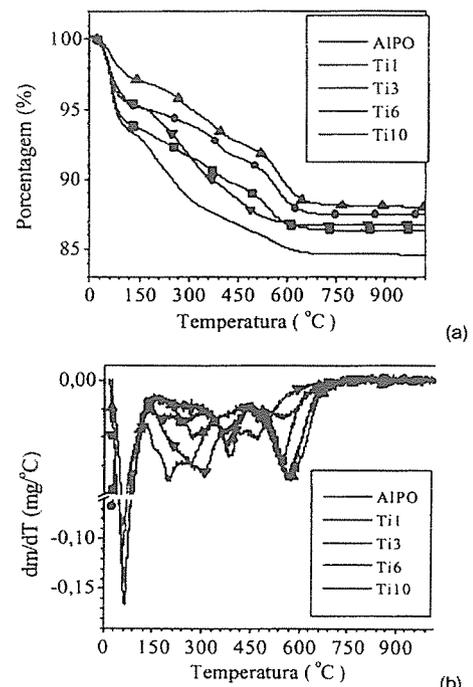


Figura 6. Termogramas das amostras Tix. (a) TG e (b) DTG

A Figura 6 apresenta: (a) os termogramas das amostras Tix e do AlPO-5 e (b) as derivadas dessas curvas, cujas medidas foram realizadas em atmosfera oxidante. Os termogramas podem ser divididos em quatro faixas de temperatura (A, B, C e D) associadas a diferentes processos de perda de massa:

(I) A perda de massa na faixa A ($T < 150$ °C) é atribuída à perda de água.

(II) A perda de massa na faixa B ($150 < T < 320$ °C) é associada à decomposição do direcionador fisicamente ocluído ou de possíveis fases contaminantes, como fosfatos de alquilamônio, que se decompõem nesta faixa de temperatura.

(III) A faixa C ($350 < T < 520$ °C) está atribuída à decomposição do direcionador protonado como cátion de compensação de carga gerada pela substituição isomórfica dos tetraedros PO_4 pelos TiO_4 .

(IV) A faixa D ($T > 520$ °C) está associada à queima do coque formado em decorrência da decomposição do direcionador protonado. A definição dessa curva aumenta com o teor de Ti no sólido, sugerindo também que este está sendo incorporado à estrutura zeolítica.

Conclusões

Amostras do catalisador aluminofosfático microporoso TAPO-5, puderam ser obtidas a partir de uma fonte de Ti ainda não utilizada por outros autores. Estes materiais foram obtidos com diferentes teores de Ti formando partículas bastante uniformes.

A difração de raios-X não detectou fases contaminantes junto com a estrutura AFI. No entanto, por espectroscopia no ultravioleta, pode-se identificar a presença da fase TiO_2 anatase como contaminante da fase AFI à medida que se incorpora mais Ti na mistura de síntese do TAPO-5.

Medidas termogravimétricas indicaram a incorporação de Ti à rede AFI visto que pode-se observar a degradação de amina protonada em decorrência da geração de carga estrutural gerada pela substituição de átomos de P por átomos de Ti.

Em comparação com as publicações que sintetizaram o TAPO-5 usando a fonte tradicional de Titânio (o Tetraortotitanato de etila), o emprego do Ácido hexafluorotitânico apresentou a desvantagem de formar TiO_2 extra-estrutural na presença de teores mais baixos de Ti.

Agradecimentos

A CAPES pelo auxílio financeiro. Aos Departamentos de Química e de Engenharia de Materiais pela disponibilização, respectivamente, dos equipamentos de UV-vis, e microscopia eletrônica de varredura. Ao Fabiano Borin pela realização das medidas do UV.

Referências Bibliográficas

1. B. M. T. Lok; B. K. Marcus; E. M. Flanigen, US Patent 4,500,651, 1985.
2. N. Ulagappan & V. Krishnasamy, *J. Chem. Society: Chem. Communication*, 1995, 373.
3. N. Ulagappan & V. Krishnasamy, *Indian J. of Chemistry*, 1996, 35A, 920.
4. A. M. Prakash, V. Kurshev, L. Kevan, *J. Phys. Chemistry B.*, 1997, 101, 9794.
5. D. B. Akolekar & R. Ryoo, *J. Chem. Society: Farad. Trans.*, 1996, 92 (22), 4617.
6. M. H. Zahedi-Niaki, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 32, 251.
7. M. H. Zahedi-Niaki, P. N. Joshi, S. Kaliaguine, *Progress in Zeolite and Microporous Materials*.

8. M. Zahedi-Niaki, M. Kapoor, S. Kaliaguine, *J. of Catalysis*, 1998, 177, 231.
9. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, U. S. Patent, 4,410,501, 1983.
10. G. Belussi & V. Fattore, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science B. V., 1991, Vol. 69, 79.
11. S. P. O. Rios, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1998.
12. S. T. Wilson, *Introduction to Zeolite Science and Practice* Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1991, 137-151.
13. M. A. Zanjanchi & M. K. Rashidi, *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, 55, 947.



Estudo e Avaliação de Métodos de Síntese da Peneira Molecular MCM-41.

Eliezer Ladeira Gomes*, Dilson Cardoso¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, km 235, 13560-000 São Carlos -SP - Brasil.

* Universidade Paulista, R. Dr. Bacelar, 1212, São Paulo - SP - Brasil, 04026-002 / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.
e-mail: dilson@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada segundo diferentes métodos, com o objetivo de compará-los e modificá-los, a fim de identificar as melhores condições para a preparação de catalisadores mesoporosos. A Difração de raios-X a baixo ângulo, Adsorção de nitrogênio e a Termogravimetria foram realizadas para caracterizar as amostras originais e as calcinadas. A partir dessas análises foram estimados, entre outros parâmetros, o diâmetro e o volume de poros, as dimensões da cela unitária e a espessura de parede. Os resultados mostraram que, nas composições químicas estudadas, as amostras obtidas hidrotérmicamente a 100°C apresentaram características texturais mais interessantes do ponto de vista de catálise. A análise térmica demonstrou que acima de 450°C a fase mesoporosa já não possui surfactante oculto nos poros.

The synthesis of Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve was carried out using different methods, which were modified for this work conditions. The aim was to verify if the changes proposed were effective in the preparation of well-organized materials, which might be used for catalysis. Small angle X-ray analysis, nitrogen adsorption, gravimetric and thermal differential analysis were used to characterize the as synthesized and calcined samples. Porous volume and diameter, unit cell parameters, wall thickness and other properties were determined and compared for the different methods. The results showed that, for the chemical compositions studied, the samples obtained hydrothermally at 100 °C had more interesting textural characteristics from catalysis point of view. The thermal analysis demonstrated that at temperatures higher than 450 °C the mesoporous phase does not have surfactant occluded in the pores.

Introdução

As reservas petrolíferas nos lençóis mais externos estão entrando em um processo de esgotamento, e, conseqüentemente, a descoberta de petróleo em camadas mais profundas exigirá novas tecnologias de extração e tratamento petroquímico. O petróleo brasileiro, oriundo principalmente da plataforma continental, segue também esta tendência, e, conseqüentemente, a composição química do petróleo que atualmente chega às refinarias tem se modificado gradativamente, com moléculas que têm apresentado aumento em diâmetro e peso molecular. Do ponto de vista catalítico, uma das perspectivas para a solução desta nova situação se baseia no uso de peneiras moleculares mesoporosas, consideradas um dos materiais com possibilidades de futura aplicação nos processos de transformação petroquímica.

A busca por estruturas mesoporosas levou à descoberta das estruturas com diâmetros de poros extragrandes tais

como a VPI-5[1], a cloverita [2] e a JDF-20 [3], todas com poros entre 10 e 20 Å. Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil descobriram as chamadas peneiras moleculares mesoporosas constituintes da família M41S, com diâmetros de poros entre 20 e 100 Å. Dentre as mais pesquisadas, a MCM-41 [4] vem despertando grande interesse na comunidade científica em função da perspectiva da sua aplicação em processos de adsorção e catálise. A Si-MCM-41 é considerada ponto de partida para posterior preparação de materiais com heteroátomos substituintes do silício na estrutura, como por exemplo: alumínio, gálio, titânio, vanádio, ferro, manganês e cromo [5], de acordo com o tipo de catálise que se deseja realizar. Sua síntese envolve como reagentes de partida uma fonte de silício, um surfactante, responsável pela formação dos poros canais, e um agente mineralizante, geralmente hidroxilas. As temperaturas de tratamento hidrotérmico variam de 100 a 150 °C, por um período que varia de 2 a 110 horas [6]. Assim, um bom método de

síntese deve levar a materiais com características estruturais, químicas e mecânicas desejadas, além de maximizar a produção do material organizado e minimizar a formação de material amorfo.

Este trabalho tem como objetivo estudar e modificar os principais métodos de síntese da Si-MCM-41, verificando se o efeito de tais modificações nas propriedades dos materiais para que possam ser utilizados na obtenção de catalisadores mesoporosos. Foram estudados cinco métodos de síntese e foram variadas as fontes de Si e OH⁻ e condições de preparação, como temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico.

Experimental

Métodos de Síntese

Método A. Método de síntese baseado no de Cheng et al. [7], substituindo-se no entanto a sílica *fumed* (99,8% Sigma) por Aerosil 200 (Degussa). Utilizou-se também CTABr (brometo de cetil-trimetilamônio, Riedel de Hâcn) como surfactante, TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio, Aldrich) e água destilada. A composição química do gel foi 1 SiO₂: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40 H₂O.

Método B. Baseado no de Cai et al. [8], substituindo-se o TEOS (tetraetilortossilicato, Aldrich) por Aerosil 200 como fonte de silício, utilizando-se CTABr como surfactante, NH₄OH (28% em peso) e água destilada. A composição química do gel foi 1 SiO₂: 0,125 CTABr: 16 NH₃: 68 H₂O. A quantidade molar de água foi reduzida em 50% visto que se avaliou que havia um excesso que poderia prejudicar o tempo de síntese.

Método C. É semelhante ao Método B, utilizando-se a mesma composição química do gel de síntese, mas mantendo-se o TEOS como fonte de sílica.

Método D. É uma variação do Método B proposto por Cai et al. [8], utilizando-se o TMAOH como fonte de OH⁻ em lugar do NH₄OH. A composição química do gel foi 1 SiO₂: 0,125 CTABr: 0,19 TMAOH: 60 H₂O. Os teores de TMAOH foram modificados para comparação com os outros métodos de síntese.

Método E. É o mesmo que aquele empregado no Método A, substituindo-se o TMAOH como fonte de OH⁻ por NH₄OH (28% em peso). A composição química do gel utilizada foi 1 SiO₂: 0,27 CTABr: 0,19 NH₃: 40 H₂O.

A tabela 1 apresenta as composições e fontes de reagentes para melhor visualização dos métodos utilizados. Para todos os métodos de preparação foi realizado um tempo de envelhecimento de 24 horas da mistura reacional à temperatura ambiente, antes de proceder-se ao tratamento hidrotérmico. Cai [8] em seu trabalho mostra que após 2 horas a temperatura ambiente já se obtém a Si-MCM-41 completamente organizada. Assim, para fins de comparação, uma das amostras no Método C não foi levada para o tratamento hidrotérmico, mas filtrada, lavada e seca após um dia de envelhecimento.

Tabela 1. Métodos estudados, composições químicas e fontes.

		SiO ₂	CTABr	OH ⁻	H ₂ O	
Método	A	Composição	1	0,27	0,19	40
		Fonte	Aerosil		TMAOH	
	B	Composição	1	0,125	16	68
		Fonte	Aerosil		NH ₄ OH	
	C	Composição	1	0,125	16	68
		Fonte	TEOS		NH ₄ OH	
	D	Composição	1	0,125	0,19	60
		Fonte	TEOS		TMAOH	
	E	Composição	1	0,27	0,19	40
		Fonte	Aerosil		NH ₄ OH	

O tratamento hidrotérmico foi realizado em autoclaves sob pressão autôgena, a uma temperatura de 100 °C. As amostras foram filtradas e lavadas até que a condutividade elétrica do filtrado alcançasse aquela da água destilada. Para a remoção do surfactante dos poros submeteu-se as amostras à calcinação por 4 horas sob fluxo de nitrogênio, numa rampa de aquecimento de 2°C/min até alcançar 540 °C, quando o gás foi mudado para ar sintético, permanecendo a esta temperatura por 5 horas [9,10].

De acordo com os autores de cada método de síntese, eles apresentam diferentes tempos ótimos para o tratamento hidrotérmico. Assim, foram preparadas amostras com 2, 4 ou 7 dias de tratamento.

Caracterizações

Difração de Raios-X a baixo ângulo. Os difratogramas foram tomados utilizando-se o método do pó, no intervalo 1° < 2θ < 10° em um difratômetro D-500-Siemens. Utilizou-se a radiação CuKα (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de goniômetro de 0,6°/min.

Adsorção / Dessorção de Nitrogênio As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento da Quantachrome Corporation (Nova-1200). Antes de cada análise, cerca de 0,15g de amostra eram tratadas à vácuo, a uma temperatura de 150°C por 2 horas [11]. As áreas específicas foram estimadas pela equação de BET. A distribuição de tamanho de poros foi obtida utilizando-se a análise de poro de BJH aplicada à curva de dessorção da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Análise Termogravimétrica As análises foram realizadas com uma termobalança do tipo Thermo Analyst 2100 (TA Instruments), utilizando-se 10 mg de material não calcinado, colocado em um cadinho de platina e em seguida aquecido sob fluxo de ar sintético para o intervalo de temperatura de 25 a 1200°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta análise foi aplicada principalmente para avaliar-se a remoção do composto orgânico (surfactante) e a sua interação com a estrutura do material.

As amostras foram codificadas da seguinte maneira: **A-1:** amostra sintetizada segundo o método A, com 1 dia de tratamento hidrotérmico; **B-2C:** amostra sintetizada

segundo o método B, com 2 dias de tratamento hidrotérmico e calcinada; C-E1: sintetizada segundo o método C, com 1 dia de envelhecimento a temperatura ambiente, mas sem tratamento hidrotérmico.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X a baixo ângulo

Os materiais obtidos diretamente na síntese apresentaram padrões de difração de raios-X um pouco diferentes para cada método de síntese. Como podemos observar na Figura 1, os métodos de síntese A, B, C e D formaram um material organizado que podemos identificar por comparação com a literatura [4,12,14] como a fase MCM-41.

A amostra C-E1, obtida somente por envelhecimento por 24 horas, apresentou o difratograma com os padrões da MCM-41 mais nítidos entre as amostras. Claramente podemos observar os planos (100), (110) e (200), característicos de um material organizado. Pode-se dizer então que a diminuição do teor de água, ou seja, da relação H_2O/SiO_2 de 123 [8] para 68 não prejudicou a formação da fase mesoporosa.

Para as outras amostras, o plano (100) apresenta-se nítido, porém os outros planos importantes que caracterizam a fase hexagonal ($3,0^\circ < 2\theta < 5,5^\circ$) estão pouco definidos. A ausência de picos de difração a valores de 2θ mais altos pode ser devido a um empacotamento mal definido nestes materiais.

O método de síntese E apresentou um difratograma com dois picos nítidos nas posições 2θ de $3,73^\circ$ e $7,47^\circ$, uma fase diferente da MCM-41, possivelmente lamelar [4]. A primeira explicação é proposta por Chen e colaboradores [12], que afirmam que para longos tempos de tratamento hidrotérmico (neste caso, 7 dias) a fase Si-MCM-41 se transforma, através de condensação, na fase lamelar M41S e, para temperaturas suficientemente altas, evolui para uma fase microporosa, a MFI. A segunda explicação para o resultado obtido pode ser compreendida ao compararmos os métodos A e E: a composição das misturas reacionais para estes métodos é idêntica, alterando-se apenas a fonte de OH⁻. Observamos que a substituição do TMAOH no método A pelo NH_4OH no método E não levou à formação da fase desejada. O TMAOH é um dos compostos orgânicos que, tal como os direcionadores de estrutura das zeólitas, tem preferência pelas espécies silicato em solução [13,14]. Além de fornecer espécies OH⁻ para o meio mantendo-o básico para a solubilização da sílica, este cátion auxilia na formação das unidades básicas de construção (SBU's). Estas unidades aparecem durante a condensação da sílica e posteriormente são utilizadas na formação das paredes da MCM-41 [15]. Os cátions inorgânicos como o NH_4^+ auxiliam na formação das SBU's, mas não têm grande capacidade de uni-los em unidades maiores que possam ser mais facilmente utilizadas pelo surfactante na construção da fase hexagonal [16].

O método B, que diferentemente do método E utiliza maior relação NH_4^+/SiO_2 , compensa esta deficiência ao disponibilizar uma quantidade muito maior de unidades de construção para o surfactante, possibilitando o aparecimento da fase desejada.

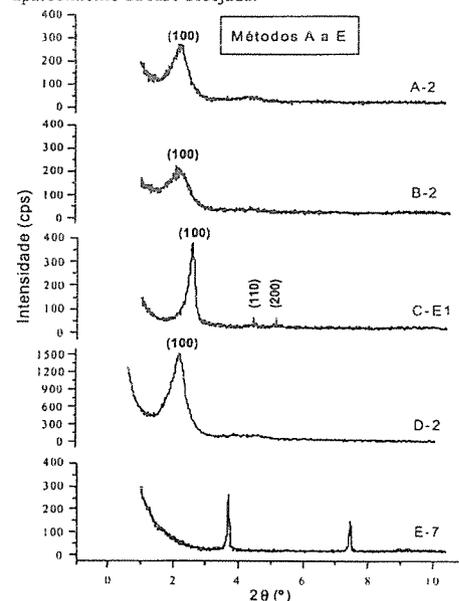


Figura 1. Difratogramas das amostras obtidas segundo métodos A e E, empregando tempos ótimos.

Os materiais obtidos através dos métodos B e D têm praticamente a mesma composição química, mas fontes de reagentes diferentes para a sílica e OH⁻. A amostra obtida pelo método B apresenta uma intensidade para o pico (100) aproximadamente 6 vezes menor que aquela observada para o mesmo pico da amostra sintetizada pelo método D. O TEOS disponibiliza facilmente as espécies silicato no meio reacional, facilitando o processo de crescimento de material organizado. Já a sílica Aerosil, deve ser primeiramente solubilizada para depois tornar-se disponível. Assim, pode-se supor que a cinética de solubilização desta última é uma das variáveis responsáveis pela má formação da fase MCM-41. Como discutido anteriormente, o TMA⁺ é mais eficiente que o NH_4^+ como auxiliar no processo de síntese. Assim o método D também é favorecido pela presença do primeiro cátion.

A figura 2 apresenta os difratogramas das amostras originais e calcinadas obtidas pelo método C. Como podemos observar, o processo de calcinação leva a um aumento no grau de organização do material para todas as amostras. Este processo é mais relevante para as amostras C-E1 e C-4, que apresentam um grau de organização

incipiente, porém cujas amostras calcinadas são bem organizadas. A amostra C-2 é a que apresenta os planos da fase hexagonal melhor definidos, gerando após a calcinação a amostra C-2C com os planos (110), (200), (210) e (300) bem resolvidos (Tabela 2).

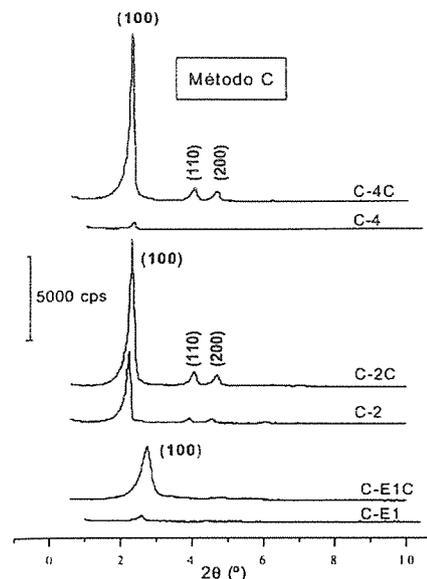


Figura 2. Difratogramas de raios-X a baixo ângulo das amostras sintetizadas segundo o método C, calcinadas

As amostras originais não apresentam um aumento no grau de organização com o tempo de tratamento hidrotérmico. A amostra C-4 apresenta uma diminuição da intensidade dos picos de raios-X com relação à amostra C-2, o que leva a crer que há um tempo de tratamento hidrotérmico ótimo para a síntese segundo o método C. Isto está de acordo com Cheng e colaboradores [7] que descrevem em seu trabalho a evolução das fases silicicas. Neste trabalho os autores observaram que há um crescimento no conteúdo relativo percentual da fase Si-MCM-41 até um ponto de máximo em torno de 50 horas (tratamento hidrotérmico a $100^\circ C$), e a partir daí ocorre a diminuição desta porcentagem, propiciando a formação de uma fase lamelar ou amorfa.

A Tabela 2 apresenta os parâmetro de cela a_0 e as distâncias interplanares d_{hkl} obtidos a partir dos difratogramas da Figura 2. Observa-se que os parâmetros de cela a_0 para as amostras variaram entre 39 e 46 \AA .

Como se observa na Tabela 2, há aumento da organização da fase MCM-41 após a calcinação, que leva a uma contração no parâmetro de cela para as amostras C-E1 e C-2, mas isto não ocorre para a amostra C-4. Contudo, ao ser calcinada, esta última amostra levou a um

material muito semelhante à amostra C-2C, o que possivelmente seria a forma esperada da Si-MCM-41 para esta composição química.

Tabela 2. Parâmetros de cela e distâncias interplanares das amostras obtidas pelo método C.

Amostra	a_0 (Å)	Distância interplanar d (nm)				
		100	110	200	210	300
C-E1	39,3	3,40	1,97	1,70	-	-
C-E1C	37,2	3,23	1,83	1,58	-	-
C-2	45,6	3,95	2,21	1,94	1,45	1,28
C-2C	44,3	3,83	2,18	1,89	1,42	1,25
C-4	43,9	3,80	2,19	1,90	1,43	-
C-4C	44,3	3,83	2,19	1,89	1,43	1,26

Dois aspectos importantes devem ser ressaltados ao observarmos a Tabela 2: a) as distâncias interplanares para a amostra C-E1 são bem menores que aquelas observadas para as outras amostras; b) após a calcinação, a cela unitária (a_0) desta amostra contraiu cerca de 3% enquanto a amostra C-2 contraiu 3%. Convém lembrar que a amostra C-E1 formou a fase Si-MCM-41 a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ C$) enquanto que as amostras C-2 e C-4 foram obtidas após tratamento hidrotérmico a $100^\circ C$. Observamos aqui o efeito da temperatura do meio reacional na formação da fase mesoporosa. Cheng et al. [7, 12] apresentaram resultados demonstrando que para a mesma composição do meio reacional, ao aumentarmos a temperatura de síntese, aumentamos a distância interplanar. Estes autores observaram também que a contração da cela unitária é maior para as amostras sintetizadas a temperaturas mais baixas. Amostras sintetizadas a temperaturas de reação mais altas aumentam a fração das unidades Q^4 (átomos de silício cujo ambiente químico contém quatro outros átomos de silício), o que corresponde a paredes de sílica altamente polimerizadas, mais espessas e com celas unitárias maiores. Visto que a contração da cela unitária após a calcinação é causada pela condensação das unidades $\equiv Si-OH$ nas paredes do canal, é compreensível que as celas unitárias da MCM-41 com paredes mais finas (preparadas a temperaturas mais baixas) se contraíam mais durante a calcinação.

Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A MCM-41 fornece uma isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. A Figura 3(a) apresenta a isoterma da amostra B-2C, representativa das amostras utilizadas neste trabalho. A histerese observada pode ser classificada como sendo do tipo A (deBoer [17]) ou intermediária entre os tipos H1 e H2 (Sing e colaboradores [18]). Este comportamento corresponde a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho aproximadamente uniforme ordenadas regularmente. Correspondem também ao modelo de cilindros abertos nas duas extremidades.

As análises t-plot de adsorção para baixas pressões ($p/p_0 < 0,3$) (não mostradas neste trabalho) não revelaram a existência de microporos detectáveis. A pressões relativas mais altas ($p/p_0 > 0,3$) observamos que as isotermas apresentaram a inflexão característica da condensação capilar nos mesoporos e a posição p/p_0 deste ponto de inflexão que está relacionada ao diâmetro do poro. A Figura 3(b) apresenta a distribuição de diâmetro de poros; um pico nítido neste gráfico indica um diâmetro de poro uniforme.

A tabela 3 resume os dados obtidos para seis amostras representativas dos métodos de síntese estudados.

Tabela 3. Características texturais da Si-MCM-41 sintetizada por vários métodos.

Amostra	I_{100}^a	S_{BET}^b (m^2/g)	a_0 (Å)	D_p^b (Å)	t^c (Å)	V_t^d (cc/g)
A-2C	37	1034	44,8	24,9	19,9	0,82
B-2C	35	1004	46,2	25,0	21,2	0,81
C-E1C	35	1078	37,2	19,4	17,8	0,54
C-2C	99	1003	44,3	24,4	19,9	0,67
C-4C	100	1027	44,3	24,5	19,8	0,60
D-2C	35	1222	44,5	25,7	18,8	0,79

^a Intensidade (%) da reflexão (100) de DRX com respeito àquela do material mais ordenado obtido neste estudo.

^b Diâmetro de poro medido por adsorção de N_2 (Método de BJH).

^c Espessura de parede: $t = a_0 - D_p$ (19).

^d Volume total de poros, raios menores que 500 Å a $P/P_0 = 0,98$.

De uma forma geral, os dados obtidos estão coerentes com aqueles citados pela literatura. As áreas superficiais (equação de BET), da ordem de 1000 a 1100 m^2/g , foram encontradas por diversos autores [13,19,20] e podem ser usadas como parâmetro para avaliação das características texturais da Si-MCM-41. As amostras sintetizadas a 100 °C apresentam fortes semelhanças: parâmetro de cela a_0 (DRX) da ordem de 44,5 Å, diâmetros de poro (D_{BJH}) próximos a 25 Å e conseqüentemente espessuras de parede de cerca de 20 Å. Já o volume de poros total variou mais, já que também está relacionado ao ordenamento global das amostras, incluindo material amorfo e volume de macroporos. O volume total de poros pode ser usado em conjunto com a intensidade relativa $I_{100}/(I_{100})_{padrão}$ como um indicativo do grau de ordenamento destes materiais [21].

Convém destacar alguns aspectos sobre estes dados: a) a amostra C-E1C apresenta parâmetro de cela a_0 , diâmetro de poros e espessura de parede menores que as outras amostras. Estas diferenças confirmam a justificativa dada para o comportamento observado na Figura 2, e se deve ao fato de que a amostra C-E1 foi formada a temperatura ambiente; b) as amostras C-2C e C-4C são muito semelhantes: podemos dizer que somente após longos tempos de tratamento hidrotérmico sua influência será importante; c) as amostras A-2C, B2-C e

D-2C, apesar de apresentarem intensidades relativas baixas, são as que apresentam maior volume de poros. Pode-se dizer que possivelmente tratam-se de amostras com poros pouco organizadas, porém representando grande parte do volume da amostra.

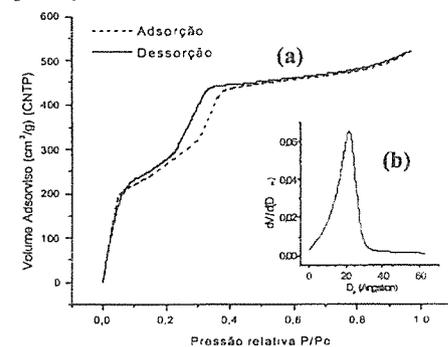


Figura 3. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 na amostra B-2C e (b) Curva de distribuição de tamanho de poros para a mesma amostra utilizando a fórmula de BJH.

Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica

Na análise térmica, no caso específico de materiais porosos com possibilidades de aplicações catalíticas, os métodos mais empregados são TG (variação da massa em função da temperatura), DTG (derivada que indicam faixas de temperatura onde ocorrem determinado fenômeno) e ATD (natureza endotérmica ou exotérmica do processo) [6].

A análise termogravimétrica dos materiais deste trabalho mostrou que a perda de massa para a Si-MCM-41 depende pouco do método de síntese. A perda de massa abaixo de 150 °C foi em média de 6%, o que corresponde à dessorção da água fisissorvida entre os aglomerados de partículas. Foram observados picos nas curvas de ATD/DTG entre as temperaturas (vide Figura 4): 180 ≤ pico (a) ≤ 250 °C, 250 ≤ pico (b) ≤ 280 °C e 315 ≤ pico (c) ≤ 336 °C.

Pastore [20] afirma que a temperaturas menores que 300 °C as amostras de MCM-41 perdem água e o direcionador envolvido em ligações do tipo CTA⁺-O-Si e os pares iônicos CTA⁺Br⁻, justificando os picos encontrados (a) e (b), relacionados a processos endotérmicos diferentes. Occelli [22] afirma que perda de massa na região de 150 a 300 °C é atribuída a perdas de cadeias alquila da decomposição das micelas e perdas de água ocluída na interface orgânica/ inorgânica. Acima de 300 °C ocorre a combustão do surfactante e de compostos orgânicos residuais e, em conseqüência, uma pequena mas nítida perda de massa pode ser observada acompanhada de um pico exotérmico em torno de 330 °C (vide pico (c), Figura 4). Acima de 350 °C as perdas de massa podem ser relacionadas à perda de água resultante de reações de desidroxilação na superfície do silicato [20,22]. Podemos observar que acima

de 450 °C os processos que envolvem a queima do surfactante foram concluídos.

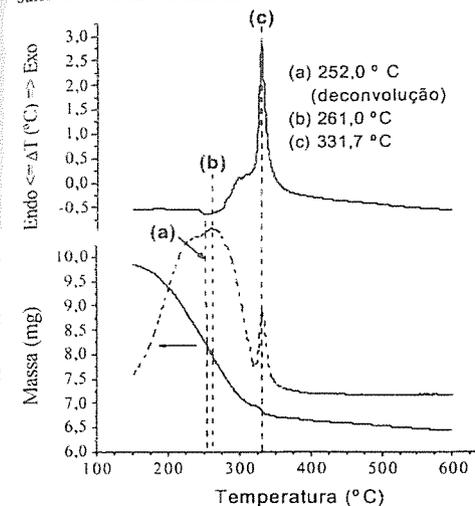


Figura 4. Termogravimetria (TG e DTG) e análise térmica diferencial (ATD) para a amostra C-2C.

Conclusões

As modificações feitas no método de síntese E não foram satisfatórias pois levou a uma fase indesejada.

A utilização de NH_4OH como fonte de OH deve ser com alta relação NH_4/SiO_2 , caso contrário não favorecem a formação da fase mesoporosa.

O método C apresentou um tempo ótimo para tratamento hidrotérmico (2 dias), que levou a um material bem organizado, com boas possibilidades de aplicação em catálise.

A temperatura de tratamento hidrotérmico interfere na construção da fase Si-MCM-41: temperaturas maiores levam a materiais com maior espessura de parede e maiores celas unitárias (a_0), o inverso ocorrendo para baixas temperaturas.

As amostras obtidas por calcinação são muito semelhantes entre si, não importando o método de síntese empregado.

Três picos entre 188 e 330 °C foram observados, envolvendo processos de decomposição e combustão do surfactante e liberação de água.

De acordo com os resultados aqui obtidos, os materiais obtidos pelos métodos de síntese C e D têm melhores possibilidades para aplicação em catálise.

Agradecimentos

Agradecemos ao PRONEX-CNPq pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- M. E. Davis, C. Montes, J.M. Garces, *ACS Sym Ser* 1989, 398, 291.
- M. E. Davis, *Nature* 1991, 352, 320.
- Q. H. Huo, R.R. Xu, S.G.Li, Z.G.Ma, J.M. Thomas, et alii. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 875.
- J. S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, et alii. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- M. Ziolek, I. Nowak. *Catal. Lett.* 1997, 45, 259.
- D. Cardoso, M. H. Jordão e F. Machado S. in *2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*. Ed. UFSCar, São Carlos, 2001, 1-563.
- C.F. Cheng, D.H. Park, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997, 93(1) 193.
- Q. Cai, W.Y. Lin, F.S. Xiao, W.Q. Pang, X.H.Chen, B.S. Zou. *Microp. and Mesop. Mater.* 1999, 32, 1.
- A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 147.
- S.M. Holmes, V.L. Zholobenko, A. Thursfield et alii. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1998, 94 (14) 2025.
- R. Schmidt, E.W. Hansen, M. Stocker, D. Akporiaye, O.H. Ellestad, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4049.
- X. Chen, L. Huang, Q. Li, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 8460.
- R.A.A. Melo, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- B. M. Lok et alii, *Zeolites* 1983, 3, 282.
- M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4590.
- Z. Gabelica, E. Derouane, N. Blom, *ACS. Symp. Ser.* 1984, 248, 219.
- J. H. de Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, London, 1958.
- K. S. Sing, W. Greg, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603.
- A. Bhaumik, T. Tatsumi, *J. Catalysis* 2000, 189, 31.
- H. O. Pastore, Tese de Livre Docência, Universidade de Campinas, 1998.
- M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* 1997, 13, 6267.
- M. L. Occelli, S.Biz, A. Auroux, *App. Catalysis A: General* 1999, 183, 231.



Síntese e Caracterização da Peneira molecular MAPO-5

Diego Fogaça Leme, Sarah Patrícia de O. Rios, Dilson Cardoso*.

Departamento de Engenharia Química - UFSCar - Laboratório de Catálise.
Rodovia Washington Luís, Km 235 - Caixa Postal 676. CEP - 13.565-905. São Carlos-SP.
e-mail: dilson@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

Foram realizadas sínteses de Aluminofosfatos microporosos, com estrutura AFI, contendo diferentes teores de Mg na estrutura em sua rede cristalina (MAPO-5) e utilizando como direcionador a *n*-Butilamina, ainda não estudada antes. Esses catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise química (AQ), medidas termogravimétricas (ATG) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ³¹P. Resultados de DRX mostraram que para a formação do MAPO-5 puro há um determinado teor limitante de Mg ($x \geq 0,2$), abaixo do qual há a formação de contaminação com outras fases. Através da análise de MAS-RMN ³¹P puderam-se observar sinais intensos referentes às espécies P(4 Al;0 Mg), P(3Al;1Mg) e do sinal P(2Al;2Mg), evidenciando a incorporação de átomos de Mg na estrutura. Em comparação com o direcionador específico da fase AFI, a trietilamina, constatou-se uma maior incorporação de Mg na rede com a utilização do direcionador *n*-Butilamina, consequentemente originando uma maior quantidade de sítios ácidos.

The synthesis of microporous aluminophosphate with AFI structure and different Mg framework contents (MAPO-5) was accomplished using a new template agent, namely, the *n*-butylamine. These catalysts were characterized by X-ray diffraction, Chemical analysis, thermogravimetry and Nuclear magnetic resonance of ³¹P. The XRD results show that the formation of pure MAPO-5 occurs from a limiting Mg content ($x \geq 0,2$). Lower Mg values forms MAPO-5 contaminated by other phases. From ³¹P MAS-NMR it was possible to observe intense signals of tetrahedral phosphorus, related to P(4 Al;0 Mg), P(3Al;1Mg) and P(2Al;2Mg) species, evidencing the incorporation of Mg in the AFI structure. In comparison with the template more specific for the synthesis of AFI structure, the triethylamine, it was verified that using *n*-butylamine there was a higher incorporation of Mg in the structure. As a consequence, this latter template forms catalysts with a higher number of acid sites

Introdução

A pesquisa com peneiras moleculares têm experimentado um constante crescimento, levando à descoberta de catalisadores com novas propriedades. Os aluminofosfatos cristalinos com suas diversas estruturas, os AlPO₄-n, e seus derivados, estão entre esses materiais bastante novos quando comparados, por exemplo, às zeólitas. O MAPO-5 é um desses derivados (do AlPO₄-5, mais precisamente) e foi sintetizado em 1986 por pesquisadores da Union Carbide. Suas principais características são o caráter ácido, propriedades de adsorção e troca iônica, podendo, consequentemente, ser empregado em reações catalisadas por sítios ácidos, em processos de adsorção ou de troca iônica.

O AlPO₄-5 é formado por tetraedros [AlO₄] e [PO₄], perfeitamente alternados entre si, originando uma carga líquida estrutural neutra. O MAPO-5 é formado pela substituição isomórfica de tetraedros [AlO₄] por tetraedros [MgO₄]. A substituição de um tetraedro com uma carga negativa por outro, com duas cargas negativas,

gera um excesso de carga na estrutura cristalina, a qual deve ser compensada por um cátion extra-rede. Dessa forma surgem as propriedades de troca iônica no MAPO-5 mencionadas anteriormente. Quando o cátion compensador de cargas é o próton, são então geradas as propriedades ácidas e, em consequência, as propriedades catalíticas no sólido.

O MAPO-5 pode ser obtido, em condições hidrotérmicas, a partir de fontes de fósforo, alumínio, magnésio, água e um agente orgânico direcionador da estrutura AFI (abreviação de AlPO-FIVE), denominação estabelecida pela Associação Internacional de Zeólitas - IZA [1] para essa estrutura.

O agente direcionador da estrutura tem a função de diminuir a energia necessária para a formação e estabilidade da rede, favorecendo assim o seu arranjo tridimensional. Tem também a função de compensar a carga líquida negativa que é gerada no MAPO-5 a partir da substituição isomórfica já mencionada anteriormente.

Os resultados publicados sobre o MAPO-5 indicam que poucos autores conseguiram a fase AFI sem contaminação de outras fases, quando teores molares de Mg, na mistura reacional, excediam o valor de 0,2 [2]. Diante da possibilidade de poder aumentar este teor e, consequentemente, modificar as propriedades físico-químicas do MAPO-5 (principalmente o seu caráter ácido) é que os objetivos deste trabalho foram:

- explorar a síntese do MAPO-5 com o direcionador *n*-butilamina, que, por ser uma molécula menos volumosa que a tradicionalmente usada (a trietilamina), poderia acomodar mais átomos de Mg na rede.
- sintetizar o MAPO-5 com diferentes teores de Mg na mistura reacional, de modo que o mesmo possa ser incorporado à estrutura, modificando assim as suas propriedades físico-químicas;
- caracterizar as amostras de MAPO-5 obtidas através das técnicas de difração de raios-X, análise química global de Mg, Al, e P, ressonância magnética nuclear no estado sólido dos núcleos de ³¹P e ²⁷Al, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, correlacionando as propriedades físico-químicas obtidas com o teor de Mg incorporado às amostras e com o tipo de direcionador da estrutura.

Experimental

Síntese

Os aluminofosfatos com estrutura AFI e seus derivados (MAPO-5) foram sintetizadas hidrotérmicamente usando uma mistura reacional com a seguinte composição química: $x\text{MgO}:(1-x/2)\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:1\text{R}:40\text{H}_2\text{O}$, onde x representa a concentração molar de Mg, adquirindo os seguintes valores: $x = 0, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,5$ e $0,7$. Os reagentes utilizados como fonte dos elementos necessários para obter misturas com ditas composições foram: o ácido fosfórico (H₃PO₄, 85%, Carlo Erba) como fonte de fósforo, a pseudoboehmita (AlO(OH).nH₂O, Condea) como fonte de alumínio, o acetato de magnésio tetraidratado (Mg(AcO)₂.4H₂O, 99%, Aldrich) como fonte de magnésio, a *n*-butilamina (NBA: *n*-C₄H₉NH₂, 98%, Riedel de Hãen) como agente direcionador da estrutura AFI e água desionizada.

As misturas foram submetidas a uma temperatura de cristalização de 170 °C e retiradas em diferentes tempos de cristalização ($t_c = 4, 10, 22, 28$ e 46 h). Após a cristalização, os sólidos foram separados por centrifugação, lavados até pH neutro e secos a 110°C. As amostras foram codificadas adotando o seguinte padrão: MB (MAPO-5 com *n*-butilamina) seguido do número que representa o teor de Mg correspondente.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX, Rigaku-GeigerFLEX), usando radiação Cu-K α , num ângulo de varredura de 3 a 40°. Para a análise elementar por emissão de plasma (AQ, Thermo Jarrel Ash),

elas foram previamente solubilizadas em HNO₃ (Mallinckrodt, 65,5 %) e HCl (Mallinckrodt, 37%) concentrados e a solução diluída a um valor compatível com o equipamento. A morfologia das partículas foi observada através da microscopia eletrônica de varredura MEV, (Zeiss DSM 940A). Medidas termogravimétricas (TG) foram obtidas em atmosfera oxidante ou inerte, com uma vazão de gases de 100 mL/min de ar e 30 mL/min de N₂, respectivamente

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas do pH da mistura reacional em função do tempo de cristalização. Evidencia-se um comportamento crescente do pH em relação ao tempo de cristalização, justificado pelo consumo progressivo do ácido fosfórico pela pseudoboehmita. Observa-se também que há uma queda no pH com o aumento do teor de Mg, possivelmente devido ao ácido acético formado, proveniente do acetato de magnésio, a medida em que o Mg é incorporado à rede.

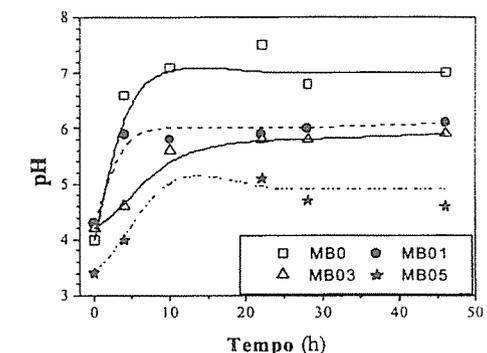


Figura 1. pH da mistura reacional em função do tempo de cristalização e do teor de Mg na mistura reacional.

A Figura 2 apresenta os difratogramas das amostras, tal como sintetizadas.

Através da difração de raios-X (DRX), exemplificada na Figura 2, verificou-se a presença da fase AFI em todas as amostras com os diferentes teores de Mg, havendo contaminação de outras fases não identificadas (indicadas com *) especialmente quando o teor de Mg era baixo.

A Figura 3 mostra a cristalinidade em função do tempo de cristalização, observando-se o aumento da cristalinidade até em torno de 28 h, aumentando também com o teor de Mg, passando por um máximo para $x=0,3$. Observa-se uma certa similaridade entre o comportamento das curvas da Figura 3 com os da Figura 1, o que reforça a hipótese de que o aumento do pH se deve ao consumo do ácido fosfórico pela pseudoboehmita, com a consequente formação do aluminofosfato cristalino.

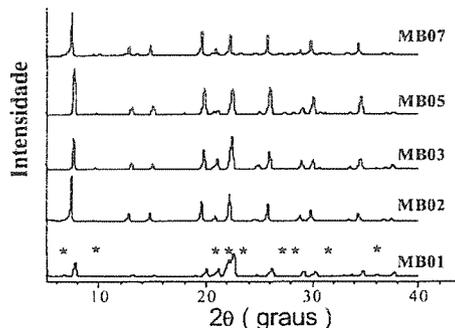


Figura 2. Difratoogramas do MAPO-5 em Função do Tempo de Cristalização e do Teor de Mg na Mistura Reacional. * picos de fases não identificadas.

Tendo em vista que as amostras preparadas com 28 h de síntese apresentaram alta cristalinidade, escolheu-se este tempo de cristalização como padrão de síntese para realizar as demais caracterizações com os MAPOs.

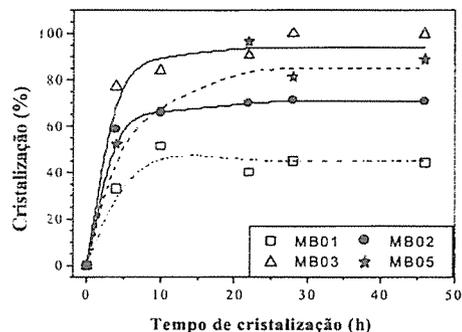


Figura 3. Cristalinidade das do MAPO-5 em função do tempo de cristalização.

A Figura 4 apresenta a fração molar de Mg no sólido, obtido a partir da análise química elemental de Mg, Al e P, comparados aos valores utilizados na mistura reacional de síntese. Consta-se que há uma proporcionalidade de incorporação de Mg no sólido até o teor $x=0,5$, mantendo-se constante a partir deste teor, indicando que há um teor limitante de incorporação de magnésio no sólido. Essa limitação pode ocorrer, entre outros motivos, devido ao fato de que o cada Mg incorporado na rede cristalina do MAPO-5 há a necessidade de que uma molécula da amina (direcionador) protonada esteja na vizinhança, compensando a carga gerada pelo Mg.

No entanto, há uma limitação para a acomodação da amina, ou seja, quando o volume disponível nos poros do

MAPO-5 esteja preenchido pelo direcionador. Outra possibilidade para explicar a limitação na incorporação de Mg, está em que a própria geração de carga negativa na rede do MAPO impeça a incorporação de mais átomos de Mg.

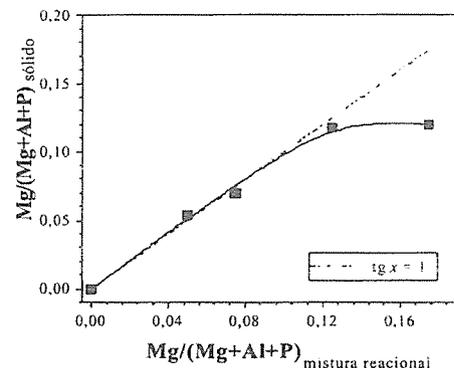


Figura 4. Fração molar de Mg no sólido em função do fração molar de Mg na mistura reacional de síntese.

A Figura 5 apresenta a perda de moles correspondente a amina protonada, determinada por análise termogravimétrica (ATG), em relação ao teor de Mg utilizado na síntese. Como se pode verificar, para um mesmo teor de Mg na mistura reacional, a perda de moles de amina é muito maior quando se usa a *n*-butilamina direcionador do que quando se usa a trietilamina, que é o direcionador típico para este tipo de estrutura (AFI). Consta-se portanto que deve haver uma maior incorporação de Mg na síntese com a utilização *n*-butilamina como direcionador e, conseqüentemente, uma maior quantidade de sítios ácidos.

Curiosamente, a perda de moles de moles de *n*-butilamina só aumenta até o teor de Mg $x = 0,2$, havendo posteriormente um decréscimo na perda de massa do direcionador. Isso poderia indicar que a partir desse valor a maior parte do Mg presente no sólido, encontra-se em posições extra-estruturais e, portanto, não gerando carga na rede do sólido.

A Figura 6 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P de três amostras contendo diferentes teores de Mg. Através desta técnica verificou-se que todos os sinais eram de ^{31}P com configuração tetraédrica, ou seja, de fósforo pertencente à rede cristalina de uma peneira molecular.

À medida que o teor de Mg no sólido aumentou, verificou-se presença de até três picos, correspondentes aos seguintes ambientes de fósforo: P(4Al;0Mg), P(3Al;1Mg), P(2Al;2Mg), os quais aparecem nos deslocamentos químicos de -30, -23 e -16 ppm, respectivamente. Quando o teor de Mg aumenta, a intensidade do 1º sinal diminui,

indicando que o Mg está sendo incorporado à rede e, conseqüentemente, a intensidade do 2º e 3º sinal aumenta. É importante ressaltar que o sinal de P(2Al;2Mg) raramente é descrito na literatura, o que demonstra mais uma vez que a *n*-butilamina, devido a seu menor volume, permite uma maior incorporação de Mg pela rede do que a trietilamina e, portanto, deve permitir a geração de maior número de sítios ácidos.

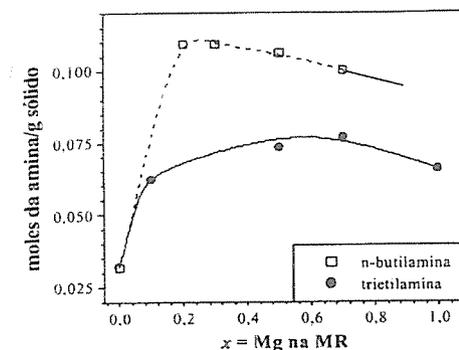


Figura 5. Moles de amina por g de sólido em relação ao teor de Mg na mistura reacional e direcionador utilizado

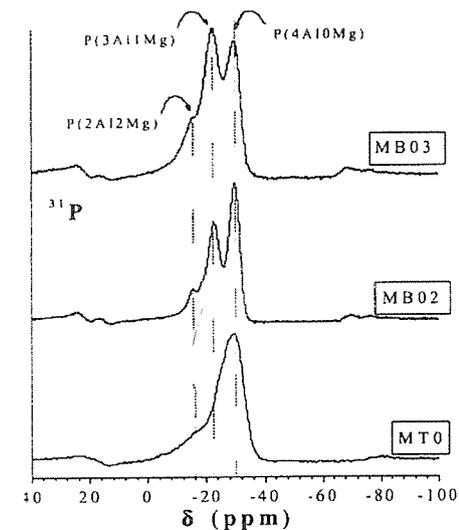


Figura 6. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P de MAPO-5

Conclusões

Foi realizada a síntese do MAPO-5 com diferentes teores de Mg na mistura reacional usando como

direcionador a *n*-butilamina (NBA), até então não usado para tal fim. A difração de raios-X confirmou que a NBA foi um direcionador efetivo na formação da fase MAPO-5, especialmente quando a fração molar de Mg é $x > 0,1$. Quando a fração molar de Mg é $x \leq 0,7$, obteve-se a fase AFI, com pouca contaminação com outras fases, quer seja a fase CHA ou outra não identificada. Com a análise dos respectivos difratogramas, conclui-se que a obtenção da estrutura da fase AFI pura ocorreu quando o teor na mistura reacional foi igual à 0,2 ($x = 0,2$). Observou-se também a presença de contaminações de outras fases nas amostras com baixo teor de magnésio, como por exemplo na amostra MB0,1 com $x = 0,1$, constatando a dificuldade na obtenção destas amostras e verificando a possível estabilidade que os átomos de Mg, presentes na mistura reacional, exercem na obtenção da fase AFI.

Através da análise química constatou-se uma boa incorporação de átomos de magnésio no sólido cristalino. Portanto, nas amostras com teores de Mg até $x = 0,5$, constata-se uma incorporação de Mg aproximadamente linear da mistura reacional para o sólido. Entretanto, quando este teor é ultrapassado, ou seja, coloca-se na mistura reacional um teor de Mg acima de $x = 0,5$, tal comportamento é modificado: para a amostra sintetizada com o teor $x = 0,7$, apenas uma parte do teor de Mg na mistura reacional foi incorporado ao sólido, diminuindo substancialmente o rendimento da reação.

A análise termogravimétrica (ATG) mostrou que houve uma maior incorporação de Mg na rede quando usada a *n*-butilamina, visto ocorrer uma maior perda de moles dessa amina em comparação com o direcionador tradicional usado na síntese da AFI, a trietilamina.

A ressonância magnética nuclear levou a resultados semelhantes quanto à incorporação de Mg na rede cristalina: constatou-se a incorporação de até 2 átomos de Mg vizinhos ao mesmo P da rede cristalina, o que não é muito verificado em trabalhos similares, e que foi possibilitado pelo uso de um direcionador menos volumoso (*n*-butilamina). Verificou-se também que, com o aumento do teor de Mg na mistura reacional, há o aumento da intensidade dos sinais de P(3Al;1Al) e P(2Al;2Al).

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq-PRONEX pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- Wilson, S. T., Flanigen, E. M., Crystalline metal aluminophosphate, US Patent 4,567,029, 1986.
- Shea, W., Borade, R. B., Clearfield, A., Synthesis and Properties of MgAPO-5. J. Chem. Soc. Faraday Trans., v. 89(16), p. 3143-3149, 1993.
- Concepcion, P., López Nieto, J. M., Mifsud, A., Pérez-Pariente J., Zeolites, v. 16, p. 56-64, 1996.

Estudo Teórico da Reação de Cloretos de Butila com Zeólita NaY: Cálculo da Superfície de Energia Potencial para Formação de Carbocátions Adsorvidos (Intermediários Alcóxidos)

Rodrigo J. Corrêa e Claudio J. A. Mota*

Instituto de Química, Dept. Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bl. A, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21949-900, Brasil
e-mail: cmota@iq.ufrj.br

Resumo - Abstract

A reatividade de cloretos de butila em zeólita NaY foi estudada por métodos teóricos (B3LYP/6-31+G**). Os resultados mostram que carbocátions (ions carbênio) são somente estados de transição na reação dos cloretos de butila com um agregado T₃ (T = Si ou Al), representando a zeólita NaY. A reação de formação dos carbocátions adsorvidos, também chamados de intermediários alcóxidos, é preferencial em relação à reação de eliminação para formar olefinas, exceto no caso de sistemas terciários, onde não foi possível encontrar um estado de transição para formação do alcóxido.

The reactivity of butyl chlorides on NaY zeolite was studied at B3LYP/6-31+G** level of theory. The results shows that carbocations (carbenium ions) are only transition states in the reaction of butyl chlorides with a T₃ cluster (T = Si or Al), representing the NaY zeolite. The formation of the adsorved carbocations, also named alkoxy intermediates, is preferred over proton elimination to form olefins, except in tertiary systems, where a transition state to form the alkoxide was not possible to found.

Introdução

Zeólitas são amplamente usadas em catálise heterogênea devido a sua capacidade de adsorver e transformar compostos orgânicos de tamanho apropriado às suas cavidades. As propriedades ácidas das zeólitas são as principais responsáveis por estas transformações, estando envolvidas em inúmeros processos industriais. Acredita-se que os carbocátions sejam os transientes chave nestas reações. Normalmente, estas espécies são formadas a partir de zeólitas ácidas e alquenos ou álcoois¹. Em ambos os casos não foram identificados carbocátions livres no interior das zeólitas, mas espécies adsorvidas covalentemente à superfície dos catalisadores, denominadas ions alcóxidos². A atividade e seletividade da zeólita vai estar intimamente relacionada com a estrutura e reatividade destes intermediários. Portanto, é de fundamental importância o estudo destas espécies.

Um dos problemas associados com a formação de ions alcóxidos através da reação de olefinas com zeólitas ácidas é a rápida oligomerização, o que mascara os resultados, já que não é possível caracterizar as espécies

isoladas. A possibilidade de formação de carbocátions adsorvidos via reações que não envolvam sítios ácidos de Bronsted foi explorada por Haw e colaboradores^{1,2} usando iodetos de metila e etila em zeólita NaY trocada com Cs⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺. Foi mostrado que nestas zeólitas houve formação dos respectivos ions alcóxidos, identificados pelos sinais em 58 e 69 ppm nos espectros de RMN ¹³C, relacionados ao carbono ligado ao oxigênio da estrutura zeolítica na metoxila e etoxila, respectivamente.

Nos seus trabalhos com iodetos de metila e etila, Haw sugeriu que a zeólita agisse como nucleófilo, atacando o halogeneto como em uma reação de substituição nucleofílica (S_N2). Entretanto, este método de formação de carbocátions adsorvidos, via halogenetos de alquila e zeólitas trocadas com metais, tem sido pouco explorado na literatura, não havendo, praticamente, nenhum estudo com moléculas maiores, onde a possibilidade de reações paralelas seja possível. Há alguns anos iniciou-se um estudo experimental sobre a formação de intermediários alcóxidos através de reação de halogenetos de alquila com zeólitas trocadas com

metais^{3,4}, caracterizando o intermediário formado por espectroscopia ao infra-vermelho e RMN. Visando obter mais informações sobre esta reação, iniciou-se recentemente, cálculos teóricos neste sistema, de forma a compreender o mecanismo de formação dos alcóxidos e o papel do contra-íon da zeólita. Neste trabalho estudou-se a reação de cloretos de butila em um modelo NaT₃ (figura 1a), onde T representa um átomo tetraédrico da estrutura zeolítica. Este modelo, apesar de restringir a discussão ao sítio reacional somente, é útil como primeira abordagem para entendimento da catálise a nível molecular.

Detalhes Computacionais

Todos os cálculos envolvendo o modelo NaT₃ e os cloretos de n-butila, s-butila, t-butila e isobutila foram realizados utilizando cálculos ab initio com o método B3LYP no nível 6-31+G** para energias e geometrias. Os cálculos foram realizados utilizando-se o programa GAUSSIAN 94. Para os cálculos de otimização de geometria não foram impostas restrições em tamanho e ângulo de ligação, a exceção dos ângulos de diedro H1-Si2-O3-Al4, Si2-O3-Al4-Si5, O3-Al4-O5-Si6 e Al4-O5-Si6-H7, que foram mantidos em 180°, visando simular melhor a estrutura zeolítica. As estruturas foram identificadas como mínimos ou como estados de transição (nenhum parâmetro fixo) pelos cálculos de frequência. No caso de mínimos verificou-se a ausência de frequências imaginárias; os estados de transição foram identificados pela presença de apenas uma frequência imaginária, relacionada à coordenada de reação. Os dados energéticos referem-se a entalpias.

Resultados e Discussão

Na figura 1a pode-se observar a geometria otimizada do agregado NaT₃. Os parâmetros geométricos encontram-se listados na Tabela 1. Pode-se notar que o ion Na⁺ fica sobre o átomo de Al, coordenando-se com os átomos de oxigênio da rede. A distância Na-O é 2,373 Å. A primeira etapa da reação dos halogenetos com a zeólita NaY caracteriza-se pela adsorção dos compostos orgânicos ao catalisador. Os cálculos indicam uma interação entre o hidrogênio geminal (ao cloreto) e o oxigênio do agregado NaT₃ para os cloretos primários e secundário. No caso do cloreto de t-butila constata-se a formação de uma interação entre os dois hidrogênios (geminais) e a "hidroxila" do modelo NaT₃. Isto se deve, provavelmente, a problemas estéricos deste sistema e com isto ele procura interação com partes mais acessíveis, do ponto de vista estérico, do modelo usado nos cálculos. Além disto, pode-se observar a existência de uma interação entre o átomo de cloro e o Na⁺ da zeólita para todos os cloretos de butila. Esta interação demonstra que os cátions da zeólita atuam como ácidos de Lewis,

coordenando-se com pares de elétrons não compartilhados do substrato.

Os valores dos parâmetros listados na tabela 1 variam pouco de um cloreto de butila para outro, inclusive os dados que dizem respeito ao modelo NaT₃ (SiO, NaAl, OH e Al(OH)) são pouco alterados após a adsorção dos cloretos de butila. Excetuando-se este comportamento, observa-se que o ângulo de diedro formado entre as ligações Si-H (hidrogênios sinclinais ao Na⁺) e Na⁺-O variam em torno de 17° após a adição dos cloretos (este ângulo é de 0° em NaT₃), revelando uma razoável mobilidade para o contra-íon da zeólita, em razão da aproximação do cloreto.

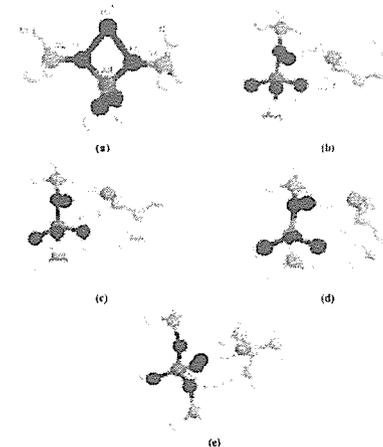


Figura 1: Estrutura do modelo NaT₃ (a) e complexos de adsorção de cloretos de butila e modelo NaT₃: (b) n-butila, (c) isobutila, (d) s-butila e (e) t-butila.

A partir da adsorção dos cloretos de alquila foi analisado o estado de transição para a formação dos respectivos alcóxidos. Os cálculos para os estados de transição foram obtidos com todos os ângulos e comprimentos de ligação livres. Não foi encontrado o estado de transição para formação do alcóxido de t-butila. Todas as tentativas falharam, possivelmente, devido ao fato da formação do estado de transição via mecanismo tipo S_N2, ocasionar um alto custo de energia em sistemas terciários.

A tabela 1 fornece os valores de comprimento de ligação SiO, NaCl, CCl, CO e AlO(H) referentes ao modelo NaT₃. Comparando estes valores com aqueles encontrados para as geometrias dos sistemas RCl---NaZeo (adsorções de cloretos de alquila com modelo NaT₃) pode-se dizer que, via de regra, houve aumento em todos eles.

Tabela 1: Parâmetros geométricos para as estruturas calculadas

Sistema		Comprimentos de ligação (Å)				
		Si-O	Al-O	C-Cl	C-O	Na-Cl
Adsorção	Cloreto de n-butila	1,648	1,760	1,870	X	2,760
	Cloreto de isobutila	1,648	1,763	1,872	X	2,751
	Cloreto de s-butila	1,644	1,765	1,901	X	2,742
	Cloreto de t-butila	1,648	1,758	1,931	X	2,738
E.T alcóxido	Cloreto de n-butila	1,657	1,821	2,510	2,059	2,612
	Cloreto de isobutila	1,654	1,825	2,558	2,040	2,605
	Cloreto de s-butila	1,659	1,812	2,692	2,216	2,216
E.T eliminação	Cloreto de n-butila	1,647	1,789	2,513	X	2,583
	Cloreto de s-butila	1,648	1,791	2,544	X	2,580
	Cloreto de isobutila	1,648	1,796	2,698	X	2,566
	Cloreto de t-butila	1,652	1,803	2,856	X	2,572
NaT3		1,625	1,782	X	X	X

A figura 2 mostra que as estruturas dos estados de transição para formação dos alcóxidos apresentam caráter de íon carbênio, devido ao átomo de carbono (que inicialmente estava ligado com o átomo de cloro) possuir hibridização sp^2 . Além disso, os comprimentos de ligação C-C e C-H para este átomo condizem com os valores encontrados por cálculos teóricos em íons carbênios. As estruturas sugerem que ocorra um mecanismo tipo SN_2 , onde os oxigênios da zeólita atacam nucleofílicamente o átomo de carbono ligado ao cloro, que por sua vez, interage com o Na^+ , facilitando sua saída.

Outra possibilidade de reação para os cloretos de butila é a formação direta de olefinas, com a eliminação de

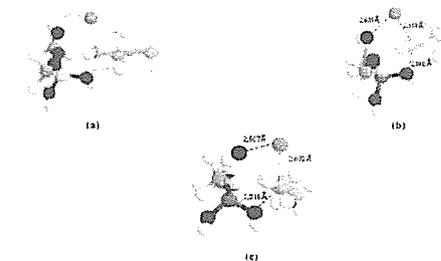


Figura 2: Estados de transição para formação dos alcóxidos de butila. (a) n-butóxido, (b) sec-butóxido e (c) isobutóxido.

proton da estrutura orgânica e formação de sítio ácido de Bronsted. A figura 3 mostra as estruturas para os

estados de transição de formação de olefinas a partir dos cloretos de butila e NaT_3 . Neste caso, os oxigênios da estrutura agem como base de Brønsted, abstraindo prótons ácidos dos halogenetos.

Os resultados presentes na Figura 3 e na Tabela 1 mostram que os comprimentos de ligação comuns aos estados de transição para eliminação e para formação dos alcóxidos são bastante semelhantes. Comparando os resultados obtidos para a adsorção dos cloretos de butila em NaT_3 verifica-se a redução da ligação Na-Cl, indicando que nos estados de transição inicia-se a formação do cloreto de sódio adsorvido à estrutura da zeólita. Concomitantemente, a ligação C-Cl no estado de transição para eliminação é aumentada em cerca de 0,3 Å quando comparada ao estado de transição para formação do alcóxido e 0,7 Å comparada ao cloreto adsorvido. No sentido oposto pode-se constatar que, a distância Na-Al é reduzida no estado de transição para eliminação quando comparada à adsorção e ao estado de transição para formação dos alcóxidos (maior distância Na-Al, chegando a 3,06 Å e não mostrado na tabela). As demais ligações variam pouco em relação aos três sistemas calculados.

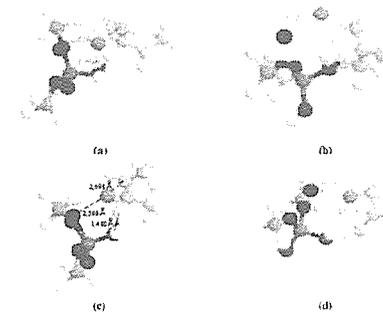


Figura 3: Estados de transição para eliminação de cloretos de butila em NaT_3 : (a) n-butila, (b) isobutila, (c) s-butila e (d) t-butila.

Para os cálculos de energia é necessário fazer as correções para a energia do ponto zero, que corresponde à energia do primeiro nível vibracional. As estruturas descritas tiveram suas energias corrigidas após cálculo de frequência, em mesmo nível e mesma base usada para a obtenção das geometrias. A tabela 2 mostra os valores de energia para a adsorção e formação dos estados de transição calculados.

Tabela 2: Valores de energia^a para a reação de cloretos de butila e NaT_3 obtidos em B3LYP/6-31+G**.

Cloreto de butila	ΔH^\ddagger adsorção (kcal/mol)	ΔH^\ddagger alcóxido (kcal/mol)	ΔH^\ddagger eliminação (kcal/mol)
Cloreto de n-butila	-10,89	8,65	21,10
Cloreto de s-butila	-11,82	11,99	17,66
Cloreto de isobutila	-11,31	9,60	22,04
Cloreto de t-butila	-10,40	x	13,18

^a Os valores de energia referem-se aos reagentes (cloreto de butila e NaT_3) isoladamente

Os valores de energia foram normalizados em relação as energias dos cloretos e do agregado NaT_3 isoladamente. Desta forma, por exemplo, a soma das energias do cloreto de n-butila com NaT_3 dá o valor a ser corrigido nas energias do sistema de adsorção e estados de transição para este cloreto.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que a formação dos sistemas de adsorção $RCl \cdots NaT_3$ é exotérmica (por cerca de 11 kcal/mol) devido a formação de interações $R-Cl \cdots Na^+$ e da "ligação hidrogênio" entre a cadeia carbônica e a hidroxila do modelo NaT_3 . Estas estruturas correspondem aos cloretos fisissorvidos na zeólita. Os estados de transição para formação dos respectivos

alcóxidos, via mecanismo SN_2 , correspondem, em média, a metade da energia requerida para formação dos estados de transição de eliminação (exceto para cloreto de t-butila, onde não foi obtido o estado de transição para formação dos alcóxidos). A diferença de energia para estes processos está em torno de 13 kcal/mol, mostrando que a reação mais favorecida entre os cloretos de butila e a zeólita NaY é a formação dos alcóxidos (via mecanismo SN_2) em detrimento da formação das olefinas (via mecanismo E_2). Isto demonstra que as zeólitas são melhores nucleófilos que bases de Bronsted

Ao analisar o comportamento da série das butilas para a formação dos alcóxidos vê-se que o ΔH^\ddagger é maior para o cloreto de s-butila que para os cloretos de n-butila e isobutila. Isto vai contra os dados de substituição nucleofílica em solução, onde as reações tipo SN_2 na

estrutura isobutílica é normalmente muito lenta, devido a problemas estéricos. Entretanto, analisando-se as estruturas nos estados de transição (Figura 2) observa-se que em todos os estados de transição calculados a reação acontece com a zeólita agindo como uma espécie bidentada, atuando na saída do íon cloreto e como agente nucleofílico. Em solução, reações de substituição ocorrem com inversão de configuração, mostrando que no estado de transição o nucleófilo está diametralmente oposto ao grupo de saída. Ademais, para o cloreto de s-butílica existe um átomo de hidrogênio do carbono secundário voltado para o átomo de alumínio do NaT₃. Esta espécie promove o afastamento entre o carbono que sofre a substituição e o oxigênio da zeólita (grupo substituinte). Os valores de comprimento de ligação C-O no estado de transição mostram que para a s-butílica a distância é maior que para n- e isobutílica por cerca de 0,2 Å, o que permite dizer que, possivelmente, a repulsão entre o íon Na⁺ e o hidrogênio da cadeia carbônica causa o afastamento entre os reagentes. O ΔH[‡] para o alcóxido de isobutílica apresenta cerca de 1 kcal/mol a mais que para n-butílica. Esta diferença, novamente, exprime uma geometria do estado de transição distinta daquela encontrada em solução (para cloretos primários em solução, tem-se a seguinte relação de velocidades de substituição: etil: 1; n-propil: 0,4; isobutil: 0,03 e neopentil: 0,00001. O que mostra que a razão da energia de ativação para o grupo propila é ¼ daquela para o grupo isobutílica).

Por outro lado, ao acompanhar-se a influência da estrutura hidrocarbônica para a reação de eliminação, vê-se que o cloreto de s-butílica possui menor ΔH[‡] que os cloretos de n- e isobutílica. Isto se deve ao fato dos estados de transição serem desimpedidos estericamente para todas as cadeias carbônicas. Assim, observa-se que a t-butílica é o melhor grupo para eliminação do próton e formação de olefina, tal qual ocorre em solução.

Pelos cálculos, observa-se que a energia requerida para a formação de isobuteno a partir do cloreto de t-butílica e NaT₃ é cerca de 10 kcal/mol menor que as energias calculadas para os demais cloretos de butílica. De fato, a energia se compara à necessária para a formação dos alcóxidos de n-, sec- e isobutílica, o que sugere que a formação de isobuteno a partir do cloreto de t-butílica e NaY é muito favorecida, devendo ser, provavelmente, a reação principal para este halogeneto.

Conclusões

A reação entre os cloretos de butílica e o modelo NaT₃ indica que para os cloretos primários e secundário, a

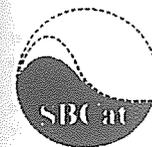
zeólita age preferencialmente como um nucleófilo, levando à formação dos respectivos alcóxidos. A energia de ativação para a formação destes alcóxidos é, em média, a metade da energia requerida para a eliminação. Por outro lado, a reação de cloreto de t-butílica e o modelo NaT₃, para formar isobuteno, possui energia de ativação da mesma ordem da energia requerida para formar os alcóxidos primários e secundários (13 kcal/mol), fazendo com que prevaleça a eliminação para o cloreto terciário.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido do CNPq, PRONEX, CTPetro e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

- Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259.
- Haw, J.F., Richardson, B.R., Oshiro, I.S., Lazo, N.D. e Speed, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052-2058.
- Gorte, R.J. e Grady, M.C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1305-1308.
- Haber, J., Hlodzik, J.K. e Romotwski, T. *Zeolites* **1982**, 179-184.
- R. J. Correa, C. J. A. Mota, R. L. Martins, M. T. Menezes, S. C. Menezes. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*. IBP, Vol 1, pag 282.
- R. W. Soares, R. L. Martins, M. T. Menezes, C. J. A. Mota *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*. IBP, Vol 3, pag 75.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*, Revision E 2, 1995. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.



Interação de Compostos Aromáticos com Aglomerados de Platina e Adsorção de Cinchonidina sobre Pt [111]

Paulo R. N. de Souza¹, Donato A. G. Aranda^{1*}, José W. de M. Carneiro², Cecília da S. B. de Oliveira², Octávio A. C. Antunes³, Fábio B. Passos⁴.

¹Escola de Química - Centro de Tecnologia Bloco E / sala E211 - UFRJ - Ilha do Fundão - Cidade Universitária - 21945970 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil.

²Departamento de Química Inorgânica - UFF - Outeiro de São João Batista s/n-24020150 - Niterói - RJ - Brasil.

³Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza - Instituto de Química - Departamento de Química Inorgânica - Bloco A / sala 631A - UFRJ - Ilha do Fundão - Cidade Universitária - 21949900 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

⁴Departamento de Engenharia Química - UFF - R. Passos da Pátria, 156 - 24210230 - Niterói - RJ - Brasil.
e-mail: Donato@h2o.ufrj.br

Resumo - Abstract

O método B3LYP foi empregado para otimizar as geometrias das espécies resultantes da interação de benzeno, piridina, naftaleno e quinolina com aglomerados de platina com 4 e 7 átomos. Para os complexos envolvendo benzeno, a forma mais estável corresponde à adsorção em ponte. O benzeno sofre grandes distorções em sua geometria, assumindo uma conformação do tipo bote. Suas ligações C-H ficam inclinadas em relação ao plano do aglomerado e as ligações C-C alongam-se, particularmente as que formam complexos do tipo π com átomos de Pt de menor coordenação. O comportamento é bastante similar para os demais complexos. Dessa forma, o complexo quinolina-Pt₇ foi utilizado para simular o setor de ancoragem da cinchonidina (CD) sobre Pt. Cálculos com campo de força MMFF apontam a forma aberta do complexo CD-Pt₇ como a mais estável.

The B3LYP hybrid functional was applied for optimizing the geometry of entities resulting from interaction of benzene, pyridine, naphthalene and quinoline with Pt_n (n = 4, 7) clusters. For benzene-containing complexes, the most stable form corresponds to a bridge adsorption. Benzene undergoes considerable geometrical distortions, assuming a boat-like conformation. C-H bonds stay bent relative to the plane of the cluster, and C-C bonds stretch (especially, when they form π complexes with low coordination Pt atom). The behavior is similar for the other complexes. Thus, the quinoline-Pt₇ complex was used for simulating cinchonidine (CD) anchoring sector over Pt. Calculation applying MMFF force field points to the open form of CD-Pt₇ complex as the most stable one.

Introdução

A reação de Orito,¹ a hidrogenação enantiosseletiva de piruvato catalisada por platina modificada pelos alcólides de cinchona (cinchonidina (CD) e cinchonina (CN)), tem sido muito estudada nos últimos anos por ser uma das mais bem sucedidas reações enantiosseletivas envolvendo catálise heterogênea. A proposta da reação é, em síntese, transformar um α-cetoéster (aquiral) num enantiômero específico α-hidroxiéster correspondente, através de uma hidrogenação sobre uma superfície catalítica modificada.

Experimentalmente,^{2,3} os trabalhos têm avaliado os efeitos provocados pelas mudanças das condições da reação,^{4,5} do solvente,^{6,7} do sistema catalítico^{8,9}, do grau de dispersão do metal,³ do modificador^{7,10,11} empregado e

do composto a ser hidrogenado.¹² Boa parte dos trabalhos experimentais tem também procurado desenvolver novos modificadores quirais.^{3,10} Uma controvérsia recente acerca da forma como o modificador é adsorvido pelo catalisador levou ao trabalho de Evans et al.¹³ que concluiu que a adsorção ocorre através do sistema aromático. Sob o ponto de vista teórico, alguns métodos computacionais foram empregados na tentativa de se compreender melhor certos aspectos da reação. O comportamento conformacional do modificador quiral tem sido estudado por métodos ab initio⁷ (HF/6-31G**, HF/6-31+G* e B3LYP/6-31+G*), semi-empíricos¹⁴ e por mecânica molecular.¹⁵ A interação do modificador com o piruvato de metila foi estudada por MP2/6-31++G//MP2/3-21G, empregando NH₃ e NH₄⁺ para

simular os efeitos do modificador e do modificador protonado, respectivamente.^{16,17} O comportamento conformacional do piruvato de metila foi estudado por HF/D95V.¹⁸ O método semi-empírico PM3 foi empregado para analisar qualitativamente os orbitais de fronteira e o método HF/OGVF no cálculo do primeiro potencial de ionização do piruvato de metila.¹⁹

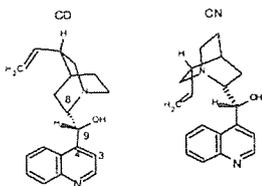


Figura 1. Cinchonidina (CD) ou cinchonina (CN).

Três modelos foram propostos para explicar a enantiosseletividade da reação de Orito. Para Augustine.²⁰ uma molécula do modificador em conformação aberta interage com as duas carbonilas do piruvato através de dois pontos distintos: o nitrogênio quinuclidínico que atrai a carbonila cetônica e o oxigênio do centro estereogênico que interage com a outra carbonila. O modelo proposto por Baiker²¹ considera uma etapa de protonação do nitrogênio quinuclidínico precedendo a formação do complexo modificador-piruvato. Nesse caso, o próton ligado ao nitrogênio atrairia o oxigênio da carbonila cetônica do piruvato. Esse, por sua vez, poderia assumir duas posições quando ligado ao modificador, estando em cada uma delas com uma face diferente voltada para o catalisador. No modelo de Margitfalvi¹⁵ ao contrário dos anteriores, admite-se que a formação do complexo modificador-piruvato se dê na solução e não sobre a superfície metálica. Assim, uma das faces do piruvato estaria bloqueada e, ao entrar em contato com o hidrogênio adsorvido ao catalisador, este só poderia interagir com a face desimpedida do piruvato.

Apesar dos muitos trabalhos aqui mencionados, alguns aspectos dessa reação permanecem obscuros. Um deles é a questão da interação metal-modificador e o seu papel na enantiosseleção. Em trabalho recente,²² foi sugerido que essa interação deve ser fundamental para o processo de enantiodiferenciação. No presente trabalho, empregam-se metodologias quânticas para analisar as interações entre espécies modelo, que representam o modificador, e aglomerados metálicos, que representam o catalisador. Para tanto, inicia-se com um estudo de aglomerados de platina e analisa-se a possibilidade de seu uso como substituto da superfície metálica como um todo. Em seguida, explora-se a adsorção de algumas espécies sobre os aglomerados. Gradativamente, o tamanho das espécies vai aumentando até que se possa inferir algo sobre uma molécula de dimensões equivalentes às dos modificadores.

Métodos Computacionais

Os métodos DFT provaram ser muito úteis para indicar com precisão a geometria e razoavelmente bem a estabilidade de moléculas contendo metais de transição.²³ O método híbrido B3LYP²⁴ é uma composição dos termos de troca de HF com o funcional de troca NLDA de Beck, à qual são adicionados os funcionais de correlação VWN e LYP, sendo todos esses termos balanceados por três parâmetros constantes. As funções de base empregadas utilizam o pseudo-potencial desenvolvido por Hay e Wadt,²⁵ que incluem efeitos relativísticos para os elétrons mais internos da Pt. Assim, somente os orbitais do penúltimo e último nível são explicitamente tratados. Para os átomos de C, N e H, foi aplicada a base 6-31G(d).

A superfície metálica foi simulada por aglomerados de 4 e 7 átomos de Pt. A substituição de superfícies metálicas extensas por aglomerados de metal correspondente tem sido empregada com sucesso para descrever vários processos de adsorção.^{26,27,28,29} As energias de adsorção foram obtidas de acordo com a fórmula: $\Delta E = -[E_{AG-AD} - (E_{AG} + E_{AD})]$, onde E_{AG} , E_{AD} são as energias calculadas para o aglomerado e o adsorbato, isoladamente, e E_{AG-AD} é a energia do complexo aglomerado-adsorbato. Todos os ângulos e distâncias interatômicas (2,77Å) dos aglomerados foram congelados, não se considerando, portanto, qualquer efeito de reconstrução do metal.

Resultados e Discussão

A figura 2, no topo, esquematiza a vista superior da superfície de platina [111] (duas camadas). Na parte inferior da figura, estão Pt₄, uma estrutura rômica com simetria D_{2h}, e Pt₇, uma forma hexagonal de simetria D_{6h}. Ambos, Pt₄ e Pt₇, são recortes possíveis para a superfície de platina [111]. Assim, aglomerados com tais geometrias foram tomados aqui para simular possíveis sítios da superfície catalítica.

Pt₄ tem um potencial eletrostático mais baixo numa região acima do plano do aglomerado, concentrando-se principalmente entre os átomos de Pt tricoordenados. A densidade eletrônica é alta somente nas proximidades de cada átomo individualmente e esparsa entre eles. A ocupação dos orbitais leva às seguintes configurações para os átomos de Platina: 5s^{2,01}5p^{5,99}5d^{9,28}6s^{0,63}6p^{0,09} (nos dicoordenados) e 5s^{1,99}5p^{5,98}5d^{9,08}6s^{0,73}6p^{0,19} (nos tricoordenados). Apesar de a ocupação dos orbitais estar superestimada, comparando-se com as obtidas pela aplicação do método MRSCDI para um aglomerado semelhante³⁰, as diferenças nas ocupações de s e d são concordantes com o mesmo.

Para o aglomerado Pt₇, pode-se pensar em dois tipos de átomos de platina: um central e seis periféricos. A configuração eletrônica calculada é: para Pt central, 5s^{2,02}5p^{6,0}5d^{8,74}6s^{0,71}6p^{0,12} e para os periféricos 5s^{2,01}5p^{5,98}5d^{9,00}6s^{0,89}6p^{0,16}. A ocupação dos orbitais d tende a diminuir enquanto a dos orbitais s tende a

aumentar com a elevação do número de coordenação. Isso deve favorecer uma maior sobreposição dos orbitais dos átomos periféricos com os da Pt central.

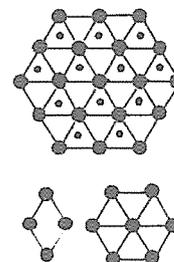


Figura 2. Acima, vista superior da superfície de Pt [111], (os círculos maiores representam átomos do primeiro plano e os menores os do segundo plano). Abaixo, recortes da superfície.

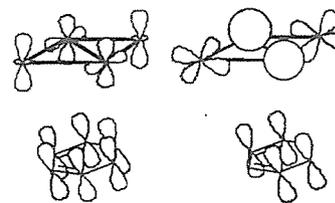


Figura 3. HOMO de Pt₄ com LUMO do benzeno (à esquerda); LUMO de Pt₄ com HOMO de benzeno (à direita).

Quanto aos orbitais moleculares de fronteira, HOMO de Pt₄ distribui-se por todos os átomos, com uma maior contribuição do orbital d_{z2} dos dicoordenados. Uma combinação dos orbitais d_{xy}, d_{yz} e s dos átomos tricoordenados constitui o LUMO de Pt₄. Assim, Pt₄ parece um sítio ideal para combinar-se com um adsorbato como o benzeno (figura 3). A simetria dos orbitais de fronteira indica que as duas estruturas vão se ligar preferencialmente ao longo do plano σ, que contém os átomos Pt1, Pt2, C5, C6, H11 e H12, gerando a espécie A de simetria C_{2v} (figura 4). A molécula de benzeno adsorvida apresenta-se numa conformação levemente bote, com os átomos C5 e C6 inclinando-se 2,61° para baixo em relação ao plano dos demais átomos de carbono. Isso está de acordo com as evidências experimentais citadas na literatura,³¹ onde o ângulo apontado é de 7°. Outro aspecto da espécie calculada, coerente com os dados experimentais, é o alongamento das ligações do benzeno. As ligações C5-C7 e C7-C9 saltam de 1,40 Å, na molécula isolada, para 1,49 e 1,45 Å, respectivamente. As informações experimentais indicam 1,45 Å para C5-

C7 e 1,63 Å para C7-C9³¹. Entretanto, o comportamento dos comprimentos de ligação calculados pode ser compreendido quando se pensa na sobreposição dos orbitais de fronteira. Na doação dos elétrons ao metal, a ligação π C7-C9 (e C10-C11) é enfraquecida, mas, no processo de retrodoação, essa mesma ligação é alimentada. C5 não participa da doação, mas participa da retrodoação, o que acarreta um aumento do caráter anti-ligante de C5-C7 (vide figura 3). Dados experimentais³¹ sobre as distâncias Pt-C apontam para um valor médio de 2,25 Å. Essas distâncias foram calculadas aqui em torno de 2,11 Å. Os ângulos formados pelas ligações C-H com o plano do metal são de 36,67° (H11) e 18,55° (H13).

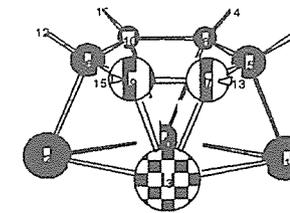


Figura 4. Estrutura do complexo benzeno-Pt₄.

Outras geometrias foram otimizadas para o complexo benzeno-Pt₄, mas a forma A (figura 5) foi a mais estável, como se pode inferir observando a tabela 1. O acoplamento das duas espécies na forma B não permite uma sobreposição dos orbitais de fronteira tão abrangente quanto na forma A, o que antecipa que a primeira será menos estável do que a segunda. De fato, o complexo benzeno-Pt₄ na forma B não só é menos estável do que na forma A, como também sua estabilidade é menor do que a das espécies isoladas. A adsorção na forma C libera 11,44 kcal/mol a menos do que na forma A. Na espécie C, o benzeno também assume uma conformação do tipo bote, porém com um ângulo maior, 11,17°. A geometria desse complexo fica um tanto diferente ao final da otimização. Por um lado, dois átomos de carbono ligam-se a dois de Pt tricoordenados, como um complexo σ. Do outro lado, dois átomos de carbono ligam-se a um de Pt dicoordenado, como um complexo π. A distância C-Pt do lado σ é de 2,08 Å, enquanto a do lado π é de 2,16 Å. Isso certamente está relacionado ao fato de que não há uma interação possível entre os orbitais de fronteira (e seus degenerados) de benzeno e Pt₄ que seja ligante de ambos os lados. Assim, o sistema reforça as ligações do lado σ, enquanto do lado π prevalecem as interações anti-ligantes. Os comprimentos das ligações GC do lado σ são de 1,52 Å e do lado π de 1,48 Å.

O espectro infravermelho do benzeno adsorvido sobre Pt[111] produz bandas a 830cm⁻¹ e 900cm⁻¹ associadas com a flexão para fora do plano de C-H.³² A primeira

associada ao benzeno adsorvido a três átomos de Pt, e a segunda ao benzeno em ponte. O cálculo das frequências vibracionais indicou flexões simétricas de C-H em 981 cm^{-1} (em ponte) e 757 cm^{-1} (sobre três átomos).

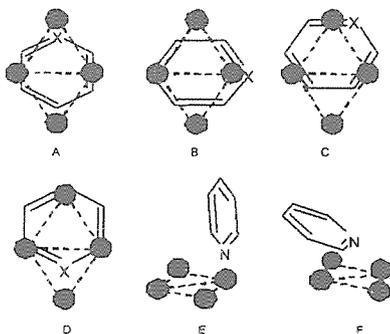


Figura 5. As geometrias calculadas para os complexos benzeno Pt_4 ($X=C$) e piridina- Pt_4 ($X=N$).

Tabela 1. Energias (kcal/mol) relativas e de adsorção de benzeno e piridina de acordo com a geometria utilizada.^a

Adsorbato / Geometria	Energia Relativa	Energia de Adsorção	Simetria
Benzeno/ A	0,00	-29,95	C_{2v}
Benzeno/ B	40,34	+10,39	C_s
Benzeno/ C	11,44	-18,51	C_s
Piridina/ A	0,00	-20,10	C_s
Piridina/ B	24,20	+4,10	C_s
Piridina/ C	2,36	-17,73	C_1
Piridina/ E	1,83	-18,27	C_s
Piridina/ F	37,10	+17,00	C_s

a. A forma D convergiu em ambos os casos para a forma A.

Para a piridina, foram testadas geometrias análogas às do benzeno com resultados equivalentes. Foi observado, para a geometria A, uma conformação do tipo bote com o N inclinando-se $2,67^\circ$ na direção do aglomerado e o C oposto $4,04^\circ$. Foram calculadas também as formas E e F onde se supõe que a adsorção ocorra através da interação do orbital p não-ligante do N da piridina com um orbital d do metal. Na forma E, o adsorbato se aproxima da superfície perpendicularmente. Na forma F, a aproximação é oblíqua à superfície e foi sugerida a partir

de medidas com NEXAFS.³³ Essa última forma apresenta-se como a menos estável. Entretanto, o complexo na forma E é dos mais estáveis. Após a otimização de E, o N fica um pouco deslocado para fora da superfície metálica. A distância N-Pt é $2,03\text{ \AA}$.

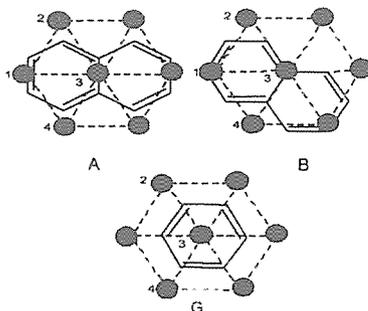


Figura 6. As geometrias calculadas para os complexos naftaleno- Pt_7 (acima) e para o complexo benzeno- Pt_7 (abaixo).

Pt_7 apresenta seis sítios potencialmente equivalentes a Pt_4 . As geometrias propostas para a adsorção ao Pt_7 são basicamente as mesmas anteriores. Na figura 6, as formas A e B do complexo naftaleno- Pt_7 são respectivamente equivalentes às formas A e B do complexo benzeno- Pt_4 .

A geometria A para a adsorção do benzeno foi outra vez calculada como a mais estável. Os comprimentos das ligações C-C não mudam significativamente, em relação à forma homônima do complexo benzeno- Pt_4 ; persiste também a conformação bote com os átomos de carbono inclinados-se $3,85^\circ$ para a superfície metálica; a distância C-Pt para os átomos de carbono acima do átomo da Pt central é $2,18\text{ \AA}$, enquanto que para os átomos de carbono no extremo oposto é $2,09\text{ \AA}$. Os átomos de H inclinam-se $14,50^\circ$ e $37,04^\circ$ para fora do plano metálico.

A grande estabilidade da geometria B é a mais surpreendente diferença entre benzeno- Pt_4 e benzeno- Pt_7 . Aqui o benzeno assume uma conformação do tipo cadeira com o C mais afastado do centro do aglomerado dobrando-se para cima com um ângulo de $6,22^\circ$. O átomo de carbono mais próximo do centro aponta $1,82^\circ$ para baixo. Os átomos de H que acompanham a borda do aglomerado ficam paralelos ao mesmo, enquanto os outros sofrem distorções angulares próximas a 40° em relação ao plano de Pt_7 . Assim, o átomo de carbono mais próximo do centro do aglomerado assume uma hibridização quase sp^3 , confirmada pelo comprimento das suas ligações C-C, $1,54\text{ \AA}$. À medida que os átomos de carbono se distanciam dele, as ligações C-C tornam-se menores: $1,47\text{ \AA}$ e $1,42\text{ \AA}$. A distância C-Pt para o átomo de Pt central é a menor obtida, $2,04\text{ \AA}$. Aparentemente, as

distorções sofridas pelo átomo de carbono que aponta para o centro do aglomerado favorecem uma maior sobreposição de seus orbitais aos de Pt, mas fazem também com que três átomos de carbono mais afastados do centro do aglomerado não se encontrem diretamente acima do mesmo.

Também para o complexo piridina- Pt_7 , a forma A é a mais estável. Contudo, as distorções nessa estrutura são peculiares. A distância N-Pt é $2,71\text{ \AA}$ e os comprimentos das ligações N-C são muito diferentes: $1,31\text{ \AA}$ (C próximo ao centro do aglomerado) e $1,41\text{ \AA}$. Isso praticamente preserva uma ligação π C-N. As formas B também se aproximaram em estabilidade da forma A, como ocorre com o benzeno. O ganho de estabilidade é maior quando o N está voltado para uma Pt periférica e um átomo de carbono interage diretamente com o átomo mais coordenado de Pt. A geometria E tem estabilidade equivalente à da forma A. A distância N-Pt é $2,01\text{ \AA}$. Todas as geometrias do complexo de piridina otimizadas nesse trabalho têm sido associadas experimentalmente ao sistema a baixa temperatura. Para temperaturas mais altas, a formação de uma espécie α -piridil foi sugerida.³²

Tabela 2. Energias (kcal/mol) relativas e de adsorção ao Pt_7 de acordo com a geometria utilizada.^a

Adsorbato / Geometria	Energia Relativa	Energia de Adsorção	Simetria
Benzeno/ A	0,00	-45,15	C_{2v}
Benzeno/ B	6,44	-38,71	C_s
Benzeno/ G	28,99	-16,16	C_s
Piridina/ A	0,00	-45,33	C_s
Piridina/ B ^b	11,97	-33,36	C_s
Piridina/ B' ^b	27,32	-18,01	C_s
Piridina/ E	1,37	-43,96	C_s
Piridina/ G	50,57	5,24	C_s
Naftaleno/ A	-----	-55,90	C_{2v}
Quinolina/ A	-----	-53,26	C_1

a. As formas C e D de Benzeno- Pt_7 não convergiram.

b. N voltado para o átomo de Pt periférico (B) e central (B').

Somente a forma A dos complexos naftaleno- Pt_7 e quinolina- Pt_7 convergiu. As distorções sofridas pela quinolina parecem um somatório dos efeitos sofridos pelo benzeno e pela piridina: de um lado tentando produzir uma conformação bote e de outro preservando a ligação π C-N. As distorções são maiores do lado oposto ao do N,

onde C e Pt distam $2,07\text{ \AA}$ e os desvios angulares das ligações C-H são próximos de 50° .

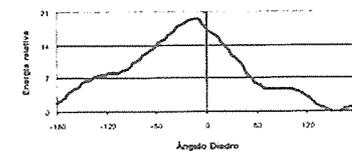


Figura 7. Energias (kcal/mol) das conformações de CD-Pt_7 em função do diedro C4-C9-C8-N (intervalos de 5°).

Foram otimizadas também as geometrias de complexos com anéis mono e dinucleados com substituintes contendo até três átomos pesados (C, N e O). Os resultados espelham o comportamento dos complexos descritos nos parágrafos anteriores. Pode-se inferir, portanto, que o modelo adotado para representar a adsorção do modificador quiral (CD) ao catalisador deve ser muito próximo de todas as estruturas apresentadas até aqui. Particularmente, o caso da quinolina cuja estrutura está presente na CD e é apontada como o setor de ancoragem ao metal.^{3,12,13} Medidas com NEXAFS sugerem que a dihidrocinchonidina esteja mais ou menos paralela ao metal, isto é, a parte quinolinica está um pouco inclinada (60°) sobre a $\text{Pt}[111]$.¹³ A forma A do complexo quinolina- Pt_7 é muito distorcida e apresenta a parte do N inclinada para cima (em torno de 40°).

Com base nisso, a CD adsorvida sobre $\text{Pt}[111]$ é simulada aqui utilizando-se a forma A de quinolina- Pt_7 como região ancorada do modificador, agregando-a à porção quinuclidínica através do centro estereogênico adequado. Optou-se por uma forma de adsorção onde o grupo OH (figura 1) fica ao lado de C3 (apontada como mais estável).⁷ No entanto, com todas as distorções sofridas pela porção quinolinica após a adsorção, torna-se temerário aplicar diretamente os resultados das análises conformacionais realizadas supondo núcleos aromáticos planos,^{15,34} ou CD isolada.^{7,35} Para avaliar a flexibilidade de CD-Pt_7 , realizou-se uma varredura de diferentes conformações desse complexo, permitindo-se a livre rotação da porção quinuclidínica em torno da ligação C8-C9 (figura 1). O gráfico da figura 7 relaciona as energias das conformações em função dos valores do diedro C4-C9-C8-N. As formas mais estáveis ocorrem quando o orbital p não ligante do N quinuclidínico aponta para a região oposta à porção quinolinica (conformação designada como aberta). O ângulo diedro no ponto de energia mínima é de 154° . O perfil da curva deixa claro que, apesar de existirem mínimos locais, as barreiras para se atingir o mínimo global são ínfimas. Portanto, a conformação aberta do complexo CD-Pt_7 deve predominar sobre as demais num grau superior ao previsto anteriormente para CD isolada.¹⁵

Conclusões

Comparados aos adsorbatos isolados, seus complexos com Pt₄ e Pt₇ apresentam grandes distorções geométricas: o alongamento generalizado das ligações C-C; a inclinação das ligações C-H que afastam os átomos de H do metal; a adoção da conformação bote. A mudança geométrica mais significativa entre os complexos de Pt₄ e Pt₇ se dá com a piridina, que, sobre Pt₇, tem uma ligação π C-N preservada. As deformações sofridas pela quinolina adsorvida são um somatório das distorções sofridas pelo benzeno e pela piridina.

De maneira geral, a ordem de estabilidade dos complexos de benzeno e piridina com Pt₄ é a mesma, com a forma A sendo a mais estável, seguida por C e por B. Os complexos que envolvem formação de ligação π doadora de elétrons para os átomos de Pt tricoordenados (formas A e C) são, portanto, mais estáveis. Por outro lado, o complexo que envolve ligação σ entre C e Pt dicoordenada (forma A) é mais estável do que aquele que apresenta ligação π doadora entre eles (forma C). Dentre os complexos de piridina-Pt₄ que envolvem a sobreposição dos orbitais d do metal ao orbital p não ligante do N, somente a forma E é estável.

Em todos os casos, a energia de adsorção aumenta quando se comparam os valores obtidos para os complexos de Pt₇ e Pt₄. No entanto, a forma B dos complexos foi a que mais se estabilizou, ficando mais próxima da forma A, que é sempre a mais estável.

Assumindo-se que a porção quinolinica da CD adsorvida sofra as mesmas distorções calculadas para quinolina no complexo Pt₇, então a conformação aberta da CD (com o orbital p não ligante do N quinuclidínico) prevalece sobre as demais num grau superior ao previsto com essa molécula isolada.

Bibliografia

1. Y. Orito; S. Imai; S. Niwa; G.H. Nguyen, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1979**, 37, 173.
2. H. U. Blaser, *Tetrahedron: Asymmetry*. **1991**, 2, 843.
3. A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 115, 473.
4. P. A. Meheux; A. Ibbotson; P. B. Wells, *J. Catal.* **1991**, 128, 327.
5. S. P. Griffiths; J. P. Wells, *Appl. Catal. A: Chem.* **2000**, 191, 193.
6. J. T. Wehrli; A. Baiker; H. U. Blaser; H. P. Jalett, *J. Mol. Catal.* **1989**, 57, 245.
7. T. Bürgi; A. Baiker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12920.
8. P. B. Wells; A. G. Wilkinson, *Top. Catal.* **1998**, 5, 39.
9. P. J. Collier; A. Iggo; R. Whyman, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 146, 149.
10. A. Pfaltz; T. Heinz, *Top. Catal.* **1997**, 4, 229.

11. G. Farkas; K. Fodor; A. Tungler; T. Máthé; G. Tóth; R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 138, 123.
12. A. Baiker; H. U. Blaser, "HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS: ORGANICS REACTIONS", 2422-2436.
13. T. Evans; A. P. Woodhead; A. Gutiérrez-Sosa; G. Thonton; T. J. Hall; A. A. Davis; N. A. Young; P. B. Wells; R. J. Oldman; O. Plashkevych; O. Vahtras; H. Agren; V. Carravetta, *Surf. Sci.* **1999**, 436, L691.
14. J. W. de M. Carneiro; C. da S. B. de Oliveira; F. B. Passos; D. A. G. Aranda; P. R. N. de Souza; O. A. C. Antunes, submetido ao Journal of the Brazilian Chemical Engineering Society.
15. J. L. Margitfalvi; E. Tfirst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 81.
16. O. Schwalm; J. Weber; J. Margitfalvi; A. Baiker, *J. Mol. Catal.* **1993**, 297, 285.
17. O. Schwalm; J. Weber; B. Minder; A. Baiker, *Int. J. Quan. Chem.* **1994**, 52, 191.
18. G. J. Huntchings; D. J. Willock, *Top. Catal.* **1998**, 5, 177.
19. T. Bürgi; F. Atamny; R. Schlögl; A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5953.
20. R. L. Augustine; S. K. Tanielyan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 112, 93.
21. T. Bürgi; A. Baiker, *J. Catal.* **2000**, 194, 445.
22. J. W. de M. Carneiro, C. da S. B. de Oliveira, F. B. Passos, D. A. G. Aranda, P. R. N. de Souza, O. A. C. Antunes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, no prelo.
23. R. M. Watwe; R. D. Cortright; J. K. Norskov; J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 2299.
24. A. D. Beck, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
25. P. J. Hay; W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
26. A. Fahmi; R. A. van-Santen, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5676.
27. E. Poulain; V. Bertin; S. Castillo; A. Cruz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 385.
28. R. A. van-Santen; M. Neurock, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1995**, 37, 557.
29. O. Maresca; A. Allouche; J. P. Aycard; M. Rajzmann; S. Clemendot; F. Hutschka, *J. Mol. Struct.* **2000**, 505, 81.
30. D. Dai; K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 648.
31. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1013.
32. S. Haq; D. A. King, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16957.
33. A. L. Johnson; E. L. Muetterties; J. Stöhr; F. Sette, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4071.
34. ³⁴ G. D. H. Djijkstra; R. M. Kellog; H. Winberg; J. S. Svendsen; I. Marko; K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8069.
35. ³⁵ T. Bürgi; Z. Zhou; N. Künzle; T. Mallat; A. Baiker, *J. Catal.* **1999**, 183, 405.



Análise Termodinâmica da Produção de Hidrogênio para Células Combustíveis Via (Etanol + Água + Ar)

Wilson Guimarães da S. Júnior, Moilton R. Franco Júnior, Ricardo Reis Soares*.

Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química Av. João Naves de Ávila, 2160 Campus Santa Mônica - Bloco K CEP 38408 - 100 Uberlândia - MG

e-mail: rrsouares@ufu.br

Resumo - Abstract

Uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir de etanol, ar e água foi feita visando aplicações em células combustíveis. A energia livre de Gibbs total do sistema foi escrita considerando fase gasosa não ideal e minimizada para obter a composição de equilíbrio. A composição de alimentação e a temperatura foram variáveis utilizadas para avaliar e discutir os resultados. Notou-se que, na faixa de condições operacionais, a produção de hidrogênio foi maximizada com os aumentos da temperatura, razão etanol/oxigênio e com quantidades de água adequada.

A thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol, air and water was done for fuel cells applications. The total Gibbs Free Energy (G) of the reaction system was written considering non ideal gaseous phase and minimized to obtain the equilibrium composition. Feed composition and temperature were variables used to evaluate and discuss the results. It should be noted that for the range of operational conditions hydrogen production was maximized with increasing of the temperature and the ethanol/oxygen ratio and with suitable amounts of water.

Introdução

O programa norte-americano para redução de emissões poluentes automotivas estabelece, em seu cronograma, que seja alcançado o nível de emissão zero em 2004. Desde então, as três maiores indústrias automobilísticas norte-americanas vêm investindo em programas de P&D para o desenvolvimento de protótipos que possam ser comercializados em 2004 [1,2]. O provável veículo, "o carro do futuro", será movido a energia elétrica produzida por células combustíveis (fuel cells). Estes dispositivos são, basicamente, conversores eletroquímicos que produzem eletricidade pela oxidação direta do hidrogênio [3,4]. Vale ressaltar que além da redução da emissão de poluentes, o uso de células combustíveis propiciará um aumento ainda maior de nossa matriz energética pelo simples fato de economizarmos cerca de duas vezes mais combustível com as células combustíveis do que com os motores pistonados. Isto é comprovado pela eficiência termodinâmica (100%) de conversão de energia elétrica a mecânica.

Embora o protótipo que utiliza cilindros de hidrogênio puro como combustível, esteja num estágio de desenvolvimento superior aos demais modelos, ele apresenta três grande desvantagens: segurança, transporte e infra-estrutura atual de abastecimento, tanto de produção como de fornecimento.

Por esta razão, as indústrias automotivas envolvidas vêm trabalhando freneticamente para o desenvolvimento do protótipo movido à metanol ou à gasolina, para que este esteja disponível em 2004. Neste protótipo o hidrogênio é gerado internamente pela reação catalítica de reforma do combustível com o vapor. Além destas, e pelo mesmo motivo, as grandes companhias de petróleo, vêm se interessando no desenvolvimento do protótipo com conversores de metanol ou gasolina, apesar de emitir CO₂ para a atmosfera.

Tal interesse pode ser traduzido pelo aumento de investimentos e parcerias em P&D para esta tecnologia, visando superar o atual estágio de desenvolvimento dos protótipos movidos a hidrogênio liquefeito.

Para o Brasil, por já possuir uma infra-estrutura de abastecimento e produção de etanol, através de fontes renováveis, para fins automotivos, a escolha deste, como provedor de H₂ para as células combustíveis, é altamente aconselhável. Isto é ressaltado pelo fato das atuais células combustíveis [5,6] ou aquelas de carbonato fundido [7,8] ou de polímeros sólidos [9] poderem ser providas por etanol. Nestes, como em outros trabalhos [10-12] que pesquisaram a busca de catalisadores eficientes, a reação de reforma do etanol com vapor de água foi enfatizada.

Entretanto, tal como a reforma do metanol, a reforma do etanol é altamente endotérmica e, portanto, temperaturas elevadas são necessárias para que conversões satisfatórias sejam mantidas. Logo, seria necessário o uso de baterias para que esta energia adicional fosse fornecida, o que poderia ser inviável energeticamente.

Alguns pesquisadores como em [13], vêm conseguindo recentemente superar este impasse tecnológico através do uso de dois leitos catalíticos ou de catalisadores bifuncionais: alguns sítios realizariam a reação de oxidação com o ar do metanol (exotérmica) e outros a reação de deslocamento (shift) (endotérmica). Desta forma, ter-se-ia uma autotermicidade do processo.

A análise termodinâmica da reação de reforma do etanol realizada por Garcia & Laborde [15], relata a quantidade de hidrogênio no equilíbrio, variando: pressão, temperatura e composição da alimentação (água e etanol). Vasudeva et al. [16] utilizou o mesmo método [15], entretanto considerou a pressão atmosférica e a formação de carbono (sólido). Este é um fato importante já que o mesmo pode causar a desativação do catalisador.

O método utilizado neste trabalho, ao contrário de outros já publicados [15,16], considera a reação de oxidação do etanol, já que a alimentação é formada de água, ar e etanol. Além disto, considera-se também a fase gasosa não ideal, o que acarreta uma maior precisão do método.

A formação de carbono, assim como todos os outros componentes, foi quantificada utilizando o método não-estequiométrico, enquanto Vasudeva et al. [16] utilizou uma composição do método não-estequiométrico com o método estequiométrico para a solução do mesmo problema.

Devido a escassez de trabalhos usando o etanol, como combustível, nesta combinação de processos (oxidação - deslocamento), o presente trabalho tem como objetivo a análise termodinâmica levando em consideração a combinação dos processos acima citados.

Metodologia Utilizada

Utilizando o método da minimização da energia livre de Gibbs [17], determinou-se a quantidade de cada componente em equilíbrio no sistema reacional, sem nenhum conhecimento prévio das equações químicas estequiométricas do sistema reacional. As únicas informações necessárias para a utilização deste método

são: A energia livre de Gibbs de formação em função da temperatura e o coeficiente de fugacidade para cada componente presente na mistura em equilíbrio.

A minimização da energia livre de Gibbs deve ser feita condicionada ao balanço atômico de cada elemento presente no equilíbrio. A equação (1), a seguir, deverá ser minimizada:

$$n_i G_i = \sum_{i=1}^N n_i (\Delta G_i^f + RT \ln(\hat{n}_i \phi_i / n_i) + \ln(P)) \rightarrow \text{Mínimo} \quad (1)$$

Onde:

- n_i - Número de moles do componente i;
- G_i - Energia livre de Gibbs de formação do componente i;
- G - Energia livre de Gibbs total
- N - Número de moles total
- P - Pressão do sistema reacional
- T - Temperatura do sistema reacional
- R - Constante dos Gases Ideais
- φ - Coeficiente de fugacidade do componente i

Os coeficientes de fugacidade foram calculados integrando a expressão de definição para a equação virial [14]:

$$\hat{\phi}_i = \exp\left(\frac{2P}{RT} \left(\sum_{j=1}^N y_j B_{ij}\right) - \ln(Z_m)\right) \quad (2)$$

$$Z_m = 1 + \frac{B_m P}{RT} \quad (3)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (4)$$

Onde:

- y_j - fração molar na mistura gasosa
- B_{ij} - Segundo coeficiente virial cruzado
- Z_m - Fator de compressibilidade da mistura
- B_m - Segundo coeficiente virial da mistura,

O segundo coeficiente (B) da equação virial é computado pela correlação de Tsonopoulos [14]:

$$\frac{B_{ij} P}{RT c_{ij}} = f_{ij}^{(0)}(T_{c_{ij}}) + \omega_{ij} f_{ij}^{(1)}(T_{c_{ij}}) + f_{ij}^{(2)}(T_{c_{ij}}) \quad (5)$$

Onde:

- P_{c_{ij}} - pressão crítica do binário ij
- T_{c_{ij}} - temperatura crítica do binário ij
- ω_{ij} - fator acêntrico do binário ij
- T_{r_{ij}} - temperatura reduzida do binário ij

Sendo f_{ij}^(k)(T_{r_{ij}}) expressões envolvendo as interações dos componentes presentes no sistema em equilíbrio [14].

Para altas temperaturas (T_r > 1), o último termo à direita da equação (5) pode ser desconsiderado.

Os componentes considerados presentes no equilíbrio são: 1 - etanol, 2 - água, 3 - dióxido de carbono, 4 - metano, 5 - monóxido de carbono, 6 - hidrogênio, 7 - metanol, 8 - acetaldeído, 9 - ácido acético, 10 - etileno, 11 - carbono, 12 - oxigênio, 13 - nitrogênio

Considera-se que o carbono apareça na forma de grafite (ΔG_f=0), podendo assim negligenciar sua contribuição na energia livre de Gibbs total, incluindo-o apenas no balanço de espécies químicas.

A função da energia livre de Gibbs total foi minimizada utilizando a *Optimization Toolbox* do software *Matlab* produzido pela *The MathWorks, Inc.*

Resultados e Discussão

Os resultados foram obtidos variando a composição da alimentação e a temperatura.

A composição da alimentação pode ser visualizada nas tabelas e gráficos sob a forma de razões molares, cabe ressaltar a nomenclatura usada: R₁ = número de moles de etanol na alimentação/número de moles de oxigênio na alimentação, R₂ = número de moles de água na alimentação/número de moles de etanol na alimentação.

Todos os dados foram obtidos à pressão atmosférica, uma vez que testes com pressões superiores, indicaram pequena quantidade de hidrogênio no equilíbrio.

Não se verifica a presença de etanol, oxigênio, metanol, ácido acético, acetaldeído e etileno, para todas as condições analisadas. A ausência de etanol indica sua conversão total.

A figura 1 mostra o acréscimo da fração molar de hidrogênio em equilíbrio, com os aumentos da temperatura e R₁.

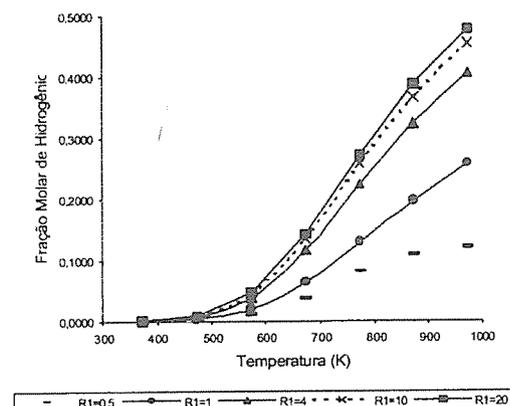


Figura 1. Fração molar de hidrogênio x Temperatura

Mesmo dobrando a razão de alimentação R₁ de 10 para 20 percebe-se uma pequena influência na quantidade de hidrogênio presente no equilíbrio (Fig. 1).

Através da figura 11, observa-se também, a grande formação de carbono com o aumento da razão R₁ (etanol/oxigênio) e com a diminuição da temperatura. Este fato pode ser extremamente prejudicial, já que provoca a desativação do catalisador.

Através da figura 11, observa-se também, a grande formação de carbono com o aumento da razão R₁ (etanol/oxigênio) e com a diminuição da temperatura. Este fato pode ser extremamente prejudicial, já que provoca a desativação do catalisador.

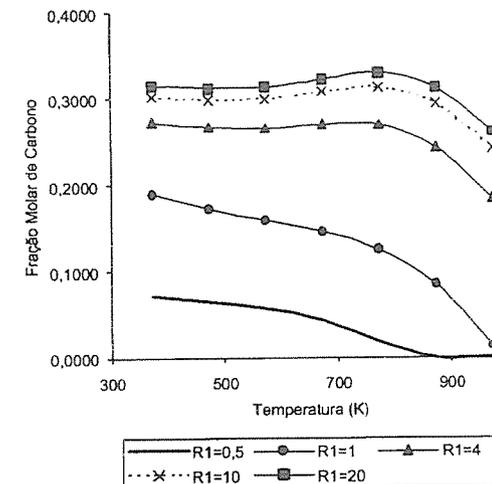


Figura 11. Fração molar de carbono x Temperatura

Analisando a figura 111, observa-se que o aumento da temperatura acarretará simultaneamente o aumento de hidrogênio e as diminuições da água e do metano, o que vem indicar a presença de uma reação de reforma do metano, produzindo hidrogênio.

A baixas temperaturas percebe-se uma grande formação de água (Fig. 111), sendo que a mesma diminui com o aumento da temperatura e diminuição da relação R₁, ou seja, aumento da quantidade de oxigênio ou diminuição da quantidade de etanol presentes na alimentação. A presença de água é prejudicial, já que há uma grande perda de hidrogênio que potencialmente poderia estar na forma de H₂.

O monóxido e o dióxido de carbono apresentam-se em pequenas quantidades para a maioria das condições de

temperatura e alimentação, sendo que o monóxido de carbono apresenta um ligeiro acréscimo a altas temperaturas (Fig. III)

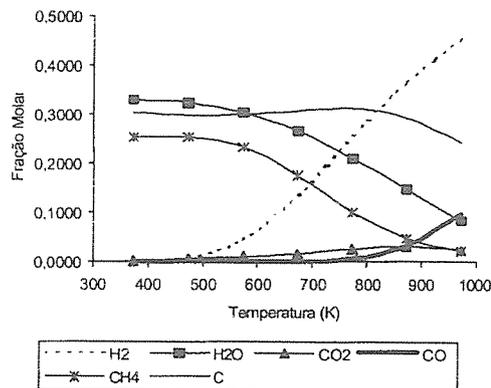


Figura III. Fração molar x Temperatura

Através da análise da tabela I, percebe-se uma grande diminuição da quantidade de carbono no equilíbrio, com a adição de água e aumento da temperatura. Quanto maior a relação de alimentação R_2 (mols de água/mols de etanol) menor será a produção de carbono.

Tabela I. Fração molar de carbono para $R_1=10$

$R_1=10$	$R_2=0,5$	$R_2=1$	$R_2=3$	$R_2=5$	$R_2=7$	$R_2=9$	$R_2=10$
T=673 K	0,2509	0,2207	0,1116	0,0456	0,0014	0,0000	0,0000
T=773 K	0,2507	0,2210	0,1042	0,0331	0,0000	0,0000	0,0000
T=873 K	0,2369	0,1906	0,0616	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
T=973 K	0,1729	0,1176	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

A tabela II mostra que a quantidade de hidrogênio produzido, com alimentação de água, etanol e oxigênio, apresenta pontos de máximo. Para $T=673$ K a maior quantidade de hidrogênio é formado para $R_2=7$, já com o aumento da temperatura, percebe-se a diminuição do valor de R_2 para o ponto de máximo, chegando em $R_2=3$ quando a temperatura é de 973 K. Para esta temperatura tem-se a maior fração molar de hidrogênio em todas as condições estudadas.

Tabela II. Fração molar de hidrogênio para $R_1=10$

$R_1=10$	$R_2=0,5$	$R_2=1$	$R_2=3$	$R_2=5$	$R_2=7$	$R_2=9$	$R_2=10$
T=673 K	0,1349	0,1355	0,1380	0,1399	0,1412	0,1405	0,1398
T=773	0,2598	0,2628	0,2732	0,2802	0,2809	0,2711	0,2655
T=873	0,3775	0,3859	0,4108	0,4166	0,3852	0,3512	0,3339
T=973	0,4741	0,4897	0,5101	0,4519	0,3980	0,3532	0,3339

Através da figura IV não consegue-se provar o consumo de água pela reação de deslocamento.

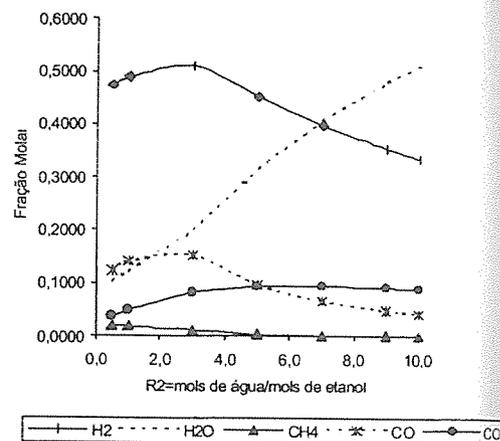


Figura IV. Fração molar x R_2

Para assegurar a confiabilidade dos dados, executou-se o programa para as mesmas condições de alimentação e temperatura usadas por Vasudeva et al. [16] (alimentação de apenas água e etanol), obtendo valores muito próximos. A comparação pode ser vista na tabela III.

Tabela III. Comparação dos resultados (Fração molar) $T=800$ K

$R_1=0$ e $R_1=10$	Programa	Artigo [16]
Etanol	0	0
CO_2	0,2262	0,2263
CH_4	0,0552	0,0541
CO	0,0316	0,0314
H_2	0,6868	0,6879

A tabela IV mostra os resultados para condições de grande formação de carbono (ausência de água na alimentação), houve uma diferença significativa nos valores.

Tabela IV. Comparação dos resultados (Fração molar) $T=800$ K

Apenas Etanol	Programa	Artigo [16]
Etanol	0	0
CO_2	0,0276	0,0497
CH_4	0,1366	0,2095
CO	0,0117	0,0213
H_2	0,3967	0,3507
C	0,4271	0,3686

A diferença entre os resultados para a alimentação apenas de etanol, provavelmente deve-se ao fato de Vasudeva et al. [16] ter utilizado uma junção do método não-estequiométrico e estequiométrico. Para a análise estequiométrica, Vasudeva et al. [16] considerou a reação de Boudouard, como sendo o único meio possível para a formação de carbono. Por outro lado, neste trabalho, utilizou-se apenas o método não estequiométrico para todos os componentes, indicando que a hipótese de Vasudeva (formação de carbono apenas pela reação de Boudouard) pode ser a causa desta divergência.

Conclusões

A análise das tabelas comprova a viabilidade termodinâmica da produção de hidrogênio a partir de etanol, água e ar.

A quantidade de hidrogênio produzido é diretamente proporcional a temperatura. Quanto maior a razão R_1 (mols de etanol/mols de oxigênio) na alimentação, maior será a produção de hidrogênio.

A adição de água (razão R_2) no sistema, diminui consideravelmente a produção de carbono, além de acarretar o aparecimento de valores máximos para a produção de hidrogênio em cada temperatura.

Para as condições analisadas, a quantidade de hidrogênio presente no equilíbrio é máxima para: $R_1=10$, $R_2=3$ e $T=973$ K (tabela II)

Referências Bibliográficas

1. *Automotive Industries* Abril/1999, pp. 6.
2. *Global Contem.* Abril/1999, pp. 2.
3. T. Gilchrist *IEEE Spectrum* Novembro/1998, p. 35.
4. R. Singh *Chemical Engineering Progress* Março/1999, 59.
5. C. A. Luengo; G. Ciampi; M. O. Cencig, C. Steckelberg; M. A. Laborde *Int. Journal of Hydrogen Energy* 1992, 17, 9, 677.
6. J. Wang; S. Wasmus; R. F. Savinell *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 12, 4218.
7. S. Cavallaro; S. Freni *Int. Journal of Hydrogen Energy* 1996, 21, 6, 465-469.
8. G. Maggio; S. Freni; S. Cavallaro *Journal of Power Sources* 1998, 74, 17-23.
9. T. Ioannides; S. Neophytides *Journal of Power Sources* 2000, 91, 150-156.
10. C. A. Luengo; G. Ciampi; M. O. Cencig, C. Steckelberg; M. A. Laborde *Int. Journal of Hydrogen Energy* 1996, 9, 677-681.
11. F. J. Marino; E. G. Corrella; S. Duhalde; M. Jobbagy; G. Laborde *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 23, 12, 1095-1101.
12. I. J. Marrochio; N. R. C. F. Machado in Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 2, 186.
13. C. Jiang; D. L. Trimm; M. S. Wainwright *Chem. Eng. Technology* 1995, 18, 1-6.
14. C. Tsounopoulos; J. L. Heidman *Fluid Phase Equilibria* 1990, 57, 261-276.
15. E. Y. Garcia; M. A. Laborde *Int. Journal of Hydrogen Energy* 1991, 16, 307-312.
16. K. Vasudeva et al. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 1996, 21, 13-18
17. S. M. Walas *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Ed. Butterworth Publishers, 1985, 463-495.



Estimação de parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação do 2-butanol através de planejamento de experimentos

Oscar W. Perez-Lopez^{1*}, Nilson R. Marcilio¹, José M. C. Bueno²

¹Departamento de Engenharia Química - UFRGS, Rua Luiz Englert s/n, 90040-040-Porto Alegre - RS
perez@enq.ufrgs.br

²DEQ - UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235,13565-905 São Carlos - SP

Resumo - Abstract

Foram estimados parâmetros cinéticos para a desidrogenação do butanol utilizando-se planejamento de experimentos, para um modelo tipo LHHW em 2 sítios ativos com a reação superficial como etapa limitante. Os dados foram obtidos em micro-reator de leito fixo utilizando-se como variáveis a temperatura de reação, o fator tempo de residência e as concentrações de reagentes na alimentação. Para a otimização dos parâmetros, foram utilizados como critérios a minimização do volume da região de confiança dos parâmetros e após a maximização do menor autovalor. Adotou-se também uma reparametrização visando reduzir a interação entre os fatores exponenciais e pré-exponenciais das equações de Arrhenius e Van't Hoff. Os resultados mostram que o planejamento diminui o número de experimentos necessários para a estimação dos parâmetros do modelo e que o critério do volume mínimo foi mais eficiente na redução da incerteza nos parâmetros.

The kinetic parameters for the 2-butanol dehydrogenation were estimated by experimental design, using LHHW-type model in two active sites and surface reaction as controlling step. The data were obtained in fixed bed microreactor and variables adopted were the temperature reaction, the residence time and the inlet concentration of reactants. For the parameter optimization problem, were used two approaches: the minimum volume design and the shape design. It was also used a model reparameterization aiming to reduce the interaction between Arrhenius parameters. The results show that the experimental design decreases the number of necessary experiments to estimate model parameters. The parameter uncertainty was more reduced with the minimum volume approach than shape one.

Introdução

No estudo da cinética de reações catalíticas heterogêneas, uma primeira etapa consiste na escolha de um modelo adequado para representar a reação. Após a escolha do modelo, a segunda etapa refere-se à estimação precisa dos parâmetros do modelo. Ambas etapas podem ser conduzidas através de planejamento de experimentos visando a redução do número de experimentos a serem realizados. A discriminação de modelos para a escolha de um modelo adequado a partir de vários modelos possíveis, bem como a otimização de parâmetros, tem sido bastante estudada (Box and Hill, 1967; Froment and Mezaki, 1970; Hill, 1978; Buzzi-Ferrari and Forzatti, 1983; Agarwal and Brisk, 1985; Pinto et al, 1990; Froment and Bischoff, 1990; Gonzalez-Velasco et al, 1991; Garcia-Ochoa

et al, 1992), embora muitos destes trabalhos tenham sido apenas estudos teóricos, ou simulações com dados obtidos previamente.

Para modelos cinéticos do tipo Langmuir-Hinshelwood - Hougen-Watson (LHHW) é necessário estimar a constante de velocidade e as constantes de adsorção. Se for incluída a dependência com a temperatura, tem-se como parâmetros a energia de ativação e as entalpias de adsorção, além dos respectivos fatores pré-exponenciais. Tradicionalmente isto é feito através do ajuste de dados isotérmicos obtendo-se assim as constantes de adsorção e a constante de velocidade para cada temperatura. A seguir, a energia de ativação e as entalpias de adsorção são calculadas ajustando-se a forma linear das equações de Arrhenius e Van't Hoff, o que nem sempre resulta em um

adequado ajuste uma vez que, geralmente, tem-se apenas dados em 3 ou 4 temperaturas.

Por outro lado, a obtenção de dados não-isotérmicos visando a estimação dos parâmetros do modelo cinético expresso em termos das relações de Arrhenius e Van't Hoff, pode resultar em um trabalho extenso. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é a estimação de parâmetros cinéticos utilizando planejamento de experimentos e adotando-se os seguintes critérios de otimização: i) minimização do volume da região de confiança dos parâmetros e ii) maximização do menor autovalor. O procedimento foi aplicado para a reação de desidrogenação do 2-butanol.

Experimental

Os dados de atividade utilizando-se óxido de zinco como catalisador, foram obtidos em um micro-reator tubular de leito fixo operado na forma integral. O equipamento está constituído de duas bombas dosadoras tipo seringa para alimentação dos reagentes líquidos 2-butanol e metil-etil-cetona, e dois controladores de fluxo mássico para hidrogênio e nitrogênio. O reator é aquecido por um forno elétrico com controlador PID. A análise dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa em linha em um equipamento Varian 3600 Cx, com amostragem automática. Outras características do equipamento foram apresentadas anteriormente (Perez-Lopez *et al.*, 2001).

Os dados experimentais, foram tratados pelo método integral de análise cinética, isto é, utilizando-se dados de grau de conversão (X_A) e fator tempo de residência. A conversão calculada foi obtida integrando-se a equação de continuidade para um reator tubular com fluxo "plug".

Neste caso, a equação resulta ser implícita em termos do grau de conversão. Os parâmetros cinéticos foram estimados, minimizando-se a função objetivo em termos do grau de conversão, pela escolha adequada dos parâmetros. A estimação de parâmetros foi efetuada pelo método dos mínimos quadrados não-linear (Marquardt, 1963; Himmelblau, 1970). Os cálculos foram realizados utilizando-se um programa desenvolvido em linguagem Fortran.

As variáveis utilizadas para a região experimental foram: a temperatura de reação, o fator tempo de residência (W/F_{s0}) e a razão molar metil-etil-cetona /2-butanol na alimentação (β). Além disso, manteve-se constante a razão molar H_2 /2-butanol na alimentação (β).

Modelo cinético

A reação de desidrogenação do 2-butanol pode ser representada pela seguinte equação estequiométrica:



onde A = 2-butanol, R = metil-etil-cetona e S = hidrogênio.

O modelo a ser otimizado, em relação a seus parâmetros, corresponde a um mecanismo em 2 sítios ativos diferentes, tendo como etapa limitante a reação superficial. A expressão correspondente é:

$$r_A = \frac{kK_A(P_A - P_R P_S / K_{eq})}{(1 + K_S P_S)(1 + K_A P_A + K_R P_R)} \quad (1)$$

Onde k = constante de velocidade, K_i = constantes de adsorção, P_i = pressões parciais dos componentes da reação e K_{eq} = constante de equilíbrio termodinâmico.

A influência da temperatura foi considerada através da equação de Arrhenius para a constante de velocidade:

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

e a equação de Van't Hoff para as constantes de adsorção:

$$K_i = K_{i0} \exp(\Delta H_i / RT) \quad (3)$$

Substituindo-se estas expressões na equação (1), obtém-se a seguinte expressão para o modelo cinético:

$$r_A = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) K_A \exp\left(\frac{\Delta H_A}{RT}\right) \left[P_A - \frac{P_R P_S}{K_{eq}} \right]}{\left[1 + K_{S0} \exp\left(\frac{\Delta H_S}{RT}\right) P_S \right] \left[1 + K_{A0} \exp\left(\frac{\Delta H_A}{RT}\right) P_A + K_{R0} \exp\left(\frac{\Delta H_R}{RT}\right) P_R \right]} \quad (4)$$

Conseqüentemente, os parâmetros a serem otimizados seriam: os fatores pré-exponenciais (k_0 , K_{A0} , K_{R0} , K_{S0}), a energia de ativação (E_a) e as entalpias de adsorção (ΔH_A , ΔH_R e ΔH_S para o 2-butanol, metil-etil-cetona e hidrogênio, respectivamente).

Por outro lado, uma vez que a inclusão da temperatura aumenta o grau de não-linearidade da equação (1) e há uma interação entre os fatores pré-exponenciais e os respectivos parâmetros exponenciais, foi utilizada uma reparametrização visando reduzir problemas computacionais na estimação de parâmetros por regressão não linear (Himmelblau, 1970) evitando assim matrizes singulares ou mal condicionadas. Foi utilizada a seguinte reparametrização, que reduz a correlação entre os fatores pré-exponencial e exponencial e garante valores positivos para os parâmetros (Agarwal and Brisk, 1985):

$$k = \exp(\theta_k) \exp[-T^* \exp(\varphi_k)] \quad (5)$$

$$K_i = \exp(\theta_i) \exp[T^* \exp(\varphi_i)] \quad (6)$$

Estas expressões correspondem às equações (2) e (3) reparametrizadas. Sendo que:

$$T^* = 1/T - 1/T_{ref}$$

Onde T_{ref} é uma temperatura de referência e geralmente é considerada como uma temperatura média.

Substituindo-se estas expressões na equação (1), obtém-se o modelo cinético reparametrizado onde os oito parâmetros a serem estimados são: θ_k e θ_p para a constante de velocidade e θ e η para cada constante de adsorção.

Crítérios de otimização

Foram utilizados os seguintes critérios de otimização:

1-Critério do volume mínimo (CVM)

Este critério visa a minimização da região de confiança dos parâmetros, que pode ser representada por:

$$V = \frac{C(\delta^{1/2})^p}{\sqrt{\det X^T X}} \quad (7)$$

onde p é o número de parâmetros do modelo, C é uma constante que depende da dimensão do espaço dos parâmetros e δ depende do nível de probabilidade e do número de graus de liberdade. Os elementos da matriz X são dados pelas derivadas parciais do modelo em relação aos parâmetros. Observa-se que para a minimização do volume da região de confiança dos parâmetros, o experimento determinado pelo planejamento, deverá ser efetuado nas condições onde o determinante da matriz $X^T X$ for máximo.

2-Critério Forma (CF)

Neste critério, proposto por Hosten (1974), o objetivo é tornar o mais esférico possível a região de confiança dos parâmetros, através da maximização do menor autovalor da matriz $X^T X$ (ou do inverso da matriz variância-covariância), o que conduz a uma máxima contração do eixo principal da hiper-elipsóide que representa a região de confiança dos parâmetros. A equação padrão que representa uma hiper-elipsóide com dimensão p , em notação escalar, é a seguinte:

$$\left(\frac{u_1}{\sqrt{\delta/\lambda_1}}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{\sqrt{\delta/\lambda_2}}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_p}{\sqrt{\delta/\lambda_p}}\right)^2 = 1 \quad (8)$$

onde:

λ_p = autovalores da matriz variância-covariância inversa.

u_p = eixos da hiper-elipsóide de confiança.

δ = constante que depende do número de graus de liberdade e do nível de probabilidade adotado.

Observa-se, portanto, que os comprimentos dos eixos da hiper-elipsóide são inversamente proporcionais à raiz quadrada dos autovalores.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 apresenta-se a malha experimental e as condições experimentais adotadas durante o planejamento de experimentos. Uma vez que tem-se oito parâmetros a serem estimados, são necessários pelo menos nove experimentos preliminares. Foram utilizados dez experimentos preliminares obtidos em duas temperaturas, variando-se o fator tempo de residência e mantendo-se constantes as razões molares α e β . Pode-se notar que as condições determinadas pelo planejamento estão localizadas, com exceção da temperatura, principalmente nas fronteiras da região experimental, particularmente no que se refere ao fator tempo de residência e à concentração de metil-etil-cetona na alimentação (α). Para esta última variável, o planejamento tem determinado principalmente condições com a menor concentração de metil-etil-cetona ($\alpha = 0,003$), talvez devido aos experimentos preliminares terem sido realizados com uma razão $\alpha = 0,1$. Com relação à temperatura, observa-se que as condições determinadas pelo planejamento foram principalmente nas temperaturas intermediárias, possivelmente em função dos pontos preliminares terem sido realizados nas temperaturas extremas. Pode-se notar que o planejamento procurou explorar a região experimental variando amplamente as conversões utilizadas.

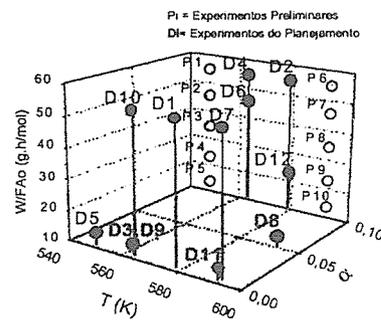


Figura 1. Malha experimental e condições adotadas no planejamento de experimentos.

A tabela 1 apresenta a evolução do volume da região de confiança, calculado a partir do inverso da raiz quadrada do determinante da matriz $X^T X$, em função do número de

experimentos. Nesta tabela também apresentam-se os valores experimentais das conversões para as diferentes condições. Nota-se que no início do planejamento o volume da região de confiança é extremamente alto. Neste estágio isto poderia ser atribuído a um cálculo impreciso dos autovalores, já que o determinante da matriz $X^T X$ tem sido calculado a partir do produto dos autovalores. A partir do segundo experimento determinado pelo planejamento, tem-se uma melhor estimativa do volume da região de confiança dos parâmetros. Após a adição dos próximos experimentos do planejamento ocorre uma expressiva diminuição deste volume. Embora até o experimento D7 tenham ocorrido algumas oscilações no volume da região de confiança, como resultado do rearranjo nos valores dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança, após este experimento observa-se uma redução mais suave do volume da região de confiança, com os parâmetros tendendo a seus valores finais.

Tabela 1. Evolução do volume da região de confiança dos parâmetros em função do número de experimentos do planejamento.

Experimento	Conversão (X_A exp)	Vol = $1/(\det X^T X)^{1/2}$ ($\times 10^{13}$)
D1	0,634	$2,1 \times 10^7$
D2	0,628	2400
D3	0,264	270
D4	0,399	700
D5	0,106	126
D6	0,391	645
D7	0,719	30
D8	0,434	14
D9	0,264	9
D10	0,489	8,6
D11	0,494	5
D12	0,436	4,3

A partir do décimo experimento do planejamento (D10), o critério de otimização do volume mínimo (CVM) foi substituído pelo critério forma (CF) já que no último

estágio não havia sido observada uma redução significativa no volume da região de confiança. O critério CF visa tornar o mais esférica possível a região de confiança dos parâmetros através da maximização do menor autovalor. Foram realizados mais 3 experimentos utilizando-se este critério, tendo-se observado um pequeno aumento no menor autovalor (λ_1) e também uma ligeira diminuição do volume da região de confiança, conforme apresenta-se na Tabela 1. Após a realização do experimento D12, o planejamento foi interrompido porque não houve aumento apreciável de λ_1 e praticamente todas as condições da malha experimental conduziam a valores muito próximos para a maximização deste autovalor, indicando que não seria mais possível, dentro da região experimental adotada, obter uma melhor precisão para os parâmetros.

Na Figura 2 ilustra-se a evolução do intervalo de confiança dos parâmetros em função do número de experimentos determinados pelo planejamento. Estes valores foram calculados multiplicando-se o desvio padrão de cada parâmetro pelo valor t de Student tabelado para $(n - p)$ graus de liberdade e utilizando-se um nível de confiança de 95%, significando portanto a dispersão individual de cada parâmetro, ou seja o valor real do parâmetro estaria entre o valor obtido na regressão mais/menos o valor apresentado nesta figura. Os valores estão representados em duas escalas diferentes para uma melhor visualização. Os parâmetros que apresentaram um maior intervalo de confiança foram o fator pré-exponencial e exponencial para o hidrogênio (θ_S e θ_P , respectivamente) e o fator exponencial para a metil-etil-cetona (θ_R), cujos valores estão representados na ordenada direita. Este último parâmetro, que havia apresentado o maior intervalo de confiança corresponde, justamente, ao menor autovalor (λ_1) e verifica-se que a aplicação do critério CF reduz muito pouco este intervalo de confiança, não sendo justificada portanto a realização de experimentos adicionais, conforme comentado anteriormente. Os outros parâmetros apresentaram intervalos de confiança muito menores e estão representados na ordenada esquerda. Os parâmetros com menor intervalo de confiança e portanto os mais precisos foram θ_R , θ_P e θ_S , enquanto que os outros parâmetros apresentaram precisão intermediária.

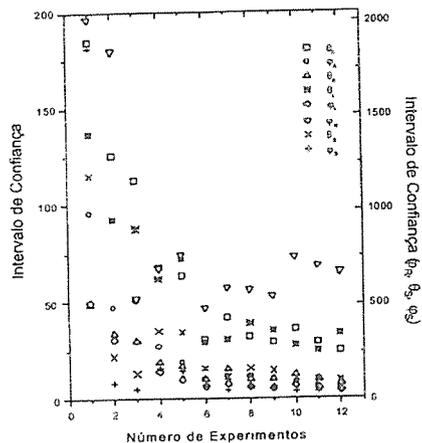


Figura 2. Evolução do intervalo de confiança dos parâmetros em função do número de experimentos determinados pelo planejamento.

Com os parâmetros obtidos, pode-se encontrar os valores dos parâmetros originais aplicando-se as relações utilizadas para a reparametrização. As equações resultantes para as constantes de adsorção e a constante de velocidade foram:

$$k = 4,96 \cdot 10^{28} \exp(-318500 / RT)$$

$$K_A = 3,94 \cdot 10^{-19} \exp(209150 / RT)$$

$$K_R = 184,7 \exp(1230 / RT)$$

$$K_S = 2,61 \cdot 10^{-9} \exp(82225 / RT)$$

onde R é dado em J/mol.K

Calculando-se os valores das constantes de adsorção para uma dada temperatura, obtém-se a seguinte seqüência: $K_R > K_A > K_S$, indicando uma forte adsorção para a metil-etil-cetona, uma adsorção intermediária para o 2-butanol e uma adsorção muito fraca para o hidrogênio. Para comparar a energia de ativação obtida neste trabalho com dados disponíveis na literatura, a partir do termo cinético kK_A obtém-se um valor de 109,3 kJ. Ravi and Raghunatham (1988) e Miller and Wu (1972) obtiveram 45,3 kJ e 124,7 kJ, respectivamente.

Uma análise dos resultados obtidos demonstra que, de um lado, o planejamento efetivamente reduz o número de experimentos necessários para a estimação dos parâmetros. Por outro lado, embora tenha sido obtida uma redução significativa do volume da região de confiança

dos parâmetros, não foi possível obter todos os parâmetros significativamente diferentes de zero. Isto poderia estar associado a diferentes fatores, entre os quais a malha experimental adotada, já que os dois parâmetros para a adsorção do hidrogênio ficaram entre os menos precisos o que poderia estar relacionado ao fato de ter-se mantido constante a razão β ($H_2/2$ -butanol na alimentação). O objetivo de ter-se adotado β constante foi para reduzir o número de variáveis independentes e, principalmente, porque experimentos preliminares indicaram uma fraca influência no grau de conversão variando-se a vazão do hidrogênio alimentado, obtendo-se assim, um valor baixo para a constante de adsorção do hidrogênio, comparada às outras constantes de adsorção. Entretanto, apesar dos parâmetros para a constante de adsorção do hidrogênio terem apresentado um valor alto para o intervalo de confiança, não significa que esta constante de adsorção (K_S) possa ser removida da equação de velocidade de reação, já que pela estrutura que apresenta este modelo, no caso de considerar-se o valor de K_S nulo, resultaria em uma expressão que corresponde a um mecanismo envolvendo apenas um sítio ativo. Uma modificação das condições experimentais, por exemplo através da utilização de nitrogênio para variar a pressão parcial do hidrogênio, poderia possivelmente melhorar a precisão desta constante de adsorção.

No que se refere ao parâmetro com o maior intervalo de confiança, que corresponde ao fator pré-exponencial para a metil-etil-cetona, observou-se que este parâmetro converge para o limite da restrição imposta para a estimação dos parâmetros, razão pela qual não foi possível uma maior redução do seu intervalo de confiança. Cabe destacar que o uso de limites para a convergência dos parâmetros é conveniente, principalmente, para evitar problemas durante o cálculo das funções exponenciais do modelo reparametrizado.

Com relação aos critérios de otimização utilizados, observa-se que o critério CVM tem-se mostrado eficiente, enquanto que para o critério CF não foi possível verificar isto, provavelmente pelas restrições experimentais. Todavia, o uso simultâneo dos dois critérios é plausível, em lugar de optar por um deles, tendo-se em vista que eles estão diretamente relacionados (o determinante da matriz $X^T X$ é igual ao produto dos autovalores) e a implementação numérica de ambos critérios é relativamente simples. Por outro lado, o uso da reparametrização, embora assegure valores positivos para os parâmetros e evite problemas numéricos, apesar de reduzir a interação entre o fator exponencial e pré-exponencial, parece não ter eliminado a correlação global entre os parâmetros cujo valor foi de 0,70 ao final do processo. Para diminuir a correlação global, após o uso do critério CF poderia ser aplicado o critério proposto por Pritchard and Bacon (1978), para o planejamento de experimentos adicionais com esta finalidade.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o planejamento reduz o número de experimentos necessários para a estimação dos parâmetros, uma vez que foram necessários apenas doze experimentos determinados pelo planejamento dentro da malha experimental adotada.

A constante de adsorção de hidrogênio apresentou baixos valores comparados com a constante de adsorção do 2-butanol e da metil-etil-cetona, sendo que esta última apresenta uma constante de adsorção praticamente independente da temperatura.

Dos critérios de otimização utilizados, o critério do volume mínimo apresentou-se mais eficiente na redução do intervalo de confiança dos parâmetros.

Agradecimentos

Este trabalho foi possível graças ao apoio financeiro da FAPERGS e FAPESP.

Referências Bibliográficas

1. A. K. Agarwal; M. L. Brisk. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, *24*, 203.
2. G. E. P. Box; W. J. Hill. *Technometrics.*, **1967**, *9*, 57.

3. G. Buzzi-Ferraris; P. Forzatti. *Chem. Eng. Sci.* **1983**, *38*, 225.
4. F. Garcia-Ochoa; A. Santos; C. Quincoces. *An. Quim.* **1992**, *88*, 573.
5. J. R. Gonzalez -Velasco; J. A. Gonzales-Marcos; A. Marcos. *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 2161
6. G. F. Froment; K.B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley and Sons, New York, 1990
7. G. F. Froment; R. Mezaki. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 293.
8. P. D. H. Hill. *Technometrics*, **1978**, *20*, 15.
9. D. M. Himmelblau. *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
10. L. H. Hosten. *Chem. Eng. Sci.* **1974**, *29*, 2247.
11. K. J. Miller, J. L. Wu. *J. Catal.* **1972**, *27*, 60.
12. D. W. Marquardt. *J. Soc. Appl. Math.* **1963**, *2*, 431.
13. O. W. Perez-Lopez; N. R. Marcilio; J.M.C. Bueno, III ENPROMER, Santa Fe, Argentina, 2001, submetido.
14. J.C. Pinto; M.W. Lobão; J.L. Monteiro. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 883.
15. D. J. Pritchard; D. W. Bacon. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33*, 1539.
16. S. Ravi; T.S. Raghunathan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, *27*, 2050.



Otimização do Processo Combinado de Reforma com Dióxido de Carbono e Oxidação Parcial de Metano

Ariane Leites Larentis, Neuman Solange de Resende, Vera Maria Martins Salim* e José Carlos Pinto

Programa de Engenharia Química / COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária. CP 68502, Rio de Janeiro, RJ, 21945-970, Brasil
e-mail: vera@peq.coppe.ufrj.br

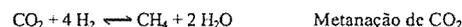
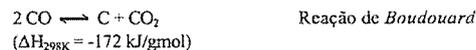
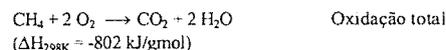
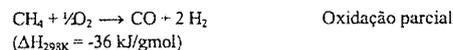
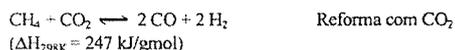
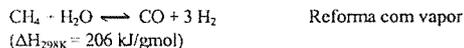
Resumo - Abstract

A otimização do processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial de metano, empregando catalisador 1 % Pt/γ-Al₂O₃, foi estudada visando à produção de gás de síntese com razão unitária hidrogênio/monóxido de carbono, empregada em processos metalúrgicos e na obtenção de policarbonatos, compostos oxigenados e hidrocarbonetos. O estudo foi realizado empregando planejamento experimental e uma modelagem pseudo-fenomenológica, possibilitando a comparação com resultados anteriores obtidos por uma modelagem empírica. A abordagem empírica do processo foi mais eficiente, simples e gerou resultados melhores do que os obtidos pela modelagem pseudo-fenomenológica.

The optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial methane oxidation over a 1 % Pt/γ-Al₂O₃ catalyst was studied in order to produce synthesis gas with hydrogen/carbon monoxide ratio close to 1, for applications in metallurgical and polycarbonates processes and for production of oxygenated compounds and hydrocarbons. The study was performed with the help of experimental design and a pseudo-phenomenological model, in order to compare to previous results obtained through an empirical modeling. The empirical approach was found to be more efficient, simpler and led to better results than those obtained with the phenomenological model approach.

Introdução

O processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial de gás natural tem sido estudado como alternativa para produção de gás de síntese com baixas razões hidrogênio/monóxido de carbono, apropriadas para obtenção de policarbonatos, compostos oxigenados, hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch e para processos metalúrgicos.¹⁻⁶ Neste processo estão envolvidas reações endotérmicas e exotérmicas, como oxidação parcial e total de metano, reforma com vapor e com dióxido de carbono, reação de desproporcionamento (*water-gas shift*), reações de formação de coque e de metanação,^{7,8} descritas a seguir.



A adição de oxigênio à reforma com dióxido de carbono permite reduzir a formação de coque sobre o catalisador, assim como a adição de CO₂ à oxidação parcial diminui a incidência de picos de temperatura no leito.²⁻⁵ Estes fatores são responsáveis pela obtenção de um processo energeticamente favorável^{2,3,9} e com menor tendência à desativação do catalisador.

Os estudos da fenomenologia da formação de gás de síntese usualmente não envolvem todas as reações possíveis, devido à complexidade do sistema. A modelagem fenomenológica é geralmente empregada para investigar que reações são importantes no sistema, para definir mecanismos cinéticos de reação, permitindo a estimação das energias de adsorção e ativação, e para modelar reatores.^{8,10-15} No trabalho de Mark *et al.*⁸, no entanto, mostra-se que a comparação de modelos heterogêneos (*Eley Ridel, Lagmuir-Hinselwood*) com um modelo homogêneo, baseado na estequiometria da reação de reforma com dióxido de carbono, pode não ser conclusiva para estabelecer o mecanismo da reação, uma vez que os resultados são muito próximos em todos os casos.

Neste trabalho, a otimização do processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial de metano foi estudada por uma modelagem pseudo-fenomenológica, uma vez que não foram encontrados na literatura estudos detalhados de mecanismos cinéticos. O estudo foi realizado empregando as técnicas de planejamento fatorial, visando à otimização das condições empregadas de razão oxigênio/metano na alimentação do reator, velocidade espacial e temperatura para obtenção de máximas conversão de metano e seletividade em monóxido de carbono, com razão hidrogênio/monóxido de carbono próximas a 1. Este procedimento foi então comparado com os resultados de otimização obtidos empregando uma modelagem empírica, através de um modelo polinomial, como descrito em Larentis *et al.*^{6,16}

Experimental

Planejamento experimental

A reação de obtenção de gás de síntese foi realizada empregando-se catalisador 1,1 % Pt/γ-Al₂O₃ com área específica de 196 m²/g e área metálica de 93 m²/g_{Pt}, preparado por impregnação seca do suporte γ-Al₂O₃ (AL-3916P, Engelhard Corporation Catalyst) com solução aquosa de Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich, 98 % pureza), de acordo com as condições apresentadas em Larentis *et al.*^{6,16} Os testes catalíticos foram feitos em um micro-reator tubular de quartzo, em uma unidade convencional, com controle de temperatura, vazão e com um cromatógrafo gasoso em linha usando TCD e coluna empacotada do tipo HAYESE P D.

Foram empregados nas reações: gás natural (79 % CH₄, 17 % C₂H₆ e 4 % C₃H₈), ar comprimido e seco (20 % O₂, 79 % N₂ e 1 % Ar) e CO₂ ultrapuro (99,99 %). As

reações foram definidas através da técnica de planejamento fatorial completo, com 3 níveis na razão O₂/CH₄ da alimentação do reator (0,25, 0,40 e 0,55 gmol/gmol), 3 níveis na velocidade espacial GHSV (10000, 15000 e 20000 h⁻¹), definida pela Equação (1), e 7 níveis na temperatura (600, 700, 800, 850, 900, 1000 e 1100 °C).

$$\text{GHSV} = \frac{F_m P_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}}} \quad (1)$$

As condições definidas são compatíveis com as apresentadas na literatura e as empregadas industrialmente.^{2,4,17,18} A razão CO₂/CH₄ da entrada do reator foi mantida constante em 0,37 gmol/gmol, definida por estudos prévios de otimização do processo.¹⁸ O erro experimental foi avaliado através da repetição das reações no ponto central do plano experimental (razão O₂/CH₄ de 0,25 gmol/gmol, GHSV de 15000 h⁻¹ e 850 °C). Foram realizados 90 experimentos para estudos de modelagem e otimização do processo.

Modelagem pseudo-fenomenológica

O modelo utilizado para descrever os dados de concentração molar de CH₄, O₂, CO, H₂, CO₂, H₂O e N₂, obtidos por cromatografia gasosa, foi construído com base nos balanços de massa individuais de cada um destes componentes, considerando-os como gases ideais. O balanço de massa para CH₄ englobou a soma dos hidrocarbonetos presentes no sistema (metano, etano e propano), uma vez que o comportamento destes é muito similar. O modelo descreve as reações químicas por uma cinética pseudo-homogênea, com ordem de reação 1 para todos os componentes envolvidos, desconsiderando os mecanismos de adsorção e de transferência de massa e calor que ocorrem no catalisador. A hipótese de não ocorrência de efeitos de transferência de calor parece compatível com a variação máxima de temperatura verificada no leito catalítico, da ordem de 5 a 10 °C. O emprego da cinética pseudo-homogênea foi a alternativa encontrada para simplificar o problema, reduzir o número de parâmetros a serem estimados e suprir a falta de um mecanismo cinético detalhado destas reações.⁶

As equações gerais do modelo, obtidas pelos balanços de massa individuais e pelo balanço mássico global estão apresentadas nas Equações (2) e (3). O termo de reação química foi definido em base mássica por R₁^{cat}, pelas considerações feitas de cinética pseudo-homogênea de ordem 1 para todos os componentes e constante de velocidade segundo Arrhenius, de acordo com a Equação (4).

$$F \frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{dF}{dx} = m_{\text{cat}} R_{1_i}^{\text{cat}} \quad (2)$$

$$\frac{dF}{dx} = \frac{RT}{P} m_{cat} \left(\sum_{i=1}^{NC} R_i^{cat} \right) \quad (3)$$

$$R_i = p_{cat} R_i^{cat} \text{ onde } R_i = \sum_j q_{i,j} k_j \prod_{\lambda=1}^{NR} c_{\lambda,j} e \quad (4)$$

$$k_j = \exp\left(A_j - \frac{E_j}{RT}\right)$$

As condições de contorno empregadas para resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais, definidas na Equação (5), foram as concentrações molares dos componentes $c_{i,0}$ e o fluxo volumétrico F_0 na alimentação do reator, ambos corrigidos para a pressão e temperatura da reação. As concentrações molares foram calculadas a partir das frações molares obtidas por cromatografia, empregando a lei dos gases ideais.

$$c_{i,0} = \frac{y_{i,0} P}{RT} \text{ e } F_0 = F_m \frac{T_m P_m}{T P} \quad (5)$$

Os parâmetros estimados do modelo pseudo-fenomenológico foram as energias de ativação e fatores de frequência do modelo de Arrhenius, E_j e A_j , para as reações envolvidas na formação de gás de síntese. As reações utilizadas para descrever o processo combinado foram a reforma com vapor, reforma com dióxido de carbono, oxidação parcial e total e reação de desproporcionamento (*water-gas shift*). Como o consumo de oxigênio verificado nos experimentos foi total e instantâneo, verificou-se que a lei de Arrhenius não era a melhor maneira de incluir as reações de oxidação no modelo, uma vez que suas constantes de velocidade são muito altas e a estimativa não é possível. Com estas considerações, as reações de oxidação foram empregadas na modificação das concentrações na alimentação do reator através dos parâmetros λ e ξ que consideram o consumo de oxigênio pela reação de oxidação parcial de metano (produzindo H_2 e CO) e pela oxidação total de metano (produzindo CO_2 e H_2O), respectivamente, segundo a Equação (6). A influência da temperatura foi incluída em uma forma similar a Arrhenius.

$$2\xi + \frac{1}{2}\lambda = c_{O_2,al} \text{ onde } \lambda = \exp\left(\lambda_0 - \frac{\lambda_1}{RT}\right) \quad (6)$$

$$c_{CH_4,0} = c_{CH_4,al} - \xi - \lambda$$

$$c_{O_2,0} = 0$$

$$c_{CO,0} = c_{CO,al} + \lambda$$

$$c_{H_2,0} = c_{H_2,al} + 2\lambda$$

$$c_{CO_2,0} = c_{CO_2,al} + \xi$$

$$c_{H_2O,0} = c_{H_2O,al} + 2\xi$$

$$c_{N_2,0} = c_{N_2,al}$$

Foi considerada no modelo a reversibilidade das reações de reforma com vapor, reforma com dióxido de carbono e de desproporcionamento, devido à possibilidade do sistema ter atingido o equilíbrio termodinâmico. Para a reação de desproporcionamento foi possível descrever a reversibilidade pela constante de equilíbrio na temperatura de 750 °C, $k_{WGS,eq} = 1,15^{19}$, uma vez que na faixa de temperatura empregada nos experimentos este valor não varia de forma significativa. Desta forma, os balanços massa para CH_4 , O_2 , CO , H_2 , CO_2 , H_2O e N_2 , empregando as reações acima descritas, são apresentadas na Equação (7).

$$F \frac{dc_{CH_4}}{dx} + c_{CH_4} \frac{dF}{dx} = m_{cat} (-k_{H_2O} c_{CH_4} c_{H_2O} \quad (7)$$

$$+ k_{H_2O,r} c_{CO} c_{H_2} - k_{CO_2} c_{CH_4} c_{CO_2} + k_{CO_2,r} c_{CO} c_{H_2})$$

$$F \frac{dc_{O_2}}{dx} + c_{O_2} \frac{dF}{dx} = 0$$

$$F \frac{dc_{CO}}{dx} + c_{CO} \frac{dF}{dx} = m_{cat} (k_{H_2O} c_{CH_4} c_{H_2O} - k_{H_2O,r} c_{CO} c_{H_2}$$

$$+ 2k_{CO_2} c_{CH_4} c_{CO_2} - 2k_{CO_2,r} c_{CO} c_{H_2}$$

$$- k_{WGS} c_{CO} c_{H_2O} + \frac{k_{WGS}}{k_{WGS,eq}} c_{CO_2} c_{H_2})$$

$$F \frac{dc_{H_2}}{dx} + c_{H_2} \frac{dF}{dx} = m_{cat} (3k_{H_2O} c_{CH_4} c_{H_2O} - 3k_{H_2O,r} c_{CO} c_{H_2}$$

$$+ 2k_{CO_2} c_{CH_4} c_{CO_2} - 2k_{CO_2,r} c_{CO} c_{H_2}$$

$$+ k_{WGS} c_{CO} c_{H_2O} - \frac{k_{WGS}}{k_{WGS,eq}} c_{CO_2} c_{H_2})$$

$$F \frac{dc_{CO_2}}{dx} + c_{CO_2} \frac{dF}{dx} = m_{cat} (-k_{CO_2} c_{CH_4} c_{CO_2} + k_{CO_2,r} c_{CO} c_{H_2}^2$$

$$+ k_{WGS} c_{CO} c_{H_2O} - \frac{k_{WGS}}{k_{WGS,eq}} c_{CO_2} c_{H_2})$$

$$F \frac{dc_{H_2O}}{dx} + c_{H_2O} \frac{dF}{dx} = m_{cat} (-k_{H_2O} c_{CH_4} c_{H_2O} + k_{H_2O,r} c_{CO} c_{H_2}$$

$$- k_{WGS} c_{CO} c_{H_2O} + \frac{k_{WGS}}{k_{WGS,eq}} c_{CO_2} c_{H_2})$$

$$F \frac{dc_{N_2}}{dx} + c_{N_2} \frac{dF}{dx} = 0$$

A estimativa dos 12 parâmetros do modelo resultante foi feita usando a função objetivo de Máxima Verossimilhança, que analisa as respostas das variáveis simultaneamente e considera a influência das diferentes

erros destas variáveis. O programa utilizado para a estimativa dos parâmetros foi o *Maxima*²⁰ e o programa *Dassl*²¹ foi usado para resolver numericamente o sistema de equações algébrico-diferencial. A hipótese do sistema ter atingido o equilíbrio termodinâmico foi testada empregando o programa *Aspen Plus 10.1*²².

Otimização do processo

A otimização do processo combinado foi realizada através da maximização da conversão de metano e da seletividade em monóxido de carbono e pela minimização da razão hidrogênio/monóxido de carbono do gás de síntese produzido. Cada uma destas variáveis foi definida, respectivamente, de acordo com as Equações (8) a (10).

$$C_{CH_4} (\%) = \frac{\% \text{ molar HC}_{entrada} - \% \text{ molar HC}_{saida}}{\% \text{ molar HC}_{entrada}} \quad (8)$$

$$S_{CO} (\%) = \frac{\% \text{ molar CO}_{saida}}{\sum_j (\% \text{ molar } j)_{saida}} \text{ , } j = CH_4, CO, H_2, CO_2, H_2O \quad (9)$$

$$\text{Razão } H_2 / CO \text{ (gmol / gmol)} = \frac{\% \text{ molar } H_2 \text{ saída}}{\% \text{ molar CO saída}} \quad (10)$$

Resultados e Discussão

Foram obtidas para o processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial de gás natural conversões de metano entre 25 e 100 %, 3 a 44 % de seletividade em monóxido de carbono e razões H_2/CO na faixa de 1,2 a 2,8 gmol/gmol, com desvios padrões de 2,6, 0,8 e 0,07, respectivamente para cada uma destas variáveis.

A estimativa de parâmetros indicou que as reações presentes na formação de gás de síntese para o processo estudado são a oxidação total de metano, seguida da reforma com vapor e reação de desproporcionamento. Os parâmetros estimados das reações de oxidação parcial (λ), reforma com vapor reversível ($k_{H_2O,r}$) e reforma com dióxido de carbono (k_{CO_2} e $k_{CO_2,r}$) resultaram em valores nulos. A ocorrência da oxidação total pode ser verificada nos dados experimentais pela formação de água no sistema até a temperatura de 900 °C. Os valores nulos para os parâmetros da reforma com dióxido de carbono não eram esperados, uma vez que CO_2 foi alimentado no reator. Os valores de energia de ativação e fatores de frequência estimados são apresentados na Tabela 1.

As correlações resultantes entre os parâmetros estimados ξ e A_j foram muito próximas à unidade. Este resultado deve-se à expressão matemática da constante de velocidade de Arrhenius e é uma das principais causas da dificuldade da estimativa dos parâmetros.

Tabela 1. Parâmetros estimados para o processo combinado de reforma com CO_2 e oxidação parcial de metano empregando catalisador 1,1 % Pt/ γ - Al_2O_3 .

Reação	Parâmetros estimados
Reforma com vapor	$E_{H_2O} = 102,5 \pm 1,2 \text{ kJ/gmol}$ $A_{H_2O} = 2,19 \pm 0,2$
Desproporcionamento (<i>water-gas shift</i>)	$E_{WGS} = 28,0 \pm 1,3 \text{ kJ/gmol}$ $A_{WGS} = -8,2 \pm 0,1$

Na Figura 1 são apresentados os perfis de reagentes e produtos com a temperatura da reação, comparando as concentrações molares estimadas com as experimentais e com os dados preditos para o equilíbrio termodinâmico. Simulações realizadas com o programa *Aspen Plus 10.1*²² mostraram que em várias condições estudadas o processo se aproxima do equilíbrio termodinâmico.⁶

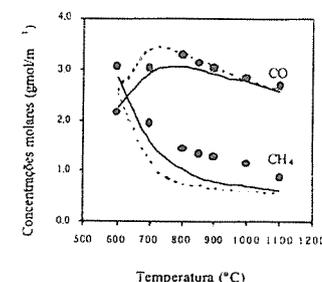


Figura 1. Perfis de concentração molar com a temperatura para CH_4 e CO , para razão $O_2/CH_4 = 0,25 \text{ gmol/gmol}$ e $GHSV = 10000 \text{ h}^{-1}$. (—) Modelo pseudo-fenomenológico; (●) Dados experimentais; (---) Simulação do equilíbrio termodinâmico.

O modelo pseudo-fenomenológico empregado foi capaz de descrever de forma qualitativa o comportamento do sistema, como se verifica na Figura 1. Entretanto, a comparação das concentrações molares estimadas com as experimentais mostra que a qualidade da estimativa é diferente para os diversos componentes do sistema e, em alguns casos, insatisfatória. Para CH_4 e N_2 , por exemplo, os coeficientes de correlação lineares das retas obtidas são superiores a 0,95, enquanto para CO_2 e H_2O tem-se valores próximos a 0,90. Os resultados para H_2 e CO , entretanto, mostram que as estimativas feitas com o modelo pseudo-fenomenológico apresentam desvios significativos dos valores experimentais, com coeficientes em torno de 0,70.

Os valores de energia de ativação estimados e os coeficientes de correlação obtidos são da ordem dos apresentados em trabalhos da literatura, nos quais são considerados mecanismos de reação baseados em modelos heterogêneos,⁸ modelos que englobam a hidrodinâmica de reator a leito fluidizado^{11,14} e modelos considerando mecanismos de adsorção, dessorção e difusão.¹⁵ Estes resultados demonstram que os estudos de mecanismos envolvidos na formação de gás de síntese não são conclusivos.

Os valores resultantes do modelo fenomenológico foram empregados nos cálculos de conversão de metano, seletividade em CO e razão H₂/CO do gás de síntese produzido, de forma a realizar a otimização do processo. Além disto, estes resultados foram comparados com os obtidos pelos modelos empíricos usados para descrever estas variáveis, segundo a metodologia apresentada por Larentis *et al.*^{6,16} A Figura 2 mostra a comparação dos resultados estimados pelos dois tipos de modelagem com os dados experimentais, verificando-se maiores desvios do modelo pseudo-fenomenológico, principalmente para a razão H₂/CO.

Os cálculos de otimização, realizados com os resultados apresentados na Figura 2, indicam que para obter 100 % de C_{CH₄}, 37 % de S_{CO} e razão H₂/CO de 1,5 g/mol/gmol, o processo combinado deve empregar condições de alimentação do reator de razão O₂/CH₄ 0,55 g/mol/gmol, GHSV de 15000 h⁻¹ e temperatura de 1000 °C. Alguns destes resultados diferem dos obtidos na otimização do modelo empírico, que indica que na temperatura de 950 °C, em razão máxima Q/CH₄ e para qualquer velocidade espacial é possível obter 100 % de C_{CH₄}, 46 % de S_{CO} e razão H₂/CO de 1,3 g/mol/gmol. O experimento realizado nestas condições confirma os resultados da otimização do modelo empírico.

Os resultados dos modelos empíricos mostrados na Figura 2 foram obtidos com 35 experimentos, enquanto a estimação do modelo fenomenológico foi feita com 90 experimentos e apresentou resultados menos satisfatórios, com um número muito similar de parâmetros a serem estimados. Isto ocorreu porque, embora o modelo pseudo-fenomenológico construído seja relativamente complexo e de difícil estimação matemática dos parâmetros, ainda assim é insatisfatório para descrever corretamente o que está ocorrendo no sistema catalítico, necessitando de uma melhor base cinética. Entretanto, os mecanismos de formação de gás de síntese ainda não são consensuais na literatura.^{8,11,13} O estudo cinético, desta forma, torna-se uma etapa limitante no estudo fenomenológico do processo. Sob o ponto de vista industrial e comercial da otimização de processos, este procedimento não é a melhor abordagem para o problema. O emprego de modelos empíricos é muito mais simples e as respostas otimizadas podem ser obtidas de forma muito mais rápida e com menores custos do que com uma abordagem fenomenológica.

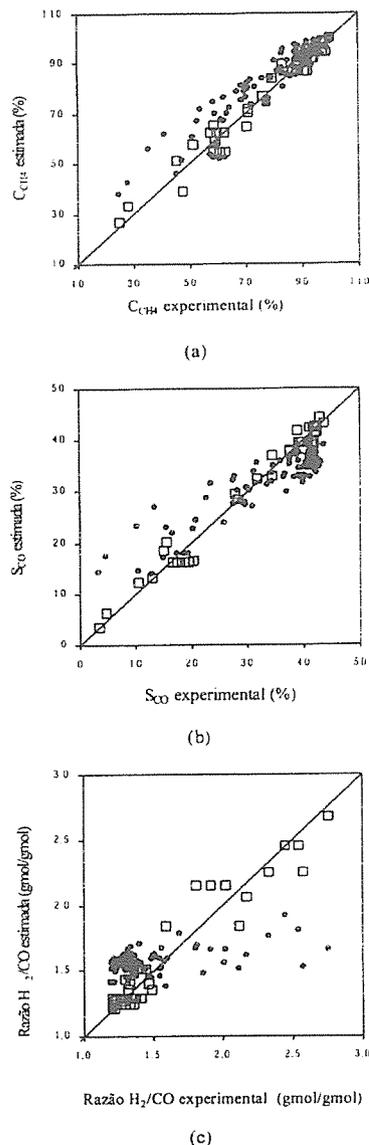


Figura 2. Comparação dos resultados obtidos pelo modelo pseudo-fenomenológico com os modelos empíricos para conversão de metano (a), seletividade em CO (b) e razão H₂/CO (c). □) Modelo empírico; ●) Modelo pseudo-fenomenológico.

Conclusões

A otimização do processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial de gás natural, empregando catalisador Pt/γ-Al₂O₃, foi realizada pela modelagem pseudo-fenomenológica e os resultados mostram que com razão O₂/CH₄ de 0,55 g/mol/gmol, GHSV de 15000 h⁻¹ e 1000 °C é possível obter conversão total de metano. 37 % de S_{CO} e razão H₂/CO de 1,5 g/mol/gmol. Entretanto, a abordagem fenomenológica mostrou-se um processo demorado e custoso, devido às dificuldades de estimação dos parâmetros, altamente correlacionados, ao grande número de reações envolvidas e à aproximação do equilíbrio termodinâmico. O emprego de um modelo fenomenológico exige uma base cinética mais apurada, o que dificulta sua utilização rotineira nos problemas de otimização.

A abordagem empírica é uma alternativa mais apropriada para a otimização dos processos, uma vez que pode ser utilizada para qualquer sistema catalítico, sem a necessidade de um conhecimento de mecanismo cinético da reação, e podem ser obtidos resultados de forma simples e rápida, com custos muito menores.

Nomenclatura

A _j	fator de frequência da reação j (adimensional)
C _{CH₄}	conversão de metano (%)
CO ₂ /CH ₄	razão CO ₂ /CH ₄ na alimentação do reator (gmol/gmol)
c _i	concentração molar do componente i (gmol/m ³)
E _a	energia de ativação da reação j (J/gmol)
F	vazão volumétrica na T e P da reação química (m ³ /s)
F _v	vazão volumétrica da alimentação corrigida para T e P da reação química (m ³ /s)
F _m	vazão volumétrica da alimentação medida em T _m e P _m (m ³ /s)
GHSV	velocidade espacial (h ⁻¹)
HC	soma dos hidrocarbonetos (CH ₄ , C ₂ H ₆ e C ₃ H ₈)
H ₂ /CO	razão H ₂ /CO do gás de síntese (gmol/gmol)
k _j	constantes de velocidade da reação j
k _{j,r}	constantes de velocidade reversível da reação j
m _{catal}	massa de catalisador (g)
NC	número de componentes total do sistema reacional
NR	número de reagentes da reação j
O ₂ /CH ₄	razão O ₂ /CH ₄ na alimentação do reator (gmol/gmol)
P	pressão do sistema (Pa)
P _m	pressão de medição da vazão da alimentação (Pa)
q _{v,i}	coeficiente estequiométrico do componente i na reação j
R	constante universal dos gases (8,31 J/gmol.K)
R _i	termo de reação em base volumétrica (gmol/m ³ .s)
R _i ^{cat}	termo de reação em base mássica (gmol/g.s)
S _{CO}	seletividade em monóxido de carbono (%)
T	temperatura da reação (K)
T _m	temperatura de medição da vazão de alimentação (K)
x	comprimento adimensional do leito catalítico
y _i	fração molar do componente i (gmol/gmol)
ΔH _{298K}	entalpia molar da reação a 298 K (kJ/gmol)
λ, λ ₀ , λ ₁	parâmetros da oxidação parcial (adimensionais)
ρ _{catal}	massa específica do catalisador (g/m ³)
ξ	parâmetro da oxidação total (adimensional)

Referências Bibliográficas

- Y. Matsumura; J. B. Moffat *Catal. Lett.* 1994, 24, 59.
- V. R. Choudhary; A. M. Rajput; B. Prabhakar *Catal. Lett.* 1995, 52, 391.
- V. R. Choudhary; B. S. Uphade; A. S. Mamman *Appl. Catal. A* 1998, 168, 33.
- A. M. O'Connor; J. R. H. Ross *Catal. Today* 1998, 46, 203.
- E. Ruckenstein; Y. H. Hu *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 1744.
- A. L. Larentis; N. S. Resende; V. M. M. Salim; J. C. Pinto *Appl. Catal. A* 2001, 215, 211.
- M. A. Peña; J. P. Gómez; J. L. G. Fierro *Appl. Catal. A* 1996, 144, 7.
- M. F. Mark; F. Mark; W. F. Maier *Chem. Eng. Technol.* 1997, 20, 361.
- P. D. F. Vernon; M. L. H. Green; A. K. Cheetham; A. T. Ashcroft *Catal. Today* 1992, 13, 417.
- J. W. Veldsink; G. F. Versteeg; W. P. M. Van Swaaij *The Chem. Eng. J.* 1995, 57, 273.
- L. Mleczko; T. Ostrowski; T. Wurzel *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51, 3187.
- V. A. Tsipouriari; A. M. Efstathiou; X. E. Verykios *J. Catal.* 1996, 161, 31.
- E. P. J. Mallens; J. H. B. J. Hoebink; G. B. Marin *J. Catal.* 1997, 167, 43.
- T. Wurzel; L. Mleczko *Chem. Eng. J.* 1998, 69, 127.
- M. C. J. Bradford; M. A. Vannice *J. Catal.* 1999, 183, 69.
- A. L. Larentis; N. S. Resende; V. M. M. Salim; J. C. Pinto in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 1, 382.
- K. Nakagawa; K. Anzai; N. Matsui; N. Ikenaga; T. Suzuki; Y. Teng; T. Kobayashi; M. Haruta *Catal. Lett.* 1998, 51, 163.
- V. M. M. Salim; N. S. Resende, Relatório Técnico PEQ/COPPETEC, Rio de Janeiro, 1997.
- J. M. Smith; H. C. Van Ness; M. M. Abbott. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw Hill, New York, 1996.
- F. B. Noronha; J. C. Pinto; J. L. Monteiro; M. W. Lobão; T. S. Temissson, *Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1993.
- L. R. Petzold, *Dassl Code (Differential Algebraic System Solver)*, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, 1989.
- Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts, USA, 1999 (pertencente à Escola de Química/UFRJ).



Reforma do Metano com CO₂ em Catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃- Mecanismo e Estudo Cinético

Mariana de Mattos V. M. Souza^{*1}, Donato A. G. Aranda^{1,2} e Martin Schmal^{1,2}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502- Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

² Escola de Química- UFRJ, Caixa Postal 68542, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

e-mail: mariana@peq.coppe.ufrj.br.

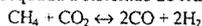
Resumo - Abstract

A reforma do metano com dióxido de carbono foi estudada sobre catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃, com temperatura variando entre 450 e 900°C, tomando-se como referência os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂. Os catalisadores a base de zircônia mostraram-se mais ativos e estáveis durante 60 h de reação. A desativação está associada à formação de coque e pode ser minimizada com excesso de CO₂ na alimentação. A razão H₂/CO se manteve sempre inferior a 1 devido à influência da reação reversa de deslocamento (shift). Com a avaliação do efeito da pressão parcial dos reagentes sobre a taxa de consumo de metano foi possível determinar um modelo cinético para a reforma CH₄-CO₂. Esse modelo está baseado na existência de dois tipos de sítios ativos para a reação: a decomposição do metano ocorre nos sítios metálicos enquanto o CO₂ é ativado no suporte.

The reforming of methane with carbon dioxide was studied over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts, at temperature range 450-900°C, with Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂ as references. Zirconia-containing catalysts exhibit better activity and stability during 60 h on stream. Catalyst deactivation is mainly associated with carbon deposition, which can be minimized by CO₂ excess in the feedstream. H₂/CO ratio is always smaller than 1 due to the simultaneous occurrence of the reverse water-gas shift reaction. The effect of varying the reactant partial pressures on the rate of CH₄ consumption was analyzed and a kinetic model was proposed. This model is based on mechanism involving two reaction paths: CH₄ decomposition on the metal particles and CO₂ activation on the support.

Introdução

Nos últimos anos têm-se buscado alternativas para a conversão do metano em gás de síntese e, nesse sentido, a reforma com CO₂ (também chamada reforma seca) mostra-se extremamente atrativa, pois oferece grandes vantagens sobre a reforma com vapor. Além de apresentar custos operacionais e de investimento inferiores ao processo com vapor¹, a reforma com CO₂ produz gás de síntese com menor razão H₂/CO, o que é mais adequado à reação de Fischer-Tropsch e a outros processos industriais, como a hidroformilação e síntese de ácido acético². A reforma seca tem também grande apelo ambiental pois reduz as emissões de CO₂ e CH₄, gases que contribuem para o efeito estufa, além de ser mais adequada a sistemas de transmissão de energia química³.



A principal desvantagem da reforma com CO₂ sobre a reforma com vapor é o risco da desativação do catalisador

pela formação de coque, devido ao maior conteúdo carbonáceo da carga. Tem-se então buscado desenvolver catalisadores que apresentem além de alta atividade e seletividade para a formação de gás de síntese, também alta estabilidade, ou seja, resistentes à deposição de coque. Nesse sentido, catalisadores de Pt/ZrO₂ vem se destacando^{1,4,5}. A zircônia parece desempenhar um importante papel no mecanismo da reação de reforma, atuando como uma "reserva" de oxigênio: enquanto o CH₄ remove oxigênio desta reserva, a dissociação do CO₂ é responsável pela sua reposição⁶.

Embora a reforma CH₄-CO₂ esteja sendo amplamente estudada, pouca ênfase tem sido dada à cinética da reação. Bradford e Vannice^{5,7} propuseram um modelo para a reação de reforma baseado na ativação do CH₄ em CH₃ e decomposição de CH₃O como etapas limitantes. Embora esse modelo tenha se mostrado adequado a catalisadores de Ni⁷ e Pt⁵, os autores não consideraram a existência de dois tipos de sítios ativos, como sugerido pelos

mecanismos bifuncionais descritos para os catalisadores Pt/ZrO₂^{8,9}.

A utilização de sistemas Pt/ZrO₂/Al₂O₃ constitui uma nova e atraente classe de catalisadores para a reforma do metano com CO₂. A dispersão da zircônia em alumina permite combinar suas propriedades químicas com a estabilidade mecânica e alta área superficial desta última¹⁰. O objetivo deste trabalho foi investigar o papel do suporte no comportamento catalítico dos sistemas Pt/ZrO₂/Al₂O₃, comparando-os com os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂. Foi também proposto um modelo cinético a partir de um mecanismo bifuncional.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foram empregados como suportes a alumina HARSHAW (200 m²/g) e a zircônia (62 m²/g), obtida da calcinação ao ar, a 550°C por 2 horas, do hidróxido de zircônio (MEL Chemicals). Os óxidos suportados ZrO₂/Al₂O₃ foram preparados por impregnação da alumina com solução ácida (50%v/v HNO₃) de hidróxido de zircônio, em rotavapor, seguido de calcinação a 550°C por 2 horas, a fim de obter teores de ZrO₂ entre 1 e 20% em peso.

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

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

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, com temperatura entre 450 e 900°C, em um micro-reator de quartzo de leito fixo. A massa de catalisador em todos os testes foi de 20 mg e a vazão total dos reagentes de 200 ml/min, com relação CH₄:CO₂:He=1:1:18. Nessas condições, a velocidade espacial mássica (WHSV) foi de 250 h⁻¹ e a taxa da reação não era limitada por efeitos difusionais, nem pelo equilíbrio termodinâmico. A influência da pressão parcial dos reagentes foi determinada mantendo-se a pressão de um dos reagentes fixa em 19 Torr e variando-se a do outro entre 7 e 57 Torr. O fluxo de He era ajustado para manter a vazão total em 200 ml/min. Os testes de dependência com a pressão parcial foram realizados após estabilização dos catalisadores durante 20 h.

Todas as amostras sofreram um pré-tratamento de secagem, que consistia em um aquecimento até 150°C (10°C/min), sob fluxo de N₂ (30 ml/min), mantendo-se esta temperatura durante 30 minutos. Após este tratamento a amostra era reduzida in situ com 10% H₂/N₂ (30 ml/min) até

a temperatura de 500°C (10°C/min), mantida por uma hora. Foi utilizado para análise um cromatógrafo a gás em série com a unidade experimental, modelo CHROMPACK CP9001, equipado com coluna Haysep D e um detector de condutividade térmica.

A quantidade de coque formada sobre os catalisadores foi determinada através de análise termogravimétrica (TGA), usando o termoanalisador RIGAKU modelo TAS 100. As amostras eram aquecidas até 800°C, na taxa de 10°C/min, sob fluxo de 15% O₂/N₂.

Resultados

Primeiro foi avaliado o efeito da temperatura sobre a atividade inicial dos catalisadores. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos, em termos de conversão de CH₄ (cada ponto foi retirado após 30 min em cada temperatura). Pode-se observar que o comportamento catalítico dos catalisadores de Pt é influenciado pelo suporte. A baixas temperaturas, o catalisador PtZr é um pouco menos ativo que os demais e, a altas temperaturas, PtAl e Pt1Zr são os menos ativos. O catalisador Pt10Zr se mostrou o mais ativo em toda a faixa de temperatura empregada: a conversão de CH₄ variou entre 5,5% a 450°C e 93,5% a 900°C. A atividade dos catalisadores Pt5Zr e Pt20Zr foi similar à do Pt10Zr a baixas temperaturas e levemente menor a altas temperaturas.

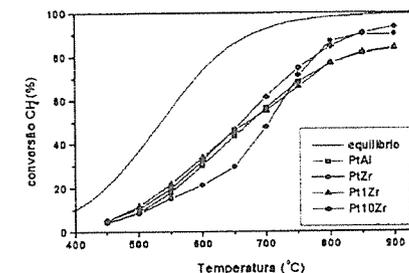
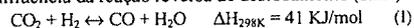


Figura 1. Conversão de CH₄ em função da temperatura. Condições da reação: CH₄/CO₂/He= 1/1/18 e vazão total= 200 ml/min.

As conversões de CO₂ se mantiveram sempre superiores às conversões de CH₄, embora estivessem presentes em razão 1:1 na alimentação, o que é devido à influência da reação reversa de deslocamento (shift):



A ocorrência desta reação também justifica o fato da razão H₂/CO ser sempre menor que 1, tendendo para este valor a altas temperaturas, como mostrado na Figura 2. A baixas temperaturas a razão H₂/CO é significativamente menor para o catalisador PtZr, devido às baixas taxas de formação de H₂ sobre este catalisador. Rostrup Nielsen e Bak Hansen¹¹ mostraram que a reação de deslocamento é

extremamente rápida nas condições típicas da reforma. Por isso, normalmente considera-se que esta reação está em equilíbrio durante a análise cinética da reação de reforma^{7,12}.

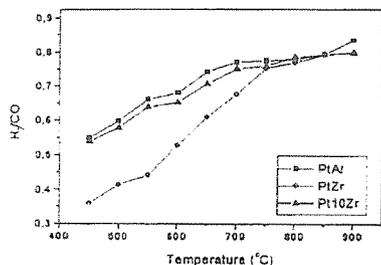


Figura 2. Razão H_2/CO produzida durante reação de reforma em função da temperatura. Condições da reação: $CH_4/CO_2/He = 1/1/18$ e vazão total = 200 ml/min.

Os testes de desativação foram realizados a 550 e 800°C e os resultados podem ser vistos nas Figuras 3 e 4, respectivamente. O suporte exerce realmente uma influência decisiva sobre a estabilidade dos catalisadores, sobretudo a altas temperaturas. A mesma ordem de estabilidade foi obtida em ambas as temperaturas: $Pt10Zr > Pt5Zr > Pt20Zr, PtZr >> Pt1Zr > PtAl$, sendo a diferença de estabilidade entre os catalisadores mais acentuada a 800°C. Os catalisadores PtAl e Pt1Zr exibiram altas taxas de desativação durante as primeiras 20 h a 800°C: $4,0 \pm 0,5\%/h$ e $3,3 \pm 0,4\%/h$, respectivamente, o que está associado à rápida deposição de carbono inativo. O catalisador Pt10Zr desativou a uma taxa de apenas 0,1%/h durante 60 h nesta mesma temperatura. Esse catalisador apresentou conversões de CH_4 e CO_2 a 800°C de 82 e 91%, que estão próximas do equilíbrio termodinâmico. Assim, o catalisador Pt10Zr se mostrou estável mesmo sob condições em que a deposição de coque é termodinamicamente favorável³.

A quantidade de carbono formada sobre os catalisadores PtAl e PtZr durante reação a 800°C foi determinada através de análise termogravimétrica sob atmosfera de oxigênio (Figura 5). A estabilidade do catalisador PtZr parece estar associada à pequena formação de coque sobre sua superfície. Por outro lado, o perfil de TGA revelou uma perda de peso de cerca de 12% durante tratamento do catalisador PtAl em oxigênio, o que indica que uma significativa quantidade de carbono foi formada sobre este catalisador (5,7 mg coque/gcat.h).

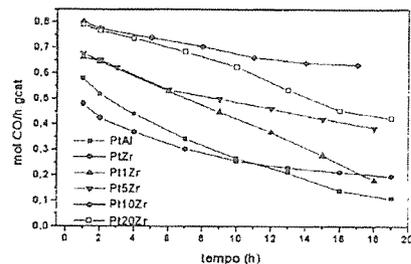


Figura 3. Efeito da desativação sobre a taxa de produção de CO a 550°C. Mesmas condições de reação.

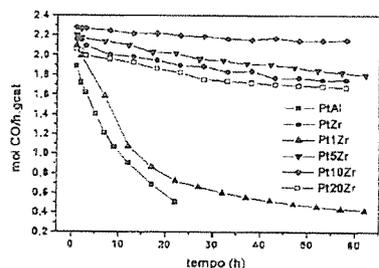


Figura 4. Efeito da desativação sobre a taxa de produção de CO a 800°C. Mesmas condições de reação.

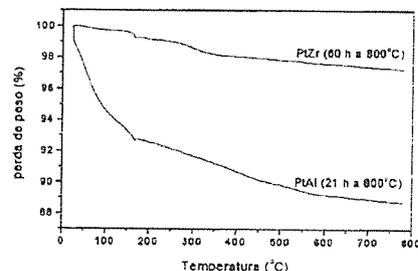


Figura 5. TGA dos catalisadores PtAl e PtZr após reação a 800°C.

A desativação do catalisador PtAl a 800°C foi também avaliada em condições de excesso de CO_2 , como mostrado na Figura 6. Com apenas 20% de excesso de CO_2 já houve uma queda na taxa de desativação para $0,8 \pm 0,2\%/h$. Com razão $CO_2/CH_4 \geq 1,5$ o catalisador mantém-se estável durante 60 h de reação.

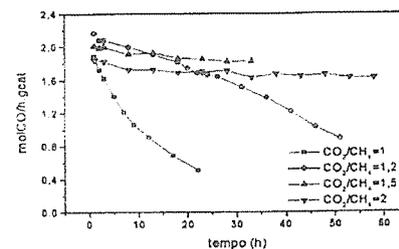


Figura 6. Efeito da razão CO_2/CH_4 na desativação do catalisador PtAl a 800°C. Condições da reação: $CH_4/CO_2/He = 1/n/18-n$ e vazão total = 200 ml/min.

O efeito da variação da pressão parcial de CH_4 e CO_2 sobre a taxa de consumo de CH_4 a 550°C pode ser visto nas Figuras 7 e 8. Quando a pressão de CH_4 é mantida fixa em 19 Torr, a taxa de consumo de CH_4 exibe dois diferentes níveis, um quando $P_{CO_2} < P_{CH_4}$ e outro quando $P_{CO_2} > P_{CH_4}$. Quando a pressão de CO_2 é fixada em 19 Torr a taxa de CH_4 aumenta com o aumento da pressão de CH_4 até 27 Torr; para pressões acima deste valor a taxa é praticamente constante. Os catalisadores testados apresentaram comportamento qualitativamente similar, indicando assim o mesmo mecanismo de reação.

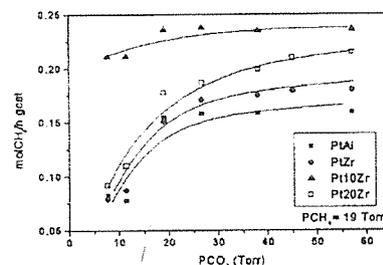


Figura 7. Dependência da taxa de consumo de metano com a pressão de CO_2 a 550°C.

Foi também avaliado o efeito da adição de H_2 à corrente de alimentação a 550°C, mantendo-se as pressões parciais de CH_4 e CO_2 fixas em 30,4 Torr (Figura 9). Com a adição de H_2 a conversão de CO_2 aumenta devido à reação de deslocamento, enquanto o consumo de CH_4 é inibido. Na faixa de pressão analisada os cálculos termodinâmicos não previram a formação de CH_4 , mas a altas pressões de H_2 a metanação é favorecida^{5,7}.

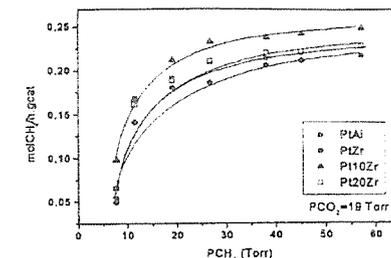


Figura 8. Dependência da taxa de consumo de metano com a pressão de CH_4 a 550°C.

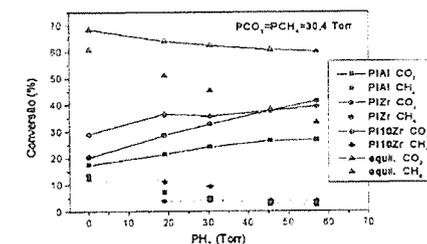


Figura 9. Efeito da adição de H_2 à alimentação a 550°C e conversões de equilíbrio. Condições da reação: $CH_4/CO_2/H_2/He = 1/1/n/18-n$ e vazão total = 200 ml/min

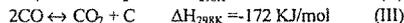
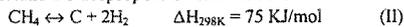
Discussão

Os testes catalíticos indicaram que o suporte exerce grande influência sobre a atividade e estabilidade dos catalisadores. Enquanto o catalisador PtAl desativou rapidamente durante a reação de reforma CH_4-CO_2 a 800°C, os catalisadores com teor de ZrO_2 acima de 5% exibiram um comportamento estável durante 60h nesta temperatura. Van Keulen et al.¹ propuseram que o comportamento estável do catalisador Pt/ZrO₂ está associado à capacidade da zirconia de ancorar as partículas de Pt, formando uma liga superficial Pt-Zr que ajuda a manter a platina altamente dispersa. Contudo, os dados de EXAFS apresentados por Staggs et al.⁵ mostraram que a platina não sofre alteração do seu estado metálico durante a reação. A sinterização das partículas de Pt durante as condições da reforma pode ser excluída com base nos dados de Bitter et al.¹⁴ para catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂. De fato, a desativação não deve estar associada à sinterização pois os testes com excesso de CO_2 (Fig. 6) revelaram que a estabilidade é função da razão CO_2/CH_4 na alimentação.

Os resultados de TGA mostraram que a quantidade de carbono formada sobre o catalisador PtAl é bem maior que

no caso do PtZr (Fig. 5). A alta estabilidade e resistência à formação de coque podem estar relacionadas à forte interação Pt-Zr¹⁵. Análises de TPR conduzidas em nosso laboratório¹⁵ revelaram uma redução parcial da zircônia, resultando em espécies ZrO_x que podem migrar para a superfície da platina - o chamado efeito SMSI ("strong metal-support interaction"). Esse efeito já havia sido observado por Bitter et al.⁶ para catalisadores Pt/ZrO₂, porém os autores afirmaram que, durante a reação, as espécies ZrO_x são reoxidadas pelo oxigênio proveniente da dissociação do CO₂, revertendo o efeito SMSI. Como o H₂ está sendo continuamente produzido durante a reforma, não está claro se o efeito SMSI persiste ou não durante a reação. Quando a zircônia está dispersa sobre alumina, as espécies ZrO_x formadas durante a redução parecem ter menor mobilidade, não recobrimo extensivamente a superfície da platina¹⁵.

O coque pode se formar durante a reação de reforma através de duas rotas principais, a decomposição do metano e o desproporcionamento de CO:

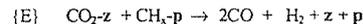
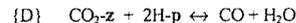
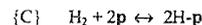
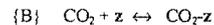
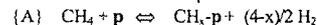


Cálculos termodinâmicos¹³ revelaram que a formação de coque durante a reforma diminui com a temperatura da reação, o que indica que o desproporcionamento de CO deve ser o principal responsável pela deposição de carbono, já que esta reação é exotérmica. Nossos resultados também apontam nesse sentido pois o excesso de CO₂ reduziu a formação de coque, deslocando o equilíbrio da reação (III) para a esquerda.

A inibição da formação de carbono residual sobre os catalisadores contendo zircônia pode também estar associada ao controle do tamanho dos agregados metálicos (efeito geométrico). Cálculos teóricos mostraram que a dissociação de CO requer um grupo de 4 ou 5 átomos metálicos¹⁶; assim, a presença de espécies ZrO_x estaria reduzindo o número de grandes grupos de átomos de Pt, geometricamente inibindo a dissociação do CO.

Estudos anteriores^{8,9,17} indicaram que a decomposição de CH₄ e a dissociação de CO₂ sobre catalisadores Pt/ZrO₂ ocorrem em duas vias independentes. O metano se decompõe sobre a platina, formando H₂ e espécies CH_x que reduzem o suporte na interface com o metal. O CO₂, por sua vez, adsorve sobre o suporte repondo o oxigênio das vacâncias da zircônia.

A partir da análise dos dados disponíveis na literatura e dos resultados obtidos, foi proposto o seguinte mecanismo bifuncional para a reforma CH₄-CO₂:



(nesse mecanismo p representa um sítio de platina e z, um sítio do suporte).

A adsorção reversível de CH₄ e sua dissociação (etapa {A}) foi também proposta por Bradford e Vannice^{5,7} e é suportada pelo efeito da adição de H₂ à alimentação (Fig. 9), que mostrou que o consumo de CH₄ não está em equilíbrio. As etapas {B}-{D} representam a reação de deslocamento e estão em equilíbrio termodinâmico (↔), como comentado anteriormente. A adsorção não-dissociativa do CO₂ ocorre no suporte, na forma de carbonatos, como sugerido por O'Connor¹⁷.

O papel do CO₂ é frequentemente associado apenas à reposição de oxigênio das vacâncias do suporte. Mas as espécies adsorvidas de CO₂, quando próximas à partícula metálica, podem também reagir com os fragmentos CH_x, como proposto na etapa {E}. Essa reação foi assumida como sendo irreversível pois a reação reversa (metanação) não foi observada para os catalisadores de platina estudados (Fig. 9) e nem mesmo a altas pressões de H₂⁵.

As etapas lentas desse modelo são a decomposição do CH₄ {A} e a reação dos fragmentos CH_x com as espécies de CO₂ adsorvido {E}. Para os catalisadores que inibem cineticamente a formação de carbono residual, a concentração superficial de carbono na superfície metálica (na forma de CH_x) permanece constante, ou seja, a taxa de decomposição de CH₄ é igual à taxa de reação do CH_x com CO₂. Fazendo-se dois balanços independentes de sítios, chega-se à seguinte expressão para a taxa de reação do metano (r_{CH₄}):

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot k_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CH}_4}}{k \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + (1 + K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})(k_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} + k_{\text{CH}_4}^{-1} \cdot P_{\text{H}_2}^{4-x/2})}$$

Esse modelo cinético foi ajustado aos dados reportados nas Figuras 7 e 8 e os resultados para o catalisador Pt10Zr podem ser vistos na Fig. 10, em três diferentes temperaturas.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir deste modelo são apresentados na Tabela 1. A constante de adsorção de CO₂, K_{CO₂}, para o catalisador Pt10Zr é muito maior que para os demais. Como esse catalisador se mostrou o mais estável durante os testes de desativação, a estabilidade pode estar relacionada ao aumento da adsorção de CO₂ no suporte. Por outro lado, a constante de reação da etapa {E}, k, é menor para este catalisador, que exibiu os maiores valores de atividade. Portanto a taxa da reação de reforma é limitada basicamente pela disponibilidade de espécies de CO₂ adsorvido e não pela reação do CH_x com estas espécies.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e energéticos otimizados a partir do modelo proposto.

	PtAl	PtZr	Pt20Zr	Pt10Zr			Energia (Kcal/mol)
	550°C	550°C	550°C	550°C	600°C	650°C	
k _{CH₄} ^a	0,0442	0,030	0,0406	0,0432	0,0595	0,0658	E _{CH₄} 6,4
K _{CO₂} ^b	0,0243	0,0148	0,0198	0,810	0,734	0,596	ΔH _{CO₂} 4,6
k ^c	0,790	1,138	0,996	0,296	0,330	0,369	E _k 3,3

^a Unidade: mol/h.gcat.Torr, ^b Unidade: Torr⁻¹, ^c Unidade: mol/h.gcat

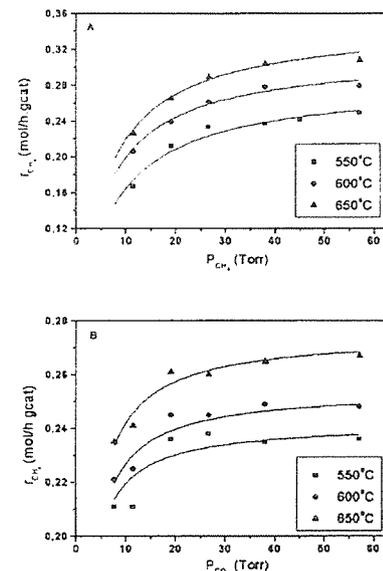


Figura 10. Ajuste do modelo cinético proposto para reforma CH₄-CO₂ sobre o catalisador Pt10Zr em função da (A) pressão parcial de CH₄ e (B) pressão parcial de CO₂.

Os valores de energia de ativação obtidos estão coerentes com os dados da literatura. Para a decomposição do metano sobre Pt/TiO₂ Bradford e Vannice⁵ relatou um valor de energia de 19 Kcal/mol. E Auroux e Gervasini¹⁸ relataram valores de entalpia de adsorção de CO₂ de 7,2 Kcal/mol para Al₂O₃ e de 14-31 Kcal/mol para ZrO₂.

Conclusões

Os catalisadores a base de zircônia, com conteúdo de ZrO₂ acima de 5%, revelaram-se mais ativos e estáveis para a reação de reforma do metano com CO₂ em relação ao catalisador Pt/Al₂O₃. A forte interação Pt-ZrO_x inibe a deposição de carbono residual. A reação de reforma

envolve um mecanismo bifuncional, onde o metano se decompõe sobre os sítios metálicos enquanto o CO₂ é ativado no suporte. O suporte exerce portanto papel decisivo durante a reação CH₄-CO₂.

Referências Bibliográficas

1. A.N.J. Van Keulen, M.E.S. Hegarty, J.R.H. Ross e P.F. van den Oosterkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107, 537.
2. L.M. Aparicio, *J. Catal.* **1997**, 165, 262.
3. J.T. Richardson e S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* **1990**, 61, 29
4. J. H. Bitter, K. Seshan e J.A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, 171, 279.
5. M.C.J. Bradford e M.A. Vannice, *J. Catal.* **1998**, 173, 157.
6. A.N.J. van Keulen, K. Seshan, J.H.B. Hoebink e J.R.H. Ross, *J. Catal.* **1997**, 166, 306.
7. M.C.J. Bradford e M.A. Vannice, *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, 142, 97.
8. S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padro e D.E. Resasco, *J. Catal.* **1998**, 178, 137.
9. S.M. Stagg-Williams, R. Soares, E. Romeo, W. E. Alvarez e D.E. Resasco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 3663.
10. S. Damyanova, P. Grange e B. Delmon, *J. Catal.* **1997**, 168, 421.
11. J.R. Rostrup-Nielsen e J.H. Bak Hansen, *J. Catal.* **1993**, 144, 38.
12. H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin e C. Mirodatos, *Catal. Today* **1994**, 21, 571.
13. A.M. Gaddala e B. Bower, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43, 3049.
14. J.H. Bitter, K. Seshan e J.A. Lercher, *J. Catal.* **1999**, 183, 336.
15. M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda e M. Schmal, *J. Catal.*, submetido à publicação.
16. R.A. Van Santen e M. Neurock, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, 37, 557.
17. A.M. O'Connor, Ph.D. Thesis, University of Limerick, Irlanda, **1998**.
18. A. Auroux e A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6371.

Cinética da Isomerização do β -Pino em Fase Gasosa

Edson Luiz Foletto¹*, Antoninho Valentini², Luiz F. Dias Probst², Luismar Marques Porto¹

¹Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

²Departamento de Química

Universidade Federal de Santa Catarina, Caixa Postal 476 - 88040-900, Florianópolis, SC * E-Mail: edson@enq.ufsc.br

Resumo - Abstract

A cinética de isomerização do β -pino em fase gasosa sobre uma bentonita ativada foi investigada em um reator diferencial de leito fixo a pressão atmosférica, entre 58 e 90 °C. Os principais isômeros formados foram canfeno, α -pino e limoneno. Determinou-se as velocidades de conversão do β -pino e a energia de ativação aparente para a formação de cada produto, ficando a energia de ativação aparente em 30-35 kJ/mol para todos os isômeros.

The kinetics of the gas-phase isomerization of β -pinene over an activated bentonite was investigated in a differential fixed-bed reactor open to the atmosphere between 58 and 90 °C. The major isomers produced were camphene, α -pinene and limonene. The reaction rates of β -pinene transformation and the apparent activation energy were determined, with values of 30-35 kJ/mol.

Introdução

Os monoterpênicos são largamente encontrados na natureza e ocorrem em quase todas as plantas. São usados na indústria alimentícia, farmacêutica, perfumaria e cosméticos¹. O mais importante produto industrial é o canfeno, um intermediário da síntese da cânfora, sendo obtido cataliticamente a partir do α -pino e do β -pino². Como resultado desse processo reacional, têm-se a obtenção de vários produtos isoméricos tais como canfeno, limoneno entre outros terpenos em menor proporção. Estudos da isomerização do α -pino sobre diversos tipos de catalisadores, visando a seletividade dos produtos, principalmente do canfeno, têm sido reportados^{3,4}. Apesar de existirem alguns trabalhos na literatura aberta abordando a reação em fase líquida envolvendo α -pino^{5,6,7}, não se encontram trabalhos que tratam da cinética de isomerização do β -pino em fase gasosa.

Experimental

O catalisador foi preparado partindo-se de uma amostra de argila bentonítica natural proveniente de Mendoza, Argentina. O material na forma de pó foi peneirado até se obter frações menores que 200 mesh. A ativação ácida da argila foi realizada utilizando-se uma razão argila/ácido

(m/m) igual a 1/10. O material argiloso foi agitado em solução de ácido sulfúrico na concentração 4N, durante 3,5 horas na temperatura de 90 °C. Após isso, a torta foi lavada com água destilada até teste de sulfato negativo. A argila foi posta para secar a 60 °C e moída novamente até passar totalmente por peneira 200 mesh. Os testes catalíticos foram realizados num reator diferencial de leito fixo e fluxo contínuo, acoplado a um cromatógrafo (Shimadzu GC-14B) com coluna CBP1 e detector de ionização de chama. A reação ocorreu em fase gasosa a pressão atmosférica. Para o levantamento dos dados cinéticos, inseriu-se a amostra (0,0028 g) no reator e realizou-se um pré-tratamento térmico a 115 °C sob fluxo de N₂ (20 cm³/min) durante 30 minutos. A reação catalítica foi investigada na faixa de temperatura entre 58 e 90 °C. Todos os dados de conversão foram obtidos após a reação ter atingido o estado estacionário. A composição química do catalisador, obtida por fluorescência de raios-X (Equipamento PW-2400 Philips) foi de 73,08 % SiO₂, 14,70 % Al₂O₃, 3,43 % Fe₂O₃, 0,18 % CaO, 0,71 % K₂O, 0,64 % MgO, 0,57 % Na₂O, 0,42 % TiO₂ e 5,99 % H₂O. O β -pino (99%) foi obtido da Fluka.

Resultados e Discussão

A perda de pressão no reator foi minimizada pelo uso de leito catalítico com espessura de cerca de 1 mm. Os

principais produtos isoméricos obtidos na conversão de β -pino foram canfeno, α -pino e limoneno, desprezando-se os produtos formados em menor quantidade. Esses três principais isômeros foram o alvo do nosso estudo.

Observa-se na Figura 1, uma elevada atividade inicial do catalisador, com conversão de β -pino de 100%, porém com um decaimento progressivo da mesma com o tempo, aproximando-se do regime estacionário após treze horas de reação. A seletividade em canfeno é cerca de 60% no início da reação. Com o decréscimo na conversão de β -pino tem-se uma diminuição na seletividade para canfeno. Após o regime estacionário, a seletividade para canfeno manteve-se próxima de 40%.

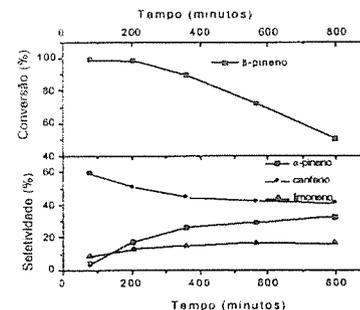


Figura 1. Conversão do β -pino e seletividade para canfeno, α -pino e limoneno em função do tempo. Condições: temperatura = 97 °C, W/F = 25 gh/mol.

A Figura 2 mostra dados obtidos com conversão do β -pino abaixo de 10%, trabalhando-se assim, em um modelo de reator diferencial. Em função da dificuldade em se calcular o tempo de contato a partir da vazão do gás, utilizou-se em seu lugar o tempo espacial, que é a relação entre a massa do catalisador e a vazão do reagente, isto é, W/F.

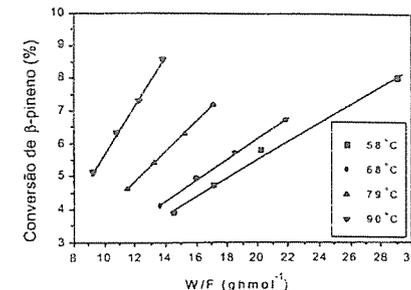


Figura 2. Conversão de β -pino em função do tempo espacial para as diferentes temperaturas

O efeito da temperatura na produção dos diferentes isômeros é observado nas Figuras 3 a 6, cujos valores de velocidade de reação para a conversão de β -pino em produtos encontram-se listados na Tabela 1. Esses valores de velocidade de reação foram obtidos pela inclinação das retas correspondentes a cada isômero nas respectivas figuras. A velocidade da reação (r_p) foi calculada em moles β -pino convertidos por unidade de tempo e unidade de massa do catalisador, dada pela seguinte expressão:

$$r_p = \frac{F_0 \cdot X_0}{W}$$

onde: F_0 é a vazão molar de β -pino alimentado, dado em moles de carga por unidade de tempo; X_0 é a conversão do β -pino em produtos e W é a massa do catalisador.

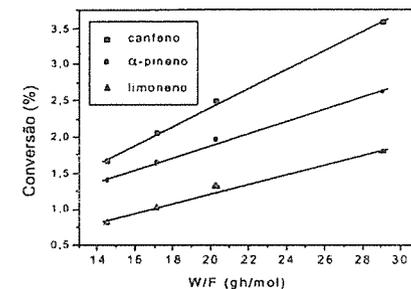


Figura 3. - Conversão de β -pino nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 58 °C.

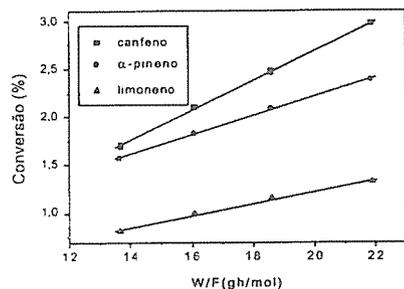


Figura 4. - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 68 °C.

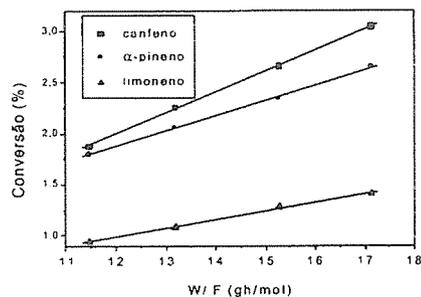


Figura 5. - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 79 °C.

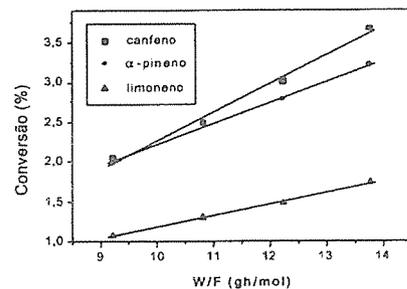


Figura 6. - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 90 °C.

A velocidade da reação de conversão do β -pineno em função da temperatura para os diferentes isômeros é apresentada na Figura 7 em forma de um diagrama de Arrhenius. A partir da regressão linear de $\ln(\tau_0)$ versus $(1/T)$ podemos determinar os valores da energia de ativação aparente.

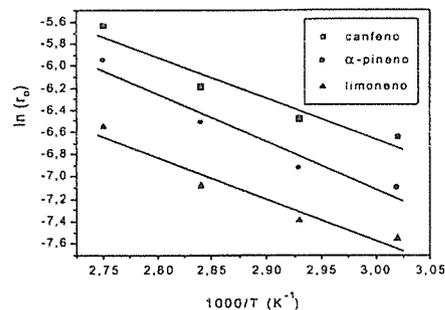


Figura 7. Relação de Arrhenius das velocidades iniciais (τ_0) para os diferentes isômeros.

Tabela 1. Velocidades de reação de conversão de β -pineno em canfeno, α -pineno e limoneno, em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$\tau_0(\text{canfeno})$ (mol/hg)	$\tau_0(\alpha\text{-pineno})$ (mol/hg)	$\tau_0(\text{limoneno})$ (mol/hg)
58	$1,302 \times 10^{-3}$	$0,833 \times 10^{-3}$	$0,667 \times 10^{-3}$
68	$1,535 \times 10^{-3}$	$0,986 \times 10^{-3}$	$0,617 \times 10^{-3}$
79	$2,045 \times 10^{-3}$	$1,481 \times 10^{-3}$	$0,844 \times 10^{-3}$
90	$3,576 \times 10^{-3}$	$2,613 \times 10^{-3}$	$1,430 \times 10^{-3}$

Pela Tabela 1 e pela Figura 7, pode-se concluir que praticamente não há alteração da seletividade com a variação de temperatura, sendo que os três isômeros, canfeno, α -pineno e limoneno apresentam para a sua formação, praticamente o mesmo valor de energia de ativação aparente.

Os valores de energia de ativação aparente para a conversão de β -pineno em α -pineno, canfeno e limoneno foram 35,7 kJ/mol, 30,6 kJ/mol e 30,6 kJ/mol respectivamente.

Conclusões

A cinética de isomerização do β -pineno em fase gasosa sobre uma argila bentonítica ativada com ácido foi investigada. Os principais produtos dessa reação foram canfeno, limoneno e α -pineno. A seletividade para a formação desses isômeros, praticamente não variou com o aumento da temperatura. A cinética de transformação do β -pineno mostrou energia de ativação aparente para formação dos três isômeros de 30-35 kJ/mol. A bentonita ativada demonstrou ser um catalisador eficiente para a síntese do canfeno a partir do β -pineno, com uma seletividade inicial de 60%, permanecendo em 40% após o regime estacionário. Num trabalho posterior pretende-se, a partir desse mesmo material argiloso natural, preparar novos catalisadores utilizando outras condições operacionais no processo de ativação ácida.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro do trabalho.

Referências Bibliográficas

1. R.E. Kirk e D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3 ed., John Wiley & Sons, New York, 1983; Vol. 22, 709.
2. S. Findik e G. Gündüz, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 1145.
3. A. De Stefanis; G. Perez; O. Ursini e A.A.G. Tomlinson, *Appl. Catal. A* **1995**, *132*, 353.
4. A. Severino; A. Esculcas; J. Rocha; J. Vital e L.S. Lobo, *Appl. Catal. A* **1996**, *142*, 255.
5. C.M. Lopez; F.J. Machado; K. Rodriguez; B. Mendez; M. Hasegawa e S. Pekarar, *Appl. Catal. A* **1998**, *73*, 75.
6. A.I. Allahverdiev; G. Gündüz e D.Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2373.
7. A.I. Allahverdiev; S. Irandoust e D.Y., Murzin, *J. Catal.* **1999**, *185*, 352.



Efeito dos Tamanhos de Partícula e Áreas Específicas de CuCl e de Si na Reação Direta de Obtenção de Dimetildiclorosilano.

João Guilherme Rocha Poço *¹, Marcelo Aparecido Mendonça¹, Reinaldo Giudici²

¹Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A – IPT (www.ipt.br)
Caixa Postal 0141 – CEP 01064-970 – São Paulo – SP (jgropoco@ipt.br)

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Prof. Luciano Gualberto, trav. 3, 380 – CEP 05508-900 – São Paulo – SP

Resumo - Abstract

No presente trabalho foi realizado um estudo do efeito dos tamanhos médios de partícula do silício e do catalisador (CuCl) na reação direta para obtenção de dimetildiclorosilano (DMDCS) a partir de silício e cloreto de metila. Os resultados mostraram que tanto a velocidade específica (por unidade de área) quanto a seletividade sofrem alguma influência da variação desses tamanhos. Esse comportamento foi explicado como dependente do grau de cobertura das partículas de silício pelo sistema catalítico que é mostrado pela relação entre áreas geométricas entre as partículas de catalisador e de silício. A velocidade cresce linearmente com essa relação e a seletividade apresenta um valor máximo quando a relação de áreas encontra-se por volta de 10.

The influence of average particle diameter of silicon and of catalyst (CuCl) over the direct synthesis of dimethyldichlorosilane from reaction between silicon and methyl chloride were evaluated. Selectivity and activity showed some variation with both catalyst and silicon particle sizes. This behavior was explained in terms of silicon particle coverage by the catalyst system which is correlated with geometric areas relation between catalyst and silicon particles. The rate of the reaction increased linearly with that relation and selectivity showed a maximum value when this relation is close to 10.

Introdução

A utilização do silício metálico como matéria-prima para a indústria química tem crescido constantemente desde a descoberta da reação de "síntese direta" de organohalogenosilanos. Esta foi realizada independentemente por JAMES, MÜLLER e ROCHOW^(1,2), no início dos anos 40 motivada pela necessidade de se encontrar uma fonte barata de matéria-prima para a nascente indústria dos polisiloxanos mais conhecidos como silicones^(3,4), indústria que hoje movimentava cerca de US\$ 6 bilhões anuais. A reação, também conhecida como Processo Rochow⁽⁵⁾ ou Müller-Rochow⁽⁶⁾, ou processo direto, ocorre entre silício metálico (Si⁰) e cloreto de metila (clorometano - CH₃Cl) sendo catalisada por compostos de cobre formando dimetildiclorosilano (CH₃)₂SiCl₂ com alta seletividade. Esforços tem sido feitos no país^(7,8,9) no sentido de contribuir com a indústria metalúrgica local fornecendo subsídios para a melhoria constante da qualidade do chamado silício grau químico (SiGQ). Essa atitude visaria a manutenção dessa fonte de divisas e

eventualmente auxiliando na conquista de novos mercados.

A melhoria da qualidade do silício requer um conhecimento profundo de todas as etapas e mecanismos do processo da síntese onde é empregado como matéria-prima. O presente trabalho se insere nesse contexto no sentido de contribuir para um maior entendimento da reação de síntese direta de metilclorosilanos obtidos a partir de silício e cloreto de metila

Com este objetivo, no presente trabalho estudou-se especificamente o efeito do tamanho médio de partícula do silício e do catalisador assim com da relação catalisador/silício, usando SiGQ.

Experimental

O silício foi separado em três tamanhos de partículas distintos (D[4,3] = 76, 149 e 292µm, diâmetro médio baseado em volume), obtidos através de peneiramento após moagem padronizada de silício lingotado conforme procedimento estabelecido⁽¹⁰⁾. O cloreto cuproso (CuCl)

foi utilizado em duas granulometrias, sendo a maior obtida por peneiramento do conteúdo do frasco comercial (D[4,3]=22µm) e a de menor tamanho obtida a partir de cominuição em moinho de bolas construído em alumina (D[4,3]=4µm).

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fluidizado vibrado, com vazão de cloreto de metila de 267ml/min (24°C, 700mmHg), com 12,5 g de silício (50-200µm), 1,0g de CuCl, 0,075g de ZnO e 0,0015g de SnO₂ na temperatura de 330°C. Alguns dos ensaios foram repetidos para confirmação do resultado. Detalhes sobre o procedimento experimental foram publicados em outros trabalhos^(10,11).

Uma vez que a reação ocorre na superfície ou próximo à superfície do silício, neste estudo procurou-se uma forma de relacionar a atividade com a área específica das partículas de silício, obtidas por adsorção de N₂ (BET) e por difração de laser (Malvern). Este último método, que comparativamente ao BET é mais simples de ser realizado, é baseado no espalhamento da luz laser ao passar através de uma suspensão diluída das partículas, e permite avaliar diâmetros médios baseados em área (D[3,2]) e volume (D[4,3]) da partícula, entre outros, sendo adequado para obter medidas precisas de área específica de materiais não-porosos.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é mostrada a seletividade a dimetildiclorosilano (DMDCS) em função do tamanho de partícula. A seletividade obtida com o catalisador moído

(D[4,3]=4µm) foi maior que a obtida com catalisador peneirado (D[4,3]=22µm). Uma possível explicação para isso é a de que as partículas maiores de cloreto cuproso tem dificuldade para reagir com o silício, de forma que a correta composição da liga Cu₂Si₃ e o excesso de cloreto cuproso reagiria com o MeCl formando produtos de decomposição⁽¹²⁾ e resultando num enriquecimento da superfície em cloro que leva a maior formação de metilclorosilano (MTCS) no produto final. Isso ocorreu principalmente nas partículas de tamanho maior onde, em função da menor superfície de silício disponível, existe no início da reação um excesso de CuCl muito maior. Por outro lado, com as partículas menores existia a possibilidade de que existindo deficiência de CuCl para recobrir toda a superfície do silício uma parcela da reação ocorreria de forma não catalisada⁽¹³⁾ ou catalisada pelas impurezas do SiGQ sendo menos seletiva e tendendo a produzir maior quantidade de trimetilclorosilano (TMCS) e metilclorosilano (MTCS). Estes podem ser produzidos da reação (1) de desproporcionamento do DMDCS ou formação direta na reação (2) que ocorreriam devido a não formação do precursor correto, ou ainda devido a maior quantidade de produtos de decomposição. Segundo LEWIS et al.⁽¹⁴⁾ baixo conteúdo de Cu reduzem a seletividade.

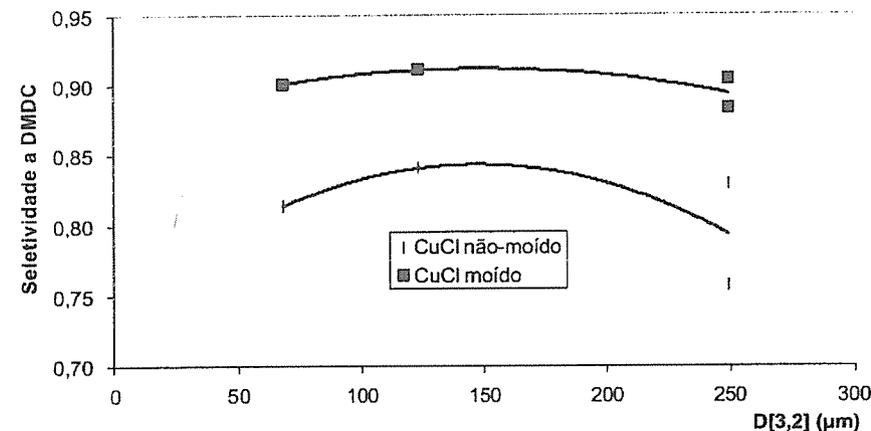
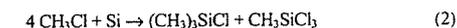
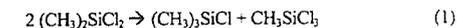


Figura 1. – Efeito do tamanho de partícula (diâmetro D[3,2] baseado em área) sobre a seletividade a DMDCS para conversão de Si 15%.

Uma vez que a relação superficial entre CuCl e Si não é constante para os diversos tamanhos de partícula de silício, a interpretação dos resultados dos ensaios pode ser prejudicada por alguma interferência devida a esse fato.

Assim, a partir dos dados de área específica obtidos por meio de difração de laser observou-se que quanto maior a relação entre as áreas de CuCl e de Si, maior é a velocidade específica ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$) nos instantes iniciais da reação. Isto é mostrado na Figura 2 obtida com dados

de conversão de silício a 5%. Essa tendência persistiu neste estudo até conversões de silício da ordem de 30%, não sendo observada em conversões de silício da ordem de 40%, a partir da qual houve uma tendência a um valor constante⁽¹⁰⁾. Esse comportamento mostra que apesar da área reativa e da velocidade específica crescerem com a conversão de silício, a partir de 30% de conversão existe uma estabilização da reatividade por unidade de área exposta.

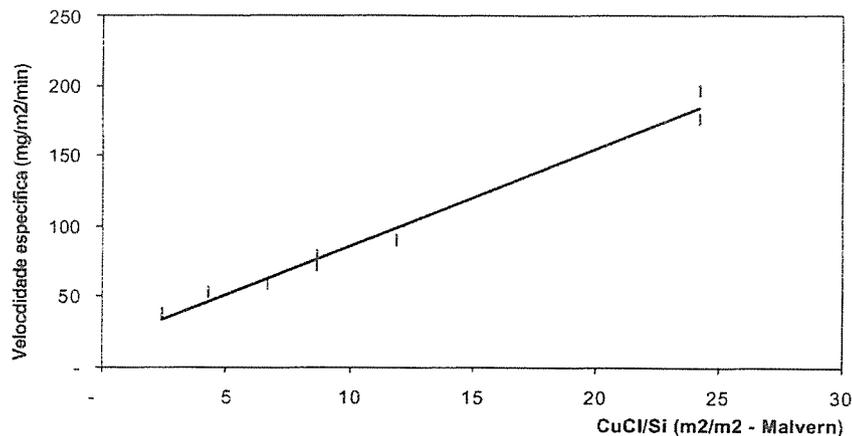


Figura 2. — Efeito da concentração superficial de CuCl/Si sobre a velocidade específica para 5% de conversões de silício.

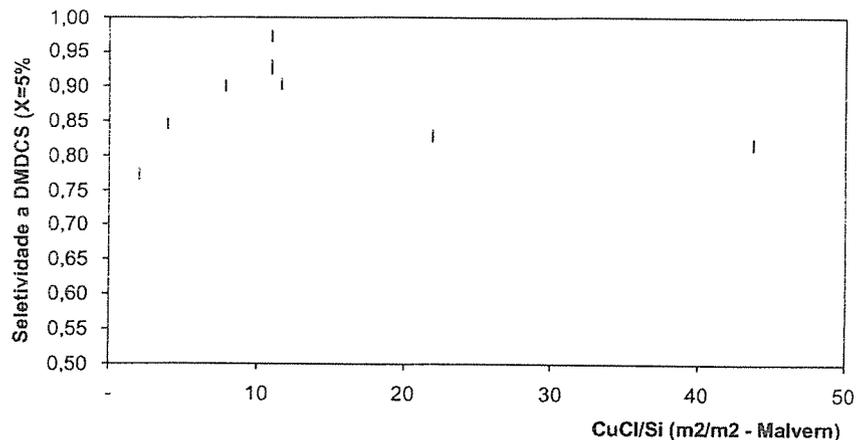


Figura 3. — Efeito da concentração CuCl/Si sobre seletividade (X=5%)

Uma nova série de experimentos com partículas de silício de tamanho fixo ($D[4,3] = 150 \mu\text{m}$) e diferentes excessos de catalisador adicionado. A seletividade a DMDCS obtida nesta série, conforme pode ser verificado na Figura 3, tem um máximo quando a relação de áreas é por volta de 10, tanto em conversões da ordem de 5% quanto em conversões da ordem de 30%. O motivo acreditado para justificar esse comportamento é o já exposto, de que para baixas relações superficiais CuCl/Si há falta de catalisador para formar a liga Cu_xSi_y , em quantidade suficiente ou com a composição certa de forma que MTCS e TMCS aparecem nos produtos em concentrações equivalentes. Após o máximo de seletividade, o aumento da relação CuCl/Si causaria decomposição de MeCl de modo a causar o aumento da formação de MTCS que foi observada nesses ensaios, aproveitando o excesso de cloro deixado na superfície em razão dessa decomposição.

Conclusões

No início da reação e em conversões de silício até por volta de 30%, o processo é fortemente influenciado pela interação entre a área geométrica do catalisador (CuCl) e a das partículas de silício.

O tamanho da partícula de silício interfere na seletividade da reação assim como o tamanho da partícula do catalisador. O efeito conjunto dessas duas grandezas pode ser melhor explicado pela relação entre as áreas geométricas do catalisador e das partículas de silício que foi descoberta, nesse estudo, como uma das causas dessa variação.

A velocidade específica (por unidade de área) cresce linearmente com a relação entre as áreas geométricas das partículas do catalisador e do silício na faixa estudada.

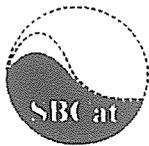
A seletividade também varia com a relação entre as áreas do catalisador e do silício, mostrando um valor ótimo situado por volta de 10. Esse valor deve ser característico para a composição catalítica empregada.

Tendo em vista a comparação entre amostras de silício de diferentes origens, a partir dos resultados e conclusões do presente estudo, verificou-se a necessidade de dois cuidados devem ser tomados: A concentração de catalisador deverá ser corrigida visando manter uma mesma relação de áreas geométricas entre partículas do catalisador e de silício, e a comparação das atividade

deverá ser feita em termos de velocidade específica utilizando os valores de área geométrica obtidos por difração de laser.

Referências Bibliográficas

1. H. M. Rong, Thesis (Ph.D.). - Institute of Inorganica Chem., The Norwegian Institute of Technology, 1992.
2. S. J. Potochnik, Thesis (Ph.D.) - University of Colorado at Boulder, 1993.
3. L. Rösch, P. John, R. Reitmeyer. Organic Silicon compounds. In: Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 6 ed. Electronic Release, 1998.
4. R. C. Silveira A indústria de metilclorosilanos. Workshop "1999: Silício Grau Químico", São Paulo, 1999.
5. W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, J. W. Flock Journal of Catalysis 1986, 100, 240.
6. G. Schüssler, G. Halvorsen, K. Forwald, C.E. Boardwine. Proceedings of the Silicon for the Chemical Industry, Geirander, Norway, 1992., p.25
7. J. B. Ferreira Neto et al. Proceedings of the IV Silicon for the Chemical Industry, Geirander - Norway, 1998. p.51.
8. J. A. Martins, Dissertação (mestrado) - Depto. Eng. Metalúrgica, UFMG, 1993.
9. D. Rodrigues; J. B. Ferreira Neto, L. Saigado, P. F. Nogueira, J. G. R. Poço, Proceedings of the V Silicon for the Chemical Industry, Tromsø, Norway 2000. p.51.
10. J.G.R. Poço. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.
11. J. G. R. Poço, J. B. Ferreira Neto, M. I. Ré, D. Rodrigues, W. Aldeia, P. F. Nogueira, Trabalhos Técnicos do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999 v.3 p.281.
12. W. F. Banholzer, M. C. Burrell, Journal of Catalysis, 1988, 114, 259.
13. K. A. Magrini, Thesis (Ph.D.) - University of Colorado at Boulder., 1988.
14. K. M. Lewis, D. McLeod, B. Kanner, J. L. Falconer, T. Frank, Surface-chemical studies of the mechanism of the direct synthesis of methylchlorosilanes. In: Lewis, K.M.; Rethwisch, D.G, Elsevier, Amsterdam 1993, p.333.



Planejamento Fatorial Tipo Estrela na Preparação de Catalisadores de Li-Mn/MgO-SiO₂ para a Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano

Emerson Martim^{*}, Fabiana Boshiero Legracie, Gustavo Paim Valença^{*}

Laboratório de Estudos de Processos de Adsorção e Catálise,
Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Avenida Albert Einstein, 500, Cidade
Universitária "Zeferino Vaz", CEP 13081-970 Campinas-SP, Brasil

e-mail: gustavo@feq.unicamp.br martim@feq.unicamp.br

Resumo - Abstract

Realizou-se um planejamento experimental tipo estrela, com variáveis a razão Mg:Si e os teores de lítio e manganês, que variaram de 0,2 a 19,8% e 1 a 6% em peso, respectivamente. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X e medida da área superficial BET. Óxidos mistos mostraram a presença de silicato de magnésio. O lítio foi identificado como a fase Li₂CO₃ para os sólidos anterior à reação de OCM, e nas fases silicato de lítio e óxidos mistos de Mn e Li para os catalisadores após reação. Manganês apresentou-se na forma de silicatos de manganês e silicatos mistos Mn-Mg e óxidos de Mn. A razão Mg:Si foi a que mais influenciou a área BET antes da reação de OCM. Já após a reação de OCM, constata-se que o aumento do teor de Li de 1 a 5% resulta na diminuição da área em 60%, independentemente da razão Mg:Si e do teor de Mn. Na reação de OCM, a razão Mg:Si é a variável que mais influencia a conversão de metano, sendo que quanto maior a razão Mg:Si, maior a conversão e metano e a seletividade a C₂. O aumento do teor de Mn de 4 a 16% promoveu uma diminuição em 20% na conversão, entretanto o teor de lítio pouco afeta a conversão de CH₄.

A star factorial design was realized to study the influence of the nominal Mg:Si ratio and the amount of Li and Mn on the surface of the supports, with varied from 0.2 to 19.8 w/w% and from 0 to 6 w/w%, respectively. The solids were characterized by X-Ray diffraction and by BET surface area. Mixed oxides showed the presence of magnesium silicate. Li was identified as Li₂CO₃ phase to solids before OCM reaction, and the lithium silicate and Li and Mn mixed silicates for catalysts after the OCM reaction. The ratio Mg:Si was the most important variable for BET surface area analysis. For catalysts after OCM reaction, the increase of Li from 1 to 5 w/w% results in a decrease of area of nearly 60%, for any Mg:Si ratio and Li amount. In the OCM reaction, the Mg:Si ratio presented the biggest influence in the CH₄ conversion, with the increase of Mg:Si ratio, increases the CH₄ conversion and C₂ selectivity. The increase of Mn amount from 4 to 16 w/w% promoted a decrease from 20% in the CH₄ conversion, however the Li amount has a little effect on the CH₄ conversion.

Introdução

Rotas alternativas de conversão catalítica de metano têm recebido grandes incentivos nos últimos anos e podem ser sumariadas em rotas via gás de síntese tais como síntese de Fisher-Tropsch, a rota de metanol e álcoois mistos ou a rota de metanol a gasolina e destilados e rotas via conversão direta tais como oxidação parcial de metanol, acoplamento oxidativo, acoplamento redutivo, conversão eletrofilica, síntese de hidrocarboneto sobre zeólitas. A grande vantagem da conversão direta de metano é eliminar o uso de gás de síntese como intermediário. Atualmente várias melhorias têm sido descritas para reduzir consideravelmente o custo da

preparação do gás de síntese mas esta etapa ainda continua com um custo significativo [1]. O custo desta etapa representa uma fração significativa do custo final dos produtos.

O problema da conversão direta de metano é a grande estabilidade da molécula de metano, pois a energia de ligação C-H é 439 kJ mol⁻¹ [2]. O acoplamento desidrogenativo de metano não é termodinamicamente favorável, mas a presença de um oxidante proporciona à reação uma energia livre que a torna favorável [3]. Dentre as alternativas de conversão direta de metano, grande atenção está voltada para a reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM) para produzir C₂ (C₂H₄ e C₂H₆)

e hidrocarbonetos com maior tamanho da cadeia carbônica, como um processo potencialmente interessante para valorizar o gás natural.

Este trabalho tem por objetivo verificar a eficiência de catalisadores de Li-Mn/MgO-SiO₂ na reação de acoplamento oxidativo de metano para a produção de etano e etileno (C₂). As variáveis de estudo consideradas são as razões nominais de átomos de Mg:Si no suporte e os teores de manganês e lítio no catalisador.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a reação de OCM tem concentrado a atenção em catalisadores irreduzíveis (geralmente metal alcalino impregnado em MgO, Sm₂O₃). No entanto, alguns óxidos de metais redutíveis são relatados como ativos e seletivos para esta reação [4].

A adição de sílica ao catalisador Li/MgO tem efeitos diferenciados em relação a quantidade de sílica adicionada. Quando o teor de sílica é baixo (menor que 20%) há um efeito positivo da sílica, que estabiliza a superfície, diminui a perda de lítio pela formação de óxidos mistos, induz um aumento da atividade específica e da resistência ao envelhecimento e mantém uma alta seletividade a C₂. Acima deste valor, a proporção de sílica pura e silicato de lítio superficiais aumenta em relação aos óxidos mistos Li/Mg. Como o silicato de lítio tem pequena atividade e seletividade a C₂ (devido provavelmente à sua característica ácida), a amostra Li/SiO₂ apresenta rendimentos menores do que para teores de SiO₂ maiores que 20% [5].

Catalisadores de óxido de manganês-promotor-óxido de magnésio apresentam uma maior seletividade do que catalisadores análogos contendo óxido magnésio e metal alcalino. Isto sugere a habilidade do manganês de promover pontos de oxigênio com elétrons em excesso no catalisador. A seletividade para C₂ nos catalisadores com manganês depende da estrutura do óxido de manganês utilizado. Os óxidos de manganês não modificáveis, como MnO, não são seletivos para o acoplamento do metano. Mas o catalisador K/Mn₂O₄, óxido modificável de manganês promovido, tem alta seletividade para a formação de produtos C₂, no entanto esta fase é instável nas condições da reação de OCM [4].

A dependência da produção de hidrocarbonetos C₂ sobre uma mistura física de óxidos de manganês e magnésio foi explicada qualitativamente em termos de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície catalítica e o papel destas no acoplamento oxidativo do metano. A mistura de óxidos apresentou oxigênio adsorvido na forma de O⁺, O⁻ e O²⁻ dependendo da quantidade do metal de transição na mistura de óxidos. Os íons de oxigênio deficientes em elétrons, O⁺ e O⁻, aparecem na superfície catalítica quando a quantidade de manganês é menor que 3% molar. A altas concentrações de manganês, O²⁻ é a espécie adsorvida e a oxidação total é favorecida. Assim, fica sugerido que a reação de acoplamento de metano é promovida por íons O⁻ [6].

Experimental

Os precursores foram preparados segundo um planejamento experimental do tipo estrela, também conhecido por planejamento composto com pontos centrais [7]. As variáveis escolhidas foram: a razão de magnésio-sílica no precursor e os teores de manganês e lítio no catalisador. Cada variável foi considerada em cinco diferentes níveis (dois níveis, o ponto central e dois pontos obtidos da rotação do sistema em planejamento tipo fatorial). Os suportes de óxidos mistos de magnésio e sílica foram variados nas razões nominais de átomos de Mg:Si em 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 0:1. Os teores de manganês e lítio foram variados na faixa de 0,2 a 19,8% e 1 a 6% em peso de catalisador, respectivamente.

Os oito primeiros ensaios correspondem a um planejamento fatorial completo de três variáveis em dois níveis, o nível superior (+1) e o inferior (-1). Os ensaios 9, 10, 11 são os pontos centrais (nível 0). Os ensaios restantes são os pontos da estrela e têm seus valores em ± a, que para este planejamento deve estar em torno de 1,67. Os pontos da estrela são realizados para aumentar a faixa de atuação das variáveis em dois níveis e possibilitar a construção de um modelo de ajuste quadrático. A Tabela I apresenta o planejamento experimental utilizado, as variáveis sendo apresentadas na forma codificada do método e seus valores nominais.

Os precursores óxidos mistos de magnésio e silício foram preparados adicionando-se lentamente a uma solução 4,0M de Mg(NO₃)₂·6H₂O (P.A., Merck com pureza mínima de 99%) e sílica (Aerosil 200, Degussa, lote no C200 75 CII), uma solução 0,377M de NH₄OH (Merck P.A. com 25% NH₃). O precipitado permaneceu em água-mãe por 24h, então foi filtrado e seco a 400K por uma noite. Em seguida, o material foi calcinado em ar estático a 1050K por 5h. A adição de lítio ou manganês foi realizada por impregnação incipiente. Adicionou-se primeiramente o manganês, a partir de uma solução de acetato de manganês (C₄H₆MnO₄·4H₂O, P.A. Reidel-de-Haën lote 0290 A), e o lítio a partir de uma solução de carbonato de lítio (Li₂CO₃, P.A. Sigma, lote L3876) em concentrações adequadas para ter o teor desejado de cada componente. Entre cada adição, o material foi seco em estufa a 400K por 6h [7].

Para a medida da atividade catalítica, cerca de 150 mg de cada sólido foram tratados em fluxo de oxigênio a 1100K durante uma hora *in situ* num reator de quartzo de leito fixo. O reator foi então alimentado com um fluxo de nitrogênio por 30 minutos. Em seguida alimentou-se um fluxo total de 132 cm³ min⁻¹ com razão N₂:CH₄:O₂ = 5:5:1. Os produtos foram separados em um cromatógrafo CG35 com uma coluna cromatográfica Carboxien 1000 e um detector de condutividade térmica.

A caracterização por difração de raios-X (XRD) dos catalisadores e dos precursores foi realizada em um difratômetro Phillips, X'Pert PW3050. Realizou-se uma

varredura contínua do espectro de 10 a 85° a uma velocidade 0,02° s⁻¹, utilizando-se radiação K α -Cu. As medidas de área superficial BET, volume de poros dos sólidos antes e após a reação de acoplamento oxidativo foram realizadas em um equipamento de adsorção volumétrica Micromeritics ASAP 2010C.

Tabela 1. Planejamento experimental tipo estrela com 3 pontos centrais

Ensaio	Variável Codificada			Valor nominal da variável		
	Razão Mg:Si	Teor de Mn	Teor de Li	Razão Mg:Si	Teor de Mn	Teor de Li
1	-1	-1	-1	4:1	4	1
2	-1	-1	-1	1:4	4	1
3	-1	+1	-1	4:1	16	1
4	+1	-1	-1	1:4	16	1
5	-1	-1	+1	4:1	4	5
6	+1	-1	+1	1:4	4	5
7	-1	+1	+1	4:1	16	5
8	+1	+1	+1	1:4	16	5
9	0	0	0	1:1	10	3
10	0	0	0	1:1	10	3
11	0	0	0	1:1	10	3
12	-1,67	0	0	1:0	10	3
13	+1,67	0	0	0:1	10	3
14	0	-1,63	0	1:1	0,2	3
15	0	+1,63	0	1:1	19,8	3
16	0	0	-1,5	1:1	10	0
17	0	0	+1,5	1:1	10	6

Resultados e Discussão

Na análise de difração de raios-X dos sólidos antes da reação de OCM observou-se as fases MgO (periclase) para os sólidos suportados em precursores com razão Mg:Si 4:1 e 1:0; Li₂CO₃ nos sólidos contendo mais que 1% de lítio em peso (Tabela 1). As fases amorfas não puderam ser totalmente identificadas, sendo possível identificar apenas a fase SiO₂ nos sólidos contendo sílica. Nenhuma fase cristalina de manganês foi observada.

Para os catalisadores após a reação, novas fases cristalinas foram constatadas, de acordo com a composição dos catalisadores. Para os sólidos suportados nos precursores com razão Mg:Si 1:1, 1:4 e 0:1, quartzo sintético foi observado. Nos catalisadores 1 e 14, a fase silicato de magnésio, Mg₂SiO₄, foi constatada. Lítio foi identificado nas fases de silicato de lítio ou de óxidos mistos de manganês e lítio. Li₂SiO₅ foi identificado em todos os catalisadores, exceto naqueles em que lítio ou silício não estavam presentes, naqueles com teor de manganês de 16% e nos suportados nos precursores com razão Mg:Si de 4:1. As fases Li₂SiO₃ ou Li₄Mn₅O₁₂ foram identificadas em todos os catalisadores com teores de lítio de 5 ou 6% e naqueles com 3% de lítio suportados em óxidos com razão Mg:Si de 1:1, quando o teor de manganês foi menor que 10%. O manganês apresentou-se na forma de silicatos de manganês, silicatos mistos de manganês-magnésio, óxidos de manganês, além das já descritas anteriormente.

Por outro lado, o valor da área BET foi mais influenciado pela razão Mg:Si do suporte antes da reação de OCM. Com a variação da razão Mg:Si no suporte de 4:1 para 1:4 observou-se um aumento de 110% na área BET (catalisadores 1 e 2, 5 e 6, 7 e 8 - Tabela 2). Há um ponto de máximo da área BET próximo da razão Mg:Si de 1:1 (catalisadores 9/10/11, 15 e 17) em relação aos pontos extremos com razão Mg:Si (1:0 e 0:1). Para um teor fixo de Manganês (10%) a área BET aumenta com o teor de lítio de 225 a 315 m²g⁻¹ quando o lítio varia de 0 a 3% em peso e permanece neste valor acima de 3% (catalisadores 16, 9/10/11 e 17). Para um mesmo teor de lítio (3%) o valor da área BET passa por um máximo em torno do teor de 10% de manganês (315 m²g⁻¹), quando o teor de manganês é variado de 0,2 a 19,8%.

Após a reação, o aumento do teor de lítio de 1 para 5% resulta na redução da área em 60% independente do teor de manganês e do suporte empregados. O aumento do teor de lítio provoca uma queda abrupta na área quando variado de 0 (60,36 m²g⁻¹) para 3% (1,58 m²g⁻¹) e uma pequena diminuição passando de 3 para 6% (1,58 para 1,00 m²g⁻¹) quando se comparam os catalisadores 16, 9/10/11 e 17 com teores de lítio 0, 3 e 6%, respectivamente. Esta queda abrupta pode ser justificada pelo fato do lítio ser um agente fundente [8]. Assim, basta uma pequena quantidade de lítio para provocar uma diminuição acentuada de área superficial. Da caracterização por difração de raios-X notou-se também que o catalisador sem lítio apresentou-se menos cristalino do que os catalisadores contendo lítio, justificando mais uma vez a área elevada, pois quanto mais cristalino o material, menor a sua área superficial.

O aumento no teor de manganês de 4 para 16% provocou uma diminuição na área superficial após a reação de 50% para os sólidos suportados no precursor Mg:Si 4:1 (catalisadores 1 e 3, 5 e 7) e de 80% naqueles suportados em Mg:Si 1:4 (2 e 4, 6 e 8). Isso pode ser

atribuído à formação da fase (Mg,Mn)₂SiO₆ nos catalisadores com 16% de manganês, conforme constatado nas análises de XRD.

Comparando-se a área BET antes e após a reação de OCM, verifica-se um decréscimo médio de 97% para os catalisadores contendo lítio e uma diminuição de 73% quando lítio não esteve presente (catalisador 16). Esta diminuição mais pronunciada nos sólidos com lítio pode ser atribuída ao aumento da cristalinidade do material, à formação de novas fases, à sinterização e à presença do fundente lítio.

Tabela 2. Área superficial BET dos catalisadores antes e após a reação de OCM

Código	Catalisador	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	
		Antes da Reação	Após a Reação
1	1Li-4Mn/4Mg:1Si	131,78	19,04
2	1Li-4Mn/1Mg:4Si	273,30	23,52
3	1Li-16Mn/4Mg:1Si	226,43	9,20
4	1Li-16Mn/1Mg:4Si	278,94	4,62
5	5Li-4Mn/4Mg:1Si	120,01	7,68
6	5Li-4Mn/1Mg:4Si	259,60	7,73
7	5Li-16Mn/4Mg:1Si	128,50	4,55
8	5Li-16Mn/1Mg:4Si	283,45	1,68
9	3Li-10Mn/1Mg:1Si	315,85	1,58
10	3Li-10Mn/1Mg:1Si	315,08	1,29
11	3Li-10Mn/1Mg:1Si	333,96	1,87
12	3Li-10Mn/1Mg:0Si	71,43	1,85
13	3Li-10Mn/0Mg:1Si	105,57	2,54
14	3Li-0,2Mn/1Mg:1Si	262,39	2,80
15	3Li-19,8Mn/1Mg:1Si	290,25	0,58
16	0Li-10Mn/1Mg:1Si	225,62	60,36
17	6Li-10Mn/1Mg:1Si	314,73	1,00

Na análise das medidas catalíticas na reação de acoplamento oxidativo de metano, constatou-se que a

variável mais importante, entre as estudadas, foi o suporte, ou seja, a razão MgO:SiO₂. Observou-se uma queda média de 70% na conversão de metano quando se comparou os catalisadores suportados nos precursores com razão Mg:Si de 4:1 e 1:4 (catalisadores 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8).

A reprodutibilidade dos ensaios pode ser analisada, comparando-se os ensaios 9/10/11, que apresentaram um desvio de 0,67, ou seja um erro de 20%, que está dentro do erro experimental de medidas cinéticas [9]. Um tratamento no programa Statistica™ permitiu o ajuste de uma função quadrática (Equação 1) para a conversão (%) em função dos valores nominais das variáveis, onde a razão Mg:Si é expressa em % de Si (Mg:Si de 1:0, 4:1 e 0:1 correspondem respectivamente a 0, 20 e 100%), teores de lítio e manganês em porcentagem.

$$X_{CH_4}(\%) = 18,80 - 0,34 (\text{Mg:Si}) + 2,39 \times 10^{-3} (\text{Mg:Si})^2 + 0,07 (\text{Mn}) - 5,17 \times 10^{-3} (\text{Mn})^2 - 1,80 (\text{Li}) + 0,37 (\text{Li})^2 + 7,4 \times 10^{-3} (\text{Mg:Si}) \times (\text{Mn}) - 0,01 (\text{Mg:Si}) \times (\text{Li}) - 0,03 (\text{Mn}) \times (\text{Li}) \quad (\text{Equação 1})$$

A regressão obtida descreve 90,2% da variação em torno da média, sendo o restante resíduos resultantes do erro experimental e do desvio padrão associado a cada coeficiente de regressão. Analisando-se esses desvios, constata-se que os coeficientes mais significativos são a média dos valores obtidos e os termos relacionados com a razão Mg:Si, mostrando ser esta variável a que mais afeta a conversão de metano.

A seletividade a C₂ foi calculada a partir as quantidades formadas de C₂ (C₂H₆ e C₂H₄) e dos oxigenados (CO e CO₂), produtos obtidos na reação de OCM, e só pode ser analisada para um mesmo grau de conversão de metano. Para uma variação no teor de lítio de 1 para 5%, a conversão é pouco afetada, mas a seletividade aumenta 40%, provavelmente relacionado à uma fase mais seletiva à formação de C₂, possivelmente Li₂SiO₃ ou Li₄Mn₅O₁₂, nos catalisadores com maior teor de lítio (catalisadores 1 e 5, 2 e 6, 3 e 7, 4 e 8 - na Tabela 3). A variação no teor de manganês de 4 para 16% diminuiu em 35% a seletividade a C₂ para o suporte Mg:Si = 4:1 (catalisadores 1 e 3, 5 e 7), mas aumentou a seletividade em 70% para um teor de lítio de 1% (catalisadores 2 e 4) e em 30% para um teor de lítio de 5% (catalisadores 6 e 8). Essas alterações podem ser atribuídas à formação de (Mn,Mg)₂SiO₆ presente apenas nos catalisadores 4 e 8.

Os valores de atividade areal (AA) obtidos a partir da área superficial dos catalisadores após a reação de OCM cujas áreas são inferiores a 5,0 m²g⁻¹ não são confiáveis, decorrente da imprecisão do equipamento de medição utilizado para medida da área nesta faixa. Com os resultados significativos, constatou-se que a variação da

Tabela 3. Resultados catalíticos da reação de acoplamento oxidativo de metano

código	catalisador	X _{CH₄} (%)	Sel C ₂ (%)	AA (mmol h ⁻¹ m ⁻²)	R _{C₂} (%)
1	1Li-4Mn/4Mg:1Si	12,2	23,32	6,86	2,84
2	1Li-4Mn/1Mg:4Si	4,76	40,65	2,17	1,93
3	1Li-16Mn/4Mg:1Si	10,29	12,33	11,98	1,27
4	1Li-16Mn/1Mg:4Si	3,49	69,04	8,66	2,41
5	5Li-4Mn/4Mg:1Si	14,00	30,42	19,53	4,26
6	5Li-4Mn/1Mg:4Si	4,14	57,75	5,74	2,39
7	5Li-16Mn/4Mg:1Si	10,76	21,48	25,34	2,31
8	5Li-16Mn/1Mg:4Si	1,32	75,11	8,42	2,95
9	3Li-10Mn/1Mg:1Si	3,93	52,96	26,65	2,08
10	3Li-10Mn/1Mg:1Si	4,54	56,93	37,71	2,58
11	3Li-10Mn/1Mg:1Si	3,20	53,95	18,32	1,73
12	3Li-10Mn/1Mg:0Si	14,31	23,61	82,88	3,38
13	3Li-10Mn/0Mg:1Si	3,27	50,66	13,80	1,66
14	3Li-0,2Mn/1Mg:1Si	1,69	65,50	6,40	2,54
15	3Li-19,8Mn/1Mg:1Si	2,90	61,60	53,57	1,79
16	0Li-10Mn/1Mg:1Si	9,19	5,81	1,63	0,53
17	6Li-10Mn/1Mg:1Si	2,74	55,08	29,36	1,51

razão Mg:Si de 4:1 a 1:4 e 1:0 a 1:1 provocou uma diminuição de 68 e 50%, respectivamente. Isso comprova que a atividade areal é desfavorecida com a adição de sílica ao suporte de MgO. O teor de lítio, quando variado de 1 a 5% em peso, aumenta a atividade areal em 150% (catalisadores 1 e 5, 2 e 6, 3 e 7), ao passo que o aumento do teor de manganês de 4 para 16% favorece a atividade em 50% (catalisadores 1 e 3, 2 e 6, 3 e 7, 6 e 8).

Quando o teor de lítio é zero, a atividade areal encontrada foi muito baixa, mostrando que lítio é essencial para a reação de OCM. O manganês é conhecido como catalisador de oxidação total, com número de oxidação variando entre V→II, mas também é ativo para reação de OCM.

Os dados de rendimento a C₂ (R_{C₂}) também foram tratados pelo programa Statistica™, sendo possível o ajuste de uma função quadrática para o seu cálculo, em função das variáveis consideradas. A regressão descreve

79% da variação em torno da média. Os termos (Mg:Si) linear e (Mg:Si)×(Mn) foram os mais significativos.

$$R_{C_2}(\%) = 4,31 - 0,07(\text{Mg:Si}) + 3,52 \times 10^{-4}(\text{Mg:Si})^2 - 5,71 \times 10^{-3}(\text{Mn})^2 - 0,06(\text{Li})^2 + 0,73(\text{Li}) + 3,15 \times 10^{-3}(\text{Mg:Si}) \times (\text{Mn}) - 2,99 \times 10^{-3}(\text{Mg:Si}) \times (\text{Li}) - 3,01 \times 10^{-3}(\text{Mn}) \times (\text{Li})$$

(Equação 2)

É possível constatar que o efeito do manganês é função do precursor. Para o precursor MgO, a adição de manganês diminui o rendimento a C₂, no precursor SiO₂ aumenta, e nos óxidos mistos, mostra um comportamento intermediário, mostrando haver sinergia entre manganês e sílica. O rendimento a C₂ tende a um máximo com o aumento do teor de lítio, com o precursor com menor razão Si/Mg e com um mínimo teor de manganês.

Conclusões

Na conversão de metano, a variável mais importante foi a razão Mg:Si no precursor. Nos sólidos suportados nos óxidos com razão Mg:Si de 1:1, 1:4 e 0:1, constatou-se menores valores de conversão de metano e por difração de raios-X identificou-se a fase quartzo sintético. Lítio mostrou-se ser essencial para esta reação.

Na otimização, o catalisador ótimo deve conter 4,3% de lítio em peso, 7,4% de manganês e razão Mg:Si de 4,3:1. Neste ponto, as respostas seriam 10% de conversão de CH₄, 40% de seletividade a C₂ e 40 mmol h⁻¹m⁻² de atividade areal.

Agradecimentos

Agradecimentos especiais à FAPESP (projeto número 98/0371-7).

Referências Bibliográficas

1. J. M. Fox, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1993**, 35(2), 169.
2. J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis Today*, **1994**, 21 257.
3. J. S. Lee, S. T. Oyama, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1988**, 30(2), 249.
4. R. Burch, S. Chalker, G. D. *Journal of Chemistry Society Faraday Translation*, **1990**, 86, 1607.
5. G. A. Martin, P. Turlier, V. Ducarme, C. Mirodatos, *Catalysis Today* **1990**, 6, 373.
6. T. Chan, K. J. Smith, *Applied Catalysis*, **1990**, 60 13.
7. E. Martim e G. P. Valença, in anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997, Vol. 2, 206
8. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 1972.
9. M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Cat. Reaction*, Princeton Univ. Press, New Jersey, 1994



Modelo Matemático de Desativação de Catalisadores de FCC

William Richard Gilbert^{1*}, Yiu Lau Lam¹, Ricardo D. Pimenta¹

¹ PETROBRAS/CENPES, Cidade Universitária, Quadra 7, 21949-900, Rio de Janeiro

*gilbertw@cenpes.petrobras.com.br

Resumo - Abstract

É proposto um modelo capaz de explicar a desativação de catalisadores de FCC em escala comercial e em escala de laboratório, pelos métodos de desativação hidrotérmica e desativação cíclica, levando em consideração a migração do Vanádio entre partículas de catalisador. A mobilidade do Vanádio em unidades comerciais foi simulada experimentalmente, validando a hipótese do modelo.

A model is proposed that explains commercial unit and lab-scale FCC catalyst deactivation, in hydrothermal and cyclic deactivation reactors, taking vanadium migration between particles into account. Vanadium mobility in commercial units was simulated in the lab to validate the model's hypothesis.

Introdução

O FCC (craqueamento catalítico em leito fluido) é o principal processo de conversão do refino de petróleo, transformando porções pesadas e de baixo valor do petróleo, que chegam a passar de 50% do rendimento do petróleo cru, em produtos de alto valor no mercado como a gasolina automotiva e o GLP (gás liquefeito de petróleo)^[1]. No FCC um gasóleo de vácuo ou resíduo de faixa de destilação variando de 320°C a 550°C ou mais, é injetado na base de um reator tipo "Riser", onde é misturado com catalisador quente provindo do regenerador, a vaporização e as reações de craqueamento do gasóleo, levam a uma forte expansão volumétrica que arrasta o catalisador pelo "Riser", dando prosseguimento às reações de craqueamento catalítico. Além da gasolina e do GLP, são formados no craqueamento também o gás combustível, LCO (light cycle oil) - um produto da faixa dos destilados médios, o óleo decantado e o coque que se deposita no catalisador levando a desativação do mesmo. No final do "Riser", os produtos de reação são separados do catalisador, que é retificado com vapor para retirar hidrocarbonetos voláteis, e é encaminhado para o regenerador. No regenerador, o coque depositado sobre o catalisador é queimado com ar a uma temperatura de cerca de 700°C. A queima do coque serve não só para regenerar o catalisador, como também para fornecer a maior parte da energia necessária para a vaporização do gasóleo e para as reações de craqueamento catalítico. Esta energia é

conduzida do regenerador para a base do "Riser" pelo catalisador circulante.

Nas condições do regenerador, o catalisador de FCC sofre um processo de desativação irreversível, pela destruição dos seus componentes ativos. Ao mesmo tempo a contínua exposição do catalisador à carga contaminada com metais, sobretudo níquel e vanádio, faz com que o teor dos mesmos no catalisador de equilíbrio (ecat) cresça com o tempo, repercutindo na atividade e seletividade do catalisador. Para manter um nível mínimo de atividade e de metais contaminantes no inventário de catalisador, o ecat é continuamente purgado da unidade e substituído por catalisador novo (virgem). O catalisador virgem representa um custo importante para o refinador, que tem que contrabalançar os ganhos no rendimento de produtos nobres obtidos através de um maior consumo de catalisador virgem com a despesa associada. A correta previsão da velocidade de desativação do catalisador é, portanto, um importante aspecto da otimização de unidades comerciais e do desenvolvimento e seleção de novos catalisadores.

Um procedimento comum usado para separar a complexa mistura de partículas de diferentes idades que compõe o catalisador de equilíbrio, em porções relativamente homogêneas, é o fracionamento por diferença de densidade. A medida que as partículas de catalisador envelhecem, sua estrutura porosa sofre um

colapso parcial que acarreta num aumento da densidade aparente^[2]. Ao suspender o catalisador de equilíbrio num solvente de densidade parecida com a do catalisador de equilíbrio, é possível separar a fração mais jovem do catalisador, que tende a flutuar, da mais velha, que afunda.

Os fatores dominantes na desativação de catalisadores de FCC, tais como a pressão parcial de vapor no regenerador, a temperatura e os teores de sódio e vanádio, são conhecidos há vários anos^[2,3,4]. Ao considerar a evolução não linear da concentração de vanádio nas partículas de catalisador em função do tempo, a modelagem da desativação é grandemente simplificada, e as mesmas equações básicas usadas na descrição dos perfis de desativação obtidos em laboratório podem ser aplicadas a unidades comerciais.

Uma extensa base de dados, acumulada a partir de avaliações de catalisador feitas na PETROBRAS usando diferentes métodos, apresentou padrões de desativação consistentes, tais como a dependência linear da área específica com o vanádio, e a queda logarítmica da área específica com o tempo. Estes resultados puderam ser descritos através de equações cinéticas de primeira ordem, como será mostrado mais adiante. Para estender o modelo aos resultados de fracionamento por diferença de densidade de catalisadores de equilíbrio de unidades comerciais, foi necessário incluir os efeitos da distribuição de idades do ecat e da evolução da concentração de vanádio com a idade das partículas de catalisador.

Apesar de tratar unicamente da área específica o modelo permite uma boa estimativa da atividade do catalisador de FCC, que se correlaciona muito bem com a área específica, tanto em testes de desativação feitos em laboratório, quanto em resultados obtidos de catalisadores de equilíbrio comerciais.

Desenvolvimento do Modelo

Resultados experimentais de desativação hidrotérmica, onde aliquotas de catalisador são retiradas do reator de desativação em diferentes tempos de corrida, mostram uma queda brusca na área específica no início da desativação. Com o passar do tempo, a taxa de desativação vai ficando cada vez menor, até que a área estabiliza num valor mínimo. A equação (1), similar a usada por Fuentes^[5], descreve o comportamento dos resultados experimentais. A equação (2) é derivada da equação (1) por integração.

$$\frac{dSA}{dt} = c_{sa} \cdot (SA_{min} - SA) \quad (1)$$

$$SA = \frac{SA_i - SA_{min} \cdot (1 - \exp(c_{sa} \cdot t))}{\exp(c_{sa} \cdot t)} \quad (2)$$

Adicionalmente, observou-se que o nível de vanádio, carregado no catalisador por impregnação de uma solução de oxalato de vanádio em um solvente orgânico, era proporcional a área final do catalisador desativado. A proporcionalidade entre o teor de vanádio e a área do catalisador desativado, vale não só para os resultados de laboratório, como também para os dos testes comerciais como é ilustrado na figura 3. Para incluir este efeito na equação do decaimento da área específica, supôs-se que SA_{min} na equação (1) era inversamente proporcional a concentração de vanádio, equação (3). O parâmetro sa , nas equações (3) e (4) pode ser interpretado como a inclinação da reta no gráfico da área específica contra a concentração de vanádio, figura 3.

$$SA_{min} = SA_0 - sa_v \cdot V \quad (3)$$

$$\frac{dSA}{dt} = c_{sa} \cdot (SA_0 - sa_v \cdot V - SA) \quad (4)$$

A equação (4), derivada das equações (1) e (3), pode ser usada para descrever dois casos de desativação de catalisador feitos em laboratório. No primeiro caso, o catalisador é impregnado com vanádio antes da desativação hidrotérmica, portanto, a concentração de vanádio não muda com o tempo, e a área específica pode ser calculada pelas equações (2) e (3). No segundo caso, um reator de desativação-impregnação cíclica é usado, onde uma carga dopada com vanádio é craqueada sobre o catalisador por um curto espaço de tempo, após o qual o coque produzido é queimado, preparando o catalisador para um novo ciclo. Na desativação cíclica (CD), a concentração de vanádio aumenta linearmente com o tempo, equação (5), e a área específica passa a ser descrita pela equação (6), derivada das equações (4) e (5).

$$V = v_R \cdot t \quad (5)$$

(6)

$$SA = (SA_0 - sa_v \cdot v_R \cdot c_w \cdot t) \cdot \left[\frac{\exp(c_{sa} \cdot t) - 1}{\exp(c_w \cdot t)} \right] - sa_v \cdot v_R \cdot t + \frac{SA_0}{\exp(c_w \cdot t)}$$

Numa unidade comercial, o catalisador de equilíbrio é continuamente purgado do regenerador de FCC e substituído por catalisador virgem. Supondo que o FCC se comporte como um CSTR em relação ao catalisador, a distribuição de idade do mesmo pode ser calculada pela equação (7), derivada por Anderson^[6], onde S é a taxa de reposição de catalisador (toneladas de catalisador virgem consumidas diariamente dividida pelo inventário de catalisador).

$$f = S \cdot \exp(-S \cdot t) \quad (7)$$

Como as partículas de catalisador numa unidade comercial não tem todas a mesma idade, como no reator CD, algumas terão mais vanádio do que outras, tendo sido expostas à carga por mais tempo. A migração do vanádio das partículas mais velhas para as mais novas deve ser levada em consideração, e um modelo de transferência de vanádio precisa ser montado antes de tratar do decaimento da área.

A equação (8) descreve a taxa de acúmulo de vanádio para uma determinada partícula. O primeiro termo, V_{feed} , inclui a contribuição da carga, é proporcional à concentração de vanádio na carga e a vazão de carga dividida pelo inventário de catalisador e é considerado como sendo constante ao longo do tempo. O segundo termo engloba a migração de vanádio entre partículas, e é derivado do balanço de massa em volta de uma única partícula. O potencial para a migração de vanádio é a diferença entre a concentração da partícula e a concentração média do inventário. Uma parte do vanádio, V_{fix} , fica quimicamente imobilizado nas partículas mais velhas, não sendo, portanto, disponível para transferência.

$$\frac{dV}{dt} = V_{feed} + c_v \cdot (V_{ecat} - V_{fix} - V) \quad (8)$$

Ao contrário do Vanádio, o Níquel não migra das partículas velhas para as novas^(2,3,7) e a taxa de acúmulo se resume a equação (9), onde Ni_{feed} é constante. Torna-se possível a mudança das equações diferenciais (8) e (4) para um formato mais conveniente à análise dos dados do fracionamento de catalisador de equilíbrio. A velocidade de acúmulo de níquel, Ni_{feed} na equação (9), pode ser calculada do balanço de Níquel da unidade, equação (10).

$$\frac{dNi}{dt} = Ni_{feed} \quad (9)$$

$$Ni_{feed} = S \cdot Ni_{ecat} \quad (10)$$

Para mudar a base da equação (8) de tempo para níquel, é necessário dividi-la pela constante Ni_{feed} , a derivada de tempo da função que descreve a concentração de níquel nas partículas. Um raciocínio análogo ao usado na equação (10) pode ser usado para demonstrar que V_{feed} , a contribuição da carga ao acúmulo de vanádio, é igual ao produto da concentração de vanádio no ecat, V_{ecat} , vezes a taxa de reposição, S. Com todas estas considerações as equações (8) e (4) são transformadas nas equações (11) e (12).

$$\frac{dV}{dNi} = \left(\frac{V_{ecat}}{Ni_{ecat}} \right) + \frac{c_v}{k} \cdot (V_{ecat} - V_{fix} - V) \quad (11)$$

$$\frac{dSA}{dNi} = \frac{c_{sa}}{Ni_{feed}} \cdot (SA_0 - sa_v \cdot V - SA) \quad (12)$$

As equações (11) e (12), por sua vez, são integradas e resolvidas para o instante inicial ($Ni=0$) para fornecer as

equações (13) e (14), que são usadas para descrever os resultados de fracionamento de densidade dos catalisadores de equilíbrio comerciais.

$$V = M_1 \cdot \left(\frac{\exp\left(-\frac{c_v}{Ni_{feed}} \cdot Ni\right) - 1}{\exp\left(-\frac{c_v}{Ni_{feed}} \cdot Ni\right)} \right) \quad M_1 = \left(\frac{V_{ecat}}{Ni_{ecat}} \right) + V_{ecat} - V_{fix} \quad (13)$$

$$SA = \left[(SA_0 - sa_v \cdot M_1) \left(\frac{\exp\left(-\frac{c_{sa}}{Ni_{feed}} \cdot Ni\right) - 1}{\exp\left(-\frac{c_{sa}}{Ni_{feed}} \cdot Ni\right)} \right) + \frac{sa_v \cdot M_1}{k} \left(\frac{\exp\left(-\frac{c_v}{Ni_{feed}} \cdot Ni\right) - 1}{\exp\left(-\frac{c_v}{Ni_{feed}} \cdot Ni\right)} \right) \right] \cdot S \quad (14)$$

Experimental

Nos experimentos de decaimento de área específica, os catalisadores A e B foram desativados num reator de leito fluidizado, utilizando dois protocolos diferentes. No modo de desativação hidrotérmica (HT), o catalisador foi tratado num ambiente de 100% vapor a pressão atmosférica e a uma temperatura de 788°C. No modo CPS (cyclic propylene steaming)⁽⁸⁾, a composição do gás é mudada a cada 10 minutos, em ciclos que começam por uma etapa de retificação com nitrogênio, seguida de uma etapa de coqueamento do catalisador com 3%p de propeno em nitrogênio, outra etapa de retificação com nitrogênio, e uma etapa final de queima de coque com ar. Durante todo o ciclo a concentração de vapor é de 50%p. A temperatura usada na desativação CPS foi de 770°C. A intervalos de tempo regulares, amostras de catalisador parcialmente desativado foram recolhidas. As medidas de área específica são "single point determination" feitas em um aparelho Gemini 2375. Níquel e vanádio foram impregnados no catalisador usando o método Mitchell⁽⁹⁾ e calcinados por 6 horas a 600°C antes da desativação, a concentração de metais nos catalisadores foi medida por fluorescência de raios-X. As propriedades dos catalisadores virgens são listadas na Tabela 1.

No experimento de migração de vanádio, uma mistura 1:1 do catalisador de equilíbrio C (teor de Vanádio=2935ppm e Níquel=3792ppm, tamanho de partícula < 325mesh) e catalisador C virgem grosso (tamanho de partícula > 270mesh) foi submetido às condições de desativação hidrotérmica num forno tubular de leito fixo a 788°C. Ao final de cada corrida o conteúdo do reator era peneirado e o teor de vanádio medido na fração grossa, de forma que havendo quebra de partículas, a fração recebedora de vanádio não seria contaminada pela fração doadora de vanádio. Quatro corridas com tempos diferentes foram feitas para levantar dados que permitissem o cálculo de uma taxa de transferência de vanádio.

A desativação cíclica⁽¹⁰⁾ do catalisador C foi feita num reator de leito fluidizado de quartzo. Os ciclos são formados por uma etapa de impregnação, na qual gasóleo dopado com nafenato de vanádio é craqueado sobre o

catalisador a 500°C por 1 minuto, seguida pela queima de coque e desativação do catalisador a 788°C, por 33 minutos, numa atmosfera de 50% vapor em ar.

Tabela 1. Propriedades dos catalisadores virgem A, B, C e D usados nos experimentos de desativação e transferência de vanádio.

Catalisador	A	B	C	D
Área Superfíc (m ² /g)	254.4	306.0	301.2	319.6
Vol. Micro Poro (cm ³ /g)	0.102	0.093	0.096	0.106
Composição química				
Al ₂ O ₃ (%p)	37.0	36.0	35.8	33.0
SiO ₂ (%p)	58.9	59.0	59.1	57.0
Óxido de Terras raras (%p)	1.97	3.69	2.05	3.78

O catalisador D foi usado num teste comercial de resistência a metais.

Resultados e Discussão

A perda de área associada a desativação do catalisador é atribuída principalmente a destruição da zeólita, e pode ser diretamente correlacionada com a atividade do catalisador, como ilustra a Figura 2. Neste caso, dois testes de resistência do catalisador a metal foram realizados, mostrando que as previsões da área específica do modelo podem ser usadas na previsão da atividade do catalisador.

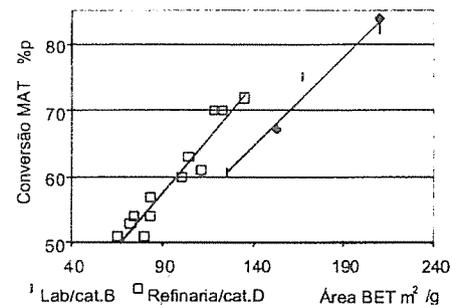


Figura 2. Correlação entre o Teste de Micro-atividade (MAT - ASTM D 3907-92) e a área específica para os catalisadores D (resultados comerciais) e B (resultados de laboratório).

No desenvolvimento do modelo, considerou-se o decaimento da área específica como sendo proporcional ao teor de vanádio. A Figura 3 mostra os resultados de dois protocolos de desativação em laboratório, a desativação hidrotérmica simples (HT 5h) e a CPS, e um teste comercial feito com o catalisador D. Os resultados comerciais são da base de dados de avaliação de catalisadores feita na PETROBRAS, foram usados catalisadores de formulações variadas (justificando o espalhamento dos dados), porém de um mesmo fabricante.

Para comparar os resultados numa mesma base, foi usada a retenção de área (área desativada dividida pela área do catalisador virgem). A influência do vanádio na desativação é exacerbada pela pressão parcial do vapor d'água, visto que a inclinação da reta na desativação hidrotérmica (100% vapor) é mais íngreme que na desativação CPS (50% vapor). O vapor provavelmente aumenta a mobilidade do vanádio dentro da partícula do catalisador, aumentando a sua efetividade na destruição da zeólita.

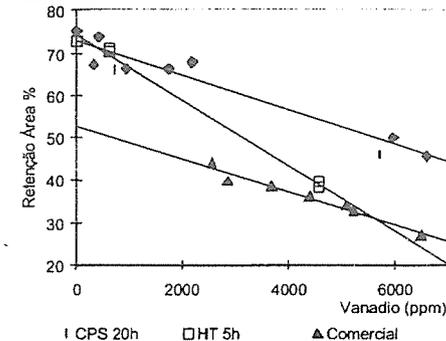


Figura 3. Correlação da retenção de área específica, relativa à área do catalisador fresco, com a concentração de vanádio.

A figura 4 mostra os resultados de quatro testes, duas desativações hidrotérmicas e duas CPS, com níveis diferentes de vanádio. Como a taxa de desativação hidrotérmica é muito mais rápida, os resultados de retenção de área são apresentados contra o tempo relativo de corrida, que é de 60 horas nas desativações CPS e de 5 horas nas hidrotérmicas.

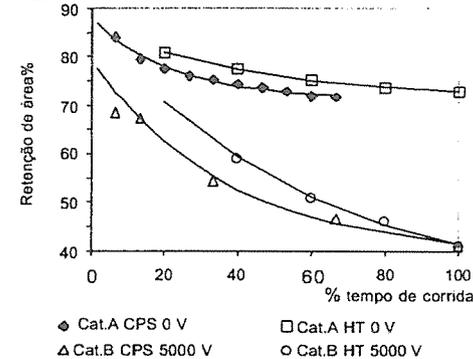


Figura 4. Curvas de desativação CPS e Hidrotérmica. Linhas sólidas representam o melhor ajuste das equações do modelo.

Apesar do número de experimentos ter sido muito pequeno para a determinação do erro experimental dos

parâmetros (Tabela 2), ficou evidenciada a forte influência do método de desativação na constante c_{sa} , como era de se esperar. Outro aspecto interessante foi o valor de SA_{min} , que ficou muito próximo em três dos quatro experimentos, na média 87% da área do catalisador virgem.

Tabela 2. Parâmetros do modelo, equação (2), do ajuste das curvas apresentadas na Figura (4).

Catalisador	A	B	A	B
Método desativação	CPS	CPS	HT	HT
$c_{sa} h^{-1}$	0.08	0.05	0.44	0.36
SA_{min} (%SA virgem)	71.54	38.76	71.3	31.89
SA_i (% SA virgem)	88.32	79.5	86.3	87.39
Vanádio (ppm)	0	5000	0	5000

A equação (6), derivada da equação cinética de decaimento da área específica para a desativação cíclica, descreve bem os resultados experimentais apresentados na figura 5. Após um pequeno número de ciclos, os termos exponenciais da equação (6) se cancelam, e a queda da área passa a ser dominada pelo aumento linear na concentração do vanádio. Algumas unidades comerciais, com transferência de vanádio entre partículas extremamente baixa, podem ser representadas por baixa, podem ser representadas por modelos lineares de acúmulo de vanádio, semelhantes ao da CD. Um modelo deste tipo é proposto por Leuenerger^[11].

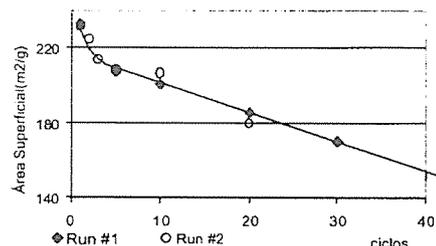


Figura 5. Desativação cíclica do catalisador C. A linha sólida representa o melhor ajuste da equação (6). Resultados de duas corridas nas mesmas condições são apresentadas.

Para testar a hipótese do mecanismo de transferência de vanádio, expressa pela equação (8), foi medida a velocidade de transferência de vanádio entre um catalisador de equilíbrio rico em metais contaminantes e o catalisador virgem correspondente. Como não havia nenhuma fonte externa de vanádio, o termo V_{feed} da equação (8) é zero. A Figura 6, mostra os resultados experimentais e a linha sólida correspondente ao melhor ajuste da equação (8). V_{inv} neste caso equivale a metade do teor de vanádio no catalisador de equilíbrio. Caso todo o vanádio no catalisador fosse móvel, a concentração na fração inicialmente livre (a mais grossa) iria se aproximar ao valor médio das duas frações. Na realidade, o que se observou foi que depois de algumas horas, a concentração de vanádio na fração grossa

estabilizou em 60% de V_{inv} , mostrando que uma parte expressiva do vanádio permanece presa às partículas doadoras.

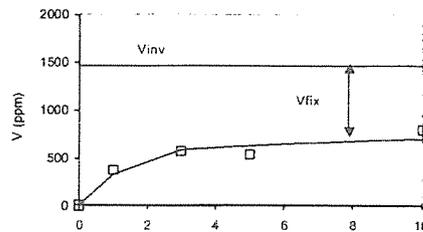


Figura 6. Concentração de vanádio na fração grossa da mistura de catalisadores usada no teste de mobilidade de vanádio.

Um dos problemas no desenvolvimento de catalisadores de FCC e aditivos é como aumentar a percentagem do vanádio contaminante que é imobilizado. Esta funcionalidade do sistema catalítico afetaria os parâmetros V_{fix} , no caso da mobilidade inter-partícula, e sa_v , no caso da mobilidade intra-partícula, já que a resistência do catalisador ao ataque de vanádio depende da facilidade do metal se deslocar dentro da partícula.

Como exemplo do uso do modelo na análise de dados de fracionamento por densidade de catalisadores de equilíbrio, os resultados experimentais da Tabela 3 foram tratados com a metodologia descrita anteriormente. A figura 7 mostra as curvas de evolução da área específica e do teor de Vanádio obtidas no exercício de aplicação do modelo.

Tabela 3. Resultados do fracionamento de densidade da referência [12].

Fração	% peso	Ni (%p)	V (%)	SA(m²/g)
#1	21.0	0.072	0.351	183
#2	22.0	0.101	0.427	166
#3	20.0	0.178	0.503	141
#4	37.0	0.372	0.626	106

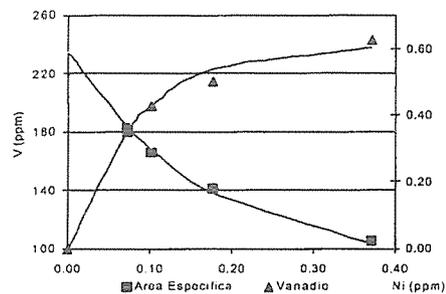


Figura 7. Ajuste do modelo de desativação (linhas sólidas) aos dados de fracionamento de densidade do catalisador de equilíbrio de uma unidade comercial.

Conclusões

As equações propostas foram capazes de descrever o decaimento da área específica em condições muito diferentes, estabelecendo uma relação entre os resultados de unidades comerciais e os de experimentos em laboratório. Alguns dos parâmetros físico-químicos do modelo descrevem aspectos da interação processo-catalisador, como a mobilidade do vanádio, que podem ser explorados no desenvolvimento de novos catalisadores.

Um modelo de desativação é uma ferramenta fundamental para o aperfeiçoamento das técnicas de simulação de catalisadores de equilíbrio em laboratório, e para um maior grau de acerto na avaliação de catalisadores de FCC.

Nomenclatura

t	tempo (h ou dias)
SA	área superficial (cm^2/g)
c_{sa}	constante cinética de desativação ($cm^2/g/h$)
SA_{min}	SA mínimo (cm^2/g)
SA_i	SA inicial (cm^2/g)
SA_0	SA mínimo para vanádio zero (cm^2/g)
sa_v	inclinação de SA contra V ($cm^2/g/w\%$)
V	Concentração de vanádio (ppm ou %p)
V_R	taxa de adição de V na unidade CD (ppm/ciclo)
f	distribuição de frequência (dia^{-1})
f_i	distribuição de frequência da fração i
S	taxa de reposição de catalisador (dia^{-1})
V_{feed}	contribuição da carga para o acúmulo de V (%p/dia)
c_v	Constante de transferência de V inter-partícula. (dia^{-1} ou h^{-1})
V_{ecat}	teor de V no catalisador de equilíbrio (%p)
V_{fix}	V fixo no catalisador de equilíbrio (%p)
Ni	concentração de níquel (%p)

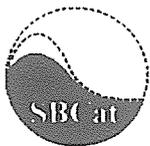
V_{inv}	Concentração de V no inventário (%p)
Ni_{feed}	contribuição da carga para o acúmulo de Ni (%p/dia)
p_i	probabilidade da partícula flutuar em função da idade.
A_i	parâmetro de eficiência do fracionamento por diferença de densidade.
B_i	Parâmetro de idade média da partícula no fracionamento por diferença de densidade.
Ni_{ecat}	teor de Ni no catalisador de equilíbrio (%p)
x	fator de densidade do fracionamento

Agradecimentos

O autor agradece a PETROBRAS S.A. por autorizar a publicação deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- P.B.Venuto, E.T.Habib Jr., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Ed.; M.Dekker, New York, 1979.
- R.A. Beyerlein, G.A. Tamborski, C.L. Marshall, ACS Div. of Pet. Chem. Preprints, Washington DC, USA, August 1990, vol. 35 (4), 694.
- J.L.Palmer, E.B.Cornelius, *Appl.Catal.* 1987, 35(2) 217.
- R.F.Wormsbecher, W.C. Cheng, R.H. Harding, ACS Preprints of Int. Symp. Deact. Test. H.C. Conv. Cat., August 1995, Chicago IL, USA, 482.
- G.A.Fuentes, *Appl.Catal.* 1985, 15, 33.
- S.L.Anderson, R.H.Mathias, *Ind. Eng. Chem.* 1954, 46 (6), 1296.
- E.L.Kugler, D.P.Leta, *J.Catal.* 1988, 109, 387.
- L.T.Boock, T.F.Petti, J.A.Rudesill, ACS Preprints of Int. Symp. Deact. Test. H.C. Conv. Cat., August 1995, Chicago IL, USA, 421.
- B.R.Mitchell, *Ind.Eng.Chem.Product Research Development* 1980, 19: 209.
- L.A.Gerritsen, H.N.J.Wjngaards, J.Verwoert and P.O'Connor, *Akzo Catalysts Symposium*, 1991, Amsterdam, 109.
- E.L.Leuenerger, *Oil & Gas J.*, 1985, July 15, 125.
- R.Pimenta, A.Quilhões, P.Imhof, *Akzo Catalysts Symposium*, 1998, Amsterdam, F-6.



Estabilidade de Gasolinas de FCC – Estudo em Unidade Piloto

William Richard Gilbert¹

¹PETROBRAS/CENPES, Cidade Universitária, Quadra 7, 21949-900, Rio de Janeiro
gilbertw@cenpes.petrobras.com.br

Resumo - Abstract

A nafta de FCC é o componente predominante da mistura vendida no mercado brasileiro. O alto teor de olefinas e outros compostos instáveis produzidos no FCC acabam afetando as propriedades da gasolina final. Estudos em unidades comerciais procurando equacionar o problema da estabilidade são dificultados pela mudança freqüente da carga processada e das variáveis operacionais em função dos objetivos de produção. O estudo em piloto possibilitou o mapeamento do impacto da qualidade da carga e de algumas variáveis operacionais, como a temperatura de reação e a relação catalisador/óleo, sobre a estabilidade da gasolina de FCC.

FCC gasoline is the major component of the gasoline pool sold in the Brazilian market. The high level of olefins and other unstable compounds produced in the FCC affect the final quality of the gasoline. Commercial tests done to evaluate the stability problem are hindered by the frequent changes in feedstock and operating conditions. The pilot unit study was capable of mapping the effect of feed quality and some operating conditions, such as riser temperature and catalyst/oil ratio on the FCC gasoline stability.

Introdução

Cerca de 20% dos hidrocarbonetos que compõem o petróleo destilam na faixa da gasolina, constituindo a gasolina de destilação direta (DD). A demanda de gasolina automotiva, dependendo do mercado pode passar de 40% da demanda de petróleo. Outro aspecto importante é a baixa octanagem da gasolina DD, formada principalmente por parafinas, o que a torna totalmente inadequada para o consumo.

O processo de FCC é o grande produtor de gasolina automotiva, convertendo frações pesadas do petróleo em gasolina de alta octanagem, adequando desta forma, o perfil de rendimentos do refino de petróleo às exigências do mercado.

O esquema de refino adotado no Brasil é fortemente dependente do processo de FCC para a geração de gasolina, sendo responsável por cerca de 70% do pool. Comparada com a gasolina de outras fontes, por exemplo a gasolina DD e a gasolina de reforma catalítica, a de FCC se caracteriza pelo alto teor de olefinas e de outros componentes químicos que lhe conferem instabilidade. Uma das características da gasolina de craqueamento é a tendência de formação de goma e de escurecimento durante a estocagem, em consequência de reações químicas que ocorrem no processo de envelhecimento. A

goma é particularmente nociva, levando a problemas de depósito em sistemas de injeção, câmara de combustão e válvulas de admissão dos motores dos automóveis.

Para agravar o problema, dois novos fatos vêm complicar o cenário: (1) o elenco de petróleos processados nas refinarias brasileiras está se tornando mais pesado exigindo condições mais severas de processamento, e (2) a abertura do mercado brasileiro, com a quebra do monopólio, inevitavelmente vai levar a um nivelamento das especificações da gasolina brasileira em relação às especificações dos mercados americano e europeu (Tabela 1).

Tabela 1. Especificações de gasolina no Brasil e no mundo [1,2]

	Brasil	EUA	EU
ano	2000	1999	1999
Enxofre %p <=	0,12	0,03	0,015
MON / IAD >=	80/87	82/87	85/90
PVR (kPa) <=	45	-	60
Olefinas (%vol) <=	20*	10	18
Aromáticos (%vol) <=	40*	32	42
Goma Potenc. (mg/100ml) <=	11*	5	5
Período Indução (min) >=	360	360	360

* Valores praticados internamente pela PETROBRAS, não constam da especificação oficial.

Uma variedade de reações de diferentes naturezas ocorre em paralelo no reator de FCC^[3]. A alta temperatura, próxima de 550°C, favorece as reações de craqueamento térmico gerando α -olefinas, hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C1 a C3) e dienos conjugados. A presença do catalisador ácido de FCC leva a uma outra série de reações, mais rápidas do que as de craqueamento térmico, caracterizadas pelo íon carbonium intermediário. As reações catalíticas são as que conferem à nafta craqueada a vantagem da alta octanagem, produzindo, parafinas e olefinas ramificadas, aromáticos e coque (figura 1).

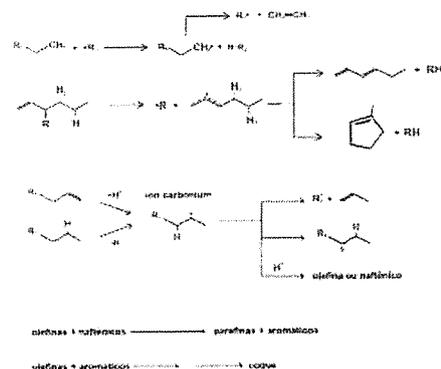


Figura 1. Mecanismo das reações de craqueamento térmico (1, 2 e 3) e catalítico (4, 5, 6, 7 e 8) que ocorrem num reator de FCC.

A formação de goma na gasolina ocorre por reações de oxidação de mecanismo complexo, onde a etapa de iniciação, exacerbada pela presença de diolefinas conjugadas e olefinas de alta reatividade, é determinante. A formação destas espécies reativas é maior nos mecanismos de craqueamento térmico, que devem portanto ser controlados de alguma maneira no processo de FCC para garantir uma estabilidade mínima da gasolina.

A melhor forma de determinar a estabilidade de uma gasolina é através da medida da goma (método ASTM D 381) após três meses de estocagem à temperatura de 40°C^[4]. O longo período de tempo necessário para este tipo de análise torna-o inviável para o acompanhamento de rotina de um grande número de amostras. Foram então desenvolvidos métodos alternativos, mais rápidos como a goma potencial (método 873 modificado), o número de peróxido (ASTM 3703 modificado), o período de indução (ASTM D 525) e número de dienos (método UOP 326). Dos quatro métodos, o de melhor correlação com a goma após estocagem é o da goma potencial. Neste trabalho usou-se também extensamente o número de dienos como parâmetro de estabilidade de gasolinas de FCC devido a conveniência de trabalhar com amostras menores e à boa correlação com a goma potencial.

Experimental

Descrição da Unidade Piloto e condições dos testes.

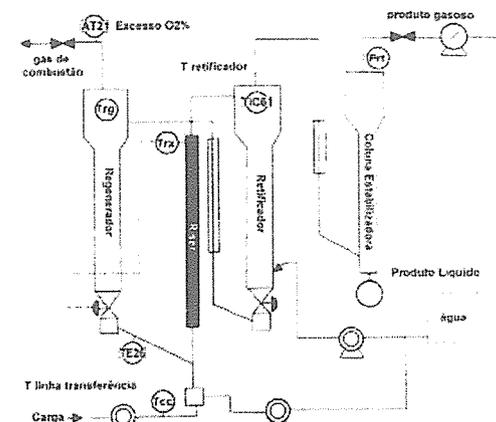


Figura 2. Diagrama esquemático da unidade piloto de FCC.

A unidade piloto de FCC do CENPES/PETROBRAS (figura 2) reproduz de forma bem próxima as condições de operação de uma unidade comercial. A carga é injetada na base de um reator tipo "Riser". Ao entrar em contato com a corrente de catalisador quente proveniente do regenerador, a carga vaporiza e dão-se início às reações de craqueamento. A grande expansão volumétrica, arrasta o catalisador ao longo do Riser, em direção ao Retificador, onde os produtos de reação são separados do catalisador coqueado. Os produtos de reação vão para um condensador e uma coluna estabilizadora, sendo separados numa corrente gasosa (C4 a C1 e H₂), cujo volume é contabilizado e a composição medida por cromatografia; e uma corrente líquida que é pesada e recolhida para análise. Antes de ser encaminhado para o regenerador o catalisador coqueado é retificado com vapor. No regenerador, o coque é queimado com ar, e os produtos de combustão tem o volume medido e a composição determinada continuamente por analisadores em linha de CO₂, CO e O₂. O catalisador regenerado é então encaminhado novamente para a base do Riser, fechando o ciclo.

A unidade piloto simula o balanço térmico de uma unidade comercial. O Riser é um reator adiabático, e a temperatura no topo do Riser é controlada pela abertura da válvula de catalisador regenerado. Por exemplo: quando se utiliza uma temperatura de pré-aquecimento de carga mais baixa e a temperatura de topo do Riser é mantida, o controle de temperatura do Riser automaticamente atua na abertura da válvula de

catalisador regenerado, provocando um aumento na circulação de catalisador.

As temperaturas do topo do Riser, Regenerador e Retificador, e o excesso de ar do regenerador são fixadas nos valores praticados na refinaria a qual se deseja simular. Para levantar curvas de rendimento contra conversão, é variada a relação catalisador/óleo (C/O).

Os rendimentos dos produtos líquidos, nafta, LCO e resíduo, são determinados por destilação simulada (método ASTM 2887 modificado), usando como temperaturas de corte 220°C (PFE da nafta) e 342°C (PFE do LCO). O coque é calculado pelo balanço de massa do regenerador. A conversão é definida como sendo a soma dos rendimentos de gás (H₂, C1 e C2), GLP (C3 e C4), gasolina e coque.

Para medir as propriedades da gasolina, goma potencial e número de dienos, foi necessário antes separar o corte PIE-220°C numa coluna de destilação PEV (método ASTM 2892 modificado). Em todas as amostras de gasolina da piloto, foi adicionado 30ppm vol de anti-oxidante SANTOFLEXTM antes da medida da goma.

Tabela 2. Condições operacionais dos testes da unidade piloto.

N ^o	Catalisador /Carga	Temp. riser °C	Temp. rege °C	Temp. retif °C	Objetivo
1	REDUC	543	700	543	simular refinaria
2	REDUC	543	700	543	impacto C/O
3	RPBC	539	725	539	simular refinaria
4	REVAP	535	716	535	simular refinaria
5	REPLA N	540	707	540	simular refinaria
6	RLAM	522	720	522	simular refinaria
7	REDUC	553	700	553	aumento T riser
8	REPLA N	550	707	540	T riser ↑ T retif =

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam o resumo das condições operacionais e algumas características dos catalisadores e cargas dos testes realizados na primeira parte do estudo, onde foram comparados os resultados da unidade piloto e das unidades comerciais e o impacto de algumas variáveis operacionais.

* A segunda coluna corresponde a refinaria de origem do catalisador e carga e a terceira à quarta colunas às temperaturas do Riser, Regenerador e Retificador usadas nos testes.

No estudo do impacto de estabilidade de carga, a unidade piloto foi operada com o mesmo catalisador (REDUC Tabela 4) nas mesmas condições, temperatura de Riser 540°C, temperatura de Retificador 500°C e temperatura de Regenerador 760°C, para todas as corridas, sendo variada apenas a qualidade da carga

Tabela 3. Propriedades dos cargas usadas Na primeira fase do estudo.

carga	densidade °API	resíduo de carbono %	carbono saturado %	nitrogênio básico ppm
método	astmd4052	astmd 524	RMN C ¹³	uop269
REDUC	19,5	0,94	75,8	486
RPBC	18,7	1,4	87,2	1277
REVAP	18,5	1,84	81,1	1019
REPLA N	18,4	0,32	80,0	1044
RLAM	25,5	0	85,0	518

Tabela 4. Propriedades dos catalisadores usadas no estudo.

catalisado r	Conversã o MAT %p	Área espec m ² /g	Niquel ppm	Vanádio ppm
método	astmd309 7	BET	fluor.RX	fluor.RX
REDUC	73	188	1825	1523
RPBC	58	128	1713	1669
REVAP	58	126	3365	2555
REPLAN	69	152	1613	1581
RLAM	68	171	626	300

Estudo do Impacto da Qualidade da Carga.

As propriedades das cargas da segunda parte do estudo são listadas na Tabela 5. O Fator de conversão⁽⁵⁾, apresentado na última coluna da tabela, representa a conversão da carga a gasolina e produtos mais leves, calculada a partir da composição química, assumindo que são convertidos parafinas, naftênicos, monoaromáticos e cadeias laterais de poliaromáticos, sendo ainda incluído o efeito de redução de conversão devido ao nitrogênio básico.

Tabela 5. Propriedades dos cargas usadas Na segunda fase do estudo.

Carga	densida de °API	resíduo de carbono %	carbono saturado %	Nitrogêni o Básic ppm	Fator de conv. %p
RAT 1	13,2	9,0	77,3	2044*	74,8
GOP 1	19,5	0,9	75,8	486	77,7
RAT 2	28,1	3,8	88,3	646	90,3
RAT 3	27,9	1,9	88,7	94	90,2
RAT 4	18,6	8,0	82,4	1068	84,5
RAT 5	18,2	3,4	79,1	1136	80,1
ODES	9,8	3,8	54,6	968	54,8
GOPK	16,9	0,5	71,6	2196	63,9
RAT 6	11,9	13,3	70,8	1107	72,6

RAT= Resíduo atmosférico, GOP = Gasóleo pesado de vácuo, ODES = Óleo desasfaltado, GOPK = Gasóleo

pesado de coque. Na última coluna o Fator de conversão corresponde a máxima conversão teórica a ser obtida da carga.

Resultados e Discussão

A primeira preocupação do estudo, foi verificar se a unidade piloto era capaz de reproduzir os rendimentos e a

estabilidade da gasolina observada na refinaria. Os rendimentos de produtos da piloto, interpolados para o valor de conversão do dia de recolhimento da carga em cada refinaria são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação de rendimentos a mesma conversão da unidade piloto com a unidade comercial (UFCC)

	REVAP		REPLAN		RPBC		RLAM		REDUC	
	UFCC	piloto	UFCC	Piloto	UFCC	piloto	UFCC	piloto	UFCC	piloto
Conversão %	71,3		71,9		71,8		76,7		69,4	
Gás %	6,4	5,0	6,0	4,0	8,1	4,2	4,8	2,6	5,6	3,8
GLP %	13,3	14,2	14,5	17,2	10,8	15,6	17,8	19,0	15,5	16,7
Gasolina %	45,1	45,5	45,9	45,0	46,8	45,6	48,2	50,8	41,6	41,9
Coque %	6,5	6,6	5,6	5,8	6,1	6,4	6,1	4,3	6,7	7,1

Os resultados da Tabela 5 mostram que os valores de gasolina e coque estão muito próximos, para a maioria das refinarias. A diferença entre os rendimentos de GLP e Gás, da piloto e a UFCC comercial, se deve em parte pela não compensação da contaminação das correntes na refinaria, onde uma parte substancial do C3 acaba sendo contabilizado na corrente de gás e não na de GLP. No caso específico da RLAM, já era esperada uma diferença significativa no perfil de rendimentos. Com a unidade piloto apresentando resultados melhores (menor coque e maior gasolina), já que a UFCC lá utiliza uma tecnologia antiga de craqueamento catalítico em leito, diferente das outras unidades da PETROBRAS, onde o craqueamento é em Riscr.

Para a comparação da estabilidade das gasolinas (Figura 3) foram usadas médias anuais da goma potencial das

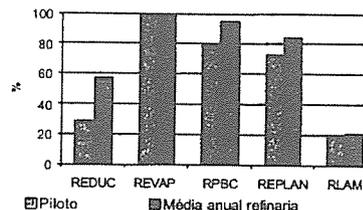


Figura 3. Comparação relativa dos valores históricos de goma potencial das refinarias com os da piloto.

refinarias, e valores da piloto interpolados para a conversão da refinaria apresentada na Tabela 5.

A estabilidade da gasolina varia com a conversão, como será mostrado a seguir, e não pode ser comparada em conversões diferentes. A goma potencial da unidade piloto é sistematicamente maior do que a da refinaria, ao ponto de, ser necessário adicionar anti-oxidante para enquadrar os resultados na faixa analítica do método. Mesmo com o aditivo a goma potencial da nafta RLAM foi

22mg/100ml na piloto e a da REVAP 118mg/100ml comparado com os valores de 4mg/100ml e 19mg/100ml para as refinarias. Por isso a comparação com os resultados experimentais com os das unidades comerciais foi feita em termos relativos.

Apesar da grande diferença nos valores absolutos, em termos relativos as gomas da piloto reproduziram bastante bem as das refinarias. No caso da REDUC, a que apresentou a maior diferença, pode-se argumentar que a carga processada no dia da amostragem feita para a piloto era bastante diferente da carga típica da refinaria com um teor mais alto do que o normal de correntes derivadas de petróleo árabe.

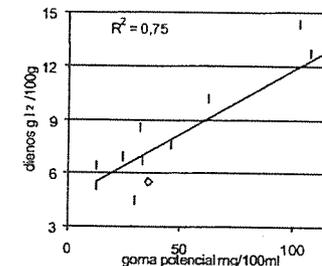
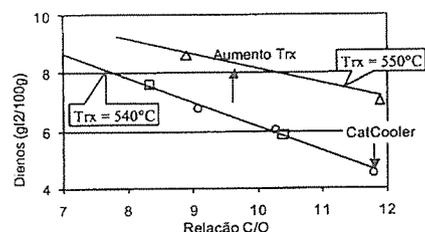


Figura 4. Correlação entre número de dienos e a goma potencial.

Mesmo com a adição de anti-oxidante algumas amostras da piloto muito instáveis tiveram goma potencial acima do limite do método. A análise de todos os resultados experimentais só foi possível usando o número de dienos. A correlação do número de dienos com a goma potencial das amostras da primeira fase do estudo é apresentada na Figura 4.

O acompanhamento estatístico de resultados de goma potencial em algumas refinarias da PETROBRAS, mostrou

que algumas medidas que intuitivamente favoreciam os mecanismos de craqueamento catalítico em detrimento do craqueamento térmico eram efetivas para melhorar a estabilidade da gasolina. O aumento da relação C/O, por exemplo, foi reconhecido como sendo benéfico para a goma da nafta craqueada. Uma outra observação foi a piora da estabilidade com o aumento da temperatura do Riser, apesar deste tipo de manobra levar a um aumento da relação C/O. Para entender melhor estes fenômenos foram feitos alguns testes na piloto. O impacto da C/O, já havia ficado evidente nos testes de simulação das refinarias onde a C/O foi variada para levantar as curvas de rendimento contra conversão. Para testar uma situação de C/O extrema, foi simulado o uso de um "catcooler" (resfriador de catalisador) trabalhando com a temperatura da linha de transferência do Regenerador para o Riser mais baixa do que a usada no teste de simulação (caso base). O que se observou (figura 5), foi uma tendência linear decrescente do teor de dienos com a C/O, acompanhando a mesma reta do caso base, mesmo quando a circulação era forçada pelo efeito catcooler.



□ REDUC Base Δ REDUC Trx > ○ REDUC CatCooler

Figura 5. Impacto do aumento da temperatura do Riser (Trx) e do uso de CatCooler no teor de dienos da nafta craqueada.

O aumento da temperatura do Riser na piloto, novamente reproduziu a experiência da refinaria (figura 5), com o teor de dienos passando para uma nova reta de estabilidade pior do que o caso base, apesar do aumento da temperatura ter viabilizado uma C/O maior do que o valor máximo do caso base. A interpretação deste efeito foi de que o aumento da temperatura levava ao aumento das reações de craqueamento térmico que sobrepujava qualquer vantagem que viesse a ser conseguida pelo aumento da C/O. Foi testado então o aumento da temperatura do Riser com a manutenção das temperaturas pós-Riser no patamar do caso base, seguindo a idéia defendida em algumas patentes da Amoco [6,7]. O que se observou desta vez (figura 6) foi uma melhora da estabilidade da gasolina, que foi maior do que o que seria de se esperar unicamente pelo aumento da C/O, já que a tendência do teor de dienos em função da C/O passou

para uma nova reta, de valores mais baixos do que a do caso base. Esta opção passa ser duplamente interessante já que além do ganho alcançado por trabalhar numa curva de estabilidade melhor, é possível chegar a valores de C/O mais altos do que no caso base, graças ao aumento da temperatura do Riser, e tudo isso com um aumento do rendimento de gasolina a coque constante (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados do teste de aumento da temperatura do Riser com manutenção do valor da temperatura do Retificador.

T Riser °C	540	550
T pós-Riser °C	540	540
Coque %p	5,0	5,0
C/O	8,0	9,0
Conversão %p	72,7	75,0
Gás %p	4,5	5,1
GLP %p	6,3	6,7
Nafta %p	44,5	47,0
Resíduo %p	14,7	11,8
Dienos g l ¹ /100g	12	9

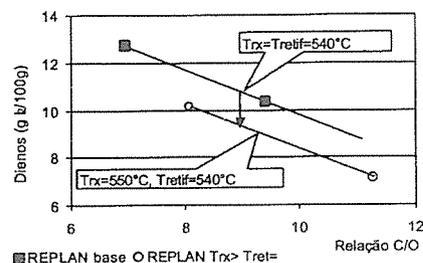


Figura 6. Impacto do aumento da temperatura do Riser com manutenção da temperatura pós-Riser igual ao caso base no teor de dienos da nafta craqueada.

Outro aspecto interessante é que fica caracterizado que nem todo o craqueamento térmico é necessariamente pior para a estabilidade da gasolina. O aumento da temperatura do topo Riser faz com que todo o conjunto trabalhe a uma temperatura mais alta, sobretudo a base do Riser, outra região crítica em termos de craqueamento térmico. Um sintoma do aumento do craqueamento térmico nesta região é o aumento do rendimento de Gás, mostrado na Tabela 6. Provavelmente são formados também dienos conjugados na base do Riser, porém estas espécies são consumidas nas reações catalíticas ao longo do Riser e não aparecem nos produtos finais. Quando o craqueamento térmico ocorre após o Riser, não há como remover os produtos instáveis gerados, que acabam sendo recolhidos na gasolina de FCC. Daí o efeito dramático conseguido pela manutenção da temperatura

pós-Riser abaixo do limiar a partir do qual as reações de craqueamento térmico são aceleradas.

Com a partida das novas unidades de FCC de resíduo da PETROBRAS, na RECAP em 1999 e na RLAM (prevista para 2001) havia o temor de criar-se um problema de estabilidade de gasolina ainda maior do que o enfrentado pelas unidades convencionais da empresa. O processamento de cargas residuais exige condições mais severas de temperatura, tanto para promover uma melhor vaporização da carga pesada na base do Riser quanto pelo maior rendimento de coque, implicando em temperaturas maiores de regeneração, problema que é remediado pelo uso de Catcoolers.

O levantamento do perfil de estabilidade de gasolina em função da qualidade da carga a temperatura constante (Figura 7), mostra que os resíduos não são necessariamente piores que as cargas convencionais. A natureza química da carga, ou em outras palavras, a facilidade da carga de ser convertida no FCC (fator de conversão), é mais importante do que a faixa de destilação ou o RCR.

A Figura 7 mostra também a interação da qualidade da carga com as variáveis do processo, o impacto da C/O (distância vertical entre os pontos de uma mesma carga) é mínimo nas cargas de fator de conversão alto, e muito grande nas cargas de fator de conversão baixo.

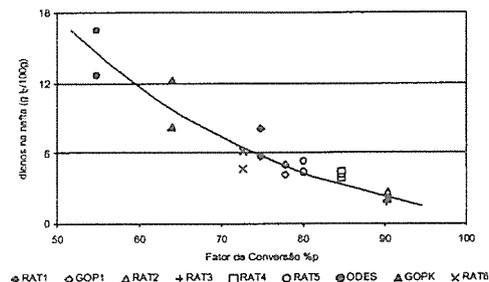


Figura 7. Teor de dienos na gasolina em função do fator de conversão da carga. Pares de pontos de uma mesma carga foram obtidos a C/O diferentes.

Conclusões

A unidade piloto de FCC foi capaz de reproduzir satisfatoriamente o perfil de rendimentos e o ranking de estabilidade das refinarias simuladas. A varredura do impacto das variáveis operacionais na qualidade da gasolina confirmou as expectativas geradas pelo acompanhamento do problema nas refinarias, e pelas informações levantadas na literatura a respeito do controle da temperatura pós-Riser pelo uso de "quench".

Em relação a qualidade da carga, foi demonstrado que a natureza química da carga (teor de carbono saturado e

fator de conversão) são determinantes para a estabilidade da gasolina de FCC.

Agradecimentos

O autor agradece a PETROBRAS S.A. por autorizar a publicação deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A Summary of Worldwide Automotive Fuel Specifications, January 2001, International Fuel Quality Center, www.ifqc.org.
2. Manual de Especificação de Produtos, www.abast.petrobras.com.br/mep.
3. P.B.Venuto, E.T.Habib Jr., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Ed.; M.Dekker, New York, 1979.
4. M.W.Schrepfer, C.A.Stansky, National Fuels and Lubricants Meeting, NPRA, Houston, 1981, FL-81-79.
5. M.A. Torem, 206th ACS National Meeting-Advances in Fluid Catalytic Cracking, Chicago, 1993, Vol 3, 610.
6. G.P.Quinn, M. A. Silverman, *Oil & Gas J.*, 1996, Jan 15, 33.
7. A.N.Rundell, J.G. Schwartz, EP 448.860 A1.



Modelo Cinético da Hidrogenação do Piruvato de Etila

Alan Trugilho Vilas Bôas¹, Gabrielle Dias Nova¹, Donato Alexandre Gomes Aranda^{2*}, Marcelo Silva Monteiro¹, Cristiane Mesquita da Silva¹, Octávio Augusto Ceva Antunes³, José Walkimar de Mesquita Carneiro⁴, José Carlos da Costa Silva Pinto⁵

¹Escola de Química, UFRJ

²Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945970

e-mail donato@eq.ufrj.br

³Instituto de Química, UFRJ

⁴Instituto de Química, UFF

⁵PEQ/COPPE, UFRJ

Resumo - Abstract

No presente trabalho estudou-se a cinética da hidrogenação do piruvato de etila a lactato de etila sobre catalisador de Pt/A₂O₃. Fez-se um planejamento de experimentos, aplicando-se técnicas estatísticas, obtendo-se os dados necessários com o mínimo de experimentos. Estudou-se a importância de algumas variáveis do processo de conversão: pressão, concentração de piruvato de etila, agitação e massa de catalisador (Pt/A₂O₃). As hidrogenações foram realizadas em reator batelada a temperatura ambiente, utilizando-se etanol e ácido acético (9:1) como solventes e dihidrocinchonina como modificador quirál. Um modelo empírico foi construído, relacionando-se conversão com as variáveis de processo. Este modelo sugere que a conversão do reagente está sendo afetada por um inibidor, possivelmente o produto de reação.

Kinetics of pyruvate hydrogenation producing ethyl lactate was studied. A design of experiments was used, applying statistical techniques in this problem, obtaining data with the lowest number of experiments. It was studied the importance of some variables of process: pressure, ethyl pyruvate concentration, stirring and catalyst mass (Pt/A₂O₃). The hydrogenations were performed at ambient temperature and under constant pressure, with ethanol and acetic acid (9:1) as the solvents and dihydrocinchonidine as the chiral modifier. An empirical model was constructed, identifying a correlation between conversion of ethyl pyruvate and the process variables. This model points out that the conversion is being affected by ethyl lactate concentration in an inhibition way.

Introdução

A preparação seletiva de compostos quirais vem despertando interesse crescente nos últimos anos. Grande parte dos princípios ativos utilizados pelas indústrias de fármacos, defensivos agrícolas e fragrâncias tem suas propriedades relacionadas a enantiômeros específicos. A utilização de catalisadores assimétricos provém vantagens únicas e eficientes para o aumento da enantiosseletividade, e a utilização de sistemas catalíticos em meio heterogêneo traz grande vantagem na etapa de separação [1-6]. Catalisadores heterogêneos assimétricos foram originalmente utilizados por Orito et alii na hidrogenação de ceto-ésteres [7-8]. Os melhores resultados reportados na literatura envolvem catalisadores comerciais bastante simples à base de platina ou paládio suportados em alumina ou carvão. Entretanto, estes

catalisadores tradicionais promovem a reação de hidrogenação produzindo uma mistura racêmica, sem qualquer direcionamento para um enantiômero específico. A adição conjunta de um auxiliar quirál (modificador) que interage com a superfície do catalisador e que possui centros estereogênicos é responsável assim pela indução assimétrica [7-10].

No presente trabalho foram estudadas as variáveis de processo mais significativas para o aumento da conversão do piruvato de etila na reação de hidrogenação, utilizando modificador quirál. Este intermediário é utilizado como bloco de construção quirál na preparação de β-bloqueadores. Para isto, utilizou-se o planejamento de experimentos, que consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos [11]. Assim, foi possível obter os dados necessários com o mínimo de

experimentos. As variáveis estudadas foram: pressão, concentração de piruvato de Etila, agitação e massa de catalisador (Pt/A₂O₃). Os ensaios foram feitos em reator batelada a temperatura ambiente, usando etanol e ácido acético (9:1) como solventes e dihidrocinchonina como modificador quirál.

Experimental

No estudo preliminar do processo de hidrogenação do piruvato de etila, desejava-se entender como a conversão do piruvato era afetada pelas variáveis do processo. Porém, não se conheciam todas as variáveis que afetavam significativamente a resposta. Para não excluir, de forma arbitrária, fatores potencialmente importantes, incluiu-se no estudo, nesse estágio, o maior número possível de variáveis: pressão, concentração de piruvato de etila, agitação e massa de catalisador (Pt/A₂O₃). Utilizando-se planejamentos fracionários, ao invés de fatoriais completos, foi possível diminuir o número de experimentos.

Baseando-se na literatura e na experiência adquirida, escolheram-se os níveis máximos e mínimos de cada variável, como é mostrado abaixo:

- a) Pressão (P): 30 atm (441 psi) < P < 70 atm (1029 psi);
- b) Concentração de piruvato (C): 0,1 M < C < 0,3 M;
- c) Agitação (W): 350 rpm < W < 700 rpm;
- d) Massa de catalisador (M_{cat}): 50 mg < M_{cat} < 150 mg.

A reação ocorreu a temperatura ambiente, em reator batelada, utilizando etanol/ácido acético (9:1) como solventes e solução 150 μM de dihidrocinchonina, o modificador quirál. Como catalisador utilizou-se o sistema 5%(p/p) Pt/A₂O₃ preparado pelo método de impregnação seca de solução de ácido hexacloroplátinico hexahidratado sobre uma alumina com 200 m²/g de área superficial (fornecida pela HARSHAW - AL3996. Em seguida o catalisador foi seco por 16 horas a 120°C e calcinado a 500°C por 2 horas. A dispersão metálica foi medida por isotermas de adsorção de H₂ e CO (ASAP 2000) obtendo-se valor médio de 90% de dispersão. Antes da reação, o catalisador (150 mg) era reduzido a 300°C por 2 horas em 200 psi de H₂ puro. Após a redução, o sistema era resfriado até atingir-se a temperatura ambiente, onde introduzia-se a mistura reacional. Após a carga da solução no reator, introduzia-se hidrogênio à uma pressão constante e acionava-se a agitação. A reação era iniciada e tomaram-se pontos a 10, 20, 30, 60, 120 e 240 minutos de reação. A mistura reacional era então analisada em um cromatógrafo à gás (CG - Ciola & Gregori) com coluna capilar - CARBOVAX, 30 metros.

Na etapa seguinte construiu-se uma matriz planejamento, garantindo todas as possíveis combinações dos níveis escolhidos. A Tabela 1 apresenta a matriz planejamento resultante.

Tabela 1: Matriz planejamento de um planejamento fracionário de 4 fatores.

ENSAIO	P (atm)	C (M)	W (rpm)	M _{cat} (mg)
1	30	0.1	350	50
2	30	0.1	700	150
3	30	0.3	350	150
4	30	0.3	700	50
5	70	0.1	350	150
6	70	0.1	700	50
7	70	0.3	350	50
8	70	0.3	700	150
9	50	0.2	525	100

Observando a Tabela 1, observa-se que foram realizados 9 (nove) ensaios. Em cada ensaio fez-se um estudo cinético, retirando-se aliquotas da solução reacional em intervalos de tempo definidos, como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 Intervalos de tempo de retirada das aliquotas do reator.

Aliquota	Tempo de reação (min)
Primeira	10 (t ₁)
Segunda	20 (t ₂)
Terceira	30 (t ₃)
Quarta	60 (t ₄)
Quinta	120 (t ₅)
Sexta	180 (t ₆)
Sétima	240 (t ₇)

A estimação dos parâmetros do modelo matemático foi obtido através do pacote computacional Statistica.

Resultados e Discussão

Ao término do procedimento experimental, cada ensaio proporcionou sete amostras. Cada amostra foi analisada em cromatógrafo o que possibilitou o cálculo da conversão do piruvato de etila em cada intervalo de tempo do ensaio. A Tabela 3 apresenta os valores de conversão.

Tabela 3: Conversão, percentual, do piruvato de etila em cada tempo reacional.

t (min)	Número de ensaios								
	1	2	4	5	7	8	9		
10	0	3,46	3,53	10,4	2,17	4,10	3,48		
20	0	4,88	3,48	-	2,65	8,00	3,88		
30	0	6,13	4,22	15,9	2,41	2,76	4,02		
60	0	7,19	4,39	19,3	3,88	3,69	5,17		
120	0	10,6	4,71	31,6	3,76	4,11	4,76		
180	0	12,0	5,70	35,8	3,74	3,36	4,31		
240	0	14,8	3,89	42,7	3,25	3,92	-		

Os dados da Tabela 3 sugerem que o ensaio 5 é o que proporcionou maiores valores de conversão. Sendo assim, construiu-se um modelo cinético da reação 5, apresentado abaixo e no gráfico da Figura 1. Pode-se observar neste gráfico o quanto o modelo cinético é representativo.

O modelo cinético proposto é o seguinte:

$$\frac{dx}{dt} = Kc(1-x)^n \quad ; \quad \text{onde } x = \text{conversão e } t = \text{tempo (Eq. 1)}$$

As suas constantes foram estimadas: $Kc = (3,79 \pm 3,85) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $n = (5,47 \pm 2,25)$.

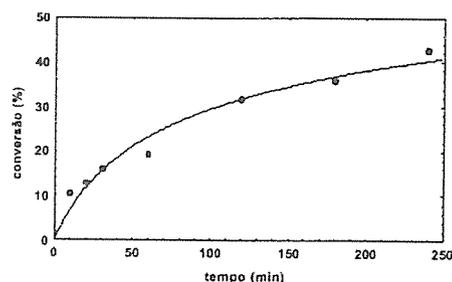


Figura 1. Cinética de ordem variável no ensaio 5.

A partir dos valores de conversão máxima da tabela 3 em cada ensaio, construiu-se também um modelo empírico, o qual relaciona a conversão com as variáveis estudadas. A equação do modelo pode ser escrita da seguinte forma:

$$X_{\text{max}} = 8,1499 + 3,9475 * P - 5,8650 * C + 6,8449 * M_{\text{cat}} - 7,6500 * P * W + 4,1075 * P * M_{\text{cat}}$$

Onde:

X_{max} , conversão máxima do piruvato de etila;

P, variável pressão;

C, variável concentração de piruvato;

W, variável agitação;

M_{cat} , variável massa de catalisador;

Este modelo sugere que, para haver maior conversão do piruvato de etila, a pressão de hidrogênio deverá ser 70 atm. Isto é facilmente explicável, pois altas pressões aumentam a quantidade de hidrogênio em solução.

Deve-se reduzir a concentração de piruvato de etila. Uma hipótese é que o aumento da concentração de substrato pode interferir no equilíbrio de adsorção sobre o catalisador. Como em toda a matriz de experimentos fixou-se a concentração de modificador quiral (dihidrocinchonina) e, segundo a literatura [10], a concentração do modificador pode ter um efeito direto sobre a velocidade da reação, sugere-se que nos experimentos com alta concentração de piruvato (0,3 M) estaria-se com um "déficit" de modificador em relação ao substrato e ao catalisador.

Deve-se manter a agitação em 350 rpm, o que pode ser fortuito, pois não há outro experimento no plano em que empregue-se simultaneamente: pressão de 70 atm, concentração de piruvato de etila de 0,1 M e massa de catalisador de 150 mg.

A massa de catalisador deve ser de 150 mg. Facilmente explicável: quanto maior a massa de catalisador, melhor será a cinética da reação.

Há um outro fenômeno a ser notado, o qual se refere a uma possível inibição da reação de hidrogenação do piruvato de etila, possivelmente causada pelo próprio produto da reação (lactato de etila). Esta hipótese é suportada pelo modelo de inibição apresentado abaixo e na Figura 2, referente ao ensaio 5.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kc(1-x)}{(1+Kp \cdot x)^2} \quad \text{(Eq. 2)}$$

O modelo de inibição proposto teve suas constantes estimadas como sendo: $Kc = (8,13 \pm 6,25) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $Kp = (36,14 \pm 30,2)$.

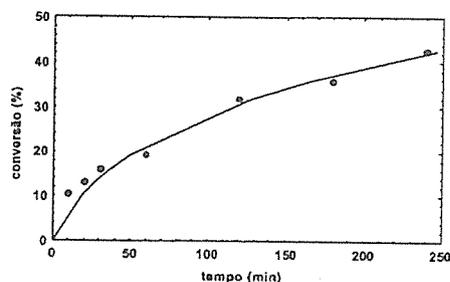


Figura 2. Um modelo de inibição do produto por adsorção no ensaio 5.

De fato, o modelo proposto na Equação 2 é muito mais coerente com os modelos usuais representativos dos processos de cinética heterogênea, derivados estes, da metodologia de Hougen-Watson [12]. Já o modelo da Equação 1, é bem menos consistente do ponto de vista de uma interpretação físico-química, com ordem de reação acima de cinco.

Baseando-se na literatura que afirma haver um efeito promotor de velocidade na adição do modificador quiral [10], a inibição sugerida pelo modelo matemático recaí-se sobre o produto, lactato de etila, que estaria assim, competindo com os sítios ativos da superfície do catalisador. Esses sítios estariam competitivamente ocupados também pelo complexo superficial envolvendo piruvato-modificador [13-14].

Conclusões

No estágio atual, o modelo sugere que a condição do ensaio 5 é de fato a melhor condição na grade experimental analisada. Os resultados experimentais sugeriram valores ótimos para a pressão (70 atm), massa de catalisador (150mg) e agitação (350 rpm). Um modelo empírico foi construído, estabelecendo-se uma relação funcional entre a conversão e as variáveis de processo. Este modelo sugere que a conversão do reagente está sendo afetada por um inibidor, possivelmente o produto da reação. Sendo assim, fixaram-se os valores ótimos obtidos e novos planejamentos foram feitos, buscando-se conhecer melhor a inibição da reação pelo produto. De acordo com o modelo de inibição proposto, obteve-se a seguinte expressão de taxa:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kc(1-x)}{(1+Kp \cdot x)^2}$$

Agradecimentos

Alan Trugilho Vilas Bôas agradece ao CNPQ pela bolsa de estudos e Donato Alexandre Gomes Aranda agradece a FAPERJ, ao CNPQ e ao PADCT III (QE), 62021/97-0 pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Morrison, J. D.; Ed. *Asymmetric Synthesis*; Academic Press: Orlando, 1985; Vol 5.
- Bosnich, B.; Ed.; *Asymmetric Catalysis*;
- Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, 1986.
- Ojima, O.; Ed. *Catalytic Asymmetric Catalysis*; VCH: New York; 1993.
- Noyori, R. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1994.
- Sheldon, R. A. *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*; Marcel Dekker: New York; 1993.
- Orito, Y.; Imai, S. and Niwa, S. *J. Chem. Soc. Jpn.* 1979, 1118.
- Orito Y.; S. Imai; S. Niwa; G.H. Nguyen. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 1979, 37, 173.
- Blaser H. U., *Tetrahedron: Asymmetry*. 1991, 2, 843.
- Baiker A., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 115, 473.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1995.
- Hougen, O. A., and Watson, K. M. in *Chemical Process Principles, Part 3, Kinetics and Catalysis* - Wiley, New York, 1947
- Margitfalvi J. L.; Tffirst E., *J. Mol. Cat. , A Chemical* 1999, 139, 81.
- Oliveira, C. S. B., Carneiro, J. W. M., Passos, F. B., Aranda, D. A. G., Souza, P. R. N. and Antunes, O.A.C. *to be published J. Mol. Catal.* 2001



Efecto Sinérgico de Residuos Carbonosos en Procesos de Fotocatálisis Heterogénea

Juan Bussi^{1,3*}, Enrique A. Dalchiele², Milton Vázquez¹, Alejandro López³

¹ Departamento de Análisis, Fac. de Ingeniería, J. Herrera y Reissig 565, Montevideo, URUGUAY

² Instituto de Física, Fac. de Ingeniería, J. Herrera y Reissig 565, Montevideo, URUGUAY

³ Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Fac. de Química, Gral. Flores 2124, Montevideo, URUGUAY
e-mail: jbussi@bilbo.edu.uy

Resumo - Abstract

Se estudió el efecto del agregado de cenizas de cáscara de arroz al dióxido de titanio en el proceso de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. Los resultados muestran un significativo aumento de la velocidad del proceso a medida que aumenta la proporción de cenizas. El efecto se atribuye a un efecto sinérgico resultante de la mayor capacidad de adsorción de 4CP y de la interacción entre el dióxido de titanio y los residuos carbonosos que conduce a una mayor estabilidad de los pares hueco-electrones fotogenerados.

The effect of the addition of rice husk ashes to titanium dioxide in the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol was studied. The results show that a marked increase in the process rate takes place when the amount of ashes is increased. This effect is ascribed to synergy result of the higher adsorption capacity and the interaction between titanium dioxide and carbonaceous residues which leads to a higher stability of the photogenerated electron-hole pairs.

Introducción

La Fotocatálisis Heterogénea se ha impuesto como una línea de investigación de interés de por sus potenciales aplicaciones en la destrucción de sustancias tóxicas en fase líquida y gaseosa (1,2,3). Dentro de los distintos enfoques, la preparación de fotocatalizadores más eficientes es un tema clave para la definitiva aceptación de este tipo de tecnologías. En tal sentido el dióxido de titanio (TiO₂) en su variedad anatasa constituye la referencia para muchos trabajos debido a sus varias ventajas (abundancia, bajo costo, inercia química, no toxicidad) (4).

Entre las distintas formas de mejorar la eficiencia del TiO₂ se encuentran trabajos que reportan las ventajas de combinarlo con otros sólidos no semiconductores pero con propiedades adsorbentes. Distintos tipos de sólidos con elevada área específica han sido empleados para provocar un efecto sinérgico en la actividad fotocatalítica del TiO₂. La acción de estos sólidos es explicada en función de un aumento de la interacción entre el TiO₂ y el

sustrato favorecido por su adsorción en la superficie del sólido. En este sentido una correlación ha sido establecida entre el área específica del sólido empleado y la velocidad de degradación fotocatalítica del sustrato (5).

Distintos tipos de carbones activados poseen buenas propiedades adsorbentes y su efecto sinérgico en reacciones fotocatalíticas ha sido reportado en varios trabajos recientes (6,7). Distintos residuos agrícolas pueden ser fuente de materiales con alto contenido de carbono como resultado de simples tratamientos térmicos. Mediante un control adecuado de las condiciones de dicho tratamiento térmico los materiales obtenidos reúnen propiedades similares a las de los carbones activados comerciales (elevada área específica y volumen de poros, sitios activos para adsorción de distintas sustancias) (8). En el caso de la cáscara de arroz, por su alto contenido de SiO₂ (entre 15% y 20%), el tratamiento térmico conduce a sólidos con elevado contenido de SiO₂ y cantidades variables de residuos carbonosos (9). En este trabajo se reportan los ensayos preliminares sobre el empleo de cáscara de arroz tratada térmicamente como aditivo al TiO₂

en un proceso fotocatalítico de degradación del 4-clorofenol (4CP).

Experimental

El dióxido de titanio empleado fue el Degussa R25 formado mayoritariamente por anatasa. La cáscara de arroz fue previamente lavada a ebullición en una solución acuosa de HCl 1 M durante una hora, luego fue enjuagada hasta pH neutro y secada en estufa. Posteriormente, la cáscara lavada fue sometida a un tratamiento térmico en corriente de argón. Dos tipos de tratamiento térmico fueron empleados: a) de temperatura ambiente hasta 600°C, a 15°C/min (CS600); b) de temperatura ambiente hasta 800°C, a 15°C/min, 800°C, 120 minutos (CS800). Parte de las cenizas obtenidas por los tratamientos térmicos anteriores se trataron térmicamente (en corriente de O₂, de temperatura ambiente hasta 350°C, a 5°C/min, luego hasta 600°C, a 2°C/min y 180 min a 600°C) para obtener la sílice (S600). Las cenizas obtenidas por los distintos tratamientos térmicos fueron caracterizadas por medidas de área específica a partir de isoterma de adsorción-desorción de N₂ con un equipo Autosorb, Quantachrom. El contenido de carbón de las cenizas se determinó por termogravimetría en corriente de aire con un equipo Shimadzu TG-50.

Los reactores fotocatalíticos consisten en cubetas con una pendiente de 40° respecto a la horizontal. La iluminación se realizó con una lámpara tubular de luz negra, máximo de intensidad espectral en 350 nm, de 18 vatios, situada encima y a lo largo de la cubeta. Un litro de la solución acuosa de 4CP, 1 mM, se coloca en el frasco junto con el fotocatalizador (1.2 g de TiO₂) y cenizas (en cantidad variable) con agitación continua mediante barra magnética. La suspensión obtenida es alimentada (140 mL/min) al extremo superior de la cubeta mediante una bomba peristáltica y devuelta al frasco en forma continua. En todas las corridas la solución se mantiene inicialmente sin iluminación durante un intervalo de 1.5 horas. El seguimiento del proceso se realizó por medidas de Demanda Química de Oxígeno en la solución mediante técnica de reflujo cerrado y dicromato de potasio como oxidante de la materia orgánica. En forma complementaria se hicieron determinaciones de 4CP por cromatografía gaseosa, empleando una columna de relleno Carbowax 20M con ácido tereftálico como aditivo. Los resultados comparativos de ambos parámetros durante una corrida se muestran en la Figura 1. Allí se observa un ajuste aceptable de ambos parámetros a una cinética de primer orden. El menor valor de la constante cinética obtenida con las medidas de DQO ($k_{DQO} = 0.103 \text{ h}^{-1}$, $k_{4CP} = 0.218 \text{ h}^{-1}$) son evidencia de la existencia en solución de productos intermedios (hidroquinonas y otros).

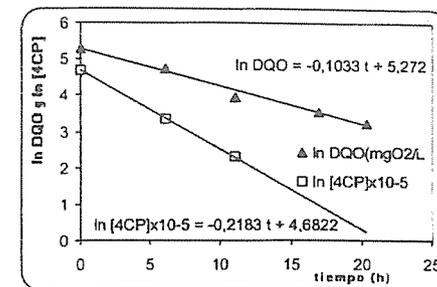


Figura 1. Seguimiento de la degradación fotocatalítica de 4CP mediante medidas de [4CP]mM y de DQO mgO₂/L.

Resultados y Discusión

Las áreas específicas BET de las cenizas, en el rango 0,01 a 0,04 de presiones relativas, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción (ver Figura 2) se muestran en la Tabla 1. Se observa que el área específica es mayor para la ceniza que fue obtenida a mayor temperatura (CS800), mientras que el área menor es para la sílice (S600). El análisis de microporosidad por el método t-plot (Halsey) para presiones relativas entre 0,01 y 0,25 confirman lo observado en la isoterma, en donde se aprecia el mayor porcentaje de microporos para la CS800 y sin microporos en la S600. Esto permite asociar la microporosidad al carbono presente en las cenizas y a la temperatura alcanzada en el tratamiento térmico. La eliminación total del residuo carbonoso conduce al sólido compuesto mayoritariamente por SiO₂ (S600) sin microporos y consecuentemente con un área específica menor.

Tabla 1. Áreas específicas de cenizas de cáscara de arroz

	CS600	CS800	S600
A _{Microporos} (m ² /g)	99	156	0
A _{Externa} (m ² /g)	208	191	294
A _{BET} (m ² /g)	307	347	294

Se observa en las tres isotermas (Fig. 2) un cierto grado de histeresis confirmando la presencia de mesoporos que corresponden al área externa calculada por el método t-plot.

Los termogramas (TGA) obtenidos para los tres tipos de cenizas (ver Figura 3) muestran una pequeña pérdida de peso a temperatura inferior a 100°C atribuida a pequeñas cantidades de agua adsorbidas. Una segunda pérdida de peso a mayor temperatura tiene lugar en el caso de las cenizas CS600 y CS800 como resultado de la combustión del residuo carbonoso presente en ambas. A partir de esta pérdida de peso se calcularon los porcentajes de carbón para cada una de las cenizas (42% para CS600 y 37% para CS800). La ausencia de pérdida de peso en la

ceniza S600 evidencia la ausencia total de carbono en su composición.

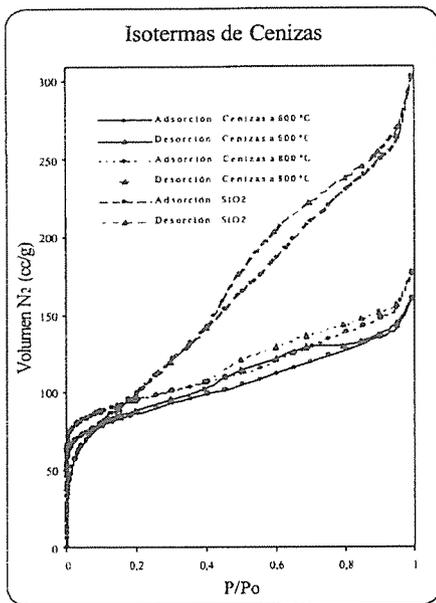


Figura 2. Isotermas de adsorción y desorción de las cenizas calcinadas a distintas temperaturas y de sílice.

Los DTA muestran los cambios energéticos que acompañan a dichas transformaciones. Allí se observa que en las cenizas obtenidas a mayor temperatura (CS800) la combustión tiene lugar a mayor temperatura (550°C) que en las obtenidas a menor temperatura (CS600)(480°C). Esta menor reactividad de las cenizas obtenidas a mayor temperatura puede asociarse con la menor accesibilidad de los residuos carbonosos para reaccionar con oxígeno, probablemente por procesos incipientes de sinterización del SiO₂ y grafitización del residuo carbonoso.

Un efecto exotérmico adicional se observa en un rango de temperaturas mayor al de la combustión y dado que no va acompañado de pérdida de peso debería ser relacionado con procesos de sinterización del SiO₂. Este efecto, que es mucho más pronunciado en CS800, será objeto de próximos estudios.

En las experiencias de degradación fotocatalíticas aquí reportadas, se emplearon las cenizas obtenidas en corriente de argón a 600°C (CS600). Los resultados de las experiencias de degradación del 4CP muestran que las cenizas no tienen actividad fotocatalítica en ausencia del dióxido de titanio (ver Figura 4). La rápida disminución de la DQO durante el primer período de 1.5 horas sin

iluminación, es el resultado de la adsorción del 4CP sobre el sólido en suspensión. La estabilización de la DQO al cabo de ese período es el resultado de la aproximación al estado de equilibrio de adsorción. En presencia de TiO₂ y cenizas, el comportamiento es similar durante el período sin iluminación pero luego, en presencia de luz, tiene lugar la disminución progresiva de la DQO como resultado de la degradación fotocatalítica del 4CP.

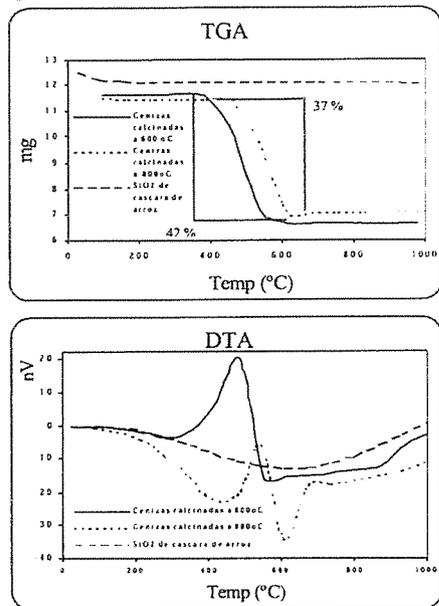


Figura 3. Análisis Térmicos Termogravimétrico (arriba), Diferencial (abajo), de la cáscara de arroz preparada a distintas temperaturas. Aire: 50.00 mL/min, de 20°C a 1000°C, 5°C/min.

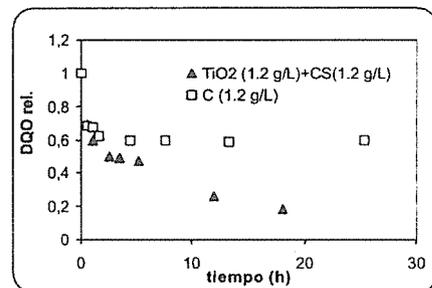


Figura 4. Degradación de 4CP en presencia de cenizas de cáscara de arroz (CS). [4CP]₀ = 1 mM

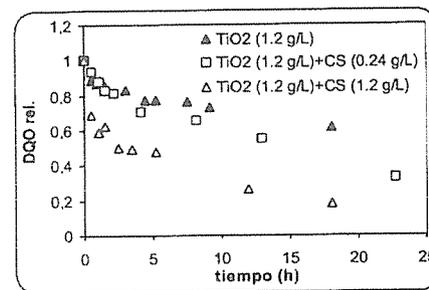


Figura 5. Degradación de 4CP en presencia de catalizadores TiO₂ adicionados de ceniza de cáscara de arroz.

En la Figura 5 se ve igual comportamiento inicial aunque las cantidades adsorbidas difieren según la cantidad de ceniza empleada. Una estimación de la cantidad de 4CP adsorbida sobre el TiO₂ es 0.11 mmol/g para el período sin iluminación, lo que se encuentra cerca del máximo reportado en la bibliografía en similares condiciones experimentales (3) (0.14 mmol/g). La cantidad de 4CP adsorbida sobre el carbonizado es 0.14 mmol/g, muy por debajo de lo reportado para carbonos activados comerciales (1.8 mmol/g para un carbón activado Merck, ref. 102186 y 775 nV/g de área específica). Ello está de acuerdo con una escasa área accesible de las cenizas debido a la elevada microporosidad que fue constatada en la determinación de área específica mediante adsorción de nitrógeno

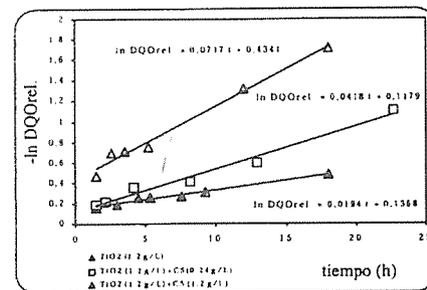


Figura 6. Correlaciones lineales en ensayos de degradación fotocatalítica de 4CP.

En la Figura 5 se ve como el dióxido de titanio aumenta sensiblemente su actividad fotocatalítica en función de la cantidad de cenizas que se le adiciona. Si se supone, de acuerdo con la bibliografía, una cinética de primer orden, la correspondiente constante cinética se acrecienta 3,7

veces cuando se utiliza iguales cantidades de dióxido de titanio y ceniza. Ello se muestra en la Figura 6.

El aumento de velocidad del proceso puede asociarse con una mayor interacción del 4CP con el TiO₂ cuando ambos se adsorben sobre las cenizas. No se descarta un efecto del carbón actuando como microcátodo permitiendo que los fotoelectrones puedan estabilizarse en la interfase con las partículas de carbón o, aún, acceder al interior de las mismas. De esta forma se conseguiría una mayor disponibilidad de electrones para generar especies reactivas.

Conclusiones

El agregado de materiales carbonosos a partir de cáscara de arroz permite aumentar la velocidad del proceso fotocatalítico de degradación de 4CP. El efecto sinérgico se atribuye al aumento de la capacidad de adsorción del 4CP y una interacción entre el TiO₂ y el adsorbente agregado. Estos estudios están actualmente en continuación apuntando a la optimización de las características del carbonizado tanto en sus propiedades como en su cantidad para su empleo tanto en suspensión como formando parte del fotocatalizador inmovilizado.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión de Investigación Científica de la Facultad de Ingeniería de Montevideo por la financiación del proyecto "Aplicación de fotocatalizadores semiconductores a la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas".

Referencias Bibliográficas

1. S. C. Ameta, R. Ameta, J. Vardia, R. Ameta, Z. Ali; *J. Indian Chem. Soc.*, 76 1999 281-287
2. P. Pichat; *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; 4 1997 2111-2122
3. K. Rajeshwar; *J. Appl. Electrochem.* 25 1995 1067-1082
4. R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano, *Catal. Today* 39 1997 219-321
5. T. Torimoto, S. Ito, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Environ. Sci. Technol.* 30 1996 1275-1281
6. J.-M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, Ch. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco; *Catal. Today* 54 1999 255-265
7. J. C. Crittenden, R. P. S. Suri, D. L. Perram, D. W. Hand, *Wat. Res.* 32[3] 1997 411-418
8. J.S. Mattson, H. B. Mark, Jr., *Activated Carbon. Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, 1971 Marcel Dekker, New York
9. C. Real, M. D. Alcalá, J. M. Criado; *J. Am. Ceram. Soc.*; 79 [8] 1996 2012-2016

Simulação Molecular em Nível Quântico na Reação de Hidrodecloração do CFC-12

Rodrigo A. R. Ribeiro ¹, Donato A. G. Aranda ^{*1}, André L.D. Ramos ², José W. M. Carneiro ³, Paulo R. N. Souza¹

¹-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, bloco E, sala E211, Escola de Química, Ilha do Fundão, 21949-900.

²- Universidade Tiradentes-UNIT/ITP, Av. Ivo do Prado, 1162 - 13 de Julho- Aracaju- SE 49015-070

³-Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro

* donato@eq.ufjf.br

Resumo - Abstract

Testes computacionais em nível quântico semi-empírico foram realizados simulando a interação do CFC-12 com a superfície Pd(111) de um monocristal. Primeiramente foi simulada a adsorção, cuja energia foi de $-267,869$ Kcal/mol, o que denota uma adsorção dissociativa (neste caso, ocorre a perda de um átomo de cloro), visto que seu valor é muito maior, em módulo, do que -50 Kcal/mol, que é o valor típico de uma energia de adsorção não dissociativa. Em seguida, foi simulada a dessorção, onde notou-se que a molécula tendia a perder o seu outro átomo de cloro, formando a espécie *CF_2 , ocorrendo em seguida sua posterior hidrogenação a CF_2H_2 . Para uma comparação, foi feita a simulação com cluster de rutênio, o que demonstrou que este último tende a produzir a forma monoclorada (CHF_2Cl), devido à sua interação com apenas um átomo de cloro, mesmo após a dessorção. As tendências de seletividade tanto para paládio como para rutênio são confirmadas experimentalmente pela literatura.

Quantum chemistry theoretical calculations were performed simulating the interaction between CFC-12 and a Pd(111) single crystal surface. At first, the adsorption was simulated, whose calculated energy was $-267,869$ Kcal/mol, which means a dissociative adsorption (in this case, there is a loss of one chlorine atom), since its value is much larger, at module, than -50 Kcal/mol, which is the typical value of an energy of a non-dissociative adsorption. Following the adsorption, the desorption was simulated and it was observed that the molecule tends to lose the other chlorine atom, forming the species *CF_2 , followed by a hydrogenation step to CF_2H_2 . Simulation with a ruthenium cluster was performed in terms of comparison. It was observed that this metal tends to produce the CHF_2Cl species, because the metal surface interacts only with one chlorine atom, even after desorption. Selectivities tendencies observed on palladium as well as on ruthenium are in agreement with the experimental literature.

Introdução

Os clorofluorocarbonetos (CFCs) são compostos de importante aplicação industrial, sendo utilizados como gás de refrigeração, agente expander de espumas, solvente industrial, propelente de aerossóis e inaladores, agente de limpeza e intermediários químicos (olefinas)[1,2].

Esses compostos foram utilizados por várias décadas até que se descobriu o grande impacto ambiental que causavam. Eles são responsáveis por 25% do efeito

estufa e 95% da destruição da camada de ozônio. O esquema desta destruição é mostrado na Figura 1 [1,3].

Com o aumento do buraco na camada de ozônio, aumenta-se também a incidência de raios UV-B em nosso planeta, acarretando uma série de consequências, tais como: alteração da mobilidade do fitoplâncton, inibição da capacidade reprodutiva de animais aquáticos (peixes, crustáceos, anfíbios), decréscimo da capacidade fotossintética das plantas, suscetibilidade a doenças em

cereais, quebra de ligações no DNA humano, danos à córnea (catarata), câncer de pele (melanoma), danos genéticos e enfraquecimento do sistema imunológico.

Devido a esses problemas, tem sido procurada uma alternativa industrial para os CFCs. Uma das alternativas mais viáveis é a hidrodecloração [4,5], onde se procura retirar os átomos de cloro da molécula e substituí-los por átomos de hidrogênio. Esta nova molécula possui propriedades físico-químicas semelhantes aos CFCs, podendo continuar sendo aplicada industrialmente. Deste modo, consegue-se diminuir sensivelmente a destruição da camada de ozônio, visto que não há mais a formação de cloro radicalar, mas também de uma maneira economicamente viável para a indústria, já que, para sua implementação, basta a adição de mais um reator de hidrodecloração a uma unidade industrial já existente.

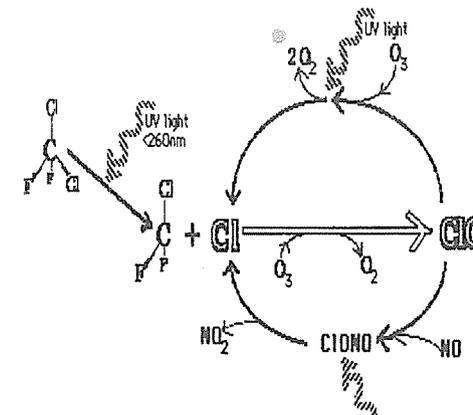


Figura 1. Destruição da camada de ozônio.

Testes experimentais já foram realizados e demonstraram que o paládio é um excelente catalisador para hidrodecloração, apresentando alta seletividade para o composto CF_2H_2 [6,7,8,9].

Este trabalho tem por objetivo o estudo teórico, através da mecânica quântica, da hidrodecloração do CFC-12 (CF_2Cl_2), em uma superfície de paládio. De fato, a literatura tem mostrado uma crescente aplicação de cálculos quânticos a sistemas catalíticos, e, mais recentemente, inclusive para clusters metálicos [10,11,12,13].

Parte Experimental

Foram realizados cálculos a nível semi-empírico utilizando-se o método PM3, implementado no pacote computacional Titan [Wavefunction, Inc; Schrödinger, Inc.].

O cluster de paládio foi modelado como um monocristal de forma a expor os planos (111), já que este constitui

cerca de 80% da forma do paládio em seus catalisadores suportados [14]. Além disso, encontram-se na literatura [14] dados experimentais desta reação sobre Pd(111) em ultra-alto-vácuo. O modelo adotado encontra-se na Figura 2.

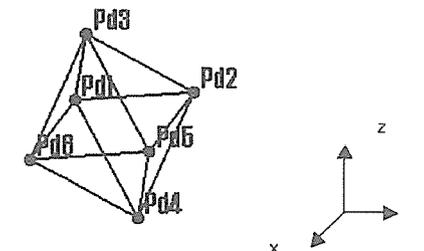
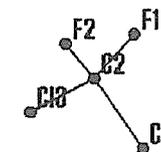


Figura 2. Estrutura modelo do aglomerado de paládio.

A molécula de CFC-12 foi modelada de acordo com a estrutura apresentada na Figura 3.

Figura 3. Estrutura da molécula de CFC-12.



É importante esclarecer que os átomos em azul representam o flúor e os em laranja o cloro.

Foi simulada a adsorção da molécula de CFC-12 ao cluster de paládio, calculando-se a energia de várias estruturas com diferentes distâncias de 4 a 1 ångstrons entre o CFC-12 e o cluster, num total de 20 pontos. Após a adsorção, simulou-se também a dessorção, promovendo o distanciamento entre a molécula de CFC-12 e a superfície.

Em seguida, foi simulada uma adsorção em um cluster de rutênio para que se pudesse fazer uma comparação, já que consta na literatura que este metal possui uma diferente seletividade nessa reação quando comparado ao paládio. No caso do rutênio foi usada uma superfície de estrutura (0001), que é a usual neste tipo de metal [15].

Resultados e Discussão

A energia calculada para o cluster de paládio isolado é de $551,58$ Kcal/mol e a distância entre os átomos é de $2,7$ ångstrons.

A energia da molécula de CFC-12 isolada é de $-116,05$ Kcal/mol, apresentando as distâncias de $1,3$ e $1,8$ ångstrons nas ligações de C-F e C-Cl, respectivamente.

Partiu-se, então, para o cálculo da adsorção da molécula de CFC-12 sobre a superfície de paládio. Isso foi feito calculando-se as energias dos complexos obtidos da aproximação do CFC-12 em relação ao paládio, o que é mostrado na Figura 4

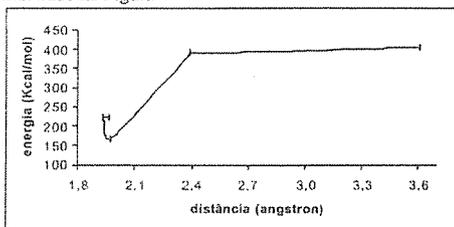


Figura 4. Energia do complexo obtido em função da distância entre a molécula de CFC-12 e a superfície metálica

A estrutura de mais baixa energia é a que tem maior probabilidade de representar a realidade, sendo apresentada nas Figuras 5 e 6.

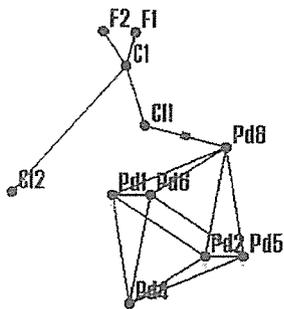


Figura 5. Estrutura de interação CFC-12-Paládio que apresenta menor energia.

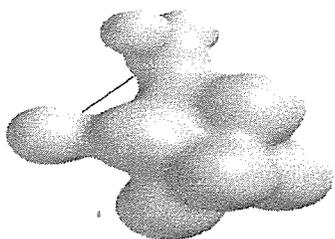


Figura 6. Densidade de ligação da estrutura de menor energia.

As Figuras 5 e 6 representam a mesma estrutura, sendo a Figura 6 representativa também da densidade de ligação, ou seja, é mostrado onde realmente se dá sobreposição das nuvens eletrônicas. Deste modo, pode-se notar que a adsorção é dissociativa visto que um átomo de cloro já se liga ao metal, rompendo-se do CFC-12, na etapa de adsorção

A energia dessa estrutura foi de 167,67 Kcal/mol, apresentando as seguintes distâncias em ångstrons: C11-Pd8, 1,9 ångstrons, Cl2-Pd1 2,2, C-Pd8 3,0 ångstrons.

De posse desses dados, pode-se calcular a energia de adsorção do CFC-12 sobre o paládio. Essa energia é a energia da estrutura da Figura 5, menos as energias das estruturas representadas nas Figuras 2 e 3, o que resulta em uma energia de adsorção de -267,87 Kcal/mol, típica de uma adsorção dissociativa, uma vez que os valores de adsorção não dissociativa giram em torno de -50 Kcal/mol

Depois da simulação da adsorção, foi feita uma dessorção do CFC-12, a partir da estrutura da figura 5, visando determinar a estrutura resultante, que é apresentada nas Figuras 7 e 8.

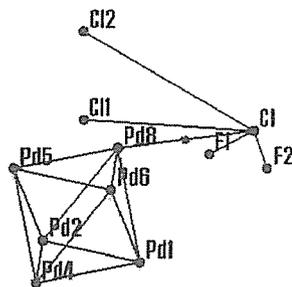


Figura 7. Estrutura resultante da dessorção da molécula de CFC-12.

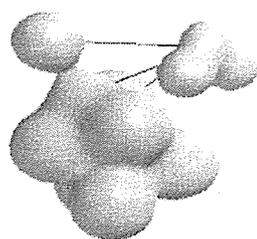


Figura 8. Densidade de ligação da estrutura final da dessorção da molécula de CFC-12.

Pela figura 8, observa-se que não há mais ligação entre os átomos de cloro e o átomo de carbono, portanto, nota-se que a dessorção implica a retirada do outro átomo de cloro sendo as distâncias mais relevantes as seguintes: C-Pd8 3,8 ångstrons, C11-Pd8 1,9, C11-Cl2 2,2 ångstrons. Isso leva a formação de um carbeno que rearranja os átomos de flúor para a posição mostrada na figura.

Embora tenha sido trabalhado com um modelo bastante simplificado em razão do alto custo computacional, a simulação molecular em nível quântico permitiu explicar os resultados experimentais de alta seletividade a CH_2F_2 na reação de hidrodecloração do CFC-12 sobre paládio [14].

Para um teste comparativo foi feito o cálculo para uma superfície de rutênio, onde de acordo com Wiersma et al. sabe-se que existe maior incidência da retirada de apenas um átomo de cloro [15], produzindo-se CHF_2Cl como principal produto nessas condições. As estruturas otimizadas da adsorção de CFC-12 em rutênio encontram-se nas Figuras 9 e 10.

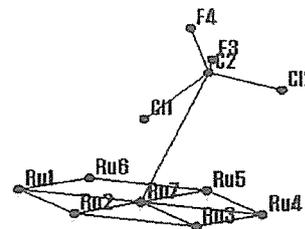


Figura 9. Estrutura otimizada da interação CFC-12 e superfície de rutênio.

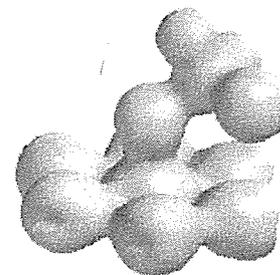


Figura 10. Densidade de ligação da estrutura CFC-12 e superfície de rutênio

Pode-se notar que, nesse caso, ao contrário do paládio, há interação somente de um átomo de cloro com a

superfície de rutênio, como já era esperado pelos dados experimentais.

Conclusões

A simulação molecular a nível quântico permitiu explicar os resultados experimentais de seletividade na reação do CFC-12 sobre paládio (alta produção de CH_2F_2) e sobre rutênio (alta produção de C_2IHF_2)

A abordagem teórica utilizando-se "Primeiros Princípios" mostra-se uma ferramenta preditiva para estudos de catálise, mesmo envolvendo o estudo de metais.

Futuramente serão utilizados modelos que envolvem superfícies com maior número de átomos de metais, além do hidrogênio, presente na reação.

Agradecimentos

Gostariamos de agradecer a FAPERJ e o CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. L. E. Manzer, V. N. M. Rao, Adv. Catal., **1993**, 39, 329.
2. A. Wiersma, E. J. A. X. van de Sandt, M. Makkee, H. van Bekkum, J. A. Moulijn, J. A. Stud. Sci. Catal., **1996**, 101, 369.
3. M. J. Molina, F.S. Rowland Nature (London) **1974**, v.249, pp810.
4. E. J. A. X. Van de Sandt, Tese de Doutorado, Delft University of Technology, 1997.
5. A. Wiersma, Tese de Doutorado, Delft University of Technology, 1997.
6. A. L. D. Ramos, M. Schmal, D. A. G. Aranda, G. A. Somorjai, J. Catal., **2000**, 192, 423.
7. F. H. Ribeiro, C. A. Gerken, G. A. Somorjai, C. S. Kellner, G. W. Coulston, L. E. Manzer, L. Abrams, Catal. Lett., **1997**, 45, 149
8. G. Rupprechter, G. A. Somorjai, Catal. Lett., **1997**, 48, 17
9. F. H. Ribeiro, C. A. Gerken, G. Rupprechter, G. A. Somorjai, C. S. Kellner, G. W. Coulston, L. E. Manzer, L. Abrams, J. Catal., **1998**, 176, 352
10. A. Fahmi; R. A. van-Santen, J. Phys. Chem. **1996**, 100, 5676.
11. E. Poulain; V. Bertin; S. Castillo; A. Cruz, J. Mol. Catal. A: Chem. **1997**, 116, 385.
12. R. A. van-Santen; M. Neurock, Catal. Rev. - Sci. Eng. **1995**, 37, 557.
13. O. Maresca; A. Allouche; J. P. Aycard; M. Rajzmann; S. Clemendot; F. Hutschka, J. Mol. Struct. **2000**, 505, 81.
14. A. L. D. Ramos, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000
15. A. Wiersma, E. J. AX. Van de Sandt, M. A. Den Hollander, J. Catal. **1998**, 177, 29



Degradação Fotoquímica de Substratos de Relevância Ambiental Utilizando-se Fotocatalisador Suportado

Elaine Regina Lopes Tiburtius *, Marcio Barreto Rodrigues, Patricia Sottoriva e Patricio Peralta-Zamora

Laboratório de Química Ambiental e de Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba-PR-Brasil
E-mail: eltibur1@quimica.ufpr.br

Resumo - Abstract

No presente trabalho descrevem-se os principais resultados obtidos em um estudo de degradação fotoquímica de espécies químicas de relevância ambiental (corantes têxteis, lignina e ácido 2,4-diclorofenoxiacético), utilizando-se como fotocatalisador TiO_2 (anatase) imobilizado em sílica gel. O fotocatalisador proposto pode ser preparado com teor máximo da ordem de 5 % (5 g de TiO_2 em 100 g de sílica). Nestas condições, degradações superiores a 70 % foram observadas em todos os casos, em tempos de reação da ordem de 100 min.

This work describes the main results obtained in a photochemical degradation study involving several chemical species of environmental relevance (textile dyes, lignin and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid), using TiO_2 immobilized into silica as a photocatalyst. The proposed photocatalyst was prepared with maximal proportion of about 5 % (5 g of TiO_2 per 100g of silica). In these conditions, degradations higher than 70 % were observed in all cases, in reaction times of about 100 min.

Introdução

Os problemas ambientais relacionados com a atividade industrial são numerosos e extensamente documentados. Dentro deste contexto, especial destaque merecem as atividades relacionadas com as indústrias têxteis, de papel e celulose e formuladora de defensivos agrícolas, principalmente devido à geração de grandes volumes de efluentes contendo alta carga orgânica e coloração elevada, além de significativas concentrações de espécies de reconhecido efeito tóxico. Em função desses diversos problemas, esforços vêm sendo realizados na busca de novas tecnologias que minimizem o impacto ambiental destes resíduos.

Dentro do conjunto de novas tecnologias possíveis de aplicação como sistemas de tratamento de resíduos industriais podemos destacar os processos oxidativos avançados, principalmente em função da sua elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (ex. azo-corantes, lignina e compostos organoclorados), sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais enérgicos e mais poluentes.

A degradação de compostos orgânicos através de fotocatalise heterogênea, assim como os princípios que a fundamentam, tem sido bastante documentada na literatura especializada (Ollis *et al.*, 1991; Hermann *et al.*, 1993; Legrini *et al.*, 1993; Lisenbigler *et al.*, 1995; Hoffmann *et al.*, 1991). Embora poucos trabalhos diretamente aplicados à degradação de resíduos industriais possam ser encontrados, os excelentes resultados reportados em estudos de degradação de espécies químicas isoladas e as suas misturas, sugerem um grande potencial destes procedimentos para a remediação de efluentes industriais. A aplicação destes tipos de processos em escala industrial, no entanto, está subordinada ao desenvolvimento de processos contínuos, para os quais o estudo de imobilização de semicondutores é absolutamente imprescindível.

Experimental

Os corantes reativos (preto reativo 5, azul QR-19, vermelho 251 e laranja 122) foram fornecidos por uma indústria têxtil da região de Santa Bárbara D'Oeste (SP), sendo utilizados em solução aquosa de 50 ou 200 mg.L^{-1} . Dióxido de titânio (anatase, Degusa P25) foi utilizado sem

nenhum tratamento prévio. Lignina (Aldrich) e ácido 2,4 diclorofenoxiacético (Merck) foram utilizados em solução aquosa e em concentrações de 80 mg.L^{-1} e $1 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. Os materiais utilizados na imobilização do TiO_2 foram: sílica gel (Baker, 60-200 mesh), TiCl_4 (Riedel de Haën) e CCL_4 (previamente seco).

A imobilização do dióxido de titânio na sílica gel foi realizada de acordo com procedimentos descritos por Gushikem *et al.*, 1990. O teor de TiO_2 incorporado na matriz de sílica foi determinado por espectrometria de fluorescência de raio-X de energia dispersiva (Instrumento Tracor, Espectrace 5000).

O tratamento fotoquímico dos corantes foi realizado em um reator fotoquímico convencional de 75mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e borbulhamento de oxigênio comercial, com vazão de aproximadamente 10mL.min^{-1} . A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (Philips), localizada sobre a solução a uma distância de 10 cm. Amostras aquosas (30 ou 70mL) foram adicionadas de semiconductor imobilizado (0,5 e 1,125g) e irradiadas por tempos predeterminados. Nos estudos envolvendo lignina e o ácido 2,4 diclorofenoxiacético utilizou-se um reator fotoquímico similar, no qual a lâmpada foi inserida na solução utilizando-se um bulbo de quartzo. As amostras foram coletadas em tempos convenientes, filtradas em membrana (Milipore 0,45 μm) e submetidas a controle analítico.

A eficiência das metodologias de tratamento propostas foi avaliada medindo-se a descoloração das amostras em estudo, determinada através de medições de absorbância no comprimento de onda máxima absorção, em um espectrofotômetro HP-8452-A. Testes de toxicidade aguda foram realizadas através de bioensaio, utilizando-se E.coli e metodologia em fluxo descrita por Jardim *et al* (1990, 1993).

Resultados e Discussão

Estudos preliminares de otimização do sistema fotoquímico foram realizados via planejamento fatorial, utilizando-se TiO_2 livre e o corante azul QR-19. Os resultados (não apresentados) indicam que das variáveis inicialmente estudadas (pH, massa de semiconductor e presença de O_2), apenas a massa do fotocatalisador apresenta efeitos significativos na descoloração do corante utilizado como modelo.

Titânio foi determinado diretamente na fase sólida utilizando-se espectrometria de fluorescência de raio-x de energia dispersiva (EDRF, TRACOR-ESPECTRACE-5000), encontrando-se o valor de 5% (m/m).

Utilizando-se um sistema não-oxigenado e quantidades otimizadas de fotocatalisador imobilizado, estudos de descoloração foram realizados utilizando-se um esquema de múltiplas adições de corante. Os resultados (Figura 1) indicam que o fotocatalisador proposto ainda apresenta

atividade fotoquímica, apesar de sofrer desativação após 4 novas adições do substrato.

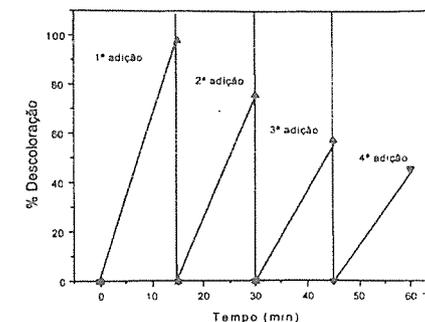


Figura 1-Estudo de adições de corante azul QR-19 Concentração: 50ppm; volume: 75mL; TiO_2/Si : 500 mg

Em função destes ótimos resultados preliminares, o estudo de degradação foi estendido a todos os corantes de interesse. Os resultados (Figuras 24) confirmam a elevada eficiência do sistema em relação à descoloração de corantes reativos, podendo-se observar também uma baixíssima, ou quase nula, capacidade de adsorção apresentada pelo suporte proposto, mesmo para tratamentos prolongados (360min). Um fato de extrema importância, uma vez que para grande parte dos suportes propostos, a descoloração total corresponde à soma dos processos fotoquímicos e de adsorção.

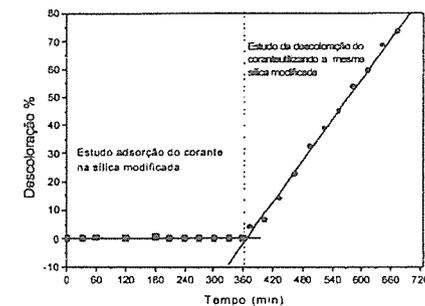


Figura 2. Estudo de adsorção e degradação fotoquímica Azul QR-19 (50ppm); volume:30mL; TiO_2/Si : 500mg

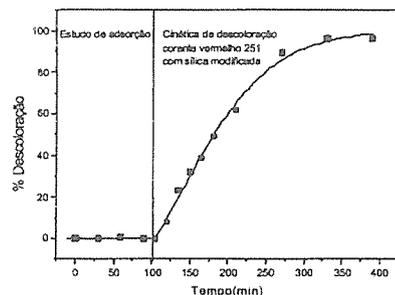


Figura 3. Estudo de adsorção e degradação fotoquímica Vermelho 251: 50ppm; volume:30mL; TiO₂Si: 500mg

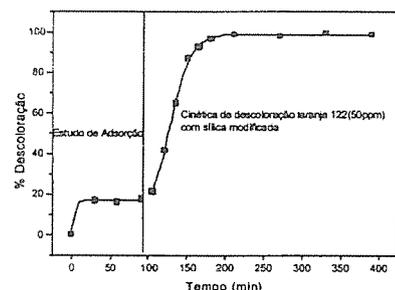


Figura 4. Estudo de adsorção e degradação fotoquímica Laranja 122: 50ppm; volume: 30mL; TiO₂Si: 500mg

Outra etapa do trabalho consistiu em estudar o potencial da sílica imobilizada na degradação de lignina. Foram realizados estudos preliminares de otimização do processo fotoquímico através de planejamento fatorial. Pode-se concluir da otimização, que a presença de luz e oxigênio são de extrema importância no processo de degradação fotoquímica de lignina.

Uma vez verificada a importância dos parâmetros experimentais, realizou-se um estudo cinético de degradação, cujos resultados são apresentados na Figura 5. Utilizando-se o valor de absorbância em 465 nm como resposta, podemos verificar que em tempos superiores a 250 minutos alcançou-se uma degradação de cerca de 70%, utilizando-se a forma imobilizada do semiconductor. Embora este resultado seja algo inferior ao observado para seu análogo livre, uma degradação próxima a 70% é bastante significativa, tendo em vista a extrema complexidade e resistência à degradação da molécula de lignina.

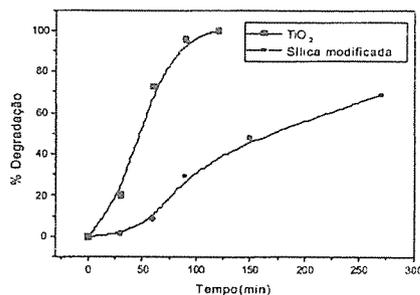


Figura 5. Cinética do processo de degradação fotoquímica da lignina. Lignina: 80ppm; volume:300mL; TiO₂: 50mg TiO₂Si: 1000mg

Para a degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético também foram feitos estudos de otimização via planejamento fatorial. Novamente, as únicas variáveis que influenciam a degradação do pesticida são a presença de luz e oxigênio. Após verificar a importância de tais parâmetros realizou-se um estudo cinético de degradação, cujos resultados são apresentados na Figura 6. Podemos verificar que em tempos não superiores a 40 minutos degradações praticamente completas do composto podem ser conseguidas, utilizando-se a forma imobilizada de dióxido de titânio. Nas mesmas condições, o semiconductor livre apresentou uma cinética de reação ainda mais favorável, permitindo uma quase completa degradação de 2,4-D em tempos de aproximadamente 10 minutos.

Se considerarmos que substratos deste tipo são bastante resistentes à degradação via processos convencionais de tratamento (ex.sistema de lodos ativados), os resultados tornam-se ainda mais significativos, mostrando um grande potencial do fotocatalisador suportado proposto.

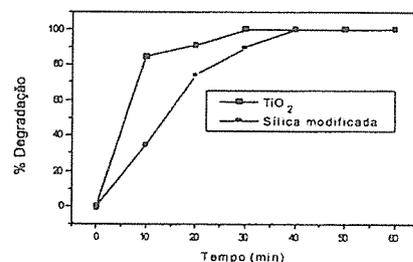


Figura 6. Cinética de degradação do ácido 2,4 diclorofenoxiacético 2,4-D: $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; volume:300mL; TiO₂: 50mg TiO₂Si: 1000mg

Os ensaios de toxicidade aguda fundamentam-se na inibição do processo respiratório da bactéria, quando a cultura é submetida a um agente estressante. Os resultados dos testes realizados com amostras de lignina e 2,4-D são apresentados nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Em etapas intermediárias do tratamento, a toxicidade da lignina foi reduzida em aproximadamente 50%. Posteriormente, no entanto, a inibição se eleva significativamente, provavelmente devido à formação de fragmentos moleculares mais tóxicos.

Nos estudos envolvendo 2,4-D observou-se uma redução de toxicidade da ordem de 75 % em tempos de tratamento fotoquímico de apenas 30 minutos. Este resultado é bastante significativo, levando-se em consideração o caráter tóxico, persistente e acumulativo desta espécie química.

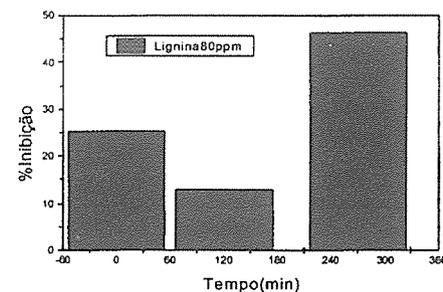


Figura 7. Evolução da toxicidade aguda durante a degradação fotoquímica da lignina

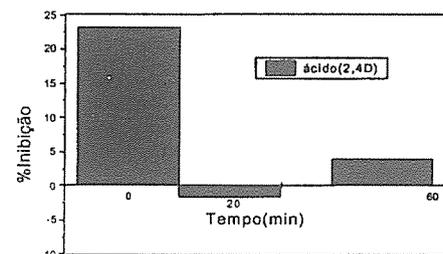


Figura 8. Evolução da toxicidade aguda durante a degradação fotoquímica de 2,4-D.

Conclusões

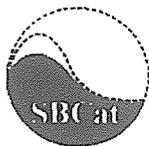
Os estudos de degradação fotoquímica dos corantes em estudo permitiram verificar interessante potencial da forma imobilizada do TiO₂. Utilizando-se este fotocatalisador suportado, descolorações praticamente completas foram observadas, com valores de adsorção inferiores a 20%. Os resultados obtidos no tratamento fotoquímico das espécies aquosas de lignina e 2,4 diclorofenoxiacético foram igualmente bastante promissores.

Agradecimentos

Agradecemos a gentil colaboração da Professora Jaisa Fernandes Soares (DQ-UFPR), durante a etapa de preparo do catalisador imobilizado.

Referências Bibliográficas

- Herrmann, J.M.; Guillard, C. and Pichat, P. *Catalysis Today* 1993, 17, 20.
- Hoffmann, M.; Martin, S.T.; Choi, W. and Bahnemann, W. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69.
- Jardim, W.F.; Pasquini, C.; Guimarães, J.R. and De Faria, L.C. *Wat. Res.*, 1990, 24, 351.
- Jardim, W.F.; Gimenez, S.M.M.; Carvalho, M.C. and De Moraes, S.G. *Chem. Spec. Bioavailability*, 1993, 5, 97.
- Ollis, D.F.; Pelizzetti, E. and Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25, 1253.
- Legrini, O.; Oliveros, E. and Braun, A.M. *Chem. Rev.* 1993, 93, 671.
- Linsebigler, A.L.; Guangquan, L. and Yates, Jr.T. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735.



Produção de Aldeídos Aromáticos a Partir da Oxidação Úmida Catalítica da Lignina

Fernando G. Sales^{1*}, João F. R. Pereira², César M. Abreu³, Fábio R. C. Silva³

¹Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará
60455-760 Fortaleza, CE, Brasil

²Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos e Informática
Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas
13083-970 Campinas, SP, Brasil

³Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco
50740-521 Recife, PE, Brasil

*e-mail: gazelli@ufc.br.

Resumo - Abstract

Neste trabalho apresenta-se a avaliação cinética do processo de oxidação úmida catalítica da lignina (CWAQ), obtida do bagaço de cana pelo processo Organosolv ácido, visando a produção de vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído. A reação foi conduzida em reator PARR de leito de lama de alta pressão, com agitação mecânica, em batelada. Operou-se entre 373K e 413K, a uma pressão total de 20bar, representando uma pressão parcial de oxigênio entre 2bar e 10bar. A lignina (DEDINE, Piracicaba/SP) com concentração de 60g/L foi solubilizada em NaOH 2N. Utilizou-se como catalisador Pd (2,85% em peso), em γ -alumina (90-105 μ m), aplicando-se concentrações de 3% a 5% em peso em relação ao volume reacional. As reações de degradação da lignina e de formação dos aldeídos aromáticos foram descritas por um modelo cinético quantificado por um sistema de reações complexas série/paralelo, com etapas de primeira ordem.

This work aims at presenting the kinetic study of the three-phase catalytic humid oxidation process of the lignin (CWAQ), obtained from the sugar cane trash by the acid Organosolv process, seeking the vanillin, syringaldehyde and p-hydroxybenzaldehyde production. The reaction was carried out in a mechanically stirred high pressure PARR reactor, in semibatch way. The reaction has been investigated at a temperature range 373K to 413K, at total pressure of 20bar, representing an oxygen partial pressure between 2bar and 10bar. The lignin (DEDINE, Piracicaba, SP) concentration of 60g/L was in an alkaline medium of 2N NaOH. As catalyst was used Pd (2.85% in weight) supported on γ -alumina (90-105 μ m) and concentration from 3wt.% to 5wt.% in relation to the reaction volume. The lignin degradation reaction and aromatic aldehydes building up has been described by a kinetic model quantified by a complex series/parallel reaction network with first order steps.

Introdução

A lignina é um polímero ramificado constituído principalmente de unidades fenil-propano, ocorrendo em um estado amorfo misturado com a hemicelulose na biomassa vegetal, em uma camada que circunda a celulose. Dentre os vários processos químicos visando a valorização dos materiais lignocelulósicos, a oxidação tem se destacado devido à formação de compostos

fenólicos de baixo peso molecular e de grande interesse industrial. Níveis razoáveis de rendimentos, principalmente em aldeídos aromáticos, podem ser alcançados pela oxidação catalítica da lignina em meio alcalino¹, sendo limitado no entanto, à utilização de processos catalíticos homogêneos². Estes processos têm a desvantagem do custo adicional de separação subsequente do catalisador e subprodutos, o que inviabiliza sua aplicação industrial.

A oxidação úmida catalítica (CWAQ), utilizando ar e catalisadores suportados, surgiu como um método

atrativo para o tratamento de efluentes, objetivando a remoção total de compostos orgânicos (TOC), onde a concentração de poluentes orgânicos é muito baixa para justificar um processo de incineração e inadequado para tratamentos biológicos em função da sua toxicidade^{4,7}.

No presente trabalho aplicou-se a CWAQ à lignina obtida do bagaço de cana-de-açúcar, pelo processo organosolv ácido. As condições de reação foram selecionadas visando a obtenção de produtos de oxidação intermediários, ou seja, a vanilina, o siringaldeído e o p-hidroxibenzaldeído. Pressões parciais de oxigênio moderadas e curtos tempos de reação são aplicados, evitando-se oxidações degradativas dos aldeídos produzidos, com formação de misturas de ácidos (fórmico, láctico, etc.). Estes aldeídos têm ampla aplicação, se estendendo desde a galvanoplastia até o uso como intermediários químicos para fármacos e defensivos agrícolas.

Experimental

Preparação do catalisador.

O catalisador foi preparado a partir do cloreto de paládio II anidro (Vetec) e suporte catalítico de γ -alumina (Procatalse), área superficial BET de $3,65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$, porosidade da partícula (ϵ_p) 0,5878.

Aplicou-se o método de impregnação do suporte por via úmida, mantendo-se a alumina previamente umidificada em contato com a solução de cloreto de paládio em um evaporador rotativo por 24h, e então levada à secura. Após a etapa de impregnação o material foi colocado em estufa à 393K por 12h, e então reduzido à 673K por 2h.

O teor de paládio determinado em espectrofotômetro de absorção atômica foi de 2,85%. A presença de paládio nos sítios em forma de cristais foi confirmada através da difração de raio-X.

Avaliação cinética

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em um reator autoclave PARR de alta pressão, mecanicamente agitado, construído em aço inoxidável 316, com volume total de 1L, e volume útil de 0,5L, mostrado esquematicamente na Figura 1. O reator é equipado com dois agitadores de 6 pás, tipo turbina. Um sensor térmico juntamente com elementos de aquecimento externo e serpentina de refrigeração interna, gerenciados por um controlador do tipo PID, WATLOW-série 981, permitem o controle da temperatura no reator em $\pm 1\text{K}$. A injeção do gás (O_2 , ar) é feita através de um filtro metálico poroso que tanto auxilia a sua distribuição no seio do líquido como evita a perda de catalisador quando da retirada de amostras.

As condições experimentais estão listadas na Tabela 1. Em todos os experimentos a lignina foi previamente

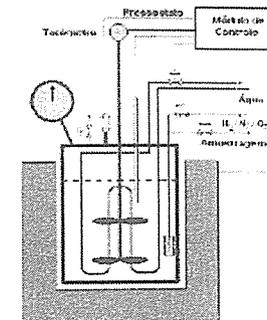


Figura 1. Reator PARR mecanicamente agitado.

lavada com água à 353K para remoção do açúcar residual e em seguida seca por 48h em estufa à 333K. A lignina foi então dissolvida, sob atmosfera inerte de nitrogênio, em solução de hidróxido de sódio 2N a uma concentração de 60g/L. Do mesmo modo, antes iniciar a rampa de aquecimento, o reator também foi purgado com nitrogênio para evitar a formação de produtos de oxidação.

A avaliação cinético-operacional do processo foi conduzida utilizando-se uma concentração de catalisador de 4% com granulometria de 90-105 μ m e velocidade de agitação de 700rpm, garantindo, nas condições praticadas (393 - 413K e 2 - 10bar de O_2), regime cinético químico de funcionamento do catalisador.

Tabela 1. Condições experimentais para o estudo cinético da oxidação catalítica da lignina.

Temperatura (K)	373 / 393 / 413
Pressão de O_2 (bar)	2 / 5 / 10
Pressão total (bar)	20
Volume reacional (L)	0,5
Conc. de lignina (g/L, NaOH 2N)	60
Catalisador (teor de Pd %)	2,85
Conc. mássica de catalisador (%)	4

Técnicas analíticas

As amostras da fase líquida, inicialmente avaliadas com relação à acidez (pH) foram neutralizadas com HCl para precipitar a lignina não consumida. Após a centrifugação o precipitado foi separado para uma posterior lavagem, visando a remoção do NaCl formado, seco em estufa e

quantificado. O sobrenadante foi extraído com éter etílico, três vezes, levado à secura, e retomado com etanol. Para cada experimento foi feito uma amostra de controle para a verificação da eficiência de extração (valor médio 75%). As amostras foram analisadas quantitativamente, por meio de padrões analíticos, com relação ao p-hidroxibenzaldeído, à vanilina, e ao siringaldeído, em cromatógrafo à gás (modelo HP 5890-série II, com coluna capilar HP-1) utilizando um detector de ionização de chama. Todas as amostras foram previamente filtradas (Milipore HV Millex) para evitar a contaminação da coluna.

Resultados e Discussão

Influência dos parâmetros de operação

A evolução cinética do processo de oxidação úmida catalítica da lignina, sob as influências da temperatura e da pressão parcial do oxigênio, são apresentadas nas Figuras 2, 3 e 4 para a degradação da lignina e para a formação dos aldeídos aromáticos.

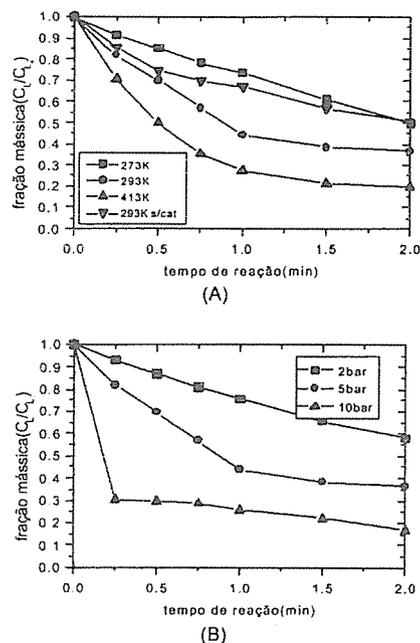


Figura 2. Influência da temperatura, a uma pressão parcial de oxigênio de 5bar (A) e da pressão parcial do oxigênio, a uma temperatura de 393K (B) sobre a taxa de degradação da lignina para uma concentração de 4% de catalisador e pressão total de 20bar.

As evoluções cinéticas da degradação catalítica oxidativa da lignina [Figuras 2(A) e 2(B)] mostram

influências crescentes da temperatura e da pressão de oxigênio sobre a conversão do reagente até 2h de reação. Para temperaturas acima de 373K foi confirmada a atividade do catalisador, constatando-se elevação dos níveis de conversão, quando se estabeleceu comparação com o processo não catalítico [Figura 2(A)].

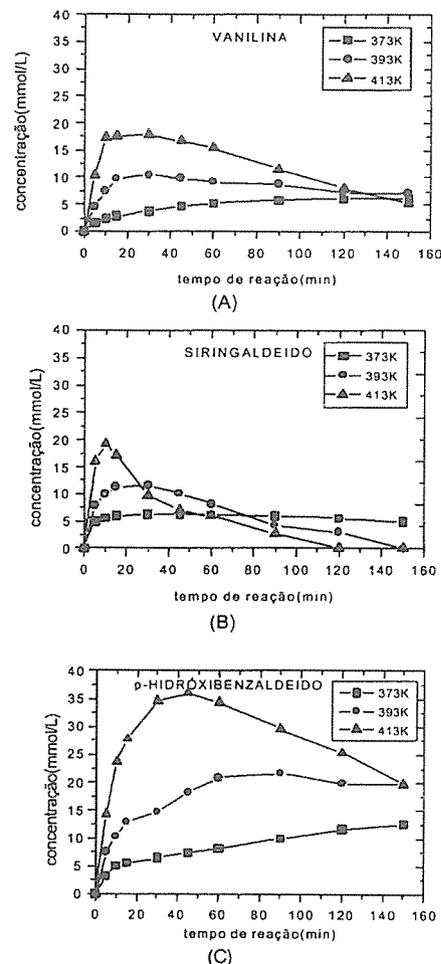


Figura 3. Influência da temperatura sobre a taxa de formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para uma concentração de catalisador de 4%, pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.

A ocorrência de etapas de reação em meios homogêneo e heterogêneo catalítico pode ser destacado sob os efeitos

da temperatura e pressão. Os perfis de concentração da lignina sugerem alterações de mecanismos homogêneo e heterogêneo para temperaturas a partir de 393K e pressões parciais de oxigênio de 5bar e 10bar (Fig.2).

Este comportamento foi observado anteriormente⁷ na oxidação da lignina negra, um efluente industrial com alto teor de lignina.

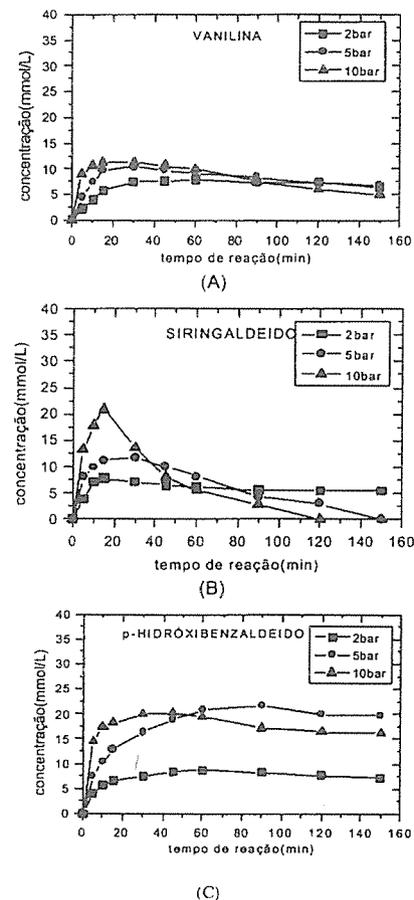


Figura 4. Influência da pressão parcial do oxigênio sobre a taxa de formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para uma concentração de catalisador de 4%, temperatura de 393K e pressão total de 20bar.

Os perfis das curvas de formação dos aldeídos (Figuras 3 e 4), em razão da conversão da lignina, apresentam os efeitos da temperatura e concentração de oxigênio

evidenciando reações do tipo consecutivas com degradações posteriores em ácidos. A distribuição dos rendimentos em aldeídos denota variações em função dos tempos de operação do processo.

Em todos os casos, o aumento da concentração de oxigênio e/ou temperatura atuam no sentido de antecipar o tempo onde ocorre as concentrações máximas dos aldeídos formados. Observa-se também nas Figuras 3 e 4 que o aldeído mais susceptível à oxidação subsequente é o siringaldeído, enquanto o mais estável é o p-hidroxibenzaldeído. Este comportamento pode ser explicado com base na estrutura dos mesmos. Além da hidroxila e do grupo aldeídico, onde ocorre a oxidação, o composto com maior número de metoxilas substituídas no anel benzênico é o siringaldeído, seguido da vanilina. O p-hidroxibenzaldeído não possui nenhuma metoxila.

Modelo cinético

O mecanismo de oxidação úmida catalítica de compostos orgânicos comporta alta complexidade, mesmo se tratando de estruturas simples como o fenol⁸. Na oxidação da lignina isto se acentua, com a reação conduzindo à formação de uma grande variedade de produtos intermediários. De uma maneira geral, considera-se que a oxidação úmida procede em duas ou mais etapas, havendo formação de pequenas moléculas, CO₂ e água na primeira etapa. No nosso estudo não observamos a evolução de gases no início da reação, provavelmente em função das condições de reação menos severas, embora tenhamos identificado duas etapas para temperaturas a partir de 393K. No mecanismo global proposto, consideramos que a lignina, uma macromolécula de estrutura complexa, é hidrolisada formando fragmentos que produzem aldeídos e outros produtos de baixo peso molecular. A segunda etapa da reação não foi considerada, uma vez que a concentração de lignina não sofreu alterações significativas, como podemos observar na Figura.2.

Com base nestas evidências propõe-se o mecanismo esquemático mostrado na Figura 5.

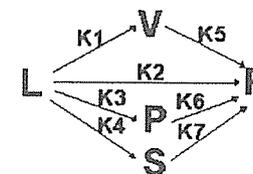


Figura 5. Mecanismo esquemático para a oxidação catalítica da lignina.

Considerando todas as etapas do processo representadas por reações de primeira ordem, temos:

$$\frac{V_L}{m_L} \frac{dC_L}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_L$$

$$\frac{V_L}{m_L} \frac{dC_V}{dt} = k_1 C_L - k_2 C_V$$

$$\frac{V_L}{m_L} \frac{dC_R}{dt} = k_2 C_V + k_3 C_L + k_4 C_P + k_5 C_S$$

$$\frac{V_L}{m_L} \frac{dC_P}{dt} = k_3 C_L - k_4 C_P$$

$$\frac{V_L}{m_L} \frac{dC_S}{dt} = k_4 C_L - k_5 C_S$$

onde V_L é o volume reacional, m_L a massa de catalisador, L é lignina, V é vanilina, S é siringaldeído, P é p-hidroxibenzaldeído e R outros produtos de baixo peso molecular.

Estimação dos parâmetros cinéticos

Na Figura.6 apresentamos os resultados experimentais da oxidação catalítica da lignina para três temperaturas e pressão parcial de oxigênio de 5bar. Os dados foram adequadamente ajustados por uma lei cinética de primeira ordem, mesmo aplicado em cada etapa separadamente, para reações em temperaturas de 393K e 413K.

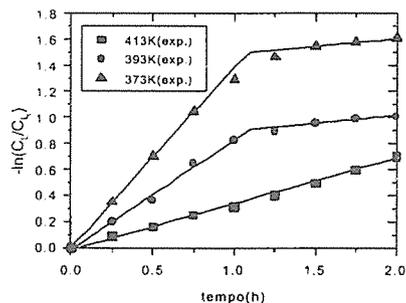


Figura 5. Avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina para pressão parcial de oxigênio de 5bar. Previsões de um modelo de primeira ordem.

Tabela 2. Valores das constantes de velocidade e energias de ativação da etapa de consumo para a oxidação úmida catalítica da lignina

	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			$\Delta E \text{ (KJ/mol)}$
	373K	393K	413K	
Etapla inicial	5,86	13,98	23,23	44,26
Etapla final	-	2,03	2,02	0,97

As constantes de velocidade foram obtidas por regressão linear e encontram-se na Tabela.2

O sistema de equações diferenciais representando o modelo cinético para a reação foi resolvido numericamente utilizando-se um método de integração do tipo Runge Kutta de 4ª ordem. Os valores calculados de C_L , C_V , C_S e C_P foram comparados com os resultados experimentais. Utilizou-se um procedimento de minimização (método do complexo de Box⁸) da função erro, construída a partir dos valores experimentais e calculados para as concentrações da lignina e aldeídos. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das constantes de velocidade e energias de ativação para reação catalítica do modelo cinético de primeira ordem para a produção de aldeídos aromáticos, a uma pressão parcial de oxigênio de 5bar.

Aldeídos aromáticos		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			$\Delta E \text{ KJ/mol}$
		373K	393K	413K	
Vanilina	k_1	0,53	2,08	3,83	63,64
	k_5	23,28	28,73	31,93	10,18
Siringaldeído	k_4	1,93	7,93	15,00	66,04
	k_7	70,30	127,0	216,7	35,97
p-Hidro-benzald.	k_3	0,60	1,45	4,50	64,11
	k_6	4,67	8,96	18,33	43,62

A atividade e a seletividade do catalisador foram avaliadas comparando-se o comportamento das reações catalisadas com aquelas na ausência do sólido catalítico, através de suas constantes de velocidade. Os perfis de concentração para a degradação da lignina em ambos os casos são apresentados na Figura 2(A), para a temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar. Na Tabela 4 estão listadas as constantes de velocidades, nestas condições, para a reação não catalítica. Comparando-se as curvas representativas dos perfis de concentração da degradação da lignina para a reação catalítica e não catalítica, constata-se uma queda mais acentuada no primeiro caso. Através de uma análise comparativa das constantes de velocidade nestas condições (Tabelas 2 e 4), observa-se que o catalisador aumenta a taxa de degradação da lignina em aproximadamente duas vezes. No entanto, a taxa de formação dos aldeídos é

completamente alterada, não só em relação à taxa de formação mas, principalmente, na razão formação/degradação, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 4. Valores das constantes de velocidade para a reação não catalítica do modelo cinético de primeira ordem para a produção de aldeídos aromáticos, a uma temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.

Aldeídos aromáticos		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
		393K	
Vanilina	k_1	0,16	
	k_5	71,32	
Siringaldeído	k_4	0,18	
	k_7	61,67	
p-Hidro-xibenzaldeído	k_3	0,15	
	k_6	31,92	

A constante de velocidade obtida para a oxidação não catalítica da lignina nestas condições foi $6,54 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$.

Tabela 5. Influência do catalisador no rendimento e na seletividade na produção de aldeídos aromáticos.

Aldeídos aromáticos	Constantes de velocidade		
Vanilina	k_1	F	↑ 13 vezes
	k_5	D	↓ 3 vezes
Siringaldeído	k_4	F	↑ 44 vezes
	k_7	D	↓ 2 vezes
p-Hidro-xibenzaldeído	k_3	F	↑ 10 vezes
	k_6	D	↑ 3 vezes

F=formação do aldeído, D=degradação (oxidação) do aldeído

Este efeito catalítico é comprovado comparando-se a constante de velocidade k_1 , relacionada à formação de outros produtos. A reação catalítica reduz a formação de produtos indesejáveis em aproximadamente quarenta vezes.

Conclusões

A oxidação úmida de soluções alcalinas de lignina, utilizando catalisador de paládio suportado em γ -alumina, nas condições de 373K a 413K, meio oxidante sob pressões parciais de oxigênio de 2bar a 10bar, permitiu, sob condições otimizadas, um aumento da ordem de vinte vezes no rendimento da reação em relação à produção de aldeídos aromáticos

A degradação da lignina foi caracterizada, para temperaturas a partir de 393K, por uma etapa inicial rápida, com energia de ativação de 44,26KJ/mol, onde praticamente toda a lignina é degradada, seguida de uma etapa lenta, com energia de ativação de 0,97KJ/mol

As energias de ativação para a produção dos três aldeídos têm valores semelhantes, da ordem de 65KJ/mol, indicando que a lignina utilizada é formada por precursores, em proporções aproximadamente iguais, capazes de produzir a vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído.

O modelo cinético global, capaz de descrever o comportamento do processo de oxidação catalítica da lignina, foi quantificado adequadamente por um sistema de reações complexas, do tipo série/paralelo, todas obedecendo uma cinética de primeira ordem.

Referências Bibliográficas

1. S. Dardelet, P. Froment, N. Robert. *Revue A.T.I.P.* **1985**, 39(5), 267.
2. A. L. Mathias, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, **1993**
3. J. Levec, *Appl. Catal.* **1990**, 63, L1
4. J.M.A. Harmsen, L. Jelemensky, P.J.M. Van Andel-Scheffer, B.M.F. Kuster, G.B. Marin. *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, 165, 499.
5. S. Hamoudi, K. Belkacemi, F. Larachi. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 3569.
6. D.K. Lee, D.S. Kim. *Catal. T.* **2000**, 63, 249
7. Q. Zhang, K.T. Chuang. *Appl. Catal. B: Env.* **1998**, 17, 321.
8. M.J. Box. *Computer Journal*, **1965**, 8, 42.



Catálise por Resinas Trocadoras de Cátions: Alquilação do Tolueno com Álcool Benzílico e 1-Octeno

Rafael Melo Fernandes, Cynthia C. M. Pereira, David Tabak, Elizabeth R. Lachter*

Laboratório de Polímeros e Catálise, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, CT, Bloco-A, sala-605, Rio de Janeiro, Brasil CEP22194-900 (lachter@iq.ufrj.br)

Resumo - Abstract

A atividade catalítica de resinas trocadoras de cátion macroporosas (Amberlyst-15 e Amberlyst-35) foram avaliadas nas reações de alquilação do tolueno com álcool benzílico e com 1-octeno em fase líquida. Verificou-se que com a secagem da resina há um aumento da conversão dos agentes de alquilação em ambos os casos. Essas reações apresentaram altas conversões e seletividade em produtos monoalquilados.

The catalytic activity of macroreticular cation-exchange resins (Amberlyst 15 e Amberlyst 35) has been evaluated for the alkylation reaction of toluene with benzyl alcohol and 1-octene in liquid phase. In both cases the conversion of alkylated agent has increased with the dryness of the catalysts, which has showed high conversion and selectivity to mono-alkylated products.

Introdução

Nos últimos anos considerável esforço tem se dirigido, na indústria química, refino e petroquímica no sentido de se desenvolver e substituir as reações tradicionais catalisadas por HF, H₂SO₄ e por AlCl₃ por processos alternativos que utilizam sólidos ácidos^{1,2}. O uso de resinas trocadoras de íons³, heteropoliácidos², zeólitas² e argilas^{2,4} como substitutos de ácidos líquidos (e.g. HF e H₂SO₄), tem crescido muito nos processos de alquilação de compostos aromáticos. Podemos citar como exemplo a produção de etilbenzeno, cumeno e alquil-benzenos de cadeia longa². Estes últimos são utilizados na produção de detergentes biodegradáveis e são obtidos comercialmente pela alquilação do benzeno com olefinas lineares em presença de HF ou AlCl₃ apesar dos problemas ambientais gerados nesses processos⁵. Os catalisadores sólidos apresentam vantagens em relação aos líquidos porque são menos corrosivos, menos agressivos ao ambiente e geram menos problemas para o descarte dos efluentes produzidos nos processos industriais. Podem ser usados repetidas vezes e a separação do catalisador do meio reacional é mais fácil. Zeólitas têm demonstrado serem catalisadores ativos e seletivos em reações de alquilação de benzeno e tolueno com alquenos lineares. Entretanto, esses catalisadores apresentam um inconveniente que é a

retenção de produtos pesados dentro dos seus poros que causam a desativação dos mesmos⁵. As resinas trocadoras de cátion, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores e as resinas podem ser empregadas em meio aquoso e não aquoso. As resinas trocadoras de cátions tem sido muito utilizadas em processos industriais como a síntese do MTBE (metil t-butil éter) e alquilação de fenóis com olefinas³. Poucos estudos tem sido relatados na literatura sobre a atividade catalítica de resinas de troca iônica na alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com alquenos em fase líquida. A maioria das reações de alquilação catalisadas por resinas são conduzidas em fase vapor, geralmente utilizando alcenos de cadeia pequena (eteno, propeno)³. Trabalhos anteriores, desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa, mostraram a possibilidade do uso de resinas trocadoras de cátions macroporosas em reações de alquilação^{6,7} em fase líquida. Dando continuidade a esse estudo, este trabalho apresenta o desempenho de diferentes resinas comerciais (Amberlyst 15 e 35) como catalisadores nas reações de alquilação de tolueno com álcool benzílico e 1-octeno.

Experimental

Reagentes

O tolueno, álcool benzílico e 1-octeno foram purificados e secos conforme descrito na literatura⁸. As resinas Amberlyst 15 e Amberlyst 35 foram cedidas pela Rohm & Haas e foram purificadas conforme descrito a seguir.

Purificação e Condicionamento da resina

As resinas foram purificadas para a retirada de resíduos de monômeros que pudessem estar presentes no material. Foram lavadas com acetona, água destilada e metanol e, em seguida, foram secas em estufa a 50 ± 2 °C. Antes de cada teste catalítico foram secas em estufa à vácuo à temperatura de 105 °C por 24 horas. A capacidade de troca da resina foi determinada conforme procedimento descrito na literatura⁹.

Medida da área específica

A análise da área específica foi realizada em aparelho ASAP 2000, pelo método BET.

Reações de Alquilação

Em balão de fundo redondo de duas bocas com 25 mL de capacidade, ao qual foi adaptado condensador de refluxo, foram adicionados nesta ordem a resina (135mg), o tolueno (21ml, 200 mmol) e o álcool benzílico (1ml, 10mmol). No caso da reação com 1-octeno utilizou-se 21ml de tolueno, 3ml de 1-octeno e 600mg de resina. Em seguida, deu-se início à reação, com aquecimento feito através de banho de silicone e temperatura controlada (80 °C) por meio de termômetro imerso no mesmo. Aliquotas de 100 µL foram retiradas a cada hora de reação transcorrida.

Análise Cromatográfica

As aliquotas das reações de alquilação do tolueno foram analisadas, para o acompanhamento da formação dos produtos, por meio de cromatografia gasosa de alta resolução em aparelho Varian 3800 com o injetor a 250 °C e o detector a 280 °C. A programação de temperatura foi de 80-220 °C, 10 °C/min e 220-280 °C, 30 °C/min utilizando como gás carreador o hidrogênio a uma vazão de 2 ml/min. e coluna apolar de 30m. A técnica de injeção usada foi *split* - 1:20 com um volume de injeção de 1,0 µL. A identificação dos produtos foi realizada por co-injeção com padrões ou por acoplamento da cromatografia gasosa com espectrometria de massas.

Resultados e Discussão

Caracterização das resinas

A caracterização das resinas utilizadas, Amberlyst 15 e Amberlyst 35, está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades das resinas

Propriedades	AMBERLYST 15	AMBERLYST 35
Composição	Estireno-divinilbenzeno	Estireno-divinilbenzeno
Estrutura	Macroporosa	Macroporosa
Grupo ativo	SO ₃ H	-SO ₃ H
Capacidade de troca (meq/g)	4,5	5,2
Área específica (m ² /g)	42	44
Volume de poros (cm ³ /g)	0,27	0,35
Diâmetro médio de poros (Å)	251	300

Alquilação do tolueno com álcool benzílico

A reação de benzilação do tolueno pelo álcool benzílico é bastante interessante pois o produto de benzilação obtido pode ser usado como fluido condutor em substituição aos compostos aromáticos polihalogenados usualmente empregados. Entretanto essa reação apresenta um inconveniente que é a formação do éter benzílico proveniente da desidratação do álcool benzílico. Yadav e col.¹⁰ relataram que, na reação de tolueno com álcool benzílico catalisada pela resina Amberlyst 15, a conversão do álcool foi de 39,6% e obtiveram 55,9% de éter benzílico. Quando esta mesma reação foi conduzida na presença de uma argila como catalisador a conversão foi de 19,2% e obtiveram 48,4% de éter benzílico. Figueras¹¹ e col. relataram o estudo da reação de benzeno com álcool benzílico catalisada por uma série de argilas trocadas com diferentes metais de transição, entretanto não é citada a formação de éter nem o rendimento total em produto benzilado. Deshpande¹² e col.¹² verificaram que na reação de benzeno com álcool benzílico catalisada pela argila K10 (Aldrich) trocada com Sb a conversão do álcool foi de 100% e houve formação de 30% do éter. Trabalhos anteriores mostraram que a reação do tolueno com álcool benzílico em presença da

resina Amberlyst-15 era sempre acompanhada da formação do éter benzílico mesmo quando a resina foi modificada com a troca de alumínio e zinco¹³. De forma a minimizar a formação do éter benzílico nas reações de benzilação, escolheu-se uma resina comercial mais ácida, Amberlyst 35, e o método de secagem do catalisador foi modificado.

Os resultados apresentados na figura I mostram que na reação do tolueno com álcool benzílico na ausência de resina, não houve formação de produtos. Entretanto, quando a reação é conduzida na presença da resina Amberlyst 15 e ciclohexano como solvente, na ausência de tolueno, a conversão do álcool benzílico em éter benzílico foi de 80% após 4 horas de reação.

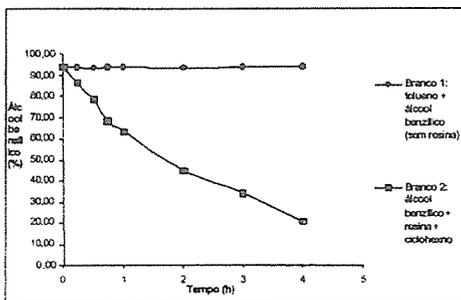


Figura I. Conversão do álcool benzílico nas reações em "branco".

Os resultados apresentados nas figuras II e III e tabela II mostram que a resina Amberlyst 35 apresentou melhor conversão e seletividade no produto mono-benzilado (83,47%) de interesse que a Amberlyst 15.

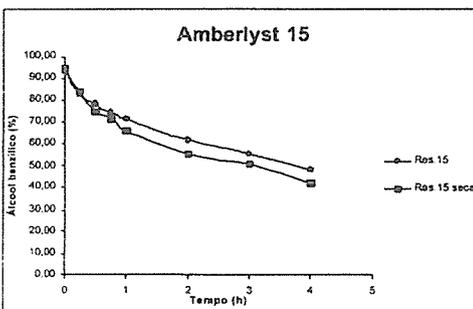


Figura II. Conversão do álcool benzílico nas reações do tolueno catalisada pela resina Amberlyst 15, seca e não seca.

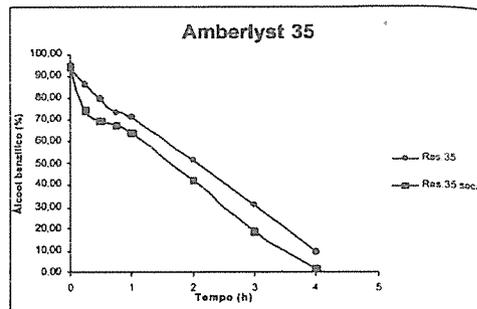


Figura III. Conversão do álcool benzílico nas reações do tolueno catalisada pela resina Amberlyst 35, seca e não seca.

Tabela II. Distribuição dos produtos na reação do tolueno com álcool benzílico

Resinas Amberlyst	Capacidade de Troca Iônica (meq/g)	% Benziltolueno	% Éter Benzílico
15	-	61,4	38,6
15 seca	4,5	62,7	37,3
35	-	72,0	28,0
35 seca	5,2	83,5	16,5

Os resultados apresentados na figura IV mostram a formação preferencial de produtos orto/para substituídos, de acordo com o esperado para uma reação de substituição eletrofilica aromática.

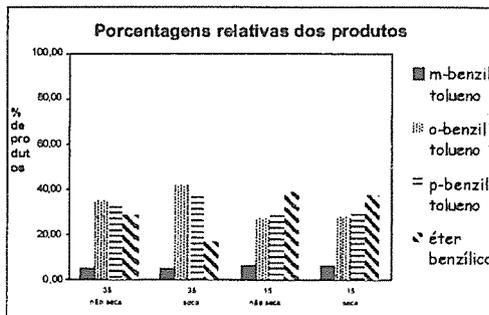


Figura IV. Distribuição dos produtos na reação de alquilação do tolueno catalisada pela resina Amberlyst 15 e Amberlyst 35

O gráfico da figura V apresenta a distribuição de produtos na isoconversão do álcool benzílico de 33%. Os resultados indicam que a seletividade em produto benzilado foi maior com a resina Amberlyst-35

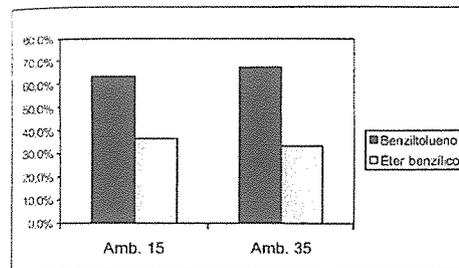


Figura V. Distribuição dos produtos na reação de alquilação do tolueno catalisada pela resina Amberlyst 15 (seca) e Amberlyst 35 (seca) na isoconversão de 33%.

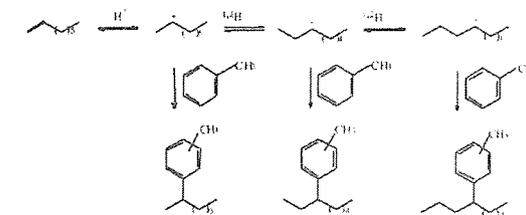
Rhodes e col.¹⁴, desenvolveram uma técnica de medida de acidez de resinas sulfônicas e correlacionaram a atividade catalítica em reações em fase líquida com a força ácida das mesmas. As resinas macroporosas que apresentaram maiores valores de capacidade de troca apresentaram maiores valores de acidez e atividade catalítica¹⁴. A resina Amberlyst-35 apresentou maior capacidade de troca do que a resina Amberlyst-15 conforme apresentado na tabela I e, conseqüentemente maior atividade catalítica. A seletividade em produto mono-benzilado foi superior aos valores encontrados na literatura²⁰.

Alquilação do tolueno com 1-octeno

Mono alquilbenzenos de cadeia longa são utilizados na produção de detergentes biodegradáveis e são obtidos comercialmente pela alquilação do benzeno com olefinas lineares em presença de HF ou AlCl₃. Recentemente foi relatado na literatura o emprego de zeólitas na reação do tolueno com 1-hepteno como reação modelo para a síntese de alquilbenzenos de cadeia longa. Entretanto, foi verificada uma grande retenção de produtos mono, di e tri alquilados nos microporos das zeólitas⁵.

As reações de alquilação do tolueno com 1-octeno foram realizadas a temperatura de 55°C e 80°C em presença da resina Amberlyst 15. Os resultados indicaram que a temperatura de 55°C, não há formação de produtos alquilados e, na temperatura de 80°C, a conversão do 1-octeno foi maior com a resina seca, obtendo-se 40% de produto monoalquilado. (figura VI). A análise por cromatografia com fase gasosa demonstrou que houve total isomerização da olefina após quatro horas de reação.

Nas condições de reação empregadas não foi verificada a formação de produtos di- alquilados. A seletividade em produto mono- alquilado foi de 100% e o isômero principal foi o 2-octil-tolueno (Esquema 1)⁷.



Esquema-1:

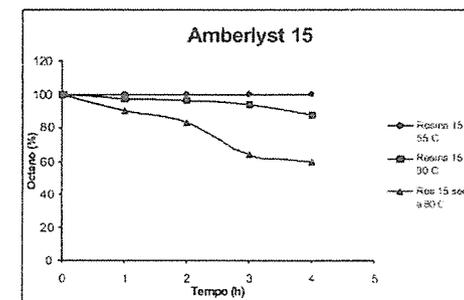


Figura VI. Conversão do octeno na reação de alquilação do tolueno.

Está em andamento o estudo da atividade catalítica da resina Amberlyst-35 e outras resinas comerciais, do tipo gel e macroporosa, neste sistema.

Conclusões

A resina trocadora de cátions macroporosa Amberlyst-35 se apresentou como um catalisador eficiente na reação de benzilação de tolueno com álcool benzílico. A seletividade para mono-benzilação foi superior aos valores encontrados em trabalhos relatados na literatura.

No sistema tolueno/1-octeno foi verificado que a formação de produto alquilado aumentou com o aumento da temperatura de reação e o tempo de secagem da resina. Esse tipo de reação pode ser um processo alternativo menos poluente que os processos atuais para a produção de mono- alquil- benzenos de cadeia longa, matéria-prima para detergentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Rhom & Hass pela doação das resinas, ao IMA/UFRJ pela análise das áreas específicas das resinas, ao CNPq pela bolsa de IC a um dos autores, a FINEP e a FUJB pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. R.A. Sheldon; *J.Mol. Catal.* **1996**, *107*, 75
2. K. Tanabe, W.F. Holderich, *Appl. Catal.A: General* **1999**, *181*, 339.
3. M.M. Sharma, *React. & Functional Polym.* **1995**, *26*, 3.
4. S. Q. M. Leite, R. A. S. San Gil, L. C. Dieguez in Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 3, 030.
5. Z. Da, P. Magnoux, M. Guisnet *Appl. Catal.A: General* **1999**, *182*, 407
6. M.S. Silva, C.L. Costa, M.M. Pinto e E.R. Lachter. *React. & Functional Polym.*, **1995**, *25*,55.
7. E.R. Lachter, R. A. S. San Gil, V.G. Costa, C. P. S. Chaves, J dos Santos, D. Tabak, *React. & Functional Polym.* **2000**, *44*, 1.
8. D.D. Perrin, W.L.F. Amarego e D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1980.
9. F.B. Barreira, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1991.
10. G.D. Yadav, D.J. Thorat, J.Kumbhar, *Tetrahedron Lett.*, **1993**,69.
11. T. Cseri, S. Békassy, F. Figueras, S. Rizner, *J.Mol. Catal., A: Chem.* **1995**, *98*, 101.
12. A. B. Deshpande, A.R. Bajpai, S.D. Samant, *Appl. Catal.A: General* **2001**, *209*, 229.
13. E. R. Lachter in Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 3, 321.
14. C.N. Rhodes, D.R. Brown, S. Plant, J. A. Dale, *React. & Functional Polym.* **1999**, *40*, 187.



Isospecific polymerization of propylene with titanium diamide complexes and its application

Toshiya Uozumi*, Shingo Tsubaki, Jizhu Jin, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Kazuo Soga

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292, Japan

* *The present address of the corresponding author: Research Initiative for Green Chemical Process, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST Tsukuba Central 5, 1-1, Higashi 1, Tsukuba, Ibaraki-ken 305-8565, Japan: e-mail: t-uoazumi@aist.go.jp*

Resumo - Abstract

In order to develop novel high-functionalized polyolefins, we have investigated on olefin polymerizations with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar}=2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) complex, and could gain some attractive results. Namely, it was found that the propylene polymerization with the complex activated by methylaluminoxane (MAO) afforded the mixture of isotactic and atactic polypropylenes (PPs) having an Al-C bond at the chain-end. Based on these results, terminally hydroxylated and iodinated iso-PPs were obtained in good yield. We could also show the possibility for the isospecific living polymerization of propylene as well as isospecific poly(propylene-block-1-hexene) with the catalyst system used $\text{Al}(\text{tBu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ as a cocatalyst.

Novel highly functionalized polyolefins has been desired and tried to develop for a long time. In general, a stereospecific living polymerization is believed to be effective to achieve it and has some advantage on the syntheses of terminally functionalized polymers as well as block copolymers. However, the limited catalyst systems can exhibit the stereospecific living polymerization at low temperature, since chain transfer and termination reactions frequently occur during polymerization with the ordinary catalyst system.

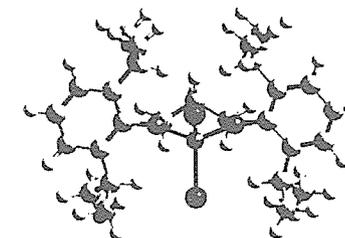
For the purpose of finding out a new catalyst system for the stereospecific living polymerization, the following three methods can be considered;

1. Synthesis of a new tailor-made catalyst
2. Living polymerization with a stereospecific catalyst by controlling polymerization conditions
3. Modification of a non-stereospecific catalyst having a property of living polymerization into a stereospecific one

In the case of 1, it is, however, very difficult to design the catalyst structure suitable for the living polymerization. The possibility of the case 2 has already been provided by some researchers^{1,2}.

On the other hand, McConville reported the living polymerization of 1-hexene with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiMe}_2$ ($\text{Ar}=2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) - $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ catalyst system, but did not mention about the stereospecificity of this catalyst system

in detail³. From such a viewpoint, we tried to evaluate the case 3 using this titanium diamide complex (Scheme 1) in this study.



Scheme 1

1. $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)-MAO catalyst system

Propylene polymerizations were performed with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) activated by MAO as a co-catalyst under two different monomer concentrations. As shown in Table1, the polymerization activity was strongly dependent upon the propylene concentration in the reaction medium. It was found to be produced an appreciable amount of the boiling ether-

insoluble part, which showed a melting point at 128 °C, under high propylene concentration. From the ^{13}C NMR spectrum of the boiling ether-insoluble polymer illustrated in Figure 1, the estimated [mmmm] pentad value was ca. 72 mol-% and the molar ratio of [mmmr], [mmrr] and [mrrm] was 2:2:1, suggesting that the isospecific polymerization proceeds with enantiomorphic-site control mechanism. Several small peaks were also observed along with three large peaks arising from the main chain carbons and assignable to each carbon at the chain-end structure as shown in Scheme 2. It was, therefore, obvious that propylene monomers are incorporated into the metal-carbon bond via 1,2-addition and the chain transfer reaction by AlMe₃ included in MAO frequently occurs⁴.

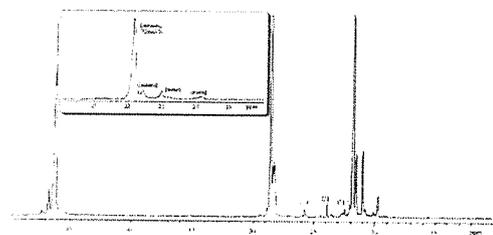
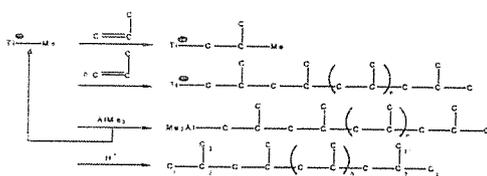


Figure 1. ^{13}C -NMR spectrum of isotactic polypropylene (Run 2).



Scheme 2

On the other hand, it is well known that the chain transfer reaction of alkylaluminum affords the polymer having an Al-C bond at the polymer-chain end, which can be easily converted to various functional groups⁵. Accordingly, we tried to make the terminally hydroxylated and iodinated iso-PPs with this catalyst system by introducing O₂ and I₂ into the reactor after the propylene polymerization. The results obtained were summarized in Table 2. ^1H and ^{13}C NMR spectra of the resulting polymers were depicted in Figure 2.

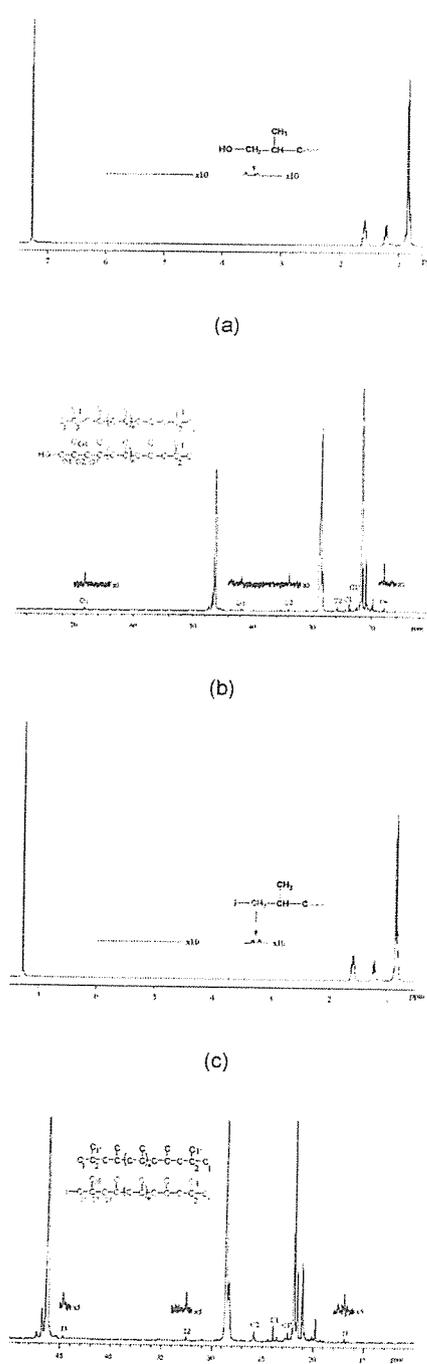


Figure 2. ^1H and ^{13}C NMR spectra of isotactic PPs quenched with O₂ ((a), (b)) and I₂ ((c), (d)). As a result, we could obtain the terminally functionalized iso-PPs in high yield. It is worth mentioning that *ata*-PPs (ether-soluble fractions) are also functionalized as well as iso-PPs⁶.

2. [ArN(CH₂)₃NAr]TiCl₂ (Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-AlR₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ catalyst system

In olefin polymerizations with metallocene catalysts, the combination of AlR₃ and Ph₃CB(C₆F₅)₄ has been used as a cocatalyst instead of MAO. The catalyst system composed of the titanium diamide complex, Ph₃CB(C₆F₅)₄ and alkylaluminum was tested in the propylene polymerization. In Table 3 lists the results of propylene polymerization together with some analytical data of the polymers produced.

When Al(^{*i*}Bu)₃ was used as an AlR₃, it was found to give a high molecular weight iso-PP in good yield. It seems that the bulkiness of R in the employed AlR₃ affects the formation of the isospecific active species accompanied with B(C₆F₅)₄⁻ as the counter anion. On the other hand, it was obvious that the propylene concentration is a very important factor to generate iso-PP even in the [ArN(CH₂)₃NAr]TiCl₂ (Ar=2,6-^{*i*}Pr₂C₆H₃)/Ph₃CB(C₆F₅)₄/Al(^{*i*}Bu)₃ catalyst system. As shown in Figure 3, the activities of aspecific and isospecific polymerizations increased linearly with the slope of 1.2 and 2.3, respectively as the monomer concentration increased. The slope provides the information on the reaction order of propylene monomers in the propagation step. It was, therefore, found that aspecific sites of the catalyst proceed polymerization with the first order of the propylene concentration, while the polymerization rate from isospecific sites exhibits the second order dependence on the propylene concentration⁷.

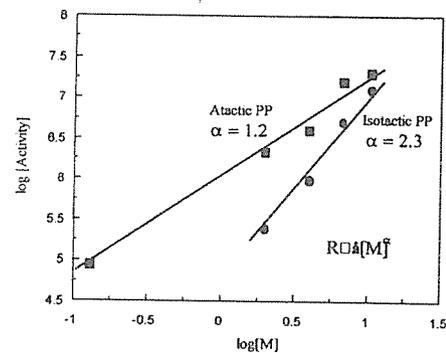


Figure 3. Logarithmic plot of activity versus monomer concentration.

Ystenes and Chien have already suggested that the insertion of monomer into the growing chain could require the coordination of two monomers to the metal of the active species in order to justify the higher-order dependence of polymerization rate on monomer concentration^{8,9}. Taking into account their hypotheses, some polymerizations of propylene were performed in the presence of cyclohexene. Actually, cyclohexene does not polymerize with this catalyst system, but could possibly coordinate to the active sites.

Polymerizations of propylene were conducted with [ArN(CH₂)₃NAr]TiCl₂ (Ar = 2,6-^{*i*}Pr₂C₆H₃)-Al(^{*i*}Bu)₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ catalyst system at 40 °C under atmospheric pressure of propylene in the presence of different concentration of cyclohexene in the reaction medium. As shown in Figure 4, only atactic polymer was produced in the absence of cyclohexene as such a low propylene concentration. However, some isotactic polymers were found to be obtained even under low propylene pressure by adding cyclohexene and the activity increased linearly with an increase of cyclohexene concentration up to 2.5 mol/dm³ followed by slight decrease. It was also confirmed by ^{13}C NMR spectra of the resulting atactic and isotactic polymers that cyclohexene is hardly incorporated into the polymer chain. These findings suggest that the isospecific polymerization might involve the coordination of one cyclohexene molecule and one propylene molecule at the cationic Ti species instead of two propylene molecules (Scheme 3)¹⁰.

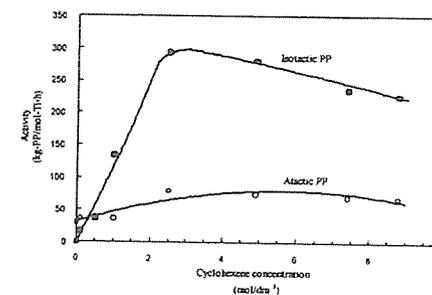
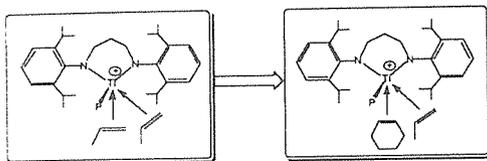


Figure 4. Plot of cyclohexene concentration versus activity.



Scheme 3

3. Isospecific block copolymerization of propylene and 1-hexene

Next, we performed the propylene polymerization with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3$)- $\text{Al}(\text{tBu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ catalyst system in the presence of cyclohexene by changing the polymerization time. As shown in Table 4, the yield of isotactic polymer increased as the polymerization time gains, whereas most of atactic polymers were produced within the initial period (15 min), suggesting that the isospecific active site is more stable than the atactic one. In addition, it was observed that the molecular weight of the isotactic polymer significantly increased as a function of polymerization time. Taking into account the fact that the number of polymer chains increased slowly, the rate of chain

transfer reactions seems to be extremely low. Therefore, it may be expected that many isospecific active species bonding a long polymer chain exist in the polymerization system.

In order to confirm this point, a block copolymerization was carried out by introducing 1-hexene after the propylene polymerization. The results obtained are summarized in Table 5. The yield of (Run No.12) increased as compared with that in the homopolymerization of propylene. The GPC curve of the boiling hexane insoluble fraction was also shifted to higher molecular weight region keeping the molecular mass distributions. In ^{13}C NMR spectrum of the boiling hexane insoluble fraction, several peaks assignable to the 1-hexene sequence were observed in addition to the peaks arising from the structure of polypropylene. From these results, although the junction of two block sequences could not be observed owing to high molecular weight of the resulting copolymer, it is considered that a substantial amount of poly(propylene-block-1-hexene) is included in the polymer. Moreover, it was found that the microstructure of the 1-hexene sequence is also isotactic.

Table 1. Results of propylene polymerization with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)/MAO catalyst system^a

Run No.	Activity (Kg-PP/mol-Ti□h)	Mn ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn	I.I. (wt.%)	Tm (°C)
1	0.5	1 ^b	2.2 ^b	-	112.9 ^b
2	200	3 ^c	2.6 ^c	46	124.8 ^c

^aPolymerization conditions: Run 1; Ti = 0.01mmol, heptane + toluene = 100cm³, propylene = 1atm, polymn. temp. = 40°C, polymn. time = 6h, [Al] in MAO/[Ti] = 1000, in 200cm³ glass flask; Run 2; heptane + toluene = 30cm³, propylene = 7dm³, polymn. time = 4h, in 100 cm³ stainless steel autoclave.

^bwhole polymer.

^cBoiling ether insoluble fraction.

Table 2. Syntheses of terminally functionalized iso-PP with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)/MAO catalyst system^a

Run No.	Quencher	Yield (g)	I.I. (wt.%)	Ether-insol.			Content of terminally functionalized polymer (mol.%)
				Mn ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn (mol.%)	Tm (°C)	
3	O ₂	6.8	44	2	2.3	123.6	81
4	I ₂	6.9	45	2	2.2	123.6	90

^aPolymerization conditions: Ti = 0.01mmol, heptane + toluene = 50cm³, propylene = 7dm³, polymn. time = 4h, [Al] in MAO/[Ti] = 1000, polymn. temp. = 40°C in 100cm³ stainless steel autoclave.

Table 3. Results of propylene polymerization with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)/Ph₃CB(C₆F₅)₄/AlR₃ catalysts^a

Run No.	AlR ₃	Activity (Kg-PP/mol-Ti□h)	Mn ^b ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn ^b	I.I. ^c (wt.-%)	Tm ^c (°C)	[mmmm] ^c (%)
5	AlMe ₃	211	58	5.2	~0	-	-
6 ^d	AlEt ₃	26	26	2.4	~0	-	-
7	Al(^t Bu) ₃	175	234	2.4	79	129.8	78.4

^aPolymerization conditions: Ti = 0.01 mmol, heptane+toluene = 30 cm³, [Ti]/[B] = 1, [Al]/[Ti] = 50, propylene = 7 dm³, polymn. time = 4 h, polymn. temp. = 40 °C in 100cm³ stainless steel autoclave.

^aFor whole polymer.

^bBoiling hexane insoluble fraction.

^cThe catalyst system was aged at room temperature for 30 min before polymerization.

Table 4. Results of propylene polymerization with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3$)/Ph₃CB(C₆F₅)₄/Al(^tBu)₃ catalyst system in the presence of cyclohexene^a

Run No.	Polymn. time (min.)	Yield (g)	I.I. ^b (wt.-%)	isotactic fraction			
				Yield (g)	Mn ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn	N ^b (□mol)
8	15	0.8	25	0.2	50	2.7	4
9	30	1.7	55	0.9	77	2.6	12
10	45	3.3	73	2.4	88	2.5	27
11	90	5.6	79	4.4	137	2.2	32

^aPolymerization conditions: Ti = 0.01 mmol, propylene = 1 atm, [Al]/[Ti] = 50, [B]/[Ti] = 1, polymn. temp = 40 °C, solvent = heptane, total volume = 100 cm³, cyclohexene = 2.5 mol/dm³ in 200 cm³ glass flask.

^bNumber of polymer chains calculated from yield and Mn.

Table 5. Results of propylene and 1-hexene block-copolymerization with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiCl}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3$)/Ph₃CB(C₆F₅)₄/Al(^tBu)₃/cyclohexene catalyst system^a

Run No.	Propylene (min.)	1-Hexene (min.)	Yield (g)	C6-insol. (g)	Mn ^b ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn ^b	Tm ^b (°C)	1-Hexene ^c (mol%)
8	15	-	0.8	0.20	50	2.7	137.3	-
12	15	15	2.9	0.26	75	2.6	136.8	19.8
13	-	15	0.2	0	21 ^d	2.6 ^d	-	100

^aPolymerization conditions: Ti = 0.01 mmol, propylene = 1 atm, [Al]/[Ti] = 50, [B]/[Ti] = 1, polymn. temp = 40 °C, solvent = heptane, total volume = 100 cm³, cyclohexene = 2.5 mol/dm³, 1-hexene = 5 cm³ in 200 cm³ glass flask.

^bBoiling hexane insoluble fraction.

^cCalculated by ^{13}C NMR spectroscopy.

^dFor whole polymer

Conclusões

In this paper, we demonstrated the isospecific polymerization of propylene with $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiMe}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) complex combined with MAO and $\text{Al}(\text{tBu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. The activity for the isospecific polymerization was strongly dependent on the propylene concentration in both catalyst systems, indicating that the coordination of two monomers at the Ti metal center is very important for the formation of the isospecific active species. Therefore, it could be achieved to promote the isospecific polymerization by adding a substantial amount of cyclohexene even under low monomer concentration. In addition, we could find that the present catalyst system is very useful for the syntheses of terminally functionalized iPPs as well as isotactic poly(propylene-block-1-hexene).

Referências Bibliográficas

- Y. Fukui; M. Murata; K. Soga *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 637.
- K. C. Jayaratne; L. R. Sita *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 958.
- J. D. Scollard; D. H. McConville; N. C. Payne; J. J. Vittal *Macromolecules* **1996**, 29, 5241.

- J. Jin; S. Tsubaki; T. Uozumi; T. Sano; K. Soga; *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 597.
- S. Shiono; K. Soga *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, 13, 371.
- S. Tsubaki; J. Jin; T. Sano; T. Uozumi; K. Soga *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
- S. Tsubaki; J. Jin; C. -H. Ahn; T. Uozumi; T. Sano; K. Soga *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 482.
- M. Ystenes *J. Catal.* **1991**, 129, 383.
- J. C. W. Chien; Z. Yu; M. M. Marques; J. C. Flores; M. D. Rausch *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 319.
- T. Uozumi; S. Tsubaki; J. Jin; T. Sano; K. Soga *Macromol. Chem. Phys.*, to be submitted.



Combinação de Precursores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) Contendo Ligantes Nitrogenados Aplicados ao Controle das Propriedades do Polietileno

Fábio A. Kunrath, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr.*

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil

E-mail: osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

As reações de polimerização do etileno foram realizadas utilizando-se uma combinação dos complexos Ni(α -diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina) e {Tp^{Mst}}TiCl₃ (2) (Tp^{Mst} = hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il))(5-mesitilpirazol-1-il)) em hexano a 30 e 55°C, utilizando metilaluminoxano como cocatalisador. A produtividade do sistema catalítico apresenta um comportamento não-linear em função da fração molar de níquel (x_{Ni}) empregada. Maiores produtividades foram encontradas utilizando uma combinação dos precursores catalíticos 1 e 2. Os dados de viscosidade intrínseca, medidas de índice de fluidez, resultados de DMTA e SEM mostraram que as propriedades dos polímeros são definitivamente dependentes da temperatura e quantidade de níquel presente na reação de polimerização.

Ethylene was polymerized using a combination of Ni(α -diimine)Cl₂ (1) (α -diimine = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthenediimine) and {Tp^{Mst}}TiCl₃ (2) (Tp^{Mst} = hydridobis(3-mesitylpyrazol-1-yl)(5-mesitylpyrazol-1-yl)) compounds in hexane at 30 and 55°C, and using methylaluminoxane as cocatalyst. The productivities have shown a non-linear behavior with respect to the nickel molar fraction (x_{Ni}). Highest productivities have been found using the combination of the catalytic precursors 1 and 2. The intrinsic viscosity data, the melt flow index measurements, the DMTA and SEM results showed that the polymer properties are markedly dependent upon the temperature and Ni content in the polymerization reaction.

Introdução

Uma ampla gama de poliolefinas com propriedades químicas e físicas inovadoras vem sendo produzidas por diversas classes de precursores catalíticos,^{1,2} desde a descoberta de Ziegler e Natta há 40 anos atrás.³ Entretanto, é esperado que o desenvolvimento industrial de novos polímeros seja bastante limitado no futuro, e a mistura de polímeros hoje existentes mostra-se como o caminho mais efetivo para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos através da combinação das propriedades desejadas. Blendas poliméricas podem ser obtidas tanto pela mistura mecânica de dois ou mais polímeros fundidos quanto pela dissolução dos polímeros apropriados seguida por coprecipitação. Entretanto, um novo método denominado de "blendas de reator" vem sendo recentemente introduzido no intuito de produzir blendas de poliolefinas utilizando a mistura de precursores catalíticos, introduzidos ao mesmo tempo no

reator de polimerização. Diversos estudos foram realizados no intuito de gerar "in situ" novas espécies catalíticas através da combinação de dois ou mais diferentes tipos de catalisadores, objetivando a produção de polímeros com propriedades diferenciadas em relação àqueles obtidos pelo uso dos catalisador separadamente.⁴ Recentes descobertas nesta área mostram que a combinação de zirconocenos com catalisadores de níquel e ferro contendo ligantes nitrogenados na presença de MAO produzem blendas de reator de polietileno linear e ramificado.^{4d}

Em artigo já publicado,⁵ mostramos que a combinação de precursores catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) contendo ligantes nitrogenados em condições de blenda de reator produz diferentes *grades* de polietileno dependendo da concentração relativa de Ni(α -diimina)Cl₂ (1) (α -diimina=1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina) e {Tp^{Mst}}TiCl₃ (2) (Tp^{Mst}=hidridobis(3-mesitilpirazol-1-

il)(5-mesitilpirazol-1-il)). Além disso, mostramos a primeira evidência de um efeito sinérgico entre metais de transição da primeira e última séries na polimerização do etileno. Estes resultados, extremamente interessantes, levaram-nos a investigar a influência do solvente e da temperatura na produtividade e nas características dos polímeros obtidos. Neste trabalho, descrevemos os resultados da polimerização relativos à combinação de 1 e 2 em condições de blenda de reator utilizando como solvente hexano em temperaturas de 30 e 55°C, e MAO como cocatalisador.

Experimental

Materiais

Os compostos Ni(α -diimina)Cl₂ (1) (α -diimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina)⁶, e {Tp^{Mst}}TiCl₃ (2) (Tp^{Mst} = hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il))(5-mesitilpirazol-1-il)),⁷ foram sintetizados seguindo procedimentos descritos na literatura. Etileno e hexano, fornecidos pela OPP Petroquímica S.A., foram utilizados após secagem através de peneira molecular (13 Å). O argônio e MAO (Witco, 5,21% Al em peso, em tolueno, massa molar média de 900 g mol⁻¹) foram utilizados como recebidos. Todas as manipulações foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera de argônio.

Procedimento de Polimerização

Todas as reações de polimerização foram realizadas em um reator Büchi (2L) equipado com agitador mecânico e banho termostatizado para aquecimento e resfriamento. O reator foi previamente limpo com 1L de uma solução 0,04mol/L de Al(*i*Bu)₃. Sob atmosfera de etileno foram introduzidas em seqüência no reator as quantidades apropriadas de hexano e MAO. Após equilíbrio da temperatura os precursores catalíticos 1 e/ou 2 foram adicionados à solução e o reator foi rapidamente pressurizado (5,2 atm) sob agitação. O volume total da mistura reacional foi de 1L para todas as reações de polimerização. A pressão de reação foi mantida constante através de alimentação contínua de etileno. O tempo de polimerização ficou entre 6 e 10 min. As reações de polimerização foram interrompidas por resfriamento, depressurização do reator e introdução de 1 mL de metanol. O polímero foi precipitado em etanol acidificado (10% em HCl), lavado com etanol e água e seco sob vácuo a 60°C durante 24h (até peso constante).

Caracterização dos Polímeros

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria de varredura diferencial (DSC) através de um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10°C/min após dois ciclos de aquecimento até 180°C e resfriamento a 40°C. As análises de viscosidade intrínseca foram determinadas

utilizando-se viscosímetro Cinevisco, em decalina a 135°C, em concentrações de 0,1 dL/g. O índice de fluidez (MFI) foi determinado a 190°C utilizando uma carga padrão de 21,6 kg. Os testes dinâmico-mecânicos foram realizados utilizando um instrumento MK II Polymer Laboratories operando no modo de tensão. A dimensão das amostras foi de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram tomadas a 1 Hz. A temperatura foi variada de -150°C a 150°C, numa razão de varredura de 2 °C/min. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi executada em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de 10 kV.

Resultados e Discussão

Efeito da fração molar x_{Ni} e da temperatura na produtividade.

As reações de polimerização do etileno foram realizadas utilizando-se metilaluminoxano como ativador em hexano a 30 e 55°C. A Tabela 1 mostra os resultados das reações de polimerização variando a fração molar de níquel (x_{Ni})⁸ empregada no sistema catalítico.

As reações de polimerização realizadas utilizando-se os precursores catalíticos 1 e 2 separadamente mostram que o sistema composto por 1/MAO exibe produtividade superior ao sistema formado por 2/MAO a 30°C, como pode ser visto comparando-se as entradas 1 (5,83 x 10³ kg de PE/(mol[M]·h)) e 7 (3,52 x 10³ kg de PE/(mol[M]·h)). Por outro lado, o sistema 2/MAO apresenta máxima produtividade a temperatura mais alta (55°C, 13,4 x 10³ kg de PE/(mol[M]·h)), sendo este resultado concordante com outros já obtidos anteriormente.⁷ É interessante salientar que, com o aumento da temperatura de polimerização, a diferença entre as produtividades dos sistemas 1/MAO e 2/MAO aumenta substancialmente. Por exemplo, a 30°C a diferença foi de 1,7 vezes e atinge 4 vezes a 55°C (comparar as entradas 1 e 7, e 8 e 14).

As reações de polimerização realizadas variando-se x_{Ni} e a temperatura, para uma quantidade constante de MAO, mostram que as produtividades são fortemente dependentes destes parâmetros. Para as reações conduzidas à 30°C as produtividades observadas variam de 5,83 a 3,52 x 10³ kg de PE/(mol[M]·h). Além do mais, para as reações de polimerização usando x_{Ni} entre 0,33-0,75 foram encontradas produtividades similares em relação aquela obtida pelo uso do sistema 1/MAO (entradas 2-6 vs entrada 1).

Nas reações de polimerização realizadas a 55°C a produtividade aumenta com a diminuição de x_{Ni} no meio, o que é explicado pela produtividade maior do catalisador 2 nesta temperatura. Neste caso, as produtividades variam de 3,34 a 13,4 x 10³ kg de PE/(mol[M]·h). É interessante observar que a adição de uma mínima quantidade de 2 ($x_{Ni} = 0,75$) incrementa a produtividade por um fator de

Tabela 1. Resultados da polimerização do etileno utilizando uma combinação de Ni(diimina)Cl₂ (1) (diimina = 1,4-bis(2,6-diosopropilfenil)-acenaftendiimina) e {Tp^{Me}}[TiCl] (2) (Tp^{Me} = hidrodobis(3-mesitilpirazol-1-il)(5-mesitilpirazol-1-il))^a

Entrada	[1]/[2]	[M] ^b (μmol)	χ _{Ni} ^c	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rend. (g)	Produtividade ^d (x 10 ³)	T _m (°C)	χ (%)	MFI ^e g·10min ⁻¹	η (dL/g)
1	15:0	15,0	1,00	30	10	14,58	5,83	-	-	0,36	4,41
2	12:4	16,0	0,75	30	10	14,49	5,38	132,8	17,6	0,25	6,65
3	10:5	15,0	0,67	30	10	14,36	5,47	130,7	11,4	0,30	6,67
4	7,5:7,5	15,0	0,50	30	10	14,27	5,47	132,4	26,2	0,10	9,14
5	5:10	15,0	0,33	30	10	13,21	4,89	133,5	37,7	0,05	10,05
6	4:12	16,0	0,25	30	10	13,27	4,88	131,7	34,9	0,06	9,91
7	0:15	15,0	0,00	30	10	8,81	3,52	133,4	49,9	0,01	-
8	15:0	15,0	1,00	55	10	8,34	3,31	-	-	22,1	2,20
9	12:4	16,0	0,75	55	6	17,54	10,92	134,7	61,8	5,73	5,70
10	10:5	15,0	0,67	55	6	16,75	11,28	135,0	61,6	5,83	5,14
11	7,5:7,5	15,0	0,50	55	6	19,49	13,15	134,5	66,4	5,37	5,11
12	5:10	15,0	0,33	55	6	20,23	13,48	133,8	70,5	5,26	4,67
13	4:12	16,0	0,25	55	6	21,79	13,46	134,2	72,4	5,92	4,81
14	0:15	15,0	0,00	55	6	20,16	12,88	133,9	76,1	7,61	4,30

^a Condições de polimerização: Reator Büchi (2L); hexano = 1L, [Al]/[M] = 500; P_{C₂H₄} = 4,2 atm, ativador: MAO; ^b [M] = quantidade total de metal ([Ni] + [Ti]) na reação de polimerização; ^c χ_{Ni} = [Ni]/([Ni] + [Ti]); ^d kg de PE/mol[M]·h; ^e Índice de fluidez (MFI) foram determinados a 190 °C usando uma carga padrão de 21,6 kg.

1,9 em relação ao valor que seria esperado considerando o desempenho individual das espécies catalíticas se estas atuassem independentemente (linhas tracejadas, Figura 1). No entanto, deve-se salientar que a presença de concentrações mais elevadas do catalisador de titânio no meio reacional não causa aumento significativo na produtividade. Por exemplo, as reações de polimerização utilizando x_{Ni} entre 0,00 e 0,67 exibem produtividades similares, variando entre 11,2 a 13,4 x 10³ kg de PE/(mol[M]·h).

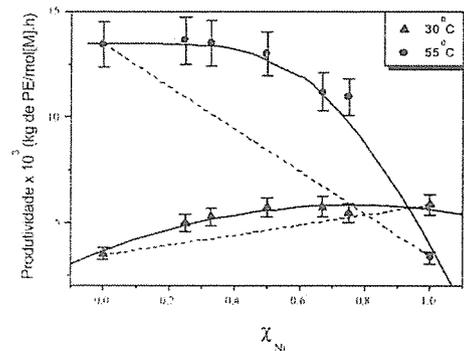


Figura 1. Dependência da produtividade em função da χ_{Ni}.

Nas duas temperaturas estudadas, foi observada uma correlação não-linear entre χ_{Ni} e a produtividade, que pode ser explicada pela ocorrência de um efeito sinérgico entre os catalisadores de níquel e titânio, como já

reportado anteriormente.⁵ Comparando a tendência das produtividades obtidas experimentalmente (linhas sólidas, Figura 1) para as duas temperaturas com aquelas calculadas⁹ (linha tracejada, Figura 1), verificamos que o efeito sinérgico observado é mais pronunciado a 55°C.

A contrastante performance destes precursores catalíticos a 30 e 55°C usando diferentes x_{Ni} proporciona resultados muito interessantes de produtividade como já mencionado acima. Entretanto, o efeito mais notável da variação destes parâmetros reacionais nas reações de polimerização está dirigido para as propriedades obtidas, o que será discutido a seguir.

Efeito da x_{Ni} e da temperatura na microestrutura dos polietilenos.

A influência da x_{Ni} e da temperatura na microestrutura dos polietilenos foi determinada através de calorimetria de varredura diferencial (DSC), viscosidade intrínseca (IV), índice de fluidez (MFI), medidas de DMTA e microscopia de varredura de elétrons (SEM). Os resultados estão resumidos na Tabela 1.

Os polietilenos produzidos a 30°C mostram T_m quase constante, 132 ± 1,4°C, com cristalinidades variando entre 0 e 50%. O aumento da temperatura de polimerização para 55°C causa pouco efeito nos valores de T_m que atingem 133,4 ± 0,6°C, entretanto, a cristalinidade destes polímeros varia de 61,6 a 76,1%. Estes valores mais altos de cristalinidade indicam a predominância das características do precursor catalítico 2 sobre os polímeros produzidos e pode ser compreendida

considerando a produtividade mais elevada de 2 comparada a 1 a 55°C.

Os valores de índice de fluidez e viscosidade intrínseca são fortemente afetados pela x_{Ni} independentemente da temperatura de polimerização como pode ser visto nas Figuras 2 e 3.

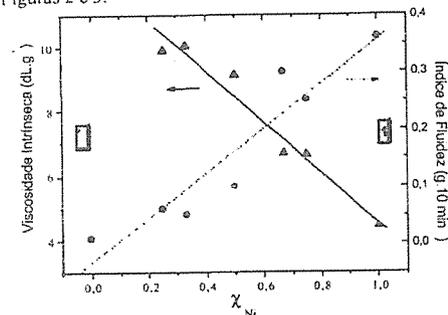


Figura 2. Dependência do índice de fluidez e da viscosidade intrínseca com x_{Ni} para as reações de polimerização realizadas a 30°C.

A 30°C o aumento da x_{Ni} está associada ao contínuo aumento do índice de fluidez (de 0,01 a 0,36 g·10min⁻¹) e decréscimo da viscosidade intrínseca [η], de 9,91 a 4,41 dL·g⁻¹. A 55°C este comportamento é menos acentuado, levando em consideração que neste caso não ocorre variação contínua do índice de fluidez e η com a x_{Ni}.

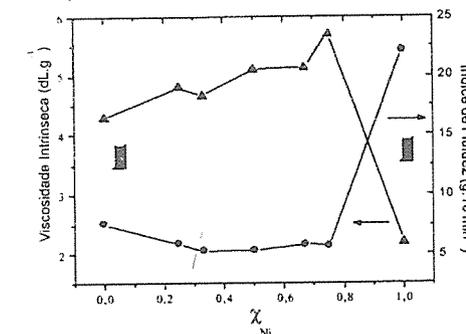


Figura 3. Dependência do índice de fluidez e da viscosidade intrínseca com x_{Ni} para as reações de polimerização realizadas a 55°C.

Neste caso, os valores de índice de fluidez dos polietilenos obtidos utilizando uma mistura de 1 e 2 encontram-se em 5,6 ± 0,4 g·10min⁻¹, enquanto que os valores de índice de fluidez dos polímeros obtidos utilizando 1 e 2 separadamente são 22,1 e 7,6 g·10min⁻¹, respectivamente. De maneira similar, as viscosidades intrínsecas dos polietilenos não apresentam variação significativa, aumentando lentamente de 4,81 a 5,70 dL·g⁻¹, com o aumento de x_{Ni} no meio (entradas 913),

decrecendo acentuadamente a 2,20 dL·g⁻¹ para o polietileno obtido pelo uso exclusivo de 1.

No intuito de buscar maiores informações sobre a constituição da porção amorfa das blends poliméricas obtidas, foram realizadas análises de DMA, onde foram avaliadas as propriedades mecânico-dinâmicas dos polietilenos obtidos, sendo os módulos de armazenamento apresentados nas Figuras 4a e 4b. Os resultados aferidos a 30°C mostram que o polietileno obtido a partir de x_{Ni} = 1,00 (exclusivamente 1) apresenta módulo de armazenamento menor que aquele produzido utilizando x_{Ni} = 0,00 (exclusivamente 2), sendo que este fato está relacionado à presença de lamelas cristalinas, que conferem a este último uma maior resistência a tração e deformação. Verifica-se ainda que para o polietileno produzido utilizando x_{Ni} = 1,00, observa-se uma diminuição brusca do módulo E' entre -46 e -20°C, a qual é atribuída ao alto grau de ramificação, que provoca perda de coesão entre as cadeias poliméricas.

No caso dos polietilenos obtidos utilizando x_{Ni} = 0,75 e 0,50, verifica-se que a presença de uma maior quantidade do precursor catalítico 2 no meio reacional não exerce influência significativa no valor do módulo E', sendo este similar para os dois casos. É interessante salientar que o valor destes módulos é intermediário entre aqueles encontrados no caso dos polietilenos obtidos utilizando χ_{Ni} = 1,00 e 0,00.

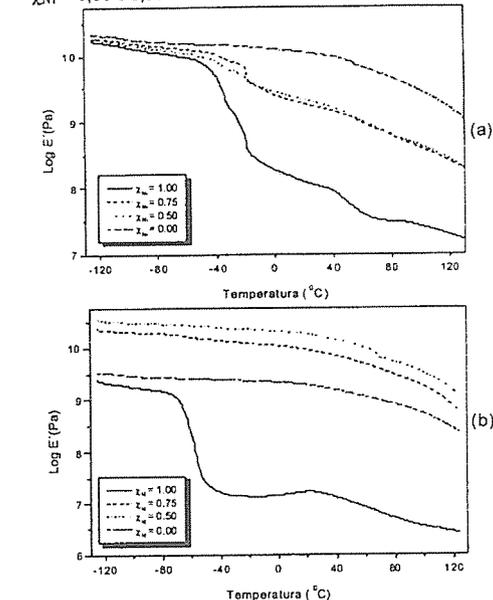


Figura 4. Curvas de módulo de armazenamento em função temperatura de teste para os polietilenos: (a) 30°C e (b) 55°C.

No caso dos polietilenos obtidos a 55°C, observa-se inicialmente uma diminuição do módulo de armazenamento dos polímeros obtidos utilizando $x_{Ni} = 1,00$ e 0,00, sendo que esta diminuição pode ser atribuída à produção de polímeros com menor peso molecular médio (Mw). No caso dos polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 0,75$ e 0,50 os valores do módulo E' são similares aos valores obtidos para os polietilenos produzidos a 30°C. Novamente, para o polímero obtido a partir de $x_{Ni} = 1,00$, observa-se perda do módulo de tração, mas neste caso este comportamento é mais brusco e ocorrendo em temperaturas de -70 a -55°C, o que pode ser atribuído a um maior grau de ramificação deste polímero quando comparado àquele obtido a 30°C.

As transições α , β , γ , γ^{10} podem ser observadas quando o amortecimento mecânico (tan δ) é plotado versus temperatura. Nas Figuras 5a e 5b são apresentados as curvas de tan δ variando-se x_{Ni} para os polietilenos obtidos a 30 e 55°C.

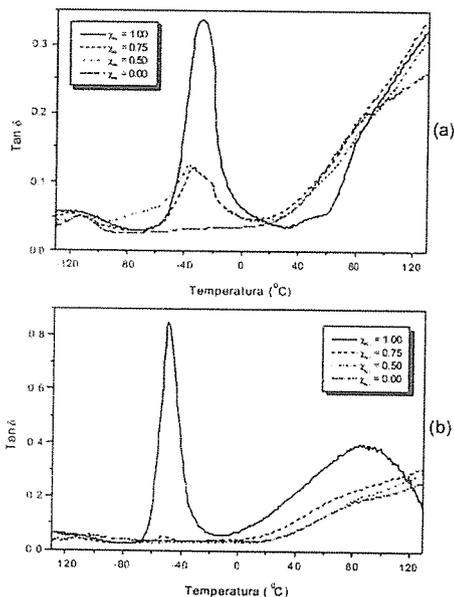


Figura 5. Amortecimento mecânico (tan δ) em função da temperatura de teste para os polietilenos: (a) 30°C e (b) 55°C.

Considerando inicialmente os polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 1,00$ e analisando especificamente os resultados oriundos da transição β , a qual esta relacionada aos movimentos das ramificações na região interfacial, observa-se que esta é intensa devido ao alto grau de ramificação dos polietilenos e apresenta um deslocamento do pico para temperatura menor (de -25 para -50°C) quando aumenta-se a temperatura de polimerização,

sendo que este fato está relacionado com o aumento do grau de ramificação como já observado anteriormente. No caso dos polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 0,00$, esta transição não é observada considerando o alto grau de cristalinidade deste polietileno.

As curvas tan δ para os polietilenos obtidos utilizando $x_{Ni} = 0,75$ e 0,50 a 30°C (Figura 5a) mostram uma diminuição da intensidade da transição β em decorrência da diminuição do grau de ramificação como consequência direta da presença do precursor catalítico 2, responsável pela produção de polietileno linear. Diferentemente, para os polietilenos obtidos a 55°C (Figura 5b), esta transição não é detectada considerando o fato de que nesta temperatura de polimerização a atividade do precursor catalítico 2 é muito superior àquela apresentada pelo precursor catalítico 1, produzindo assim, um polietileno com características bastante similares àquelas obtidas utilizando-se exclusivamente 2.

Com o objetivo de determinar a morfologia das fases constituintes dos polímeros sintetizados, a mistura obtida a partir de $x_{Ni} = 0,75$ do sistema a 30°C (Tabela 1, entrada 2) foi submetida, após fratura criogênica, a análise de microscopia eletrônica de varredura conforme Figura 6. Com os valores calculados de produtividade, considerando-se uma atividade independente para cada espécie catalítica, o polímero originado por esta composição de catalisadores deve constituir-se por 80% de polímero amorfo (gerado por 1) mais 20% de polímero cristalino (gerado por 2). Podemos verificar que o polímero é constituído por uma matriz referente ao polímero amorfo (majoritário na fotografia, parte escura), onde emergem domínios de polímero cristalino (pontos claros ou buracos).

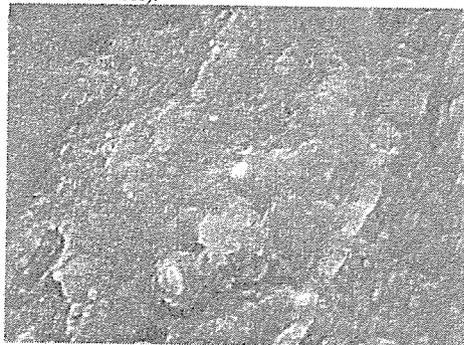


Figura 6. Fotomicrografia do polietileno obtido a partir da reação de polimerização em hexano 30°C e utilizando $x_{Ni} = 0,75$.

Como o polímero gerado por 2/MAO apresenta alta polidispersividade, os pontos mais claros devem ser devidos a polímeros de alto peso molecular, que não fundem nas condições experimentais utilizadas na preparação da amostra ou então segregam-se da matriz polimérica após resfriamento da amostra.

A análise de microscopia eletrônica de varredura do polímero sintetizado, a partir de uma composição do sistema catalítico de $x_{Ni} = 0,33$ a 55°C (Tabela 1, entrada 12), após fratura criogênica, é mostrada na Figura 7.

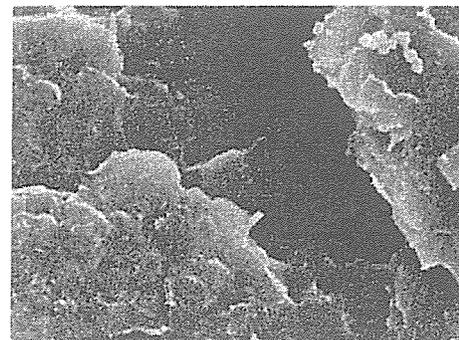


Figura 7. Fotomicrografia do polietileno obtido a partir da reação de polimerização em hexano a 55°C e utilizando $x_{Ni} = 0,33$.

Para este sistema a composição aproximada é de 90% de polímero cristalino mais 10% de polímero amorfo, considerando-se a atividade independente dos precursores catalíticos. Nesta amostra, temos uma matriz constituída de polímero cristalino, notando-se domínios amorfos dispersos na matriz (canto superior direito na micrografia). A morfologia dos polímeros obtidos, apresentadas pelas análises micrográficas, concordam com as propriedades físicas apresentadas, que são sempre mais próximas do polímero majoritário na matriz polimérica.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que as propriedades dos polímeros obtidos podem ser moduladas pela escolha apropriada da composição do sistema catalítico e das condições reacionais, sendo que, podem-se obter polímeros de diferentes cristalinidades, viscosidade intrínseca, índice de fluidez, peso molecular e grau de ramificação, que não podem ser obtidos com o uso de somente um dos catalisadores utilizados nas reação de polimerização. Nas condições estudadas, as propriedades dos materiais obtidos podem ser melhor moduladas em condições onde os catalisadores apresentem produtividades semelhantes.

Além disso, as propriedades apresentadas pelos materiais obtidos e o desempenho do sistema catalítico indicam que os catalisadores de níquel e titânio não trabalham independentemente quando misturados. A ocorrência do efeito sinérgico entre as espécies catalíticas é responsável pelas diferenciadas produtividades e características dos materiais apresentadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PADCT, FAPERGS e OPP Petroquímica S.A. pelo apoio financeiro. F. A. K é estudante de doutorado do CPGUI-UNESP-Araraquara-SP e agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- (a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 255. (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143. (c) V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1994**, *34*, 439. (d) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2587.
- (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169. (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreuzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. S. Brookhart, To Dupont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill, PCT/US 96/01282, 1996. (c) D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2046.
- (a) K. Ziegler; E. Holzkamp, H. Briel; H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 541. (b) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 545. (c) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, *68*, 393. (d) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 553.
- (a) D. Lee, K. Yoon, S. Noh, S. Kim, W. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, *17*, 639. (b) R. W. Barnhart, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1082. (c) X. Yan, A. Chernega, M. L. H. Grenn, J. Sanders, J. Souter, T. Ushioda, *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *128*, 119. (d) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 139 e referências citadas. (e) F. F. Mota, R. S. Mauler, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001** (em impressão).
- F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*(6), 277.
- L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan., Br. 9904045-0, 1999, OPP Petrochemical.
- x_{Ni} é definida como a fração molar de níquel calculada a partir de $[Ni]/([Ni] + [Ti])$
- Produtividades calculadas = (produtividade do catalisador 1 x fração molar do catalisador 1) + (produtividade do catalisador 2 x fração molar do catalisador 2)
- W. G. Oakes, D. W. Robinson, *J. Polym. Sci.*, **1954**, *14*, 505.

Controle das Propriedades do Polietileno Usando uma Combinação de Precursores Catalíticos de Ni (II) E Zr(IV)

Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr.*

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil.
email: osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

RESUMO: O etileno foi polimerizado utilizando a combinação dos complexos Ni(α -diimina- α)Cl₂ (1) e *rac*-etilenois(IndH₄)ZrCl₂ (2) ativados com MAO, em hexano à 0, 30 e 50°C e variando a fração molar de zircônio no meio reacional (x_{Zr}). As reações de polimerização conduzidas nestas temperaturas mostraram uma forte dependência em função de x_{Zr} . As características dos polietilenos foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação a gel (GPC), e análise mecânico dinâmico (DMA). Os polímeros produzidos mostraram distribuição de peso molecular monomodal com estreitas polidispersividades. Os resultados de DMA realizados para os polietilenos obtidos a 30°C mostraram que as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros pode ser controladas pelo simples ajuste da fração molar entre os precursores catalíticos 1 e 2.

SUMMARY: Ethylene was polymerized using a combination of Ni(α -diimine) α Cl₂ (1) and *rac*-ethylenebis(IndH₄)ZrCl₂ (2) compounds activated with MAO in hexane at three different temperatures (0, 30, and 50°C), and varying the zirconium loading molar fraction (x_{Zr}). The polymerization runs carried out at 0, 30, and 50°C have revealed that the productivity is strongly dependent on x_{Zr} . The polyethylene properties have been evaluated by means of differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), and dynamic mechanical analysis (DMA). The PE produced showed monomodal molecular weight distributions with narrow polydispersities. The DMA results performed for polyethylenes obtained at 30°C displayed that the dynamic mechanical properties of the polymer can be tailored by simple adjust of molar fraction (x_{Zr}).

Introdução

O desenvolvimento de sistemas catalíticos aplicados a polimerização do etileno e olefinas- α , utilizando a combinação de diferentes tipos de precursores catalíticos, tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisas nos últimos anos. Este processo, denominado de "reactor blending", apresenta a vantagem de gerar blends com diferentes propriedades químicas e mecânicas pela simples variação das condições reacionais no processo de polimerização (temperatura, concentrações molares, pressão, cocatalisador, solvente, etc).¹

Considerando estes aspectos, nos últimos dois anos nós temos direcionado nossas pesquisas visando o desenvolvimento de sistemas catalíticos através do uso simultâneo de dois diferentes tipos de precursores catalíticos dos grupos 8 e 10.² Nossos estudos têm demonstrado que as produtividades bem como as propriedades dos polímeros estão intrinsecamente ligadas à razão molar entre os precursores catalíticos bem como temperatura e solvente.

Recentemente nós temos demonstrado que a combinação entre Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendíimina) e *rac*-

etilenois(IndH₄)ZrCl₂ (2) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahidro-1- η^1 -indenila) (Figura 1) produz diferentes tipos de polietileno dependendo da temperatura de polimerização e x_{Zr} .^{2b} Estes primeiros resultados levou-nos a investigar a influência do solvente sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polietilenos. Neste trabalho nós apresentamos os resultados de polimerização relacionados a combinação de 1 e 2 em hexano a 0, 30 e 50°C, e utilizando MAO com cocatalisador.

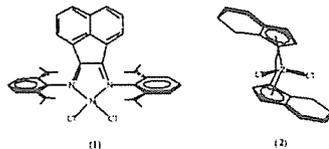


Figura 1. Precursores catalíticos empregados nas reações de polimerização.

Experimental

Materials.

Etileno grau polimerização foi fornecido pela COPESUL e usado após purificação em colunas contendo peneira molecular. O tolueno e o hexano foram utilizados após destilação na presença de sódio/benzofenona. O argônio e MAO (Witco, 3,6% Al em peso, em tolueno, massa molar média de 900 g/mol¹) foram utilizados como recebidos. Todas as manipulações foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera de argônio. O composto *rac*-etilenois(IndH₄)ZrCl₂ (2) foi doado pela OPP Petroquímica S.A. e usado como recebido. O complexo Ni(diimina- α)Cl₂ (1), foi sintetizado seguindo procedimento descrito na literatura.³

Procedimento de Polimerização.

As reações de polimerização foram efetuadas em um reator de vidro de fluxo contínuo (1L) dotado de agitação mecânica e banho termostatizado para aquecimento e resfriamento. A preparação das soluções contendo os precursores catalíticos bem como as soluções contendo a mistura dos mesmos foram realizadas sob atmosfera de argônio. A razão molar Al/Metal (Metal = Ni + Zr) foi constante e igual a 500 para todas as reações de polimerização. O reator foi previamente limpo com 1L de uma solução 0,04mol/L de AlMe₃ antes do uso. Sob atmosfera de etileno foram introduzidos em seqüência no reator as quantidades apropriadas de hexano (350 mL) e MAO. Após equilíbrio da temperatura os precursores catalíticos 1 e/ou 2 foram adicionados à solução. Após o término da reação, foi interrompido o fluxo de etileno e desligada a agitação. A mistura reacional foi recolhida e agitada em 200 mL de etanol acidificado (5% de HCl). O polímero foi filtrado, lavado com água (5 x 250 mL) e etanol (2 x 200mL), seco sob vácuo a 40°C por 16 h e pesado.

Caracterização dos Polímeros.

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) através de um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 100°C/min após dois ciclos de aquecimento até 200°C e resfriamento a 40°C. Os testes dinâmico-mecânicos foram realizados utilizando um instrumento MK II Polymer Laboratories operando no modo de tensão. A dimensão das amostras foi de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram tomadas a 1 Hz. A temperatura foi variada de -130 a 180°C, numa razão de varredura de 2°C/min. As análises cromatográficas de permeação em gel foram efetuadas em um cromatógrafo Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel a 140°C.

Resultados e Discussão

Influência da fração molar de zircônio (x_{Zr}) e temperatura sobre a produtividade.

Com o objetivo de determinar a influência da temperatura sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polímeros obtidos foram efetuadas reações de polimerização do etileno utilizando misturas dos precursores catalíticos 1 e 2 em diferentes frações molares (x_{Zr}),⁴ nas temperaturas de 0, 30 e 50°C. Em todas polimerizações hexano atuou como solvente e metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. A Tabela 1

mostra as condições reacionais, os dados de desempenho dos sistemas e as propriedades dos materiais obtidos.

Nas condições reacionais estudadas (hexano, Al/M = 500, pressão de eteno = 1 atm.) o uso dos precursores catalíticos separadamente (Tabela 1, entradas 1, 4, 5, 11, 12 e 16) revela a forte dependência das produtividades com a variação da temperatura (Figura 2).

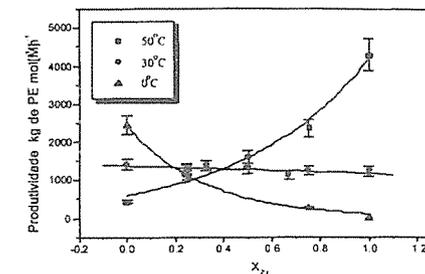


Figura 2. Dependência da produtividade sobre a fração molar x_{Zr} , a 0, 30 e 50°C.

Observou-se que a 30°C os sistemas 2/MAO (entrada 11) e 1/MAO (entrada 5) apresentam produtividade semelhante ($1,22 \times 10^3$ kg de PE/(mol[M]·h) e $1,42 \times 10^3$ kg de PE/(mol[M]·h) respectivamente). A Figura 2 mostra que as produtividades das misturas mantém-se constantes variando x_{Zr} , caracterizando um balanço das produtividades e das propriedades de ambos nas misturas efetuadas que serão discutidas mais adiante (entradas 6-10).

Para as reações de polimerização conduzidas a 50°C a relação de produtividades é completamente distinta. A atividade do sistema 1/MAO diminui substancialmente ($0,43 \times 10^3$ kg de PE/(mol[M]·h) enquanto que para o sistema 2/MAO aumenta significativamente ($4,28 \times 10^3$ kg de PE/(mol[M]·h). A diminuição da produtividade observada para o sistema 1/MAO é explicada considerando a rápida desativação do precursor catalítico 1.^{5,6} O fato da produtividade do sistema 2/MAO ser efetivamente superior àquela obtida para o sistema 1/MAO fez com que as propriedades dos polímeros obtidos fossem muito semelhantes àquela obtidas utilizando somente o precursor catalítico 2 (compare a entrada 16 com as entradas 13-15).

Como esperado, o sistema 2/MAO apresentou-se inativo na reação de polimerização a 0°C, sendo este resultado condizente com dados da literatura os quais mostram alta atividade para sistemas metalocênicos a altas temperaturas.⁷ Por outro lado, para o sistema 1/MAO observou-se um aumento na produtividade visto a maior eficiência do complexo 1 a baixas temperaturas ($2,44 \times 10^3$ kg de PE/(mol[M]·h). É interessante ressaltar que a presença do precursor catalítico 2 nas reações de polimerização provocam um diminuição na produtividade a qual não apresenta uma correlação linear com relação a x_{Zr} , sugerindo que a presença de 2 proporciona a parcial desativação do precursor catalítico 1 (Figura 2 e entradas 2 e 3).

Tabela 1. Polimerização do etileno, utilizando uma combinação de Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiolimina) e *rac*-etileno-bis(IndH₄)ZrCl₂ (2) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahydro-1- η^3 -indenil) sob pressão atmosférica de etileno. [M]¹ = 5 μ mol, [Al]/[M] = 500, usando MAO como cocatalisador e hexano como solvente.

Entrada	x_{Zr} ^{b)}	Tp	Tempo	Rendimento	Produtividade ^{c)}	T _m	χ	M _w	Mw/Mn
		(°C)	(min)	(g)	(x 10 ⁻³)	(°C)	(%)	(x 10 ⁻³)	
1	0,00	0	15	3,05	2,44	116	29	600	1,8
2	0,25	0	15	1,42	1,14	122	31	440	1,9
3	0,75	0	30	0,68	0,27	127	32	400	2,2
4	1,00	0	30	-	-	-	-	-	-
5	0,00	30	30	3,50	1,42	-	-	270	2,0
6	0,25	30	20	2,09	1,25	127	9	340	2,3
7	0,33	30	20	2,30	1,38	127	13	290	2,1
8	0,50	30	20	2,17	1,30	131	18	270	2,0
9	0,67	30	20	1,70	1,12	129	31	400	2,3
10	0,75	30	20	2,05	1,23	134	33	420	2,1
11	1,00	30	20	2,02	1,22	134	42	545	2,0
12	0,00	50	30	1,07	0,43	-	-	154	1,8
13	0,25	50	30	3,24	1,30	134	32	263	2,3
14	0,50	50	20	2,64	1,60	139	38	257	2,3
15	0,75	50	20	3,90	2,35	139	42	222	2,1
16	1,00	50	20	7,13	4,28	139	42	230	2,0

^{a)} [M] = quantidade total de metal (Ni + Zr) nas reações de polimerização, ^{b)} $x_{Zr} = [Zr]/([Zr] + [Ni])$, ^{c)} kg de PE/mol[M]·h.

Influência de x_{Zr} e temperatura sobre as propriedades térmicas dos polímeros.

Objetivando determinar as influências que o uso de diferentes razões molares [Zr]/[Ni] e a temperatura exercem sobre as propriedades térmicas dos polietilenos formados, foram efetuadas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os dados obtidos (T_m e χ (%)) são apresentados na Tabela 1.

Os polietilenos obtidos pelo uso de 2/MAO apresentam T_m = 134 e 139°C, sendo os valores de cristalinidade para ambos os casos de 42 % (entradas 11 e 16). Por outro lado, os polímeros obtidos pelo sistema 1/MAO em 30 e 50°C não exibem T_m considerando a formação de um polietileno altamente ramificado.⁸ Todavia, o polietileno produzido a 0°C apresenta T_m = 116°C e cristalinidade de 29 % (entrada 1).

A Figura 3 apresenta a dependência da T_m com a variação de x_{Zr} nas diferentes temperaturas. Observa-se um comportamento linear, constante dentro do erro instrumental, da T_m em função de x_{Zr} para as reações efetuadas a 50°C. A variação da cristalinidade também é relativamente pequena, sendo coerente com a quantidade do composto metalocênico 2 empregado nas reações de polimerização. Nestes casos, os valores altos de T_m

(134 e 139°C) indicam a incompatibilidade dos polietilenos formados pelo sistema 1/MAO e 2/MAO.

Para as reações de polimerizações realizadas a 30°C a variação da T_m é mais significativa, ficando os valores entre 127 e 134 °C. O aumento de x_{Zr} proporciona um aumento da cristalinidade (9 a 42%), que é um resultado coerente considerando o aumento da quantidade de polímero cristalino na blenda polimérica proveniente do precursor catalítico 2. A diminuição da T_m com a diminuição de x_{Zr} mostra uma maior compatibilidade entre as fases poliméricas quando comparado ao valores de T_m obtidas para as reações de polimerização conduzidas a 50°C.

Os polietilenos produzidos a 0°C mostram uma variação significativa da T_m em função da x_{Zr} . Este fato indica que apesar de 2 não apresentar atividade nestes condições reacionais, o mesmo influencia nas propriedades dos polietilenos. Por exemplo, para $x_{Zr} = 0,0$ o polietileno produzido apresentou T_m = 116°C e utilizando $x_{Zr} = 0,25$ a T_m do polímero aumenta para 122°C (entradas 2 e 3). Este resultado sugere uma possível interação entre os complexos nestas condições refletida na mudança da T_m dos polímeros.

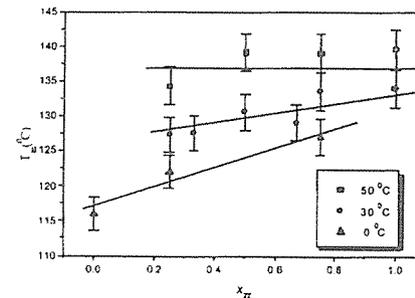


Figura 3. Dependência da T_m sobre a fração molar x_{Zr} , a 0, 30 e 50°C.

Influência de x_{Zr} e temperatura sobre a distribuição de peso molecular (Mw) e polidispersividade (Mw/Mn).

As curvas de GPC dos polímeros obtidos a partir de $x_{Zr} = 1,00$ (entradas 11 e 16) e $x_{Zr} = 0,00$ (entradas 1, 5 e 12) apresentam polidispersividade em torno de 2, sendo estes resultados em concordância com aqueles descritos na literatura.⁹ Quanto ao peso molecular ponderal médio (Mw) observa-se claramente que com o aumento da temperatura de polimerização ocorre a diminuição do valor de Mw para ambos os sistemas.

Com relação às reações de polimerização utilizando a combinação de 1 e 2 a 50°C (entradas 13 a 15) observa-se que os polímeros apresentaram pesos moleculares muito próximos daquele observado para $x_{Zr} = 1,00$ o que é esperado visto a maior produtividade do sistema 2/MAO nesta temperatura.

Por outro lado, os polímeros produzidos a 30°C (entradas 6 a 10) apresentam pesos moleculares entre 270.000 e 420.000 g/mol sendo estes valores intermediários entre aqueles encontrados para os polietilenos produzidos utilizando os precursores catalíticos separadamente.

Por conseguinte, as análises por GPC dos polietilenos resultantes das polimerizações realizadas a 0°C mostram que mesmo sem atividade aparente, o precursor 2 exerce influência sobre o peso molecular médio, observa-se que a presença de uma pequena quantidade do precursor catalítico 2 ($x_{Zr} = 0,25$) promove uma diminuição no valor de Mw de 600.000 para 440.000 g/mol (entradas 1 e 2). Estes resultados sugerem um efeito sinérgico entre as espécies catalíticas que conduz a formação de polímeros com pesos moleculares menores quando comparados aos polímeros obtidos utilizando outras frações molares.

Efeito de x_{Zr} nas propriedades mecânicas dinâmicas dos polietilenos.

As análises de DMTA dos polímeros obtidos a 30°C foram efetuadas objetivando avaliar a influência da x_{Zr} sobre as propriedades mecânicas dinâmicas dos polietilenos. As Figuras

4 e 5 apresentam a dependência do amortecimento mecânico (Tan δ) e módulo de armazenamento (E') com a temperatura nas frações molares de zircônio (x_{Zr}) empregadas.

As propriedades mecânicas dinâmicas de poliolefinas são relacionadas com a distribuição das ramificações no polímero, a qual determina a cristalinidade e a distribuição das fases no material polimérico. Por meio da análise dinâmica mecânica térmica (DMTA), abaixo do ponto de fusão, podem ser detectadas para o polietileno três transições (relaxações) designadas α , β e γ em ordem decrescente de temperatura.¹⁰

A transição α é relacionada com as modificações nos domínios cristalinos antes da fusão e depende principalmente da espessura do cristalito e do método de cristalização e recristalização. A transição β representa o conteúdo interfacial, ou seja, as camadas entre as regiões cristalinas e os domínios amorfos, portanto é relacionada com a relaxação das cadeias com ramificações curtas presentes nas interfaces dos cristalitos.¹¹ Esta transição é bastante intensa para polietilenos ramificados. A transição γ depende principalmente do conteúdo amorfo,¹² existe muita discussão da real origem desta relaxação a qual é atribuída a movimentação de 4 a 5 grupos metilênicos pelo mecanismo denominado "crankshaft". Muitos investigadores acreditam que esta relaxação corresponda a transição vítrea do polietileno.¹³

A Figura 4 apresenta os resultados referentes a Tan δ onde é possível observar as transições α , β e γ para as frações molares utilizadas. A transição γ , que esta relacionada principalmente ao processo de relaxação da fase amorfa, é detectada para todas as amostras em aproximadamente -125°C. As curvas de Tan δ mostram que não há variação significativa nos sinais referentes a transição γ conforme mudança na fração x_{Zr} .

Por outro lado, a transição β (aproximadamente -50°C) atribuída à movimentação da fase interfacial cristalina-amorfa, apresenta uma importante modificação nas intensidades dos sinais de acordo com x_{Zr} . Observa-se que para $x_{Zr} = 1,00$ não é detectado o sinal a -50°C considerando a alta cristalinidade do material polimérico. Conforme o aumento do precursor 1 nas misturas ocorre um aumento significativo na intensidade dos sinais, devido a contribuição mais efetiva do polímero amorfo na blenda. As intensidades variam desde 0,05 ($x_{Zr} = 0,75$) até 0,53 ($x_{Zr} = 0,00$) onde não foi detectada cristalinidade por DSC.

Por fim, a transição α está presente em todas as amostras, exceto para $x_{Zr} = 0,00$. As diferenças observadas entre os sinais para esta transição podem ser atribuídas às diferentes massas moleculares e cristalinidades encontradas nas misturas.

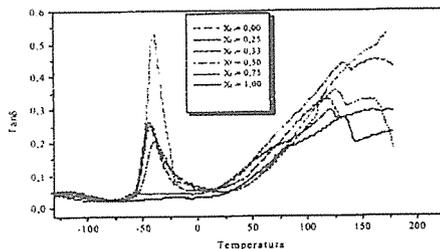


Figura 4. Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) versus temperatura para as diferentes x_{Zr} a 30 °C.

A Figura 5 apresenta o comportamento do módulo de elástico (E'), com a variação da temperatura, dos polímeros obtidos nas frações molares $x_{Zr} = 0,00; 0,25; 0,33; 0,50$ e $0,75$. A análise das curvas referentes aos materiais poliméricos obtidos utilizando os sistemas 2/MAO e 1/MAO separadamente ($x_{Zr} = 1,00$ e $x_{Zr} = 0,00$, respectivamente) comprovam o comportamento diferenciado dos polímeros. Observa-se que abaixo de -55°C as amostras apresentam valores do módulo de armazenamento bastante próximos, variando entre $10^{9,5}$ Pa ($x_{Zr} = 1,00$) e $10^{9,2}$ Pa ($x_{Zr} = 0,00$). Acima de -55°C o comportamento do módulo é diferenciado em relação às frações molares, sendo que para $x_{Zr} = 0,00$ ocorre uma queda acentuada em E' de $10^{9,2}$ a $10^{6,6}$ Pa em aproximadamente -55°C .

Para fração molar $x_{Zr} = 1,00$ é observada uma diminuição gradual no módulo até 120°C onde ocorre uma queda do módulo de $10^{9,5}$ a $10^{6,8}$ Pa. Esse comportamento distinto pode ser atribuído a dois fatores principais: peso molecular e cristalinidade. A partir da fração $x_{Zr} = 1,00$ (entrada 11) obteve-se um polímero com peso molecular maior que aquele oriundo da fração

$x_{Zr} = 0,00$ (entrada 5). Também a cristalinidade difere significativamente nas duas frações, sendo 42% ($x_{Zr} = 1,00$) e 0% ($x_{Zr} = 0,00$). Polímeros com pesos moleculares maiores apresentam uma maior interação entre as cadeias em vista de seus maiores tamanhos e maior possibilidades de entrelaçamento, proporcionando um aumento nos valores de E' (para os mesmos valores de cristalinidade).¹⁴ A cristalinidade tem influência direta no módulo elástico, os cristallitos podem atuar como pontos de reticulação no polímero dificultando o deslizamento entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, aumentando o módulo E' .

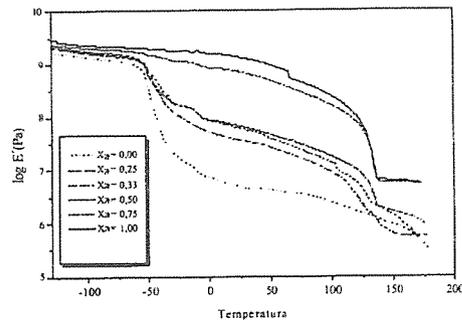


Figura 5. Curvas de módulo elástico (E') versus temperatura para as diferentes x_{Zr} a 30 °C.

Em relação às blends ($x_{Zr} = 0,25; 0,33; 0,50$ e $0,75$) observou-se claramente um comportamento intermediário dentre aqueles descritos anteriormente. A amostra de polietileno utilizando $x_{Zr} = 0,75$ apresentou um comportamento semelhante a $x_{Zr} = 1,00$ com uma pequena queda no módulo de $10^{9,5}$ a $10^{9,0}$ Pa em -55°C . Conforme o aumento da quantidade do precursor 1 no sistema, maior a queda do módulo elástico em -55°C , bem como menor os valores de E' no decorrer da análise, evidenciando a contribuição dos precursores 1 e 2 nas propriedades dos polímeros. A fração $x_{Zr} = 0,25$ comportou-se de forma semelhante a $x_{Zr} = 0,00$ como esperado, apresentando uma queda no módulo menos acentuada de $10^{9,3}$ a $10^{7,6}$ Pa que o primeiro. Em relação às frações $x_{Zr} = 0,33$ e $x_{Zr} = 0,50$ observou-se pouca diferença entre ambas, porém, mantendo-se a coerência dos resultados, sendo estes exatamente intermediários aos anteriores.

Estes resultados comprovam que, nas condições anteriormente descritas, é possível o controle das propriedades mecânicas dinâmicas dos materiais obtidos pelo simples variação da fração molar (x_{Zr}) empregada.

Para melhor visualização dos resultados descritos, a Figura 6 mostra a dependência do $\log E'$ com x_{Zr} . Os valores de $\log E'$ são referentes a temperatura de 25°C .

É possível observar a forte dependência do $\log E'$ com a fração molar de zircônio, onde E' varia de $10^{6,7}$ ($x_{Zr} = 0,00$) a $10^{9,1}$ Pa ($x_{Zr} = 1,00$). Essa dependência pode ser considerada linear e descrita pela equação $\log E' = 6,8 + 0,024x_{Zr}$, com fator de linearidade igual a 0,982.

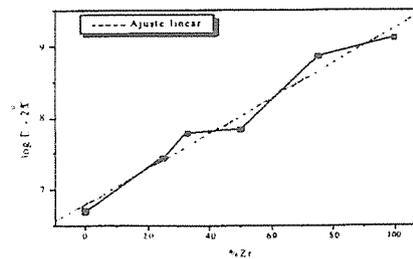


Figura 6. Dependência do $\log E'$ com a fração molar x_{Zr} empregada a 30 °C.

Esse resultado é altamente desejável, considerando que propriedades importantes dos materiais poliméricos, como resistência ao impacto e resistência a tensão (representadas por E') podem ser controladas pela relação $[\text{Zr}]/[\text{Ni}]$ utilizada nos sistemas. É importante salientar que as frações $x_{Zr} = 0,33$ e $x_{Zr} = 0,50$ apresentaram pouca variação entre si, mas mantendo a coerência nos valores, visto que para $x_{Zr} = 0,50$ E' foi superior, o que é esperado pela maior quantidade do precursor 2 em relação a fração $x_{Zr} = 0,33$.

Conclusões

- As produtividades obtidas utilizando a combinação dos precursores catalíticos 1 e 2 são fortemente dependentes da temperatura de polimerização;
- As propriedades dos polietilenos podem ser controladas tanto pela temperatura de polimerização bem como pela razão molar $[\text{Ni}]/[\text{Zr}]$;
- Para uma mesma temperatura de polimerização é possível obter polímeros com diferentes cristalinidades, T_m e pesos moleculares pela variação de x_{Zr} ;
- Nas condições reacionais estudadas (hexano, $\text{Al}/\text{M} = 500$, pressão de eteno = 1 atm.) foi possível variar as propriedades mecânicas dos polietilenos obtidos a 30°C pela mudança da fração molar de zircônio (x_{Zr}) utilizada.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapergs pelo apoio financeiro, a UFRGS e OPP Petroquímica S.A. F.F.M. agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- (a) D. Lee, K. Yoon, S. Noh, S. Kim, W. Huh, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 639. (b) R. W. Barnhart, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1082. (c) X. Yan, A. Chernega, M. L. H. Grenn, J. Sanders, J. Souter, T. Ushioda, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 119. (d) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 139.

- (a) F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21(6)*, 277. (b) Mota, F. F.; Mauler, R.S.; de Souza, R.F.; Casagrande Jr. O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001** (in press). (c) Mota, F. F.; Mauler, R. S.; de Souza, R.F.; Casagrande Jr. O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001** (submitted). (d) Kunrath, F. A.; Mauler, R. S.; de Souza, R.F.; Casagrande Jr. O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, **2001** (submitted).

3. G. van Koten, K. Vrieze, in *Adv. Organomet. Chem.*; F. G. A. Stone and R. West, Eds., Acad. Press, New York 1982, *21*, 169.

4. x_{Zr} é definida como a fração molar de zircônio calculada a partir de $[\text{Zr}]/([\text{Zr}] + [\text{Ni}])$.

5. (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169. (b) W.O. 23010 (1996) E. I. du Pont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill invs: M. S. Brookhart et al; *Chem. Abs.* **1996**, *125*, 222773t (c) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.

6. F. Peruch, H. Cramail e A. Deffieux, *Macromolecules* **1999**, *7977*.

7 (a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255. (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143. (c) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387. (d) V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1994**, *34*, 439. (e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587. (f) H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205. (g) W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.

8. L. K. Johnson, C. M. Killian e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 6414.

9. Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1359.

10. (a) Peacock A. J., Mandelkern L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 1917. (b) Mandelkern L., *Polym. J.* **1985**, *17*, 337. (c) Hosoda S., Vermurer A., *Polym. J.* **1992**, *29*, 939. (d) Suehiro S., Yamada T., Inagak H., Kyu T., Nomura S., Kawai H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1979**, *11*, 1891.

11. Klei D. E., Sauer J. A., Woodward A. E., *J. Polym. Sci.* **1956**, *5*, 163.

12. Gray R. W., MacCrum N., G., *J. Polym. Sci.* **1969**, *7*, 1329.

13. (a) Boyd R. H., *Polymer* **1978**, *26*, 1123. (b) Boyer R. F., *Rubber Rev.* **1963**, *34*, 1303. (c) Shatzki T. F., *J. Polym. Sci.* **1962**, *57*, 496.

14. Nitta K. H., Tanaka A., *Polymer* **2001**, 1219.



Polimerização de Etileno em Meio Bifásico com Catalisadores de Níquel-Diimina

Maurício F. Pinheiro, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15003 CEP 91501-970, Porto Alegre, Brazil.
e-mail: rfd@sif.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Etileno é polimerizado em presença do complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina-níquel(II) (1) dissolvido no líquido iônico organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (2) sob condições de reação brandas (pressão de 1050 mbar, temperatura de reação entre -10°C e 10°C). Neste sistema bifásico a solução de catalisador pode ser reutilizada em sucessivos ciclos de polimerização do etileno necessitando apenas a adição de cocatalisador alquilalúminio. Ao longo dos ciclos ocorre um aumento na atividade e são produzidos polietilenos com distribuições de pesos moleculares bimodais, sugerindo a formação de centros ativos não uniformes.

Ethylene is polymerized with 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaftenediimine-dichloronickel (II) dissolved in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium organochloroaluminate under mild reaction conditions (pressure of 1050 mbar, reaction temperature between -10°C and 10°C). The catalyst solution can be reused in successive ethylene polymerization cycles upon addition of alkylaluminum cocatalyst, showing enhanced activities and producing polyethylenes with bimodal molecular weight distributions suggesting that non-uniform active centers has been formed.

Introdução

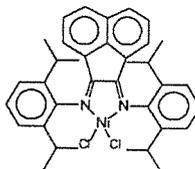
Complexos níquel-diimina têm sido largamente utilizados na polimerização de olefinas.¹⁻⁷ A versatilidade destes sistemas catalíticos e as propriedades diferenciadas apresentadas pelas poliolefinas obtidas com tais sistemas encorajam a pesquisa neste campo e conduziram ao novo processo industrial Versipol desenvolvido por E. I. du Pont de Nemours.⁸⁻¹⁰ Apesar do enorme interesse atraído por estes novos sistemas catalíticos, capazes de gerar polietilenos com características inusitadas, limitações associadas à sua vida útil, produtividade máxima e mesmo contaminação com materiais que contém cores indesejáveis no produto final apareceram como fatores limitantes ao seu desenvolvimento industrial.

Outro campo promissor em plena expansão é o que consiste no uso da catálise bifásica como um avanço tecnológico dentro da catálise homogênea. A compreensão dos resultados obtidos com o uso dos líquidos iônicos organocloroaluminados como solventes no processo Difasol de oligomerização^{11,12} e uma vasta quantidade de usos tecnologicamente atrativos, tornam possível o uso de líquidos iônicos como o tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazol em muitas aplicações.^{13,14} O desempenho de

diversos catalisadores imobilizados em líquidos iônicos aumenta e geralmente há economia no processo com a reutilização sistemática da solução catalítica.

O interesse na polimerização do etileno em meio bifásico vem da economia do processo e também pela necessidade de se obter informações sobre o comportamento destas polimerizações em condições bifásicas e as consequências na vida útil das espécies catalíticas e sobre as características do polímero obtido. Estas são questões relevantes que não foram respondidas até agora.

Neste trabalho descrevemos o uso do líquido iônico organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (2) como solvente para o complexo dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina-níquel(II) (1) na polimerização do etileno:



Parte Experimental

As reações foram conduzidas sob argônio usando técnicas padrão de tubos Schlenk. Os sólidos foram secados sob pressão reduzida e tolueno (Aldrich) foi destilado sobre peneiras moleculares de 3 Å, imediatamente antes do uso. Trimetilalúminio (TMA) foi adquirido da Aldrich e utilizado como recebido.

O precursor catalítico dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina-níquel(II) (1) foi sintetizado conforme descrito por Van Koten e Vrieze.¹⁵

O líquido iônico organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (MBI) (2) foi sintetizado conforme descrito previamente¹⁶ e foi obtido misturando dicloreto de etilalúminio, tricloreto de alumínio e cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazol a uma razão molar de 0,32 : 1,00 : 1,00, correspondendo a uma fração molar de alumínio (X_{Al}) de 0,57.

Os experimentos de polimerização do etileno foram conduzidos em um reator de vidro de parede dupla de 120 mL de volume interno, como previamente descrito utilizando tolueno (80 mL) como co-solvente.¹⁷ No primeiro ciclo a quantidade de composto alquilalúminio adicionada era a contida no líquido iônico (2), como sintetizado. Após 1 hora de reação, a agitação foi interrompida, permitindo a separação da solução catalítica e a solução polimérica. O segundo ciclo de reação foi feito introduzindo-se 2 mL de uma solução 2M de TMA (4 mmoles) e 80 mL de tolueno, e o mesmo procedimento foi repetido no terceiro ciclo de reação.

Os polímeros foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel (103, 104 e 106 Å) e um detector de índice de refração. As análises foram conduzidas utilizando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente, a 140°C, e os pesos moleculares foram calculados utilizando uma curva de calibração com padrões de polietileno, polipropileno e poliestireno. As temperaturas de fusão da parte cristalina foram determinadas por calorimetria de varredura diferencial utilizando o calorímetro TA DSC 2010 operando a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Os materiais foram resfriados a partir do estado fundido (200 °C) até -40 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ e o ponto de fusão foi determinado em uma segunda varredura. O grau de cristalinidade foi calculado a partir dos termogramas do DSC através da entalpia de fusão (o valor de 293 J.g⁻¹ foi adotado para um material 100% cristalino).

A microestrutura, i.e. tipo e quantidade de ramificações foi determinada conforme descrito previamente¹⁷ utilizando ¹³C NMR. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 75 MHz e 90°C, com um ângulo de pulso de 71,7°, tempo de aquisição de 1,5s e intervalo de 4,0s. Amostras de polímero em solução (10%w/v) foram preparadas em o-

diclorobenzeno e benzeno-d₆ (20 %v/v) em um tubo de amostra de 5mm.

Resultados e Discussão

O primeiro ciclo de polimerização do etileno foi conduzido adicionando-se ao reator uma solução de dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina-níquel(II) (1) em tolueno, previamente saturado com etileno gasoso e o líquido iônico organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (2). O meio reacional tornou-se imediatamente de cor púrpura e a polimerização foi observada através da elevação de temperatura do meio e do consumo de etileno. Ao término de uma hora, a agitação é interrompida permitindo a separação das duas fases, como ilustrado na Figura 1.

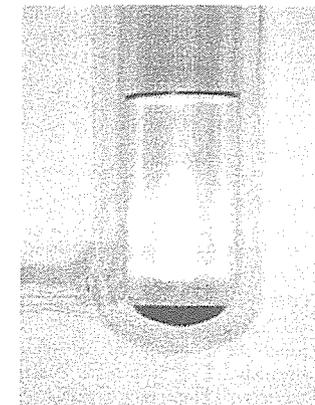


Figura 1. Polimerização bifásica do etileno com dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina-níquel(II) (1) dissolvido no líquido iônico organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (2).

A fase superior é uma solução de tolueno contendo dissolvido o polietileno formado e o monômero não reagido. A fase inferior é uma solução de cor púrpura contendo as espécies ativas, complexos níquel-diimina, dissolvidas no líquido iônico. Estas fases são decantadas e o segundo ciclo da reação de polimerização foi iniciado introduzindo-se uma nova quantidade co-solvente e uma nova alíquota de TMA, com o intuito de repor o alquilalúminio livre extraído pela fase orgânica. O mesmo procedimento foi adotado no terceiro ciclo de reação.

A Tabela 1 mostra os resultados do desempenho catalítico e algumas propriedades dos polietilenos obtidos sob diferentes condições de reação e diferentes ciclos (reações conduzidas a três diferentes temperaturas e dois ou três ciclos de polimerização com a mesma solução de níquel).

Tabela 1: Polimerização do etileno com dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-níquel(II) (1) dissolvido em organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (2)^{a1}:

Entrada	Ciclo	Temp. (°C)	Desempenho Catalítico		DSC		GPC		Ramificações ^{b1}		
			Produção (g)	Produtividade (g/mol.h)	T _m (°C)	Cristal. (%)	Mw.10 ⁻³ (g/mol)	Mw/Mn	Total	Metil	Longas
1 ^{c1}	-	10	0.16	08	84	23	98	-	nd ^d	nd	Nd
2 ^{c1}	-	-10	0.24	19	123	55	281	3.6	nd	nd	nd
3	1 ^o	-10	0.1	5	123	39	388	-	nd	nd	nd
3	2 ^o	-10	1.9	96	114 / 121	38	bimodal	-	nd	nd	nd
Solúvel ^{f1}	-	-	-	-	-	-	-	-	87	55	13
Insolúvel ^{f1}	-	-	-	-	120	45	-	-	nd	nd	nd
3	3 ^o	-10	3.0	198	110 / 120	37	bimodal	-	nd	nd	nd
4	1 ^o	0	1.4	71	113	39	538	1.5	12	12	0
4	2 ^o	0	1.7	85	111	28	bimodal	-	nd	nd	nd
4	3 ^o	0	2.4	122	109	39	bimodal	-	35	22	4
5	1 ^o	10	1.9	93	85	18	280	2.3	53	35	9
5	2 ^o	10	6.5	324	91	32	42	2.3	56	34	11

a) Condições de reação: pressão de etileno = 1.05 atm; solvente: organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol (2.0 mL), co-solvente: tolueno (80 mL); [Ni]: 20μmoles; co-catalisador adicionado no reciclo: TMA (4mmoles); b) número de ramificações por 1000 átomos de carbono da cadeia polimérica, c) reações conduzidas em meio homogêneo (tolueno como solvente), d) nd: não determinado, e) fração solúvel em hexano, f) fração insolúvel em hexano.

Desempenho Catalítico

O desempenho de 1 dissolvido no líquido iônico organocloroaluminato 2 é fortemente dependente da temperatura de reação. Comparando as entradas 3.1., 4.1 e 5.1. pode ser visto que a produtividade aumenta de 5 kg.mol⁻¹.h⁻¹ para 93 kg.mol⁻¹.h⁻¹ quando a temperatura de reação muda de -10°C to 10°C.

Mais notável é o aumento da atividade nos sucessivos ciclos de polimerização com o mesmo complexo de níquel. Comparando as entradas 3.1, 3.2 e 3.3 pode ser visto que a baixa produtividade inicial, limitada a 5 kg.mol⁻¹.h⁻¹ cresce para 96 kg.mol⁻¹.h⁻¹ no segundo ciclo e atinge 198 kg.mol⁻¹.h⁻¹ no terceiro ciclo. O mesmo comportamento é observado para todas as temperaturas estudadas permitindo a obtenção de produtividades superiores a 324 kg.mol⁻¹.h⁻¹.

É importante notar que o primeiro ciclo de reação foi conduzido com um líquido cuja fração molar em alumínio (X_{Al}) é de 0.57, o que corresponde a presença de 2.4 mmoles de AlEtCl₂ inicialmente adicionados na composição do líquido iônico presente no interior do reator. A extração das espécies solúveis de alquilalúminio com tolueno resulta em um líquido iônico com X_{Al} de aproximadamente 0.50, i.e., uma mistura 1:1 de ânions AlX₄R_n e cátions MBI. A adição de 4 mmoles de TMA, no segundo ciclo, resulta em um X_{Al} de 0.60, garantindo a

manutenção de um líquido iônico organocloroaluminato ácido como solvente para a polimerização.

O aumento da produtividade nos sucessivos ciclos de polimerização e as altas atividades atingidas conduzem a especulações sobre a natureza do efeito observado. Deve-se levar em conta que as espécies ativas na polimerização do etileno com complexos de níquel-diimina têm sido aceitas como sendo complexos catiônicos alquil-níquel.¹⁸ Dependendo das características do meio reacional, estes centros catiônicos do níquel podem formar pares iônicos ou dissociarem-se de seus ânions organocloroaluminatos. Na fase homogênea, o estado predominante deve ser constituído de pares iônicos próximos mas nos líquidos iônicos polares, estas espécies provavelmente estarão totalmente dissociadas. Espera-se que estes centros catiônicos do níquel totalmente dissociados ofereçam maior facilidade na aproximação do monômero etileno e resulte na elevação da produtividade na polimerização observada no líquido iônico.

Propriedades dos Materiais

A variação na temperatura de reação de -10°C até 10°C determina uma queda na T_m, de 123°C para 85°C (entradas 3.1, 4.1 e 5.1). Esta queda é basicamente uma consequência do aumento das ramificações, um resultado previamente reportado por diversos autores^{4,5}, mas também é acompanhado por um decréscimo do M_w de 388.10³ g.mol⁻¹ para 280.10³ g.mol⁻¹.

Os polietilenos obtidos no primeiro, segundo e terceiro ciclos, com o mesmo complexo de níquel, têm diferentes propriedades. A Figura 2 mostra as curvas de GPC de sucessivos ciclos, apontando a formação de um padrão bimodal.

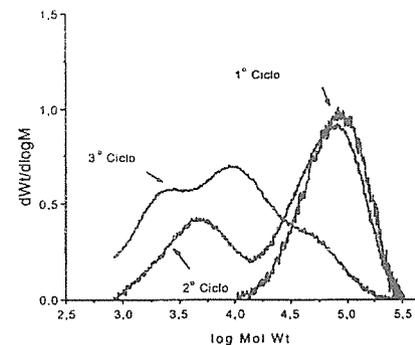


Figura 2. Curvas de GPC de polietilenos obtidos em três ciclos sucessivos com o mesmo complexo de níquel (correspondendo às entradas 3.1, 3.2 e 3.3).

A curva de GPC dos polietilenos obtidos no segundo ciclo apresentam um pico de elevado peso molecular centrado em 70.10³ g.mol⁻¹ (M_w) e um pico de baixo peso molecular centrado em 36.10³ g.mol⁻¹.

O produto com distribuição de pesos moleculares bimodal foi submetido a uma extração com hexano, com o intuito de determinar as diferentes características das frações poliméricas. Estas frações, solúvel e insolúvel, foram analisadas por DSC mostrando que a fração de baixo peso molecular é totalmente amorfa e a fração de elevado peso molecular apresenta 45% de cristalinidade, com uma T_m de 120 °C. O caráter amorfo da fração de baixo peso molecular está associado principalmente com o elevado grau de ramificações da mesma, o qual atinge 87 ramificações/1000 átomos de carbono da cadeia.

A formação de dois tipos distintos de polietilenos, com diferenças marcantes entre seus pesos moleculares e sua microestrutura sugerem a existência de dois tipos de processos de crescimento da cadeia polimérica. Processos tais como controle difusional do monômero^{19,21} e decréscimo da taxa de transferência com o tamanho da cadeia^{22, 23} não podem explicar a formação de um padrão bimodal na distribuição de pesos moleculares. Uma explicação pode ser a formação de mais de um tipo de espécie ativa no líquido iônico [centros ativos não uniformes].^{24,25}

Como já fora mencionado, as espécies ativas nesta polimerização provavelmente são complexos catiônicos de níquel-diimina, os quais estão associados com diferentes

espécies iônicas cuja existência é conhecida. A formação destes complexos de par iônico contendo diferentes contra-íons explicam a variação na natureza e no desempenho das espécies ativas durante os reciclos como uma simples consequência da modificação dos fragmentos organoaluminato presentes no líquido iônico em cada situação.

Conclusões

Em resumo estes resultados mostram que o sistema dicloreto de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina-níquel (II) dissolvido no líquido iônico organocloroaluminato de 1-n-butil-3-metilimidazol pode polimerizar etileno sob brandas condições reacionais (pressão de etileno de 1050 mbar, -10°C até 10°C). Um sistema bifásico característico é obtido e reciclado como demonstrado. A dinâmica do ânion organocloroaluminato, o qual altera sua composição em função da extração das frações solúveis ou adição de alíquotas de alquilalúminio proporcionam a formação de diferentes espécies ativas e, como consequência, produzem polietilenos com diferentes distribuições de pesos moleculares.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPERGS pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
- G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 429.
- L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- T. Schleis, T.P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *569*, 159.
- R.F. de Souza, R.S. Mauler, L.C. Simon, F.F. Nunes, D.V.S. Vescia, A. Cavagnoli, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 795.
- L.C. Simon, R.S. Mauler, R.F. de Souza, *J. Polym. Sci. A: Pol. Chem.*, **1999**, *37*, 4656.
- F. Peruch, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7977.
- W.O. 96/23010 (1996), E. I. du Pont de Nemours and Comp. and University of North Carolina at Chapel Hill, invs.: L.K. Johnson et al.; *Chem. Abs.* **1996**, *125*, 222773t.
- W.O. 98/30609 (1998), E. I. du Pont de Nemours and Comp., invs.: L.K. Johnson et al.
- S.D. Ittel, In Proceedings of the Future-Pak'97, Boston, **1997**.
- Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Simon, R.F. de Souza, *J. Catal.*, **1997**, *165*, 275.
- M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, **1998**, *76*, 32.
- S. Einloft, F. Dietrich, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3257; P.A.Z. Suarez, V.M. Selbach, J.E.L. Dullius, S. Einloft, C.M.S. Piatnicki, D.S. Azambuja, R.F. de Souza, J. Dupont, *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*,

2533.; A.L. Monteiro, F.K. Zinn, R.F. de Souza, J. Dupont, *Tetrahedron Assym.*, 1997, 8, 177; J.E.L. Dullius, P.A.Z. Suarez, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics*, 1998, 17, 815.
 14. T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2071.
 15. G. van Koten, K. Vrieze, in: *Adv. Organometal. Chem.*; F.G.A. Stone and R. West, Eds., Acad. Press, New York 1982, 21, 169.
 16. P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.*, 1998, 95, 1626.
 17. G. Galland, R.F. de Souza, R.S. Mauler, F.F. Nunes, *Macromolecules*, 1999, 32, 1620.
 18. X.M. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 10015.

19. V.W. Buls, T.L. Higgins, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 1970, 8, 1025.
 20. W.R. Schmeal, L.R. Streat, *AIChE J.*, 1971, 17, 1188.
 21. W.H. Ray, "Transition Metal Catalytic Polymerizations, Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations" ed. R. P. Quirk, p. 563 (1988). (Proceeding of MMI Congress 1981) Cambridge Univ. Press.
 22. M. Gordon, R.J. Roe, *Polymer*, 1961, 2, 41.
 23. R.J. Roe, *Polymer*, 1961, 2, 60.
 24. A. Clark, G.C. Bailey, *J. Catal.*, 1963, 2, 230, 241.
 25. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, 1959, 34, 21.



Efeito da heterogeneização do $(Cp)_2ZrCl_2$ em sílica sobre as propriedades e morfologia do polietileno obtido

Soraia Teixeira Brandão*, Lilian Maria Tosta Simplicio, Jaime Soares Boaventura

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador - Bahia
 *brandao@ufba.br

Resumo - Abstract

Catalisadores a base de metaloceno $(Cp)_2ZrCl_2$ suportado em sílica foram obtidos através de diferentes rotas de preparação, visando analisar o efeito da rota de heterogeneização do metaloceno sobre a atividade catalítica na polimerização de etileno, bem como nas características e na morfologia do polietileno obtido. Os resultados indicaram existir um influência direta da rota de preparação sobre a atividade catalítica, em particular o tipo de agente modificador utilizado (MAO ou TMA). O grau de cristalinidade do polietileno obtido também foi fortemente influenciado pela rota de preparação do catalisador. Finalmente, polimerizações com catalisadores homogêneo ou heterogêneo conduzem a resinas com morfologia diferenciada.

Catalysts based on the metallocene $(Cp)_2ZrCl_2$ supported on silica were obtained through different preparation routes, aiming at analyzing the effect of the metallocene heterogenization route on the polymerization catalytic activity and on the polyethylene properties. The results indicated a direct influence of the catalyst preparation route on the catalytic activity, particularly the type of pre-treatment agent (MAO or TMA), as well on the polyethene crystallinity. Finally, polymerizations with homogeneous or heterogeneous catalyst yielded resins with distinct morphology.

Introdução

Sistemas catalíticos a base de metalocenos na presença de um cocatalisador alquilalúminio têm se mostrado bastante eficazes na polimerização de olefinas. Em comparação com os catalisadores convencionais Ziegler-Natta, os catalisadores a base de metalocenos suportados oferecem grande versatilidade e flexibilidade na síntese e no controle da estrutura de poliolefinas¹.

Mas, apesar das inúmeras vantagens, esses sistemas catalíticos apresentam alguns problemas. Dois dos problemas mais comuns são a dificuldade no controle da morfologia dos polímeros obtidos além da formação de *fouling* no reator¹ e a grande quantidade de cocatalisador, metilalúmino xano (MAO), necessária para a obtenção de uma elevada atividade catalítica².

Uma das maneiras encontradas para solucionar esses problemas é imobilizar o complexo metalocênico em um suporte. Nesse caso, o objetivo é proporcionar a incorporação do metaloceno sem alterar as propriedades

do complexo metalocênico (elevada atividade catalítica, controle da estereoquímica, obtenção de polímeros com distribuição estatística de comonômero, etc.)³.

A polimerização utilizando metalocenos suportados apresenta características bastante favoráveis à adaptação desses novos catalisadores aos processos industriais já existentes. Os sistemas a base de metalocenos suportados, apesar de apresentarem menor atividade, permitem a obtenção de polímeros com melhores propriedades em comparação com sistemas homogêneos⁴.

Estudos realizados^{1,5,6,7} têm mostrado que a natureza do suporte e do metaloceno utilizados, bem como a técnica empregada para suportar o metaloceno, têm uma grande influência na atividade catalítica e nas características do polímero obtido, tais como morfologia e distribuição de peso molecular. Segundo estes estudos, existe uma relação direta entre a morfologia do polímero obtido e a morfologia do catalisador e, conseqüentemente, do suporte utilizado. Ou seja, o polímero obtido teria uma morfologia idêntica à do suporte utilizado. Assim,

variando-se a natureza do suporte ou do metaloceno, tornar-se-ia possível a obtenção de sistemas catalíticos com diferentes atividades e polímeros com diferentes características finais.

Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização e avaliação de sistemas catalíticos a base de metalocenos suportados em sílica, bem como um estudo do efeito de diferentes rotas experimentais empregadas na síntese destes sistemas catalíticos sobre a atividade dos mesmos na polimerização de etileno e sobre as características finais do polímero obtido.

Experimental

Todos os procedimentos experimentais foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio utilizando técnicas Schlenk.

Reagentes

O solvente utilizado, tolueno comercial, foi refluxado sob sódio metálico utilizando benzofenona como indicador; o suporte foi a sílica Grace 952. O metilaluminoxano (MAO) dissolvido em tolueno a 15% em peso, utilizado como cocatalisador e agente modificador, e trimetilalumínio (TMA) dissolvido em tolueno a 12% em peso, utilizado como agente modificador, foram fornecidos pela Akzo - Nobel. O metaloceno, $(Cp)_2ZrCl_2$, foi fornecido pela Strem Chemical.

Síntese dos catalisadores

Com o objetivo de se estudar o efeito da rota de heterogeneização do metaloceno empregada sobre a atividade dos catalisadores e sobre as características dos polímeros obtidos, os catalisadores foram sintetizados seguindo diferentes rotas experimentais. Nestas rotas os seguintes parâmetros foram modificados: tipo de agente modificador utilizado (trimetilalumínio - TMA ou metilaluminoxano - MAO), ordem de adição do agente modificador (direta - agente modificador sobre a sílica ou inversa - sílica sobre o agente modificador) e temperatura de impregnação - temperatura na qual o metaloceno reage com a sílica modificada (30°C ou 60°C). Os catalisadores foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita a seguir; as condições de síntese de cada um dos catalisadores preparados neste trabalho é apresentado na tabela 1.

Inicialmente, uma suspensão de 500 mg sílica em 12 mL de tolueno previamente tratado permaneceu em contato com o agente modificador (MAO ou TMA) durante uma hora a uma temperatura de 30°C. Após este período, a sílica tratada foi então filtrada e lavada com tolueno, para remoção de excesso de agente modificador; à mesma, foi adicionada uma solução do catalisador metaloceno (16,02 mg de $(Cp)_2ZrCl_2$) homogêneo em tolueno. Essa suspensão permaneceu sob agitação por duas horas à temperatura de impregnação (30 ou 60°C, conforme a rota adotada). Ao final dessa etapa, o catalisador heterogêneo obtido foi filtrado, lavado com tolueno, para remoção do excesso de metaloceno, seco, e testado em reação de polimerização de etileno

Testes Catalíticos

Os catalisadores sintetizados foram avaliados quanto à atividade em reação de polimerização do etileno, em planta em escala de bancada. O procedimento de polimerização do etileno seguiu a seguinte rota: à um reator de vidro de 500 mL acoplado a um banho termostático e um agitador mecânico, sob atmosfera inerte de nitrogênio, adiciona-se tolueno (solvente) isento de umidade, logo após metilaluminoxano - MAO (cocatalisador) e, em seguida a suspensão em tolueno do catalisador. O sistema então, permanece sob pressão absoluta constante de etileno e sob agitação à uma temperatura fixa durante uma hora. O polímero obtido é então filtrado, seco e armazenado para caracterizações posteriores.

Caracterizações

O teor de zircônio nos catalisadores sintetizados foi determinado por meio da técnica de ICP-AES, a partir da amostra dissolvida em ácido fluorídrico. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade das resinas produzidas foram determinados por meio de técnica de DSC, utilizando-se um equipamento Shimadzu TA-50, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto em atmosfera de nitrogênio. Foram obtidas micrografias tanto do suporte original como de partículas do polímero por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Zeiss, modelo DSM-240A.

Tabela 1. Condições de síntese dos catalisadores

CATALISADOR	SZ-09	SZ-10	SZ-11	SZ-12
Agente modificador	MAO	MAO	TMA	TMA
volume de agente modificador (mL)	1,2	1,2	3,7	3,7
Ordem de adição do agente modificador	inversa	direta	inversa	direta
Temperatura de impregnação (°C)	30	60	60	30

Ordem inversa: suporte (sílica) adicionado à solução do agente modificador em tolueno; ordem direta: solução de agente modificador em tolueno adicionado à suspensão do suporte.

Resultados e Discussão

Efeito da rota de preparação sobre a atividade catalítica

Observando-se a tabela 2 pode-se notar que o catalisador que apresentou melhor desempenho na polimerização do etileno foi o SZ-11, catalisador sintetizado utilizando trimetilalumínio como agente modificador, obedecendo a uma ordem inversa de adição e a uma temperatura de impregnação de 60°C.

Esse melhor desempenho pode ser atribuído à formação de espécies cataliticamente mais ativas em comparação com os outros catalisadores. As espécies formadas não foram ainda identificadas; dessa forma, não está bem esclarecido que tipo de ligação é formada entre a

sílica, o agente modificador e o metaloceno. Alguns autores^{3, 8, 9, 10} propõem que o trimetilalumínio ou o metilaluminoxano modificariam os grupos silanol gerando uma espécie precursora, onde o alumínio estaria diretamente ligado a átomos de oxigênio superficiais. A seguir o cátion metálico do metaloceno se coordenaria às espécies precursoras superficiais.

Também pode ser observado que os catalisadores sintetizados utilizando trimetilalumínio como agente modificador apresentaram uma melhor performance catalítica que os catalisadores sintetizados utilizando metilaluminoxano, sob as mesmas condições de reação. Desta maneira, podemos observar que existe uma influência direta da rota de heterogeneização empregada sobre a atividade dos catalisadores obtidos, o que está de acordo com o previsto na literatura^{1,7}.

Tabela 2. Resultados de atividade catalítica e características dos polímeros obtidos

CATALISADOR	$(Cp)_2ZrCl_2$	SZ-09	SZ-10	SZ-11	SZ-12
TEOR DE Zr (% mássica)	31	0,9	1,0	0,9	1,0
ATIVIDADE (Kg _{PE} .molZr ⁻¹ .h ⁻¹ .atm ⁻¹)	895	164	97	657	229
TEMPERATURA DE FUSÃO* (°C)	132	133	133	133	134
CRISTALINIDADE (%)	55	50	30	61	54

Condições de polimerização: relação Al/Zr= 500 (1000 para homogêneo); volume de MAO= 2,16 mL (4,3 para homogêneo); temperatura da reação= 50°C; solvente= tolueno; pressão de etileno= 1 atm. * relativo ao polímero.

Efeito da rota de preparação sobre as características dos polímeros obtidos

Através das micrografias de cada um dos polímeros obtidos com os diferentes catalisadores sintetizados e com

o catalisador metaloceno em fase homogênea (fig. 1a, 1b e 1d) tornou-se possível observar que a morfologia dos polímeros obtidos com o metaloceno em fase homogênea é diferente daquela obtida com o catalisador suportado. Os polímeros obtidos com o catalisador em fase

homogênea em geral apresentam uma textura do aglomerado mais porosa, enquanto que aqueles obtidos com o catalisador suportado apresentam, em geral, uma textura mais compacta, mostrando que a heterogeneização do metaloceno afeta diretamente as características do polímero obtido.

Numa tentativa de relacionar a rota de heterogeneização dos catalisadores com as características do polímero, foi realizada uma comparação entre a morfologia dos polímeros obtidos com os catalisadores sintetizados por meio de diferentes rotas experimentais. Observando a figura 1b e 1d pode-se notar que independente da rota de heterogeneização empregada, os polímeros obtidos apresentam as mesmas características morfológicas.

De acordo com a literatura^{5,6}, o tipo de suporte empregado na heterogeneização do metaloceno afetaria diretamente as características finais do polímero obtido, ou seja, a morfologia do polímero seria uma réplica da morfologia do catalisador e, conseqüentemente, do suporte utilizado.

Nas figuras 1c e 1d são apresentadas as micrografias do suporte sílica e do polietileno originado com o catalisador suportado. A micrografia da sílica indica grãos com predominância de forma arredondada, e uma certa variação no tamanho. Observando a figura 1d, podemos

notar que o grão do polímero apresenta uma forma regular, com certa similaridade aos grãos mais regulares da sílica (figura 1c)⁵.

Os polímeros sintetizados apresentaram ponto de fusão em torno de 132-134°C, característico do polietileno industrial. Além disso, as análises por DSC permitiram estimar a cristalinidade dos polímeros obtidos. De acordo com a tabela 2 pode-se observar que existe uma mesma tendência nos resultados das atividades utilizando diferentes catalisadores e no grau de cristalinidade dos polímeros obtidos. Este fato indica que além de haver uma relação entre as diferentes rotas de heterogeneização e a atividade dos catalisadores sintetizados, estas rotas de heterogeneização também poderiam afetar a cristalinidade dos materiais obtidos.

A diminuição da cristalinidade com a menor atividade catalítica pode ser parcialmente causada pela presença de material inorgânico no polímero. Ou seja, nos sistemas de menor atividade catalítica, o cocatalisador utilizado estaria em excesso em relação aos sítios precursores do catalisador. Assim sendo, no final da polimerização o cocatalisador ao entrar em contato com a umidade do ar reagiria formando material inorgânico que precipitaria juntamente ao polietileno.

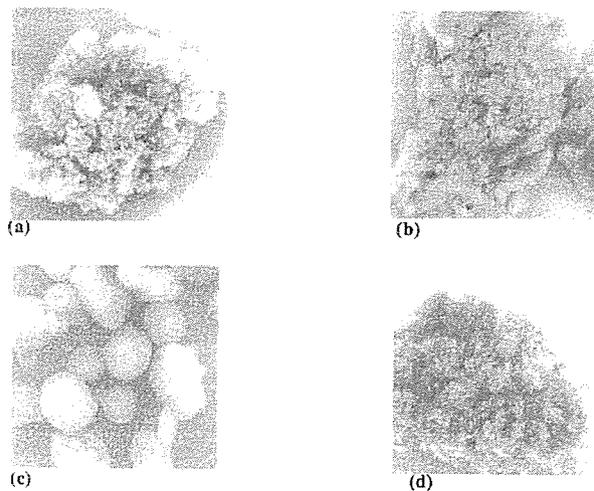


Figura 1. Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV):

- a) polímero obtido com catalisador homogêneo (350x);
- b) polímero obtido com catalisador SZ-10 (350x);
- c) suporte sílica (500x);
- d) polímero obtido com catalisador SZ-11 (350x).

Conclusões

Existe uma influência direta da rota de heterogeneização empregada sobre a atividade dos catalisadores obtidos, em particular o agente modificador (MAO ou TMA) utilizado.

Os polímeros obtidos com o catalisador em fase homogênea apresentam características morfológicas diferentes daqueles obtidos com o suportado, mostrando assim que a heterogeneização do metaloceno tem influência direta sobre essas características.

O grão do polímero obtido apresenta uma forma regular, com certa similaridade aos grãos mais regulares da sílica utilizada como suporte do catalisador.

Os polímeros sintetizados apresentaram ponto de fusão em torno de 132-134°C, característico do polietileno industrial, e pode-se observar que existe uma mesma tendência nos resultados das atividades utilizando diferentes catalisadores e no grau de cristalinidade dos polímeros obtidos. Este fato indica que além de haver uma relação entre as diferentes rotas de heterogeneização e a atividade dos catalisadores sintetizados, estas rotas de heterogeneização também poderiam afetar a cristalinidade dos materiais obtidos.

Agradecimentos

Ao PADCT/CNPq pelos recursos que permitiram a montagem da infra-estrutura utilizada e pelas bolsas de iniciação científica dos alunos que participaram desse

trabalho. À doutoranda Sarah Rios pela realização das micrografias utilizando o MEV da UFSCar.

Referências Bibliográficas

1. M. R. Ribeiro; A. Defieux; M. F. Portela. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224.
2. J. H. Z. dos Santos; P. P. Greco; F. C. Stedile; J. Dupont. *J. Mol. Catal.* **2000**, *154*, 103.
3. J. C. W. Chien; D. He. *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **1991**, *29*, 1603.
4. M. M. C. Forte; M. S. L. Miranda. *Química e Derivados*, **1995**, 28.
5. R. Quijada; R. Rojas; L. Alzamora; J. Retuert; F. M. Rabagliati. *Catal. Lett.* **1997**, *46*, 107.
6. R. Quijada; R. Rojas; A. Narvaez; L. Alzamora; J. Retuert; F. M. Rabagliati. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *166*, 207.
7. J. H. Z. dos Santos; S. Dorneles; F. C. Stedile; J. Dupont; M. M. C. Forte; I. J. R. Baumvol. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3529.
8. G. Braca; G. Sbrana; A. M. R. Galletti; A. Altomare; G. Arribas; M. Michelotti; F. Ciardelli. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 113.
9. K. Soga; Nakatani. *Macromolecules* **1990**, *23*, 957.
10. A. M. Uusitalo; T. T. Pakkanen; M. Kröger-Laukkanen; L. Niinistö; K. Hakala; S. Paavola; B. Löfgren. *J. Mol. Catal.* **2000**, *160*, 343.



Oligomerização e Cooligomerização de Etileno, de α -Olefinas e de Acrilatos empregando um Catalisador Catiônico de Paládio (II) Contendo o Ligante 2-Acetil-2,6-Diisopropilfenilimina-Piridina

Simoni M. Plentz Meneghetti^{1,2,†}, Pierre Lutz¹, Jacky Kress²

¹Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, Strasbourg, França

²Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, Strasbourg, França
simoniplentz@aol.com

Resumo - Abstract

O complexo catiônico de paládio (II) contendo o ligante 2-acetil-2,6-diisopropilfenilimina-piridina ($Cat^+BAR'_4$) foi testado cataliticamente em presença de etileno, α -olefinas e acrilatos, conduzindo em todos os casos à obtenção de oligômeros ou cooligômeros. A caracterização detalhada destes oligômeros e cooligômeros permitiu a obtenção de informações mecanísticas importantes que podem ser aplicadas aos sistemas de polimerização análogos VERSIPOLTM.

Catalytic tests with a cationic palladium (II) complex bearing 2-acetyl-2,6-diisopropylphenylimine-pyridine as ligand ($Cat^+BAR'_4$), in the presence of ethylene, α -olefins, and acrylates have been performed. In all cases oligomers or cooligomers have been obtained. The full characterization of these oligomers and cooligomers permitted to achieve important mechanistic information that can be extended to the analogous VERSIPOLTM polymerization systems.

Introdução

Trabalhos recentes de Brookhart e colaboradores [1-3] abriram novas perspectivas no campo da pesquisa e desenvolvimento de polimerização e copolimerização de olefinas. Complexos alquila catiônicos de Pd(II) e Ni(II) contendo ligantes diimina α volumosos (Sistema VERSIPOLTM) (exemplo na figura 1A) foram empregados para obtenção de poliolefinas com rendimentos comparáveis a certos sistemas metalocênicos. Estes ligantes quelatantes dinitrogenados têm um papel muito importante no processo de polimerização em meio homogêneo, merecendo destaque a obtenção de copolímeros olefinas-acrilatos bem como a síntese de polietilenos de propriedades especiais em presença dos complexos de paládio [4,5].

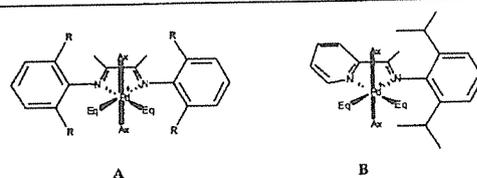


Figura 1. Representação esquemática dos complexos catiônicos de paládio mostrando a proteção estérica dos sítios axiais do complexo pelos substituintes volumosos das diiminas

Neste trabalho nós apresentamos os resultados de nossos estudos referentes ao emprego de um complexo catiônico de paládio (II) contendo o ligante 2-acetil-2,6-diisopropilfenilimina-piridina (figura 1B) como catalisador em presença de etileno, α -olefinas e acrilatos [6]. Nosso objetivo foi verificar os efeitos da utilização, como ligante,

de uma diimina não simétrica, contendo somente um substituinte volumoso associado a uma função piridina.

Experimental

Síntese e caracterização do complexo ($Py-2-CMe-NAr$)PdMe(MeCN)]⁺BAR'₄⁻ (Ar' = 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃, [Cat⁺BAR'₄]⁻)

A síntese e caracterização do complexo catiônico de paládio Cat⁺BAR'₄⁻ (figura 1B) está descrita em detalhes em uma publicação anterior [7].

Reação de oligomerização

Numa reação de oligomerização típica, o experimento é realizado a temperatura de trabalho selecionada, num reator Buchi de 250 mL, equipado com agitação mecânica, previamente purgado com vácuo/argônio. Todas as manipulações são realizadas empregando técnicas de Schlenk. Após adição de solvente (e comonômero quando for o caso) e catalisador o reator é pressurizado com etileno. Após o tempo de reação estabelecido, o reator é despressurizado e o volume total da solução é medido. A diferença entre o volume inicial de solvente e o volume final nos dá o volume de oligômeros formados, que é convertido em gramas considerando a densidade destes. As amostras foram resfriadas para evitar a perda de frações voláteis.

Caracterização dos oligômeros

Os oligômeros foram caracterizados por CG (aparelho HP 5890 SERIES II equipado com coluna CHROMPACK CP-Sil-5 CB, detector FID), CG-MS (aparelho QP5050 - fragmentação por impacto eletrônico), SEC (cromatografia de exclusão de tamanho) (equipamento: bomba KNAUER, injetor automático Waters 712, detector refratométrico diferencial Waters R401, detector espectrométrico UV-visível Shimadzu SPD10A, colunas PLGel 10 μ , porosidade 50Å, 100Å, 500Å e 1000Å). Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (equipamentos Bruker AC-200, AC-300, AM-400 e ARX-500).

Resultados e Discussão

Reatividade do complexo Cat⁺BAR'₄⁻ em oligomerização do etileno

O complexo catalítico Cat⁺BAR'₄⁻ é bastante eficiente na oligomerização do etileno e conduz à obtenção de um óleo. Os resultados referentes ao estudo sistemático da variação das condições de oligomerização (temperatura, tempo de reação e pressão de monômero) são apresentados na tabela 1.

A variação do rendimento em função do tempo de reação é mostrado na figura 2 e revela o grande tempo de vida deste sistema catalítico. O aumento da temperatura de reação tem como consequência um aumento da atividade média do sistema confirmado sua maior estabilidade se comparados ao Sistema VERSIPOLTM [4,6]. O efeito da pressão é dependente da temperatura de

reação. A 30°C o rendimento sofre muito pouco a influência da variação da pressão enquanto a 60°C o rendimento aumenta proporcionalmente à pressão. A hipótese de que o estado estacionário neste tipo de sistema catalítico é o complexo alquila-olefina [8] é respeitado somente a baixas temperaturas neste caso.

Tabela 1: Oligomerização do etileno empregando o catalisador Cat⁺BAR'₄⁻

	Pressão (bar)	Temp. (°C)	Tempo de reação (h)	Rdt. (g)	Atividade (l)	FR (2)
1	6	10	18	0,9	208	45
2	6	30	72	46,4	2700	575
3	6	30	18	20,1	4650	997
4	6	30	6	5,3	3700	789
5	6	30	3	2,6	3600	774
6	6	60	6	23,6	16400	3512
7	2	30	6	4,4	9200	655
8	2	60	6	7	14600	1042

Condições de reação: 60 mL de 1,2 dicloroetano; 0,04 mmol de catalisador

(1) Atividade = g de produto formado / h x bar x mol de catalisador

(2) FR = mol etileno consumido / (mol Pd x h)

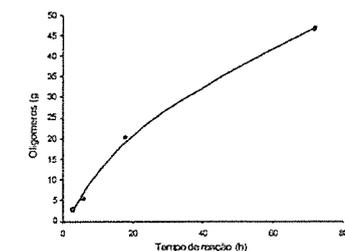


Figura 2. Variação do rendimento em oligoetileno em função do tempo de reação (60 mL de 1,2 dicloroetano, 0,04 mmol de catalisador, 30°C, 6 bar).

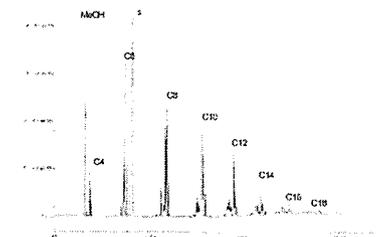


Figura 3. Diagrama obtido por CG para o experimento 3

Os oligoetilenos obtidos foram caracterizados por Cromatografia em Fase Gasosa (CG) (figura 3). A

[†] ULBRA - Universidade Luterana do Brasil - Departamento de Química

atribuição dos picos sucessivos foram realizadas baseando-se em uma mistura padrão de alcanos saturados e confirmada em alguns casos por CG-MS (CG acoplada a um detector de massas). Os valores de massa obtidos por esta última técnica sugerem a presença de uma única insaturação em cada molécula formada.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos por CG. As variações de pressão e temperatura influem muito pouco sobre a composição química da mistura de oligômeros

Tabela 2: Caracterização dos oligoetilenos por CG

	Pressão (bar)	Temp. (°C)	Tempo de reação (h)	M _n CG (1)	Integração relativa para cada fração (%)								
					C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C20
1	6	10	18	147	4	13,4	22,0	20,3	15,7	13,6	9,5	1,0	0,5
2	6	30	72	156	5,4	11,4	17,8	18,5	16,0	13,0	9,4	5,9	2,6
3	6	30	18	152	4,0	13,3	19,4	19,4	16,5	13,0	8,6	4,8	1,0
4	6	30	6	154	3,6	12,6	18,4	18,2	18,1	14,8	9,2	3,0	2,1
5	6	30	3	155	2,8	11,7	17,6	18,1	18,8	18,9	10,5	1,0	0,6
6	6	60	6	157	3,7	12,7	16,8	18,8	16,5	13,7	10,0	5,4	2,4
7	2	30	6	152	4,3	12,6	18,8	19,6	17,2	14,1	9,3	2,6	1,5
8	2	60	6	152	3,7	12,8	18,7	19,1	17,6	15,4	9,9	1,8	1,0

Condições de reação: 60 mL de 1,2 dicloroetano; 0,04 mmol de catalisador

(1) Determinado por CG a partir da integração dos picos e da massa molar de cada fração, com precisão de 10%.

A caracterização das misturas de oligômeros por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹H-RMN) permite verificar a presença de diversos grupos químicos e consequentemente precisar a natureza e a estrutura destes oligômeros. Além dos sinais relativos aos grupamentos CH₂ e CH₃, foram detectadas a presença de três tipos de insaturações: CH₂=CH-, CH₃-CH=CH-CH₂- e -CH=CH-. A integração destes sinais revela que estes oligômeros são extremamente ramificados (55 CH₃ / 1000 C), porém menos ramificados que os polietilenos obtidos com o complexo de paládio do Sistema VERSIPOL™, em condições reacionais comparáveis (100 CH₃ / 1000 C). A caracterização destes oligoetilenos por ¹³C-RMN confirma a natureza ramificada destas espécies. Cabe salientar que as insaturações observadas são em sua maioria internas.

Oligomerização de α olefinas

A atividade catalítica do complexo Cat⁺BAR₂⁻ foi também investigado em presença de α -olefinas. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3. Este complexo é ativo em presença das olefinas testadas e como esperado a atividade catalítica decresce com o aumento do tamanho da cadeia olefinica [4]. A caracterização detalhada destes oligômeros, por ¹H-RMN, permite afirmar que estes são também ramificados além de indicar a presença de outros dois tipos de insaturações,

obtida em cada caso: o teor relativo de cada fração C_{2n} não varia praticamente de um experimento a outro e a composição de cada fração não muda. A presença de um grande número de isômeros em cada fração indica que estas espécies monoinsaturadas são diversamente ramificadas com a dupla ligação ocupando diversas posições.

além das descritas no caso dos oligoetilenos: CH₂=CRR'- e RR'-C=CH-R''. Aqui novamente a integração dos sinais revela a predominância de insaturações internas.

Tabela 3: Oligomerização de olefinas empregando o catalisador Cat⁺BAR₂⁻

	Monômero	Rdt. (g)	Atividade (3)	FR (4)
3	Etileno(1)	20,1	4650	997
9	Propeno(1)	10,5	2431	347
10	pent-1-eno(2)	1,7	2361	34
11	hex-1-eno(2)	0,9	1250	15

(1) Condições de reação: 60 mL de 1,2 dicloroetano; 0,04 mmol de catalisador; 6 bar de etileno ou de propeno; T=30°C; tempo de reação =18h.

(2) Condições de reação: 30 mL de 1,2 dicloroetano; 30 mL de olefina; 0,04 mmol de catalisador; T=25°C (pent-1-eno) et 30°C (hex-1-eno); tempo de reação =18h

(3) Em g produto formado / (h x bar x mol catalisador) para o etileno e o propeno

Em g produto formado / (h x mol catalisador) para o pent-1-eno e hex-1-eno

(4) mol monômero consumido / (mol Pd x h)

Cooligomerização de pentenos com o etileno

Com o objetivo de verificar a possibilidade de inserção de olefinas formadas por oligomerização do etileno às cadeias de oligômeros em crescimento, nós investigamos a cooligomerização do etileno com o pent-1-eno e o pent-2-eno. A caracterização, por CG, dos oligômeros formados nos dois casos, revelou a presença de frações contendo número ímpar de carbonos (C7, C9, C11, C13), o que confirma a copolimerização e a possibilidade de inserção de oligômeros formados durante o processo de oligomerização.

Cooligomerização de acrilatos com o etileno

Quando o etileno é oligomerizado em presença de acrilato de metila e de acrilato de benzila nós podemos observar por ¹H-RMN a formação de oligômeros contendo a funcionalidade acrílica na extremidade da cadeia ou das ramificações (tabela 4 e figura 4).

Tabela 4: Grupos químicos suplementares observados após cooligomerização entre o etileno e os acrilatos

	Grupos	Deslocamento Químico (ppm)
Acrilato de metila	-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	3,67 (3H, s)
	-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	2,29 (2H, t)
Acrilato de benzila	-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	7,37 (5H, m)
	-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	5,12 (2H, s)
	-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	2,36 (2H, t)

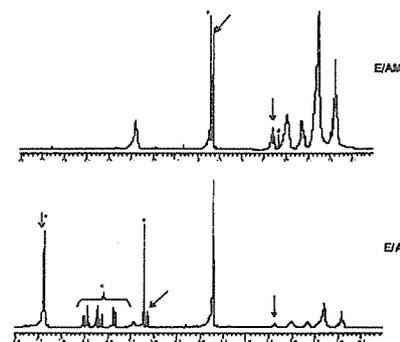


Figura 4: Espectros obtidos por ¹H-RMN dos produtos de cooligomerização entre o etileno e o acrilato de metila (AM) e benzila (ABz). * =resíduo de comonômero; ↓ = picos segundo a tabela 4.

Os resultados das cooligomerizações são apresentados na tabela 5 e nós podemos observar um teor significativo de incorporação dos acrilatos, indicando que o menor

impedimento estérico deste catalisador facilita a entrada destes comonômeros na esfera de coordenação do metal.

Tabela 5: Cooligomerização entre o etileno e os acrilatos de metila e benzila

	Comonômero [l mol/L]	Rdt. (g)	Atividade (1)	% incorp.
12	AM	2,6	600	9,3
12	ABz	4,4	1019	8,2

Condições de reação: 60 mL 1,2 dicloroetano + comonômero; 0,04 mmol de catalisador; T=30°C; tempo de reação =18h, 6 bar de etileno.

(1) g produto formado / (h x bar x mol de catalisador)

(2) Determinado por RMN ¹H

A confirmação de que as moléculas de acrilato estão presentes em todas as frações de oligômeros foi efetuada. no caso do cooligômero etileno-acrilato de benzila, por SEC com detecção por índice de refração (RI) e ultravioleta (UV) (figura 5). Este diagrama SEC se caracteriza pela presença de uma banda de absorção UV (que indica a presença do cromóforo aromático) correspondendo ao mesmo volume de eluição observado por detecção RI, para o copolímero.

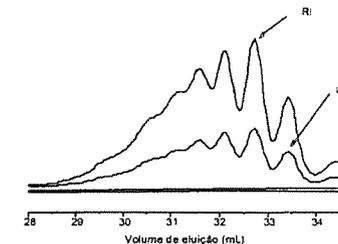


Figura 5: Diagrama SEC do cooligômero etileno-ABz, utilizando detecção RI (índice de refração) e UV (ultravioleta).

Discussão

O principal efeito induzido pela supressão de um dos substituintes volumosos da diimina α (figura 1) é a redução das massa molares com a obtenção de oligômeros no lugar de polímeros de massa elevada. Os valores de M_n destes oligômeros se situam entre 150 e 240 g/mol, qualquer que seja a olefina, a pressão de monômero, a temperatura, o tempo de reação ou a natureza dos comonômeros utilizados.

A proteção dos sítios axiais do paládio somente por um substituinte volumoso é limitada, permitindo então a coordenação dos monômeros a estes sítios, bem como acelerando as reações de transferência de cadeia [8-10]. O número inferior de ramificações observado no caso dos oligoetilenos, bem como o teor superior de incorporação de acrilatos, em comparação aos resultados obtidos com o

sistema VERSIPOL™, podem também ser explicados desta maneira.

Muitas analogias entre o sistema aqui estudado (que permite exclusivamente a obtenção de oligômeros) e o sistema VERSIPOL™ (que permite a obtenção de polímeros) podem ser feitas:

- o catalisador $\text{Cat}^+ \text{BAR}_4^-$ não somente ativa o etileno, mas também as α -olefinas e os acrilatos.
- a obtenção de oligoetilenos extremamente ramificados e de oligoolefinas menos ramificadas que previsto, indicando a existência do processo de migração do paládio ao longo das cadeias em crescimento [11-17].
- a localização das funções ésteres, no caso dos co-oligômeros etileno-acrilatos, na extremidade das ramificações, confirmando o mecanismo de inserção e isomerização [18,19].

A obtenção de oligômeros pode não oferecer um grande interesse a nível de síntese, mas permite obter informações mecanísticas preciosas que podem ser aplicadas aos sistemas análogos de polimerização:

• a presença em cada fração de oligômeros de múltiplos isômeros, o que ilustra claramente o processo de isomerização já mencionado anteriormente.

• a confirmação da eliminação β como modo de transferência de cadeia (a presença de uma ligação dupla por molécula de oligômero foi confirmada por $^1\text{H-RMN}$ e por $^{13}\text{C-RMN}$). Esta eliminação β pode ocorrer após uma etapa de inserção ou diversas etapas de isomerização, para formar uma olefina terminal ou interna, segundo figura 6 A e B).

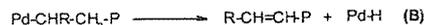


Figura 6: Representação esquemática da eliminação β

Entretanto, o predomínio de insaturações internas (cerca de 99%) ou de grupos Me-CH=CH-P (cerca de 50%), não fornece informações sobre a frequência relativa destes dois tipos de transferência de cadeia, em razão das reações de migração da insaturação nas olefinas formadas.

• a capacidade do complexo $\text{Cat}^+ \text{BAR}_4^-$ de catalisar a migração reversível das insaturações olefinicas, seja dos monômeros de partida (pent-1-eno, pent-2-eno, hex-1-eno) ou dos oligômeros formado (figura 7). A presença essencialmente de olefinas internas na composição final dos oligômeros, pode ser explicada pela tendência de atingirmos a composição de equilíbrio termodinâmico, deslocado em favor das insaturações internas.

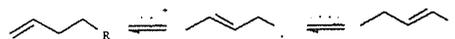


Figura 7: Migração reversível da dupla ligação.

• a possibilidade de inserir olefinas longas nas cadeias de polietileno em crescimento, que foi confirmada diretamente pela co-oligomerização do etileno com os pentenos. Este tipo de inserção já havia sido demonstrada anteriormente pelo nosso grupo, no caso de copolimerização do etileno com macromonômeros [4,20]. Cabe salientar ainda que a inserção efetiva de pent-2-eno mostra que a presença de insaturações terminais não é imperativa neste processo, e a migração "in situ" das duplas ligações internas a posições terminais constitui uma fonte de tais funcionalidades.

A inserção de produtos insaturados (oligômeros ou polímeros) devem contribuir então para formação de espécies ramificadas, como mostrado na figura 8, paralelamente ao processos de isomerização postulado na literatura [8,10].

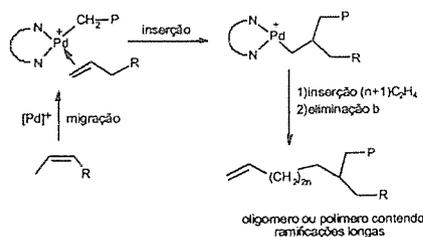


Figura 8: Esquema de formação de espécies ramificadas.

Conclusões

Os testes catalíticos empregando o catalisador $\text{Cat}^+ \text{BAR}_4^-$ em presença de etileno ou α -olefinas, com ou sem acrilatos, conduziram à obtenção de oligômeros. A caracterização detalhada destes oligômeros mostrou sua analogia com os polímeros formados empregando os complexos de paládio constituintes do Sistema VERSIPOL™. Nós podemos considerar que estes sistemas de oligomerização modelizam os sistemas de polimerização citados acima, fornecendo informações mecanísticas preciosas.

Dentre estas informações merecem destaque:

- a capacidade deste catalisador a induzir a migração reversível da dupla ligação, convertendo olefinas terminais em olefinas internas e vice-versa.
- de outra parte nós demonstramos a possibilidade de inserir olefinas longas, mesmo internas, nas cadeias em crescimento. Esta inserção deve contribuir, sem dúvida, à formação de ramificações longas, tanto no caso dos oligômeros como no caso de polímeros.

Agradecimentos

Os autores agradecem a todos os colegas que contribuíram para a realização deste trabalho, ao CNRS pelo suporte financeiro (Programa Catalyse et catalyseurs

pour l'industrie et l'environnement) e ao Prof. Dr. Roberto F. de Souza pelas medidas CG-MS. S.P.M. agradece à CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

1. Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414
2. Johnson L.K., Mecking S., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 267
3. WO96/23010 (1996), University of North Carolina at Chapel Hill/Dupont, invs.: Johnson L.K., Killian C.M., Arthur S.D., Feldman J., McCord E., McLain S.J., Kreutzer K.A., Bennett M.A., Coughlin E.B., Ittel S.D.
4. Meneghetti S.P., Kress J., Lutz P.J., *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1823
5. (a) Guan Z., Cotts P.M., McCord E.F., McLain S.J., *Science* 1999, 283, 2059; (b) Guan Z., Cotts P.M., McCord E.F., McLain S.J., *Macromolecules* 2000, 33, 6945
6. S.M.Plentz Meneghetti, Tese de Doutorado, Université Louis Pasteur, Strasbourg, França, 2000
7. Meneghetti S.P., Lutz P.J., Kress J., *Organometallics* 1999, 15, 2734
8. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1169
9. Deng L., Margl P., Ziegler T., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1094
10. Svejda S.A., Johnson L.K., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 10634
11. Deng L., Margl P., Ziegler T., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1094
12. Deng L., Woo T.K., Cavello L., Margl P., Ziegler T., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6177
13. (a) Musaev D.G., Svensson M., Morukuma K., Stromberg S., Zetterberg K., Siegbahn P.E.M., *Organometallics* 1997, 16, 1933 (b) Musaev D.G., Froese R.D.J., Svensson M., Morukuma K., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 367.
14. Musaev D.G., Froese R.D.J., Morukuma K., *Organometallics* 1998, 17, 1850
15. Stromberg S., Zettenberg K., Siegbahn P.E.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 4147
16. Huff R.L., Svejda S.A., Tempel D.J., Leatherman M.D., Johnson L.K., Brookhart M., *Polymer Preprint* 2000, 41, 401
17. Svejda S.A., Johnson L. K., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 10634
18. Mecking S., Johnson L. K., Wang L., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 888
19. Boffa L.S., Novak B.M., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1479
20. Lutz P., Breilling F., Peruch F., Plentz Meneghetti S., Isel F., *Polymer Preprint* 2000, 41, 1889



Estudio de la adición de un ácido de Lewis en Catalizadores Metalocénicos Soportados para la polimerización de etileno

Patricia G. Belelli, María L. Ferreira, Daniel E. Damiani*

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)
Camino La Carrindanga, Km 7, CC 717, (8000) Bahía Blanca - Argentina
e-mail: ddamiani@plapiqui.edu.ar

Resumo - Abstract

El presente trabajo reúne los resultados de las polimerizaciones de etileno realizadas con catalizadores metalocénicos soportados sobre sílice. Se evaluó la adición de un ácido de Lewis (AlCl_3) al sistema base $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$. El aditivo fue agregado de forma externa e interna. El AlCl_3 modifica al sistema base alterando la performance normal del mismo. Los resultados indican un efecto promotor del AlCl_3 para la actividad, siendo muy importante cuando el aditivo es agregado en la formulación del catalizador en forma interna. Diferentes experiencias apoyan la hipótesis de formación de distintas especies de $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ en la superficie del catalizador cuando el AlCl_3 es adicionado internamente. La calidad de los polietilenos cambian en función de dónde es adicionado el ácido de Lewis.

The effect of a Lewis acid (AlCl_3) on the activity and selectivity of $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ supported catalyst was investigated for ethylene polymerization. AlCl_3 was either incorporated onto the surface SiO_2 acting as metallocene carrier or added with additional MAO to the metallocene supported onto a MAO-modified SiO_2 . The additive modifies the catalyst system altering its normal performance. The obtained results show an AlCl_3 promoter effect with the higher effect when the additive is added in the catalyst formulae. When AlCl_3 is internally added, some experiences support the idea that the different species of $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ are fixed onto silica surface. The polyethylene properties change in function of where the Lewis acid is added.

Introducción

Los sistemas homogéneos metaloceno/MAO presentan una muy alta actividad para la polimerización de α -olefinas y polímeros con características especiales. La necesidad de implementar esta nueva generación de catalizadores en los actuales reactores industriales de polimerización (fase gas o slurry), lleva a la inevitable heterogeneización del zirconoceno. Por esta razón, se busca soportar el metaloceno en un material adecuado que brinde la formación de sitios activos con las mismas características que en el catalizador homogéneo. De esta manera, se evita el proceso en solución que además necesita de grandes excesos estequiométricos de MAO para un funcionamiento productivo.

Diferentes estudios se han realizado para soportar el metaloceno desecado utilizando distintas metodologías [1, 2]. Sin embargo, el catalizador de mayor actividad es el que presenta un pretratamiento de la sílice con MAO.

Excepto los espaciadores β], no se encuentra en la literatura abierta el estudio del agregado de aditivos para evaluar los efectos que pudieran tener en la productividad y en las características del polímero. El efecto de los espaciadores es investigado para lograr la formación del sitio activo más alejado de la superficie. En cambio, nuestro interés fue evaluar el alcance de un aditivo adicionado al sistema para lograr alterar los efectos estéricos y/o electrónicos, que son de gran importancia para alcanzar un buen rendimiento del catalizador. Ambos efectos modificarían al mismo tiempo la actividad y la calidad del polímero.

Dentro del estudio de catalizadores soportados para la polimerización de etileno los soportes más investigados son las zeolitas y la sílice. En el presente trabajo se reúnen los resultados de investigar el sistema base $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ modificado con un ácido de Lewis (AlCl_3) de forma externa e interna, en la polimerización de etileno.

Experimental

Materiales

El zirconoceno $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ (Aldrich) y el co-catalizador, 10% MAO en tolueno (Witco), fueron utilizados sin previa purificación. El etileno fue purificado por pasaje por columna conteniendo $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y molecular sieve activada (13X), para la eliminación de O_2 y agua, respectivamente. Todos los catalizadores se prepararon utilizando una SiO_2 tratada a 300°C en alto vacío (Area BET: $352\text{ m}^2/\text{g}$; Diámetro de poro más probable: $249,8\text{ \AA}$; Volumen de poro: $1,67\text{ cm}^3/\text{g}$; $[\text{OH}]: 3,67 \cdot 10^{14}\text{ OH}/\text{cm}^2$). El AlCl_3 fue calidad Merck deshidratado.

Preparación de catalizadores

Se prepararon dos series de catalizadores. **Serie 1:** la sílice fue impregnada con MAO a 50°C durante $\frac{1}{2}\text{h}$ y con agitación. Luego de los lavados a la igual temperatura, se secó en atmósfera de N_2 y se agregó una solución del $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ en tolueno de concentración conocida. La reacción de fijación del metaloceno se realizó a 70°C durante $\frac{1}{2}\text{h}$ con agitación. Posteriormente se lavó con tolueno a la misma temperatura de impregnación. El catalizador fue agregado al medio de reacción y contactado con AlCl_3 a diferentes relaciones $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$. **Serie 2:** estos catalizadores se prepararon siguiendo las mismas condiciones experimentales mencionadas en la Serie 1. La diferencia radica en la

coimpregnación de MAO y AlCl_3 a diferentes relaciones, previo a la deposición del metaloceno. En la Tabla 1 se listan los catalizadores soportados preparados y sus contenidos de Zr y Al. Se utilizó el método de Rojo de Alizarina S para la determinación cuantitativa del Zr en una solución acuosa. El complejo formado es analizado por Espectroscopía U.V./Visible a 540 nm [4]. La determinación de porcentaje de Al fue realizado por Absorción Atómica.

Condiciones de polimerización

La polimerización de etileno se llevó a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable de 600 ml, operando en semibatch a una presión de $1,3\text{ atm}$ y 40°C , utilizando 200 ml de tolueno seco. La concentración de Zr fue cercana a $3,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ y la relación $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1500$. Los reactivos fueron ingresados al reactor mediante jeringa. La reacción es finalizada por la adición de una solución de EtOH/HCl . El polímero es lavado con EtOH , filtrado y secado hasta peso constante.

Caracterización de los polietilenos

Se realizó mediante la técnica Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) utilizando un equipo Perkin Elmer 7 equipado con un procesador de datos Pyris 1.0 beta. Se presentan los resultados obtenidos de la última historia térmica realizada (desde 30°C hasta 180°C a $10^\circ/\text{min}$).

Tabla 1. Caracterización de los Catalizadores Soportados preparados.

Preparación	Nombre	Catalizador Soportado	$[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]^a$	$[\text{AlCl}_3]:[\text{Zr}]$	%Zr	%Al
Serie 1	CATB	$\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	--- ^{b)}	--- ^{b)}	1,12	n.d. ^{c)}
Serie 2	CATAI16	$\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}^*\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$	16	5	0,154	n.d. ^{c)}
Serie 2	CATAI33	$\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}^*\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$	33	0,15	0,61	7,8
Serie 2	CATAI12	$\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}^*\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$	12	0,5	0,64	8,5

- a) Relación de contacto
b) Catalizador utilizado con AlCl_3 externo
c) No determinado

Resultados y Discusión

Se evaluó el Catalizador Soportado con la adición de MAO externo (CATB) y con diferentes relaciones de $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$. Las relaciones de análisis fueron extraídas de los resultados de actividad en el sistema homogéneo [5]. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos a diferentes relaciones $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$. Se encuentra un incremento del 13% en la actividad a la misma relación que se obtuvo el máximo en el catalizador homogéneo.

Un aumento de esta relación disminuye la actividad respecto del máximo alcanzado. A medida que el

contenido de AlCl_3 en el reactor disminuye, el sistema llega al valor de actividad encontrado sin la adición de AlCl_3 . En cambio, cuando la relación $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$ disminuye (aumento de la concentración de AlCl_3 adicionada al sistema) se observa un decremento pronunciado, llegando a la anulación total de los sitios activos. La adición de MAO externo con AlCl_3 actuaría en la reactivación de los sitios desactivados. Posiblemente, el aumento desmedido de la concentración de AlCl_3 conduce a la disminución de la capacidad del MAO de reactivar los sitios desactivados en la etapa de preparación. La formación de un nuevo cocatalizador $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ puede

favorecer la reactivación de los sitios en una relación adecuada.

Tabla 2. Polimerización de etileno con el Catalizador Base CATB con y sin adición de AlCl₃ externo

[MAO]:[AlCl ₃]	[AlCl ₃]:[Zr]	[Al]:[Zr]	Actividad ^{a)}	Actividad ^{b)}
---	0	1550	1014	116,7
33	2	1550	1044	134,2
14	5	1550	1144	131,7
9	6	1300	950	129,2
3	25	1550	97	10,4

^{a)} expresada en kg PP/mol Zr/atm
^{b)} expresada en g PP/g cat/atm

Las curvas cinéticas obtenidas con estos sistemas se presentan en la Figura 1. Las curvas cinéticas correspondientes a polimerizaciones con altas relaciones [MAO]:[AlCl₃] presentan una tendencia creciente en la primera media hora de reacción y luego se mantienen en un estado estacionario. Cuando la relación comienza a ser más baja (alta concentración de AlCl₃) la curva cinética indica una disminución del consumo de etileno a tiempos elevados de reacción. Claramente se observa que los sitios formados en el Catalizador Base son reactivados inicialmente, en la reacción con relación [MAO]:[AlCl₃]=3 pero no son estables en el tiempo. Es posible asumir que a esta relación los sitios activos necesitan un valor umbral mayor de MAO para mantener la actividad en el tiempo.

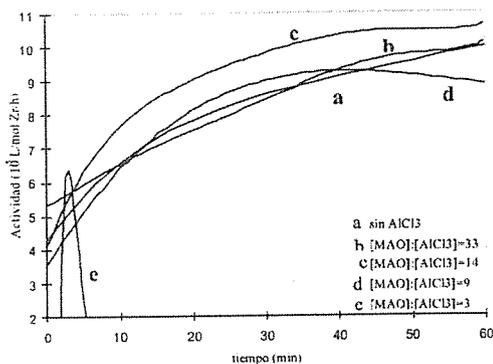


Figura 1. Curvas cinéticas del Catalizador Base Soportado CATB con y sin adición de AlCl₃ externo.

Los polietilenos obtenidos con los catalizadores soportados no fueron separados del catalizador, debido a que una fracción no se logró disolver. Debido a ello, es posible pensar que el polietileno presente una fracción de alto peso molecular o que se comporte como entrecruzado. Existe un tipo de polietileno que se comporta como entrecruzado y se denomina Polietileno con Ramificaciones de Cadenas Largas a partir de la cadena principal (LCB-Long Chain Branched) [6].

Por esta razón, la caracterización de los polímeros se basó en la determinación de los puntos de fusión y porcentaje de cristalinidad. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica DSC.

Tabla 3. Puntos de fusión de Polietilenos obtenidos con el Catalizador Base CATB con y sin adición de AlCl₃.

[MAO]:[AlCl ₃]	P _f (°C)	%Cristalinidad ^{a)}
---	133	57,8
33	134	62,1
14	134	62,5
9	136	61,4
3	134	57,7

^{a)} %Cristalinidad = $\Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^0$, con $\Delta H_f^0 = 292$ J/g para el polietileno 100% cristalino [7].

El valor base del punto de fusión es igual al obtenido con AlCl₃ en la mayoría de las relaciones excepto para la relación [MAO]:[AlCl₃]=9, donde ocurre un leve incremento de 3°. Es el único caso donde el cristal de polietileno presenta una perfección mayor que en el PE obtenido con el Catalizador base CATB. Los polímeros obtenidos con catalizadores metalocenos son semicristalinos, es decir que presentan una fracción amorfa donde se reúnen mayoritariamente las imperfecciones de las cadenas. Cuanto mayor sea el porcentaje de cristalinidad, menor será la masa de polímero que es amorfo.

La Serie 2 de los catalizadores soportados se prepararon considerando que el AlCl₃ actuaría de forma interna mediante la coimpregnación con MAO. Por lo tanto, en la formación de los sitios activos estará presente el ácido de Lewis con MAO en las proporciones mencionadas en la Tabla 1.

En la Tabla 4 se listan los resultados obtenidos para la actividad con la adición de AlCl₃ en la formulación del Catalizador Soportado para la polimerización de etileno. Comparando estos resultados con los obtenidos para los Catalizadores Base, es posible encontrar un aumento de la actividad con el AlCl₃ interno (entre 100 y 200%). Tanto el Catalizador CATAH6 como el CATAH3 presentaron mayores actividades que el Catalizador CATAH2 (aumento

cercano al 40%).

Estos catalizadores fueron evaluados también en la polimerización de propileno [8]. Las condiciones de polimerización fueron similares a las mantenidas durante el estudio con etileno. Sin embargo, los resultados no fueron tan alentadores como los presentados en este trabajo. En todos los casos la adición de AlCl₃ produjo importantes descensos de la actividad, siendo más importantes cuanto mayor es el contenido de AlCl₃ en la formulación del catalizador soportado. Las curvas cinéticas obtenidas para la polimerización de propileno son muy diferentes dependiendo de la relación molar [MAO]:[AlCl₃] de la coimpregnación. Sólo el catalizador soportado CATAH3 mantuvo el consumo de la olefina durante la hora de evaluación. Los dos catalizadores restantes presentaron actividad durante los primeros quince minutos de reacción. La diferencia en la olefina a polimerizar es de vital importancia para el funcionamiento productivo de esta serie de catalizadores y no es atribuida a una simple diferencia estérica entre los monómeros.

Tabla 4. Polimerización de etileno con Catalizadores Soportados con AlCl₃ interno.

Catalizador	Actividad ^{a)}
CATAH6	3360
CATAH3	3355
CATAH2	2360

^{a)} expresada en kg PP/mol Zr/atm/h

A partir de otras experiencias [8, 9], se plantearon diferentes especies de MAO*AlCl₃ sobre los catalizadores soportados [10]. En función de la relación [MAO]:[AlCl₃] presente en la etapa de coimpregnación, la proporción de cada una de las especies varía. Una de las especies de mayor importancia en esta serie de catalizadores es la que da origen a sitios activos formados con AlCl₄ como contraión unido al MAO. Se encontró que en la polimerización de propileno estos sitios no era activos. Sin embargo, sí lo son en la polimerización de etileno [11].

En la Figura 2 se presentan las cinéticas adquiridas en las polimerizaciones de etileno con los tres catalizadores preparados con AlCl₃ interno. Las curvas cinéticas son crecientes durante todo el período de polimerización. Se observa como en el Catalizador CATAH3 existe una mayor uniformidad de sitios activos, mientras que en el Catalizador CATAH6 inicialmente se observa un consumo mayor debido posiblemente a los sitios afectados por la elevada concentración de AlCl₃. La cinética del Catalizador CATAH2 muestra un menor consumo que puede estar asociado a las especies formadas con MAO*AlCl₄ como contraión (que son mayoritarias en este catalizador).

Los resultados de la caracterización de los

polipropilenos se presentan en la Tabla 5. Los puntos de fusión son más bajos que los encontrados con el Catalizador Base. Apparently, la adición de AlCl₃ en la formulación del catalizador soportado produce cambios tanto en la actividad como en la calidad del polímero producido. Los puntos de fusión obtenidos indican que corresponden a polietilenos de baja densidad [2]. La disminución importante de los puntos de fusión de los polietilenos obtenidos con esta serie de catalizadores, puede atribuirse a sitios activos que polimerizan a mayor velocidad. La presencia del AlCl₃ interno modificaría la electrónica del sitio, llegando a insertar moléculas de etileno con tal velocidad que producen un polímero con ramificaciones.

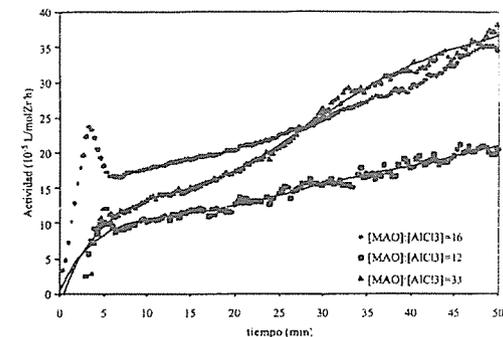


Figura 2. Curvas Cinéticas de Polimerización de Etileno con Catalizadores Soportados preparados con adición de AlCl₃ interno.

Tabla 5. Puntos de fusión de Polietilenos obtenidos con Catalizadores Soportados con adición de AlCl₃ interno

Catalizador	P _f (°C)	%Cristalinidad ^{a)}
CATAH6	111	36,5
CATAH3	114	40,3
CATAH2	117	43,9

^{a)} ver Tabla 3.

Para una mayor caracterización de los polietilenos se realizó un análisis mediante Espectroscopía FT-IR (no presentados aquí). Los espectros indicaron cambios que son consistentes con los resultados obtenidos con el DSC. FT-IR fue útil para afirmar la existencia de grupos vinilos terminales (908,3 cm⁻¹) que son formados por eliminación β-hidruro al monómero y β-hidruro al metal. Es posible que estas macromoléculas de polímero con un grupo olefínico terminal sean incorporadas a la cadena de

polímero crescente para formar ramificações denominadas "ramificações de cadeias largas (LCB)". Posteriores estudos de reologia, poderiam indicar a presença ou não de LCB.

Conclusiones

La adición de un ácido de Lewis como el AlCl_3 modifica al sistema base soportado, alterando la actividad y la calidad del polímero. Cuando es agregado de forma externa, su función sería formar una especie de MAO modificado ($\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$) y reactivar los sitios generados en el catalizador soportado. Elevados contenidos de MAO no favorecen a obtener una mejor actividad. En cambio, cuando el AlCl_3 es adicionado internamente, el sitio activo es formado en presencia del ácido de Lewis. Dicha interacción mejora notablemente el rendimiento del catalizador. A partir de experiencias realizadas (desprendimiento de CH_4 , espectroscopia U.V./Visible) se plantean la existencia de distintas especies de $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ fijadas sobre la superficie de la sílice, que dan origen a sitios activos diferentes. El contenido de cada especie en un catalizador dependerá de la relación $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$ presente en la etapa de coimpregnación.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Nacional del Sur y al CONICET por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

- 1- W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239.
- 2- K. Soga, H. Nakatani, *Macromolec.* **1990**, *23*, 957.
- 3- D. Lee, H. Lee, S. K. Noh, B. K. Song, S. M. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1071.
- 4- F. D. Snell, C. T. Snell, C. A. Snell en *Colorimetric methods of Analysis*, Van Nostrand Co, Inc. **1959**, 334.
- 5- P. G. Bellelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201 (13)*, 1458.
- 6 - A. Malmberg, E. Kokko, P. Lehmus, B. Löfgren, J. V. Seppälä, *Macromolec.* **1998**, *31*, 8448, y referencias incluidas en el trabajo.
- 7- L. Woo, S. P. Westphal, T. K. Ling, A. R. Khare, *Polym. Preprints*, **1998**, *39 (1)*, 203.
- 8- P. G. Bellelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*^D, 3855.
- 9- M. L. Ferreira, P. G. Bellelli and D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202(4)*, 495.
- 10- P. G. Bellelli, Tesis Doctor en Química, Universidad Nacional del Sur, 2001 (a defenderse a fines de Marzo).
- 11- Ch. Janiak en *Metallocenes. Synthesis, reactivity and Application*, A. Togni, R. L. Halterman Eds; Wiley-VCH,

New York, 1998, Vol. 2, 547-623 y referencias incluidas en él.

12- J. Boor en *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979.



Preparação e Caracterização de Catalisadores Cr/SiO_2 para Polimerização de Etileno

Alexandre B. Gaspar e Lídia C. Dieguez

Núcleo de Catalise, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil,

e-mail: lidia@peq.coppe.ufrj.br, FAX: (55-21-5628300)

Resumo - Abstract

Catalisadores Cr/SiO_2 calcinados apresentaram distintas frações de espécies Cr^{6+} e Cr^{3+} em função do sal precursor orgânico ou inorgânico empregado na preparação. Nos catalisadores com presença de Cr^{3+} o perfil de redução das espécies de Cr^{6+} com H_2 foi modificado, resultando em espécies de Cr^{6+} com distintas interações $\text{Cr}-\text{SiO}_2$. Após redução com CO , foi possível avaliar os sítios de Cr^{2+} , ativos na polimerização de etileno, por quimissorção de CO . A quantidade de sítios Cr^{2+} e a atividade na polimerização de etileno são correspondentes à fração de Cr^{6+} observada. Não foi verificada alteração na cristalinidade do polietileno formado em função das distintas atividades dos catalisadores.

Cr/SiO_2 catalysts presented different fractions of Cr^{6+} and Cr^{3+} species after calcination in function of the organic or inorganic precursor salt used in the preparation. In the catalysts with presence of Cr^{3+} the reduction profile of the Cr^{6+} species with H_2 was modified, resulting Cr^{6+} species with different $\text{Cr}-\text{SiO}_2$ interactions. After reduction with CO , it was possible to evaluate the fraction of Cr^{2+} , active site in the ethylene polymerization, by CO chemisorption. The amount of Cr^{2+} sites and the activity in the ethylene polymerization are corresponding to the observed fraction of Cr^{6+} . The polyethylene crystallinity was not influenced by the different catalysts activities.

Introdução

Catalisadores de cromo suportado em sílica são empregados industrialmente na polimerização de etileno, resultando em polietileno de alta densidade (PEAD) com larga distribuição de peso molecular [1]. Esta característica difere o sistema Cr/SiO_2 de outros, como catalisadores Ziegler-Natta e metallocenos. Apesar de vários estudos na literatura [2, 3, 4], alguns parâmetros que caracterizam os catalisadores Cr/SiO_2 permanecem em discussão, como o estado de oxidação do cromo ativo na polimerização, o mecanismo da reação e qual a estrutura molecular do catalisador [5]. A característica distinta do polietileno formado e a discussão sobre parâmetros importantes de caracterização mantêm o interesse pela pesquisa dos catalisadores Cr/SiO_2 .

Vários autores sugerem que catalisadores Cr/SiO_2 , com teor em torno de 1% Cr, preparados com sais orgânicos ou inorgânicos, após calcinação, resultam unicamente em Cr^{6+} na superfície do suporte [6, 7, 8]. Esse Cr^{6+} pode ser totalmente reduzido com monóxido de carbono, gerando o sítio ativo na polimerização, Cr^{2+} [9]

Os objetivos desse trabalho são a caracterização de catalisadores Cr/SiO_2 preparados com diferentes sais

precursores orgânicos e inorgânicos e seu emprego na polimerização de etileno. A atividade na polimerização foi correlacionada com a quantidade de sítios Cr^{2+} presentes. Os polímeros formados foram caracterizados quanto ao grau de cristalinidade.

Experimental

Os catalisadores foram preparados por impregnação de soluções aquosas de acetato de cromo (II), cloreto de cromo (II) ou óxido de cromo (VI) em SiO_2 comercial ($299\text{m}^2/\text{g}$, $1,65\text{cm}^3/\text{g}$). Outro sal orgânico, bis(trifenililil) cromato, foi preparado, segundo a metodologia de Granchelli e Walker [10], e caracterizado por análise de difração de raio-X. A preparação com este sal foi feita em meio de hexano. Os catalisadores foram secos em estufa a 393K por 18 horas e calcinados a 773K por 1 hora sob fluxo de ar comprimido, resultando teores próximos a 1% Cr. As amostras foram caracterizadas por espectroscopias de absorção atômica e refletância difusa (DRS), redução à temperatura programada (TPR) de H_2 , com mistura 1,6% H_2/Ar até 1023K, e TPR de CO com mistura 5,0% CO/He até 623K e isotérmico a partir dessa temperatura por 1h. As reduções com H_2 e CO foram

acompanhadas por detector de condutividade térmica e espectrômetro de massas, respectivamente. Os sítios ativos de Cr^{2+} foram determinados por quimissorção de CO a 298K após redução com mistura 5,05% CO/He a 623K, seguindo metodologia desenvolvida neste laboratório [11]. A polimerização de etileno foi realizada num reator de aço Büchiglasuster de 2 l com agitação mecânica e banho termostático, mantendo a temperatura interna em 353K. Inicialmente eram adicionados 1 l de hexano purificado e seco, e trietil-alumínio (TEAL) em quantidade suficiente para eliminação de umidade residual do reator e da carga (razão molar TEAL/Cr=7,0). Em seguida, era feita a introdução de aproximadamente 0,1g de catalisador, pré-reduzido com CO a 623K e transferida para o reator em atmosfera inerte. Logo após, era admitido etileno até a pressão total de 22bar. Com 1h de reação, o polímero formado era retirado e, após eliminação do solvente, pesado para determinação da atividade. O grau de cristalinidade dos

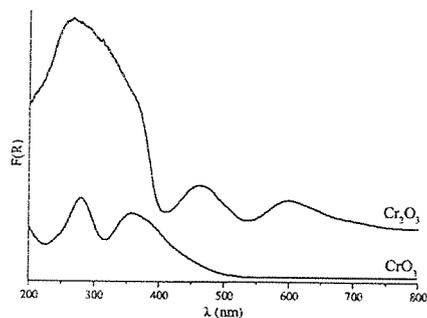
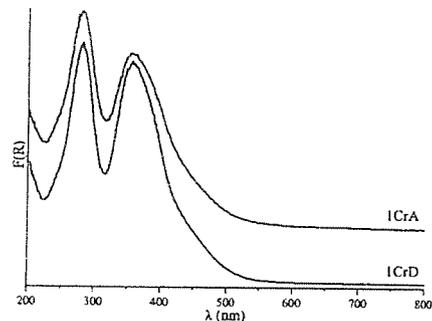


Figura 1 - Espectros de DRS dos padrões de Cr_2O_3 e CrO_3



polímeros obtidos foi avaliado por difração de raio-X, monitorando os picos da forma cristalina a $21,7^\circ$ e $24,1^\circ$. As análises foram realizadas num equipamento Rigaku Miniflex (radiação $CuK\alpha$, 30kV e 15mA). Os dados foram registrados com passo de $0,05^\circ$, 2s a cada passo.

Resultados e Discussão

Na Tabela I são apresentados os catalisadores preparados. O composto bis(trifenilsilil)cromato (BTC) foi caracterizado por análise de DRX, tendo sido constatadas sua pureza e cristalinidade, de acordo com os resultados de Stensland e Kierkegaard [12]. Análises termogravimétricas permitiram verificar que os catalisadores 1CrA e 1CrB, preparados com sais organometálicos, não apresentaram resíduos orgânicos após calcinação. Na Tabela I também são apresentados os resultados de análise química e de DRS para as amostras calcinadas. Os comprimentos de onda correspondentes aos máximos de intensidade foram obtidos por

Tabela I. Resultados de análise química e DRS dos catalisadores e padrões

Cat	Sal precursor	Cr (%)	Comprimentos de onda (nm)				Espécies
1CrA	Acetato	0,76	280	354			CrO_3
1CrB	BTC	0,75	273	346	426	598	CrO_3, Cr_2O_3
1CrC	Cloreto	0,64	278	353	432	605	CrO_3, Cr_2O_3
1CrD	CrO_3	0,80	281	355			CrO_3
CrO_3	Padrão	3,00	278	363			CrO_3
Cr_2O_3	Padrão	3,00	272	355	467	610	Cr_2O_3

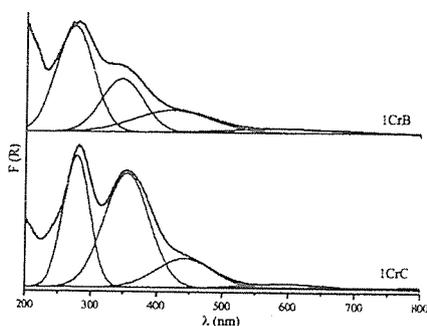
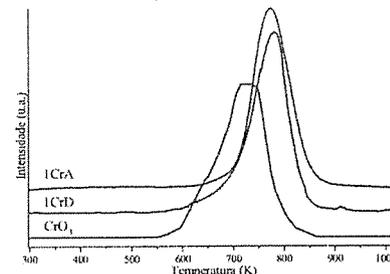


Figura 2 - Espectros de DRS dos catalisadores calcinados

decomposição gaussiana dos espectros, exemplificados para os catalisadores 1CrB e 1CrC. As atribuições das espécies presentes foram baseadas nos espectros dos óxidos de cromo Cr_2O_3 e CrO_3 , em mistura física com a sílica a 3% Cr, Figura 1. Assim, observa-se nos catalisadores 1CrA e 1CrD o predomínio de CrO_3 , enquanto nos catalisadores 1CrB e 1CrC foram observadas bandas referentes ao CrO_3 e Cr_2O_3 (Tabela I e Figura II). Comparando-se os espectros desses dois últimos catalisadores com os espectros dos padrões de CrO_3 e Cr_2O_3 , a amostra 1CrB parece apresentar maior fração de Cr_2O_3 .

Os resultados de redução com H_2 são apresentados na Tabela II. Não foi observado consumo de H_2 pelo Cr_2O_3 padrão ou pelo suporte. A mistura física de CrO_3/SiO_2 apresentou pico único de redução a 714K e consumo de $28,85 \mu\text{mol}H_2/\text{mgCr}$, correspondente à reação $2 CrO_3 + 3 H_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3 H_2O$. Pelos resultados, os catalisadores 1CrA e 1CrD apresentaram consumo de H_2 relativo à redução total de CrO_3 a Cr_2O_3 . Os valores ligeiramente maiores que o estequiométrico se devem à margem de erro experimental. Nos catalisadores 1CrB e 1CrC, o consumo de H_2 foi menor que o estequiométrico, notadamente no 1CrB. Comparando os valores de consumo experimental e estequiométrico de H_2 na redução e considerando redução completa do Cr^{6+} a Cr^{3+} nas condições de temperatura elevada do TPR com H_2 , foi possível avaliar a fração de Cr^{6+} nos catalisadores calcinados. Assim, observou-se 100% de Cr^{6+} nas amostras 1CrA e 1CrD, enquanto nas amostras 1CrB e 1CrC foram verificados 24 e 75%, respectivamente. A Tabela II mostra ainda o cálculo do estado de oxidação médio do cromo (NOX) nos catalisadores calcinados, considerando a redução de CrO_3 a Cr_2O_3 . Assim, observou-se apenas CrO_3 nos catalisadores 1CrA e 1CrD (NOX=6,0), predomínio de CrO_3 no 1CrC (NOX=5,3) e predomínio de Cr_2O_3 no 1CrB (NOX=3,7).

Na Figura III são apresentados os perfis de redução no TPR com H_2 para todas as amostras. Os catalisadores



1CrA e 1CrD apresentaram pico único de redução, semelhante à mistura física CrO_3/SiO_2 (3% Cr) embora em temperaturas maiores, em função da maior interação cromo-sílica nos catalisadores. As amostras 1CrB e 1CrC apresentaram perfis de redução mais complexos. O catalisador 1CrB apresentou consumo máximo de H_2 a 780K, como os catalisadores 1CrA e 1CrD (Tabela II). Entretanto, também apresentou um ombro acentuado a 703K. O catalisador 1CrC apresentou redução em temperaturas mais baixas, com maior consumo de H_2 a 671K e dois ombros a 644 e 720K. Essas diferentes temperaturas de redução podem ser devidas a espécies de Cr^{6+} com diferentes interações com o suporte. Segundo Ellison e col. [13], picos de redução a temperaturas na região de 628-678K em catalisadores Cr/SiO_2 são devidos a aglomerados de CrO_3 com menor interação com o suporte. Cavani e col. [14] observaram a formação de duas espécies de Cr^{6+} , em catalisadores Cr/Al_2O_3 . As espécies de Cr^{6+} graftizada e solúvel foram classificadas em função da maior e menor interação com o suporte, respectivamente. Em função dos resultados de TPR, é possível sugerir a presença de espécies de Cr^{6+} de menor interação com a sílica nos catalisadores 1CrB e 1CrC.

Os catalisadores calcinados, preparados com sais de cromo orgânicos e inorgânicos, apresentaram diferentes

Tabela II. Resultados de TPR de H_2 dos catalisadores

Cat	Consumo H_2 ($\mu\text{mol}/\text{mgCr}$)	Temperatura de consumo máximo de H_2 (K)			NOX	Cr^{6+} (%)
1CrA	30,16			771	6,0	100
1CrB	6,98		703	780	3,7	24
1CrC	21,73	644	671	720	5,3	75
1CrD	32,42			779	6,0	100

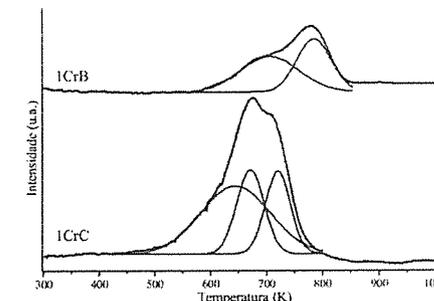


Figura 3. Perfis de TPR de H_2 dos catalisadores

espécies superficiais, ao contrário do relatado na literatura [6], onde é citado preferencialmente Cr^{6+} . Industrialmente, os catalisadores de cromo tipo Philips são preparados a partir de CrO_3 e calcinados [15], enquanto os catalisadores do processo UNIPOL se baseiam em bis(trifenilsilil)cromato, sem calcinação [1]. O uso de sais orgânicos de cromo neste trabalho, acetato de cromo (II) e bis(trifenilsilil)cromato, deve-se a experiências anteriores deste grupo de pesquisa com sais organo-metálicos de metais nobres na obtenção de catalisadores com alta dispersão de sítios ativos [16]. Catalisadores de metais nobres preparados com cloretos comportam-se do mesmo modo [17].

Os resultados de caracterização neste trabalho sugerem que, dependendo do sal precursor empregado, obtém-se diferente distribuição de espécies de cromo nos catalisadores com um mesmo método de preparo.

Os resultados de DRS e TPR de H_2 permitiram distinguir as espécies de cromo nos catalisadores calcinados. Nos catalisadores 1CrA e 1CrD foi observado apenas CrO_2 , onde o Cr^{6+} possui maior interação com o suporte em relação às amostras que contém Cr_2O_3 . Nos catalisadores 1CrB e 1CrC são verificados CrO_2 e Cr_2O_3 , este mais abundante no 1CrB. Esses dois catalisadores apresentaram o Cr^{6+} com diferentes interações com o suporte, de acordo com o TPR. Segundo Vuorman e col. [18] a fase cristalina $\alpha-Cr_2O_3$, ocorre apenas a partir de 1,5%Cr, utilizando uma sílica com características texturais semelhantes à empregada neste trabalho. Assim, o Cr^{6+} observado nas amostras 1CrB e 1CrC deve ser referente ao Cr_2O_3 amorfo.

Os catalisadores calcinados também foram submetidos à redução com CO num equipamento de TPR com espectrômetro de massas acoplado. As amostras foram secas a 773K com fluxo de He, e reduzidas com uma mistura de 5,0% CO/He até 623K, mantendo-se nessa temperatura por 1h. A Tabela III apresenta os resultados de consumo pela massa $M/E=28$ do CO, descontada a fração de massa $M/E=28$ da decomposição do CO_2 . Todos os catalisadores apresentaram redução em torno de 623K, de acordo com a literatura [9]. Uma amostra padrão de mistura física CrO_3/SiO_2 , com 3%Cr, apresentou redução praticamente completa segundo a equação $CrO_3 + 2 CO \rightarrow CrO + 2 CO_2$, cuja redução estequiométrica é de 38,46 $\mu\text{molCO/mgCr}$. No padrão de CrO_3 foi observado, por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS), uma pequena fração de Cr^{3+} , não redutível pelo CO [19]. De fato, não foi observado consumo de CO no padrão de Cr_2O_3 ou no suporte. Na Tabela III são apresentados os valores de consumo de CO máximo (CO teórico), considerando a porcentagem de Cr^{6+} inicial obtida pela análise de TPR de H_2 (Tabela II), utilizando a hipótese de redução completa do Cr^{6+} a Cr^{3+} com H_2 . Como se observa na Tabela III, todos os catalisadores apresentaram elevada porcentagem de redução de Cr^{6+} a

Tabela III - Resultados do TPR de CO dos catalisadores e padrão

Cat.	CO teórico ($\mu\text{molCO/mgCr}$)	CO experimental ($\mu\text{molCO/mgCr}$)	Redução $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ (%)
1CrA	38,46	41,41	100
1CrB	9,23	9,17	99
1CrC	28,85	26,11	91
1CrD	38,46	38,14	99
CrO_3	38,46	34,38	89

Cr^{3+} , acima de 90%. Ruddick e col. [8] observaram em torno de 95% de redução com CO a 623K, enquanto os 5% restantes seriam devidos a partículas aglomeradas com comportamento de $\alpha-Cr_2O_3$.

A Tabela IV apresenta os resultados de quimissorção de CO a 298K. Na literatura [2] esta técnica é citada em associação com a espectroscopia de infra-vermelho para discriminação de duas sub-espécies de Cr^{2+} : Cr^{2+}_A e Cr^{2+}_B . A metodologia de quimissorção de CO empregada neste estudo foi consolidada e reportada em trabalho anterior [11]. Não foi verificada quimissorção no suporte ou em mistura física de Cr_2O_3 em sílica. Pelos valores obtidos, os catalisadores podem ser relacionados em ordem decrescente de espécies Cr^{2+} : $1CrD > 1CrA >> 1CrC > 1CrB$. Esses resultados estão relacionados à porcentagem de Cr^{6+} em cada amostra, obtida na análise de TPR de H_2 , e baseando-se na redução completa do Cr^{6+} presente a Cr^{2+} .

Os catalisadores 1CrA e 1CrD, que apresentaram apenas Cr^{6+} após calcinação, resultaram nos maiores valores de quimissorção de CO, representando maior quantidade de espécies Cr^{2+} . Os catalisadores 1CrB e 1CrC apresentaram 443 e 623 $\mu\text{molCO/gCr}$, respectivamente, também de acordo com a menor porcentagem de Cr^{6+} inicial nessas amostras. A maior quimissorção no catalisador 1CrD em relação ao 1CrA pode estar associada à maior fração de espécies ativas $Cr^{2+}_A + Cr^{2+}_B$ do que Cr^{2+}_C , a qual não adsorve CO à 298K e não é ativa na polimerização. Em trabalho anterior [20], o catalisador 1CrA reduzido e analisado por espectroscopia de infra-vermelho de CO quimissorvido, apresentou 31% de espécies $Cr^{2+}_A + Cr^{2+}_B$ contra 69% de Cr^{2+}_C . Esses resultados permitem prever uma maior atividade na polimerização para o catalisador 1CrD do que para o 1CrA.

A Tabela IV também apresenta os resultados de atividade na polimerização de etileno. Todos os catalisadores apresentaram atividade para a polimerização de etileno, sendo o 1CrD o mais ativo. Um catalisador comercial, testado nas mesmas condições de

Tabela IV - Resultados de Quimissorção de CO e Atividade na Polimerização

Catalisador	Quimissorção de CO ($\mu\text{molCO/gCr}$)	Atividade	
		(gPE/gcat)	(kgPE/gCr)
1CrA	2154	2430	320
1CrB	443	228	30
1CrC	623	731	114
1CrD	2929	3007	376

reação, apresentou atividade de 2007gPE/gcat, inferior aos catalisadores 1CrA e 1CrD. A comparação com resultados da literatura é difícil pela diversidade de parâmetros de reação empregados. Bade e col. [21] obtiveram, com um catalisador de CrO_3/SiO_2 (1% Cr) reduzido com CO, 430gPE/gcat com reação a 363K e pressão total de 30bar, utilizando isobutano como solvente.

Os catalisadores apresentaram atividade de acordo com os resultados de porcentagem inicial de Cr^{6+} e quantidade de sítios ativos Cr^{2+} , obtidos por redução e quimissorção de CO. Pela Figura IV é possível observar a correspondência entre estes parâmetros, embora não tenha sido verificada linearidade entre a porcentagem de Cr^{6+} e a quimissorção de CO e atividade. Esse fato pode ser devido a que uma fração do Cr^{6+} , após redução com CO, converte-se em Cr^{3+} , que não quimissorve CO e não é ativo na polimerização.

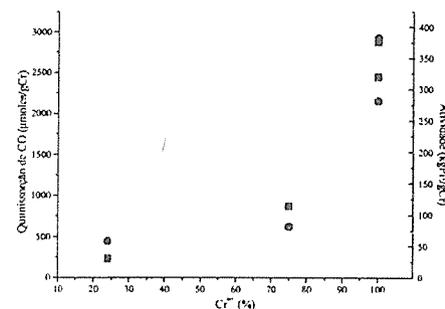


Figura IV - Fração de Cr^{6+} versus Quimissorção de CO (●) e Atividade na polimerização (■)

Finalmente, os polímeros foram identificados por difração de raio-X quanto à cristalinidade. Os espectros dos polímeros foram bastante semelhantes, independentemente do catalisador. A Figura V apresenta,

para o polímero obtido com o catalisador 1CrD, a região do espectro de 2θ entre 10° e 30° onde se localizam os picos principais do polietileno a $21,7^\circ$ e $24,1^\circ$. Para a determinação da cristalinidade é feita a decomposição gaussiana nesta região considerando os dois picos, referentes à fase cristalina, e a região sob os picos, referente à fase amorfa. Assim foram observados, para todos os catalisadores, em torno de 60% de fase cristalina, mesmo valor obtido para o polímero com o catalisador comercial.

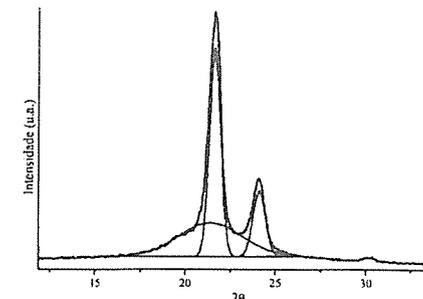


Figura V - Espectro de DRX do polietileno de alta densidade (PEAD) para o catalisador 1CrD

Conclusões

Catalisadores Cr/SiO_2 preparados com diferentes sais precursores apresentaram distintas distribuições de espécies Cr^{6+} e Cr^{3+} após calcinação, em função da origem do sal, orgânico ou inorgânico. Nos catalisadores com presença de Cr^{3+} observou-se partículas de Cr^{6+} com características de redutibilidade distintas.

A quimissorção de CO, medida da fração de sítios ativos Cr^{2+} , e a polimerização de etileno estão relacionadas à porcentagem de Cr^{6+} obtida na preparação. Os catalisadores com maior fração de Cr^{2+} , à base de trióxido e acetato de cromo, apresentaram-se os mais ativos na polimerização, inclusive em comparação a um catalisador comercial também avaliado. Os polímeros obtidos não apresentaram variação de cristalinidade, para os diferentes catalisadores avaliados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à OPP Petroquímica S.A. pela utilização do reator de polimerização.

Referências Bibliográficas

1. F. J. Karol, B. E. Wagner, I. J. Levine, G. L. Goeke e A. Noshay, in *Advances in Polyolefins (Proc. ACS*

- Int. Symp.*), R. B. Seymour e T. Cheng, Eds., 1987, 337-354.
- C. S. Kim e Woo, S. I., *J. Mol. Catal.*, 1992, 73, 249.
 - B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, S. J. Cho, R. Ryoo, S. Kijlstra e E. Poels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91 (18), 3245.
 - M. P. McDaniel, *Adv. Catal.*, 1985, 33, 47.
 - B. M. Weckhuysen e R. A. Schoonheydt, *Catal. Today*, 1999, 51, 215.
 - M. P. McDaniel, *J. Catal.*, 1982, 76, 37.
 - I. V. Babich, Y. V. Plyuto, O. Van der Voort e E. F. Vansant, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1997, 189, 144.
 - V. J. Ruddick, P. W. Dyer, G. Bell, V. C. Gibson e J. P. S. Badyal, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 11062.
 - H. L. Kraus e H. Stach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1968, 4, 393.
 - F. E. Granchelli e G. B. Walker, U.S. Patent 2 863 891, 1958.
 - A. B. Gaspar, M. Schmal, L. S. Silveira, M. M. C. Forte e L. C. Dieguez in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997, Vol. 1, 237.
 - B. Stensland e P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 1970, 24, 211.
 - A. Ellison, T. L. Overton e L. Benzce, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89 (5), 843.
 - F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci e G. Del Piero, *J. Catal.*, 1996, 158, 236.
 - J. P. Hogan, *J. Pol. Sci., Part A-1, Pol. Chem.*, 1970, 8, 2637.
 - L. G. Appel, P. R. S. Medeiros, J. G. Eon e M. Schmal in Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 1995, Vol. 1, 220.
 - A. B. Gaspar e L. C. Dieguez, *Appl. Catal.*, 2000, 201, 241.
 - M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens e A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, 1993, 80, 209.
 - A. B. Gaspar, C. A. C. Perez e L. C. Dieguez in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, 1997, Vol. 2, 376.
 - A. B. Gaspar, R. L. Martins, M. Schmal e L. C. Dieguez, *J. Mol. Catal.*, 2001, 169, 105.
 - O. M. Bade, R. Blom e M. Ystenes, *J. Mol. Catal.*, 1998, 135, 163.



Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Imobilizados sobre Sílica Funcionalizada com MAO

Daniela Bianchini*,¹ Fernanda Chiarello Stedile,¹ Madalena de Camargo Forte,² João Henrique Zimnoch dos Santos,¹ Tsuneji Sano,³ Toshiharu Teranishi,³ Toshiya Uozumi⁴

¹ Instituto de Química UFRGS Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre 91 509-900 RS Brasil
e-mail: danibi@terra.com.br

² Escola de Engenharia Depto. de Materiais UFRGS Av. Osvaldo Aranha, 99 Porto Alegre 90 035-190 RS Brasil

³ Japan Advanced Institute for Science and Technology, School of Materials Science,

1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, 923 1292 Japão

⁴ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1, Higashi 1, Tsukuba, Ibaraki-ken, 305-8565

Resumo - Abstract

MAO-modified silicas containing 0.5 to 20.0 wt-% Al/SiO₂ were characterized by the following techniques: diffuse reflectance infrared (DRIFTS), Rutherford back-scattering spectrometry (RBS), scanning electron microscopy (SEM), electron microprobe analysis (EPMA), X-ray-induced photoelectron spectroscopy (XPS). The amount of Al present on the support influences the Zr-grafted content, the zirconocene distribution and the nature of the generated species. MAO-modified silicas containing different Al containing % Al/SiO₂ below the saturation content presents different behavior of that MAO-modified silicas containing % Al/SiO₂ above the saturation content.

Introdução

Os catalisadores metalocênicos utilizados na síntese de poliolefinas são complexos organometálicos de metais de transição do Grupo 4 (titânio, zircônio e háfnio), ligados a pelo menos um anel aromático (ciclopentadienila, indenila, fluorenila). Os metalocenos polimerizam com eficiência etileno, propileno e α -olefinas lineares e cíclicas.¹ Os catalisadores Ziegler-Natta comumente empregados produzem polímeros com distribuição de peso molecular larga, devido aos inúmeros sítios ativos que são gerados a partir do precursor catalítico, enquanto os catalisadores metalocênicos são *single-site*, inferindo características específicas ao polímero.

Os catalisadores metalocênicos geram produtos com características singulares, que não podem ser obtidas com catalisadores Ziegler-Natta convencionais.² A alta pureza dos polímeros, aliada a propriedades como transparência, impermeabilidade, baixa toxidez, baixo percentual de extraíveis, resistência ao *stress*, resistência ao impacto e resistência ao calor, conferem inúmeras aplicações em diversas áreas.

A alta atividade dos catalisadores metalocênicos é garantida pela adição de metilaluminoxano (MAO). Ao contrário dos catalisadores Ziegler-Natta, os catalisadores

metalocênicos não podem ser cocatalisados por alquilaluminídeos como TEA ou TMA. O MAO tem como funções: alquilar o metal de transição, abstrair a metila do complexo alquilado, gerando a espécie ativa catiônica estabilizada, reativar espécies inativas do metaloceno e capturar as impurezas do meio reacional. Embora sua estrutura não esteja completamente elucidada, acredita-se que o MAO seja um oligômero constituído por quatro moléculas de hexa-metil-tetra-aluminoxano coordenadas, formando uma gaiola.³ Sua estrutura volumosa confere-lhe a possibilidade de estabilizar eficientemente a espécie catiônica do metaloceno.

As plantas industriais atualmente existentes utilizam a tecnologia em fase gasosa, onde os catalisadores empregados são do tipo Ziegler-Natta heterogêneos e a alimentação dos monômeros é realizada em fase gasosa. A utilização de catalisadores metalocênicos solúveis, sem a devida adaptação dos processos, torna inviável a produção dos polímeros em escala industrial. Torna-se então indispensável a adaptação dos catalisadores metalocênicos aos processos que se encontram em operação atualmente e na ampliação de plantas industriais.⁴ A imobilização de catalisadores metalocênicos diretamente sobre o suporte ou sobre o

suporte previamente funcionalizado constitui uma alternativa para a sua utilização nas plantas industriais existentes. Como consequência da heterogeneização, a atividade do catalisador diminui.

O elevado custo e a necessidade de grandes quantidades de MAO para garantir a alta atividade e a estabilidade dos sítios ativos dos catalisadores metalocênicos torna incompatível o seu uso nas plantas industriais existentes, o que representa uma restrição na comercialização dos polímeros obtidos. Investigações a respeito da possibilidade de reduzir a quantidade requerida ou mesmo substituir o MAO estão sendo realizadas, sempre com o objetivo de melhorar as características do produto obtido.

Nesse trabalho, foram estudados o efeito das condições de modificação da sílica com diversos teores de MAO nos teores de metaloceno fixado. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por uma série de técnicas complementares, a saber: espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise de microsonda eletrônica (EPMA), espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS).

Experimental

Preparação dos Catalisadores:

A sílica Grace 948 ($255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) foi ativada sob vácuo ($< 10^{-5}$ mbar) durante 16 horas a 450°C , e impregnada com diferentes percentagens de alumínio proveniente do MAO, compreendidas entre 0,5 e 20,0% Al/SiO_2 . A suspensão foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e o tolueno foi removido via vácuo.

O $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi imobilizado sobre a superfície modificada pelo método conhecido como *grafting* (enxerto). Concentrações fixas de 1,5% Zr/SiO_2 foram adicionadas à sílica funcionalizada com diferentes teores de MAO. O suporte foi mantido em contato com a solução do metaloceno por 30 minutos sob agitação constante e refluxo, a 60°C . A suspensão foi filtrada em tubo com placa de vidro sinterizado. O sólido foi lavado com 10 alíquotas de 2 mL de tolueno e seco sob vácuo por 4 horas.

Caracterização dos Catalisadores:

Os catalisadores foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares:

- Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS): determinação dos grupamentos de superfície.
- Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS): determinação do teor de metal fixado na superfície.

- Microscopia eletrônica de varredura (SEM): verificação da morfologia do grão da sílica impregnada com MAO.
- Análise de microsonda eletrônica (EPMA): determinação da distribuição de alumínio e zircônio no grão de sílica.
- Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS): determinação da energia de ligação dos elétrons do alumínio.

Detalhes operacionais e de preparação da amostra encontram-se descritos na literatura.^{5a,b}

Resultados e Discussão

A superfície da sílica é constituída por grupamentos hidroxilas que podem gerar espécies catalíticas ativas ou inativas. O tratamento térmico da sílica garante a disponibilidade de sítios ativos para fixação do catalisador. Na temperatura adequada de ativação, um grande número de hidroxilas são removidas na forma de água, gerando grupamentos siloxanos. Estes grupamentos causam um distanciamento das hidroxilas remanescentes, dificultando a formação de espécies catalíticas inativas. Dentre as sílicas estudadas em trabalhos realizados anteriormente, a Grace 948 ($255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) apresentou os melhores resultados na fixação do catalisador Cp_2ZrCl_2 .⁶

A Figura 1 mostra um espectro de DRIFTS para uma sílica totalmente hidroxilada e uma tratada termicamente sob vácuo, a 450°C por 16 horas:

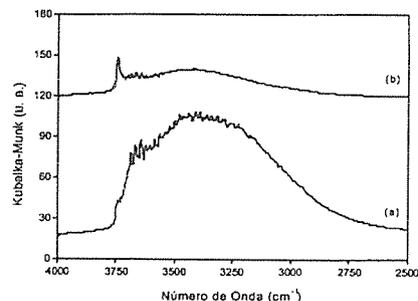


Figura 1. Espectro de DRIFTS comparando as sílicas (a) totalmente hidroxilada e (b) termicamente tratada a 450°C por 16 horas.

Para a sílica totalmente hidroxilada, observa-se uma banda larga correspondente às interações de natureza variada entre os grupos silanóis e uma banda parcialmente sobreposta em 3744 cm^{-1} , correspondente às hidroxilas isoladas. Quando a sílica é ativada, o número de interações entre os grupamentos da superfície é reduzido e a banda fina das hidroxilas isoladas pode ser observada.

A disponibilidade de sítios para fixação do metaloceno é muito maior para a sílica ativada.

A Figura 2 mostra o espectro de DRIFTS para sílicas funcionalizadas com diferentes teores de MAO:

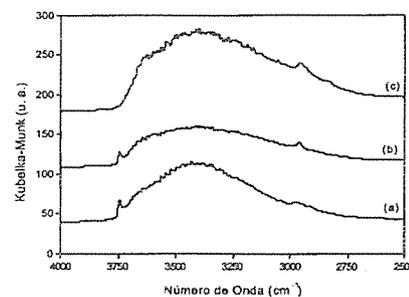


Figura 2. Espectro de DRIFTS mostrando o consumo de hidrogênios dos grupos silanóis para as sílicas modificadas com (a) 0,5% Al/SiO_2 , (b) 4,0% Al/SiO_2 e (c) 10,0% Al/SiO_2 .

Para o sistema correspondente a 0,5% Al/SiO_2 , observamos a presença de grupos isolados a 3744 cm^{-1} . A mesma banda pode ser observada para a sílica impregnada com 4,0% Al/SiO_2 , porém com menor intensidade. Isto significa que o número de hidroxilas disponíveis diminuiu com o acréscimo de MAO, mas que a superfície ainda não está completamente recoberta e o metaloceno poderia ser fixado, em parte, sobre a superfície da sílica. Segundo a literatura, o teor de saturação da superfície da sílica com MAO está entre 7,0 e 8,0% Al/SiO_2 .⁶ Conforme podemos observar no espectro (c) da Figura 2, não se observa mais grupos hidroxilas isolados no teor de 10,0% Al/SiO_2 .

A banda larga centrada em 3400 cm^{-1} sugere interações intermoleculares entre MAO e as hidroxilas da sílica. Esta banda sofre um alargamento com o aumento do teor de Al/SiO_2 . Entre 3000 e 2800 cm^{-1} podem ser observadas também as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}-\text{H})$ das metilas.

A análise por DRIFTS foi realizada também para os catalisadores. A Figura 3 mostra os espectros de DRIFTS para os catalisadores suportados sobre sílicas modificadas com diferentes teores de MAO.

Observa-se que após o metaloceno ser adicionado ao sistema MAO/sílica, a superfície da sílica ainda contém hidroxilas isoladas até 0,5% Al/SiO_2 , indicando que a fixação do catalisador pode ter ocorrido sobre a superfície.

Próximo a 3000 cm^{-1} , podem ser observadas as deformações $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ e $\nu_a(\text{C}-\text{H})$ dos grupos metila do MAO e butila do catalisador. Quanto aos grupos ciclopentadienila, se não estivessem superpostos pela banda larga dos grupos hidroxilas, talvez pudessem ser observados em 3100 cm^{-1} .

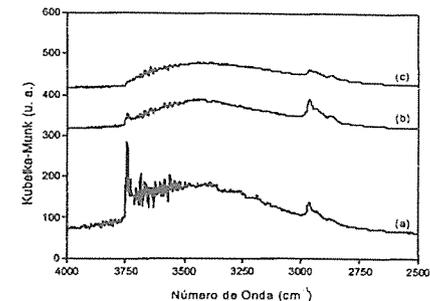


Figura 3. Espectro de DRIFTS mostrando a disponibilidade de grupos hidroxilas isoladas para os catalisadores suportados sobre sílicas (a) sem MAO, (b) 0,5% Al/SiO_2 e (c) 2,0% Al/SiO_2 .

A análise dos catalisadores pela técnica de RBS permitiu a determinação dos teores de zircônio fixado sobre a sílica funcionalizada. Na Figura 4 estão expressos os resultados em função do teor de alumínio nominal impregnado na superfície da sílica para os diversos sistemas:

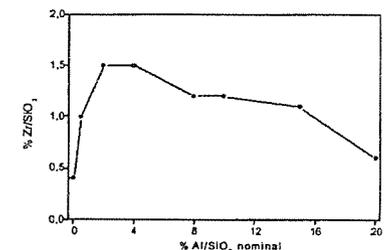


Figura 4. Teores de zircônio fixado sobre a sílica previamente funcionalizada com MAO, determinados por RBS.

Na Figura 4, observa-se que todos os sistemas constituídos por sílica/MAO/metaloceno apresentam teor de metal fixado superior ao sistema sílica/metaloceno. Este resultado indica que a adsorção do metal sobre a sílica funcionalizada é favorecida em relação a sílica sem tratamento prévio. O teor de metal fixado sobre a superfície aumenta até 2,0% Al/SiO_2 , mantendo-se constante em 4,0% Al/SiO_2 e diminuindo para teores acima de 10,0% Al/SiO_2 . Os teores de 2,0 e 4,0% Al/SiO_2 correspondem aos valores máximos de fixação do metal (1,5% Zr/SiO_2).

Com exceção do catalisador contendo 20,0% Al/SiO_2 , todos os sistemas constituídos por

silica/MAO/metalloceno apresentam um teor de zircônio fixado igual ou superior a 67% da quantidade adicionada inicialmente. O MAO utilizado na funcionalização da sílica continha aproximadamente 20% de alumínio proveniente do TMA. Isto significa que para um sistema contendo 20% de alumínio total, 4% são oriundos do TMA. Sabe-se da literatura que o TMA apresenta um teor de saturação entre 3,0 e 4,0% Al/SiO₂.⁸ O baixo teor de metal fixado para o sistema contendo 20,0% Al/SiO₂ poderia ser explicado pela grande quantidade de TMA impregnado na superfície do suporte, que é muito mais reativo e estericamente desimpedido que o MAO. Assim, nesse teor, a competição entre TMA e MAO pelos sítios OH da superfície deve levar preferencialmente à reação entre TMA e OH da superfície. Como, para cada molécula de TMA reagido temos um átomo de alumínio fixado, o teor total de alumínio é necessariamente inferior, se comparado ao caso em que MAO reage com a superfície, garantindo, devido a sua estrutura oligomérica, uma maior quantidade total de alumínio fixado. Contudo, cabe salientar que segundo dados da literatura, formas distintas de MAO conduzem a etapas distintas da interação MAO-silica, o que possibilita uma maior afinidade do MAO pela superfície frente ao TMA.⁹

A morfologia das sílicas modificadas com MAO foi observada por SEM nos teores de 4,0 e 15,0% Al/SiO₂, correspondendo a teores abaixo e acima, respectivamente, da saturação da superfície. A Figura 5 mostra as micrografias obtidas para as sílicas mencionadas:

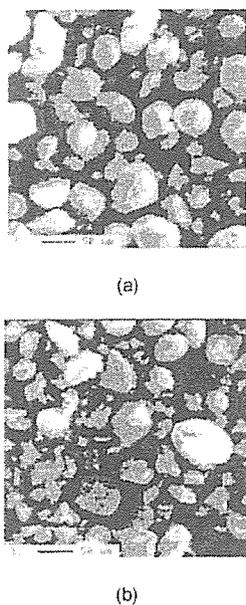


Figura 5. Micrografias obtidas para as sílicas impregnadas com (a) 4,0% Al/SiO₂ e (b) 15,0% Al/SiO₂.

Observa-se que a morfologia da sílica sofre modificações quando diferentes teores de alumínio são impregnados na superfície. Em ambos casos, observam-se fragmentos misturados às partículas grandes. Para teores acima da saturação, há uma grande quantidade de fragmentos, enquanto para teores abaixo da saturação há uma grande quantidade de partículas maiores e mais uniformes. Quando o teor de Al impregnado é muito grande, camadas de MAO depositam-se sobre a superfície. As interações fracas MAO-silica geram fragmentos constituídos praticamente por MAO puro, que destacam-se da superfície quando é realizada a impregnação e a lavagem do catalisador. Dessa forma, pode haver uma diminuição no teor de metal imobilizado sobre a superfície.⁸

A técnica de microsonda eletrônica permite ainda observar a distribuição dos elementos sobre a superfície. A Figura 6 mostra a distribuição de alumínio na superfície das sílicas impregnadas com 4,0 e 15,0% Al/SiO₂.

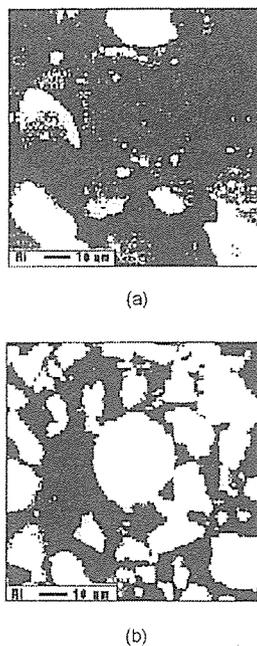


Figura 6. Micrografias das sílicas contendo (a) 4,0% Al/SiO₂ e (b) 15,0% Al/SiO₂.

Na Figura 6, as regiões mais claras das micrografias correspondem a maiores teores de alumínio na superfície

do grão. Para a sílica impregnada com 15,0% Al/SiO₂, observa-se uma distribuição homogênea de alumínio sobre toda superfície, o que inclui partículas grandes e fragmentos, enquanto na sílica contendo 4,0% Al/SiO₂, o alumínio está concentrado sobre os poucos fragmentos constituídos principalmente por MAO.

A Figura 7 mostra a distribuição de zircônio na superfície das sílicas impregnadas com 4,0 e 15,0% Al/SiO₂.

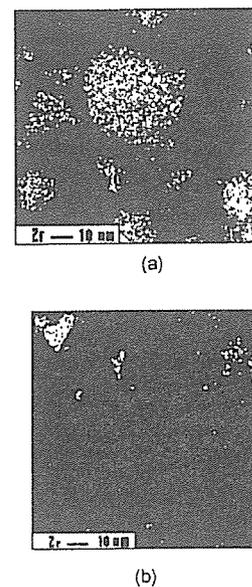


Figura 7. Micrografias dos catalisadores suportados sobre as sílicas impregnadas com (a) 4,0% Al/SiO₂ e (b) 15,0% Al/SiO₂.

As regiões mais claras correspondem a maiores concentrações de zircônio na superfície. Observa-se que a densidade de zircônio sobre a superfície é maior para o catalisador cuja sílica foi impregnada com 4,0% Al/SiO₂. Este resultado está de acordo com o que foi observado por RBS, onde o teor de metal fixado é inferior para a sílica impregnada contendo 15,0% Al/SiO₂.

Pela análise por microsonda eletrônica, foi possível observar a distribuição de alumínio dentro das partículas para os teores 4,0 e 15,0% Al/SiO₂. Observou-se que as partículas maiores possuem grande quantidade de alumínio na superfície e que esta quantidade diminui no interior, constituindo um gradiente de concentração de alumínio. Isto indica que o MAO não está fortemente ligado à superfície da sílica e fragmentos constituídos por

MAO podem desprender-se, como foi observado por SEM.

A distribuição de alumínio dentro da partícula foi investigada também por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS). O aumento do ângulo de partida (*takeoff angle*) leva a uma análise mais interna das partículas. A Figura 8 mostra a variação da razão Al/Si fornecida para diferentes ângulos nas amostras contendo 0,5 e 10,0% Al/SiO₂.

A Figura 8 mostra que a razão Al/Si é maior na superfície das amostras e decresce no seu interior. Para a sílica contendo 0,5% Al/SiO₂, observa-se que a distribuição ao longo da partícula é mais homogênea, visto que para a sílica contendo 10,0% Al/SiO₂, a variação da razão Al/Si é maior em função do ângulo de partida.

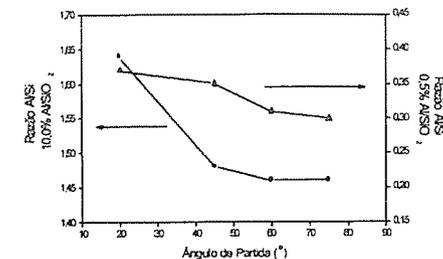
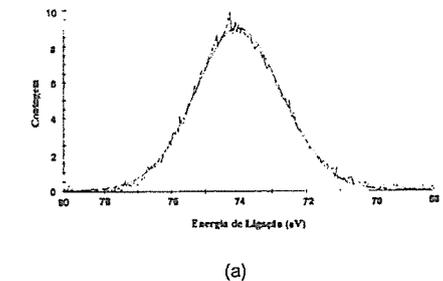
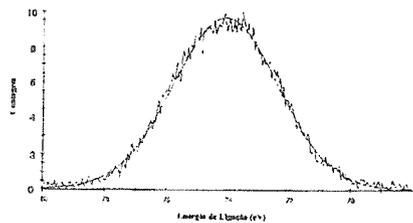


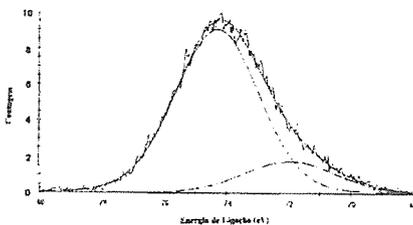
Figura 8. Razão Al/Si em função do ângulo de partida em que foram realizadas as análises para 0,5 e 10,0% Al/SiO₂.

Além da distribuição de alumínio na partícula de sílica, a técnica de XPS fornece a energia de ligação de elétrons de camadas mais internas. A Figura 9 mostra o espectro de XPS para teores abaixo e acima da saturação da sílica em Al (referência: Si2p=103,3 eV):





(b)



(c)

Figura 9. Deconvolução dos parâmetros do Al para os sistemas impregnados com (a) 0,5% Al/SiO₂, (b) 4,0% Al/SiO₂ e (c) 10,0% Al/SiO₂.

Para teores abaixo da saturação da superfície, observa-se que o aumento do teor de MAO conduz a um alargamento do pico e a um aumento da energia de ligação, sugerindo a heterogeneidade na composição da superfície. Para teores acima da saturação da superfície, observa-se o aparecimento de dois picos, que correspondem a diferentes espécies de Al. As espécies cujos picos correspondentes apresentam menor energia de ligação são mais ricas em elétrons.

Conclusões

O conjunto de técnicas utilizadas para caracterizar as sílicas funcionalizadas com MAO mostra a heterogeneidade da superfície. A natureza e a quantidade de alumínio impregnado parecem influenciar significativamente as sílicas funcionalizadas com teores acima da saturação, sugerindo uma diversidade de espécies MAO-sílica, o que conduz a uma diversidade de espécies catalíticas, além do fato de que o próprio TMA livre existente no MAO parece competir e influenciar na natureza dos sítios gerados.

Agradecimentos

OPP Petroquímica, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Laboratório de Traçadores

Isotópicos, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências Bibliográficas

1. B. A. Krentzel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers on Higher α Olefins*, Hanser Publishers, Munich, 1997.
2. G. G. Hlatky in *Metallocene-based polyolefins*. J. Scheirs, W. Kaminsky, Eds.; West Sussex, 2000: Vol. 1, 201-218.
3. H. Sinn; I. Schimel; M. Ott; N. von Thienen; A. Harder; W. Hagendorf; B. Heitmann; E. Haupt in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky, Ed.; Springer, Heidelberg, 1999: 105-122.
4. (a) W. Kaminsky *J. Chem. Sci., Dalton Trans.* 1998, 1413 (b) K. Soga; T. Shiono *Progr. Polym. Sci.* 1997, 22, 1503 (c) H. H. Britzinger; D. Fisches; R. Mülhaupt; B. Rieges; R. M. Waymouts *Angew. Chem. (at. Ed. Engl.)* 1995, 34, 1143 (d) G. G. Hlatky *Chem. Rev.* 2000, 100, 1347.
5. a) J. H. Z. dos Santos, A. Larentis, M. B. da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, J. Dupont, M. C. Forte, I. J. R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 751 (b) J. H. Z. dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 158 (2000) 541.
6. J. H. Z. dos Santos; S. Dorneles; F. C. Stedile; J. Dupont; M. M. C. Forte; I. J. R. Baumvol *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 3529-3537.
7. M. L. Ferreira; P. G. Belleli; A. Juan; D. E. Damiani *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1334-1344.
8. A. Muñoz-Escalona, L. Méndez, J. Sancho, P. Lafuente, B. Peña, W. Michiels, G. Hidalgo, M. F. Martínez-Nuñez in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky, Ed.; 1999: 381.



CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO TIPO DE ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NO CATALISADOR MISTO ZIEGLER-NATTA / METALOCENO

Fernanda Vieira da Cunha^{1*}, Maria Madalena de Camargo Forte¹, João Henrique Zimnoch dos Santos²

¹RGS - Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Poliméricos, r. Osvaldo Aranha, 99 - Porto Alegre - 91003-5-190 - BRAZIL (fovcunha@bol.com.br)

²FRGS - Instituto de Química - Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre - 91501-970 - BRAZIL.

Resumo - Abstract

No presente trabalho CpTiCl₃ pré tratado com triisobutylalúminio (TIBA) foi imobilizado sob o suporte de MgCl₂ do catalisador Ziegler-Natta. Os espectros de UV/Visível dos catalisadores mistos mostram uma banda de absorção larga em 390 nm relativa a presença do anel ciclopentadienil do composto metallocênico. Através da análise de XPS é possível observar que somente o catalisador misto apresenta dois picos na região do Ti (2p^{3/2}) após deconvolução do espectro: um pico de menor energia a 455 eV e outro pico a 457 eV (Ti^{IV}). Isto ocorre devido a diferença de eletronegatividade na esfera de coordenação do Ti, devido a fixação do TiCl₄ e do Cp(iBu)TiCl₂ na superfície do catalisador misto. Todos os sistemas catalíticos foram ativos na copolimerização de etileno-1-buteno. Os polímeros obtidos com os catalisadores mistos apresentam um ombro no pico de fusão do termograma de DSC. Esse pode ser atribuído a fração de polímero produzida pelo sítio adicional de Ti devido a fixação do (iBu)TiCl₂. Análise microscópica do catalisador mostra que este manteve a morfologia esférica do catalisador Ziegler-Natta original observando-se réplica da morfologia do grão do catalisador no polímero.

In the present work CpTiCl₃ pretreated with triisobutylaluminum (TIBA) was immobilized on MgCl₂ supported Ziegler-Natta catalyst. The catalyst UV/Visible spectrum showed a broad absorption band at 390 nm indicating the presence of metallocene cyclopentadienyl ring. According to XPS analysis, only hybrid catalysts showed two peaks in the Ti (2p^{3/2}) region after the spectrum deconvolution: a lower binding energy peak at 455 eV and another one at 457 eV (Ti^{IV}). These appear to be due to difference of electronegativity in the coordination sphere of the Ti, due to the TiCl₄ and the Cp(iBu)TiCl₂ fixed on the hybrid Ziegler-Natta catalyst. All catalyst systems were active in ethylene-1-butene copolymerization. The resulting polymers obtained with the hybrid catalyst showed a shoulder in the DSC thermogram fusion peak. It might be caused by a polymer fraction produced by the additional Ti center in the catalyst due to the Cp(iBu)TiCl₂. Microscopic analysis showed that the polymer replicated the spherical morphology of the catalyst grain.

Introdução

Muito já foi estudado a respeito dos sítios ativos presentes no catalisador Ziegler Natta estereoespecíficos, onde o tetracloreto de titânio TiCl₄ é suportado em cloreto de magnésio MgCl₂ na presença de um doador de elétrons interno. Busico e Corradini, em uma série de trabalhos a este respeito, propuseram de uma maneira geral dois tipos principais de centros ativos dependendo da acidez ou basicidade da face do suporte, o sítio isoespecífico (Ti₂Cl₆) responsável pela propagação isotática da cadeia e

o não específico (TiCl₃)¹⁻⁵ responsável pela propagação aleatória da cadeia. Para que estes centros sejam ativos na polimerização é necessário que os mesmos sejam ativados dos sítios cocatalisador a base de alúminio, tais como TMA, TEA e TIBA, onde há redução do Ti(IV) a Ti(III) com subsequente alquilação do mesmo.

A partir da década de 80 Sinn e Kaminsky desenvolveram uma nova série de catalisadores homogêneos estereoespecíficos capazes de polimerizar α -olefinas com altíssimo rendimento, os precursores

metalocênicos do grupo 4 em combinação com a metilaluminoxana (MAO)^{6,7}. Nestes sistemas catalíticos ocorre principalmente a formação de um único tipo de centro ativo com esfera de coordenação definida.

Os catalisadores metallocênico apresentam algumas dificuldades de adaptação aos processos industriais já existente, primeiro por se tratar de um catalisador homogêneo e segundo por utilizar como cocatalisador MAO que apresenta custo elevado quando comparado a outros cocatalisadores de alumínio. Nas últimas décadas intensificaram-se as pesquisas em torno da obtenção de um catalisador metallocênico suportado que possa se adequar, sem maiores ônus, as plantas industriais de última geração.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do método de impregnação de compostos de metalloceno em MgCl₂ para a obtenção de um catalisador misto Ziegler-Natta/metalloceno, bem como utilizar novas técnicas disponíveis na caracterização de catalisadores do tipo Ziegler-Natta.

Experimental

Os catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos foram adquiridos respectivamente da Akzo Nobel Chemicals Inc. e Boulder Scientific Company e usados como recebidos. Os cocatalisador triisobutilaluminio (TIBA), utilizado na síntese do catalisador, e o trietilaluminio (TEA), usado na polimerização, foram adquiridos da Akzo Nobel Chemicals Inc. e usados em solução de n-hexano. O n-hexano (IBRASOL), utilizado na preparação dos catalisadores e na polimerização, foi seco através de peneira molecular 3Å. O manuseio dos componentes catalíticos e experimentos da preparação dos catalisadores e polimerizações foram realizados sob atmosfera de N₂ utilizando-se a técnica de Schlenk.

Preparação do catalisador

Em um tubo de schlenk foram adicionados o catalisador metallocênico CpTiCl₃ (1mmol) e 8 ml de n-hexano. Em seguida sob agitação magnética foi adicionado lentamente na suspensão, 0,7 ml de TIBA 100% (2,8 mmol). A solução permaneceu sob agitação durante 2 horas à temperatura ambiente, até a obtenção de uma solução de coloração violeta escura quase negra. Esta solução foi então adicionada à uma suspensão do catalisador Ziegler-Natta (2 mmol de Ti) em n-hexano, em reator de vidro sinterizado equipado com agitador mecânico. A suspensão foi mantida a 300 rpm durante 5 horas à 40°C. Após o sólido residual foi lavado com hexano e seco em leito fluidizado de nitrogênio. Foram preparados catalisadores com razão molar Metalloceno/Ziegler-Natta (Met/ZN) de 0,2 a 0,5.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores mistos foram analisados por uma série de técnicas para avaliar a fixação do catalisador

metallocênico no suporte do catalisador Ziegler-Natta. Utilizou-se técnicas de via úmida, XPS, ICP e UV/vis.

Análises Via Úmida

Os catalisadores foram solubilizados em solução de ácido sulfúrico 50% v/v (Merck, PA). O teor de titânio foi determinado através de método calorimétrico, com peróxido de hidrogênio⁸, o teor de magnésio foi determinado através de titulação⁹ com EDTA e o teor de cloreto através do método de Volhard, por argentimetria¹⁰. O teor de orgânicos dos catalisadores (etanol residual, doador de elétrons interno) e o alumínio foi determinado como sendo a diferença entre 100 e a soma dos percentuais em massa de Ti, Mg e Cl.

Espectrometria fotoelétrica de raios-X (XPS)

Os espectros fotoelétricos de raios-X (X-ray photoelectron spectra - XPS) foram obtidos em um equipamento PHI 5600 Esca System (Φ Physical Electronics), usando um filamento monocromado de Al de 2 mm (Al K α radiação, 1486,6 eV). As análises foram feitas à temperatura ambiente, as de baixa resolução (energia de passagem 235 eV) no intervalo de 1000 - 0 eV e as de alta resolução (energia de passagem 23,5 eV) nas regiões do Al (2p) e Ti (2p3/2). Todos os valores de energia de ligação foram encontrados usando a carga 2p do Mg como referência, cujo fator de sensibilidade é de 0,809 na faixa de 60-50 eV.

Plasma indutivamente acoplado (ICP)

O teor em massa dos metais (Al e Ti) foram medidos por inductively-coupled plasma - atomic emission spectroscopy (ICP-AES) em um espectrômetro ICP Seiko modelo SPS 7700

Ultra Violeta (UV)

Os catalisadores Ziegler-Natta sólidos foram caracterizados em suspensão com Nujol. As análises foram realizadas em uma espectrômetro DW-2000 (Sim-Aminco, USA), equipado com lâmpadas de tungstênio (vis) e de deutério (UV), e um espalhador de irradiação. As análises do metalloceno e do complexo metalloceno/TIBA foram realizadas em solução de tolueno em um espectrofotômetro de UV-visível Shimadzu modelo UV-1601 PC, na região de 600 a 300 nm. As amostras foram preparadas e analisadas sob atmosfera inerte.

Copolimerização de etileno-1-buteno

As copolimerizações de etileno e 1-buteno foram feitas em reator büchi em aço de 2 litros equipado com agitação mecânica e controle de temperatura através de banho termostático. As reações de polimerização em suspensão de hexano (1000 ml) com 10 mg (5.10⁻⁶ mol) de catalisador foram realizadas a 400 rpm à 75 °C e pressão parcial de etileno de 7 bar. Foi utilizado 0,68 g de hidrogênio e tempo de reação de 2h. As seguintes condições de reação foram estudadas: razão Al/Ti, tipo de catalisador segundo a razão molar ZN/Met e concentração de comonômero. A ordem de adição dos componentes foi a seguinte: solvente, cocatalisador, catalisador, comonômero,

hidrogênio e por último o etileno. Os polímeros obtidos em todas as reações foram secos ao ar livre por 24 hs e após secos em estufa com circulação de ar por 12 hs.

Caracterização dos polímeros

Os polímeros foram caracterizados através de seu índice de fluidez (plastômetro Tinius Olsen MP 987), teor de comonômero (FT-IR, Nicolet 710) e propriedades térmicas (DSC 1020-TA Instruments).

Resultados e Discussão

O catalisador metallocênico, CpTiCl₃, alquilado por uma solução de triisobutilaluminio (TIBA) leva a formação do composto (Cp)(iBu)TiCl₂ solúvel no meio o que favorece a interação ou a fixação deste nas faces do MgCl₂ do catalisador Ziegler-Natta. A fixação do novo composto de titânio ligado a um anel ciclopentadienílico pode introduzir um novo tipo de centro ativo no catalisador Ziegler-Natta de partida. Esse pode modificar a performance do mesmo na polimerização de olefinas e alguma das propriedades dos polímeros produzidos.

A Tabela 1 mostra os resultados das análises de titânio, cloro e magnésio para alguns dos catalisadores mistos preparados a partir de um catalisador Ziegler-Natta comercial, usado como catalisador base, e do metalloceno CpTiCl₃.

Tabela 1. Percentuais de Ti, Cl e Mg determinados por análises de via úmida em catalisadores com diferentes razões molares ZN/metalloceno^{a)}

Catalisador	Met/ZN	Cl	Mg	Ti	Outros ^{b)}
Ziegler Natta		58,6	18,7	2,2	20,5 ^{c)}
ZNM21	0,20	61,5	17,5	2,6	18,4
ZNM22	0,28	59,1	18,0	2,9	20,0
ZNM24	0,50	57,5	17,3	3,2	22,0

a) Valor médio de três determinações

b) Alumínio e orgânicos (doador de elétrons interno, Alquil de alumínio e metalloceno)

c) Orgânicos (doador de elétrons interno)

Pelos resultados da análise de titânio é possível atribuir a tendência do aumento percentual de titânio dos catalisadores a fixação do composto de metalloceno no catalisador final, uma vez que este aumento é proporcional a quantidade de metalloceno usada na preparação do catalisador.

A Tabela 2 mostra os teores de Ti dos catalisadores mistos obtidos a partir de três técnicas diferentes, ou seja ICP, via úmida e XPS. Os valores da análise por ICP e pelo método calorimétrico, com peróxido de hidrogênio são comparáveis. Em ambos os casos é determinado a quantidade total do metal presente no catalisador, após a digestão do catalisador em uma solução H₂SO₄. Por outro lado, a análise de XPS quantifica apenas o titânio presente na superfície do catalisador.

Tabela 2. Comparativo entre os teores de Ti das técnicas utilizadas.

Catalisador	ICP	Via úmida	XPS
Ziegler - Natta	2,21	2,15	2,03
ZNM 24	2,74	2,95	2,51

Para qualquer técnica utilizada para a determinação de Ti o catalisador misto apresentou uma quantidade maior de Ti na amostra. Este aumento do percentual de Ti pode ser relacionado ao composto metallocênico fixado na superfície do catalisador Ziegler-Natta.

A Figura 1 mostra os espectros de UV/Vis dos catalisadores. Pela análise dos espectros percebe-se que em solução o metalloceno, no caso CpTiCl₃, apresenta uma absorção máxima a 410nm¹¹, e quando se adiciona TIBA a esta solução a absorção se desloca para uma região de maior energia para aproximadamente 325nm. Desta forma se o catalisador metallocênico estiver fixado na superfície do MgCl₂ o catalisador deve apresentar uma absorção entre 325 e 410nm referente ao orbital π* ciclopentadienil. Os catalisadores mistos preparados com metalloceno, apresentaram absorção em torno de 300nm e 390nm. Esta absorção confirma a presença do metalloceno no catalisador Ziegler-Natta principalmente devido a absorção na região em 390 nm. O catalisador Ziegler-Natta de partida não apresentou nenhuma absorção na região do UV visível conforme já esperado.

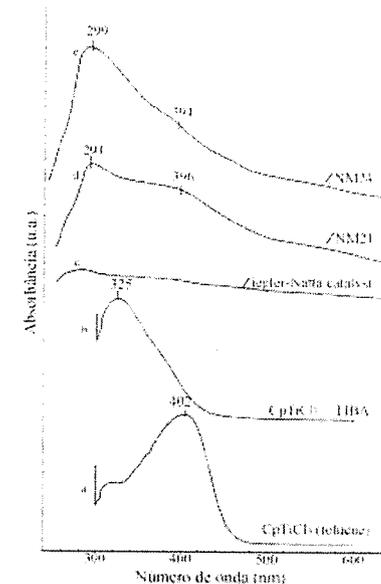


Figura 1. Espectro de UV dos catalisadores.

A técnica de XPS permite identificar o tipo de elemento presente na superfície do catalisador bem como o estado de oxidação do mesmo¹²⁻¹⁵. Neste caso foi investigado o tipo de titânio presente no catalisador Ziegler Natta comercial, nos catalisadores mistos (ZNM21 e ZNM24) e no catalisador Ziegler-Natta tratado com TIBA na ausência do composto de metalocênico (ZNT1). A figura 2 mostra os resultados obtidos para os catalisadores analisados por XPS.

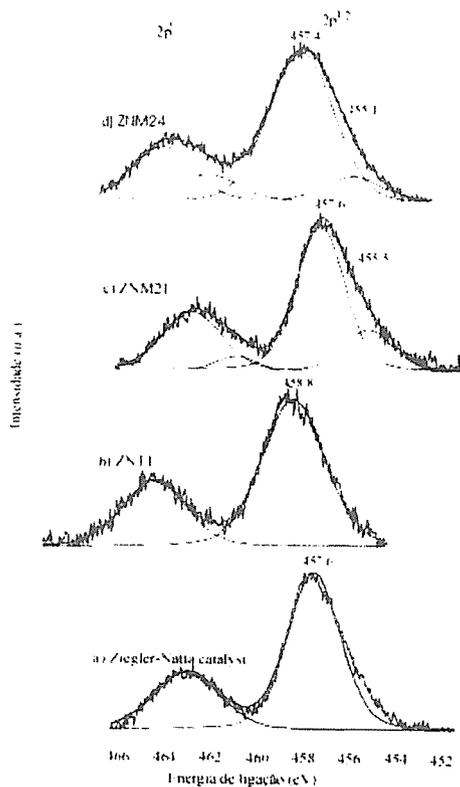


Figura 2. Análise de XPS de Ti do catalisador Ziegler-Natta comercial e dos catalisadores mistos e modificados com TIBA.

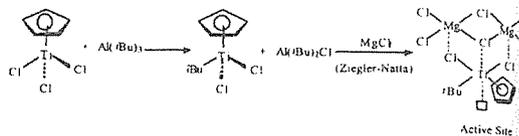
Neste caso os únicos a apresentarem uma diferença no pico $2p^{3/2}$ do Ti são os catalisadores mistos. Isto pode ocorrer devido a presença do catalisador metalocênico. Através da análise dos resultados pode-se concluir que:

a) A fixação de $Cp(iBu)TiCl_2$ no catalisador faz surgir um outro pico de mais baixa energia na região do Ti.

b) Considerando o pico $2p^{3/2}$ do substrato do $TiCl_4$ do catalisador Ziegler-Natta a 457 eV, verificamos que a medida que aumenta o teor de $Cp(iBu)TiCl_2$ ocorre diminuição dessa energia (provavelmente devido a doação no sistema), e alargamento do pico (maior heterogeneização do ambiente em torno do átomo).

c) Com relação aos Ti dos catalisadores tratados com metaloceno, tomando o mesmo orbital, há diminuição da Energia de Ligação, o que provavelmente deveria se traduzir em aumento de atividade catalítica, ou seja o catalisador ZNM 24 seria mais ativo que o ZNM 21.

Com base nestes resultados o esquema 1 mostra uma proposta de fixação do composto metalocênico no $MgCl_2$.



Esquema 1. Proposta de Fixação do $Cp(iBu)TiCl_2$ no suporte de $MgCl_2$ do catalisador Ziegler-Natta.

Para avaliar a atividade catalítica e a influência do catalisador misto nas características dos polímeros produzidos foram realizados alguns testes catalíticos de polimerização de etileno com 1-buteno. Os polímeros foram avaliados por índice de fluidez, incorporação de comonômero (Tabela 3) e DSC.

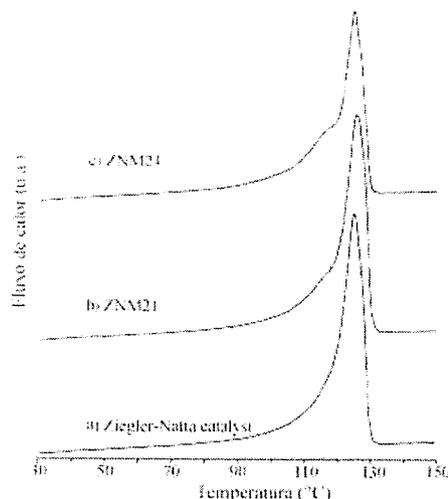
Tabela 3. Influência da razão molar Al/Ti e do tipo de catalisador, em copolimerização de etileno e 1-buteno, na atividade catalítica, teor de comonômero incorporado e índice de fluidez dos copolímeros.

Catalisador	Al/Ti (razão molar)	Atividade (kg/g _{cat} .h)	MFI (g/10 min)	C ₁ (%)
ZNM 21	200	3.1	0.7	3.7
ZNM 21	1000	7.0	2.2	4.6
ZNM 24	200	5.7	0.2	3.0
ZNM 24	1000	8.1	4.0	5.9
Ziegler-Natta	1000	8.6	1.7	4.5

Pode-se observar que os catalisadores mistos são ativos na copolimerização de etileno-1-buteno para a obtenção de PELBD, possuindo valores de atividade semelhantes ao catalisador Ziegler-Natta comercial. Entretanto somente os catalisadores mistos se mostraram ativos em polimerização com razão molar Al/Ti igual a 200.

Os catalisadores mistos apresentam índice de fluidez menor que o catalisador Ziegler-Natta comercial, principalmente o catalisador misto com maior quantidade de metaloceno na sua preparação (ZNM24).

As curvas de DSC do PELBD produzido com catalisadores mistos (Fig. 3) apresentam um ombro na curva de fusão devido a uma fração cristalina não observada no PELBD produzido com catalisador Ziegler-Natta. Esta fração aparece devido a presença de cadeias poliméricas de baixo peso molecular ou com alto teor de comonômero incorporado produzida pelo sítio ativo $Cp(iBu)TiCl_2$. Este ombro é mais acentuado quando a quantidade de metaloceno usada na preparação do catalisador é maior.



Ziegler-Natta (a), e catalisadores mistos (b), (c).

A Figura 4 mostra a microscopia do catalisador misto (ZNM24) e do PELBD obtido com este catalisador. Observa-se que o tratamento com $CpTiCl_3$ e TIBA não modifica a morfologia esférica do catalisador e que o polímero apresenta o fenômeno de réplica morfológica.

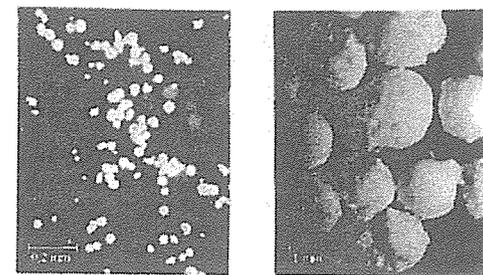


Figura 4. Micrografia óptica do catalisador misto ZNM24 (x100) e do polímero (x16).

Conclusões

O catalisador Ziegler-Natta pode ser modificado por catalisadores metalocênicos produzindo um catalisador misto com novas características. A utilização de técnicas não usuais para a caracterização de catalisadores como o XPS e UV/Vis foram extremamente elucidativas. A imobilização do $(Cp)(iBu)TiCl_2$ no $MgCl_2$ do catalisador Ziegler-Natta promove a o aparecimento de duas espécies distintas de Ti no catalisador misto, conforme observado nas análises de XPS. Os catalisadores mistos resultantes apresentam atividade na copolimerização de etileno-1-buteno comparável a dos catalisadores Ziegler-Natta. A presença de um ombro na curva de fusão dos termogramas de DSC dos polímeros obtidos utilizando catalisadores mistos sugere a presença de dois tipos distintos de sítios ativos. As partículas de polímeros apresentam o fenômeno de réplica morfológica.

Agradecimentos

CAPES, OPP-Petrquímica S.A. (Triunfo, Brasil), Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) pelas análises de ICP-AES, UV/Vis e XPS.

Referências Bibliográficas

1. P. Corradini; V. Villani; G. Guerra.; *Macromolecules*, 1985, 18, 104.
2. V. Busico, P. Corradini, L. Martino, A. Proto, V. Savino, *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 1279.
3. V. Busico; P. Corradini; A. Ferrara; A. Proto. *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 1115.
4. V. Busico, *Makromol. Chem.* 1991, 191, 49.
5. P. Corradini, V. Busico, R. Cipullo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 89, 21.
6. W. Kaminsky, K. Külper, H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, 24, 507.

7. A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwing, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 630.
8. Método interno da OPP-Petroquímica baseado na literatura - A.I. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ed. RJ: Guanabara **1981**. ITP - 033.048 (OPP Petroquímica) - "Determinação de magnésio por titulação com EDTA" **1998**.
9. Método interno da OPP-Petroquímica baseado na literatura - A.I. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ed. RJ: Guanabara **1981**. ITP - 033.055 (OPP Petroquímica) - "Determinação calorimétrica de titânio em catalisadores suportados" **1998**.
10. Método interno da OPP-Petroquímica baseado na literatura - A.I. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ed. RJ: Guanabara **1981**. ITP - 106.036

(OPP Petroquímica) - "Determinação de cloretos em suportes e catalisadores à base de $MgCl_2$ " **1998**.

11. J. Kim, K. H. Kim, J. C. Cho, S. Kwak, K. U. Kim, W.H. Jo, H. S. Yoon, D.S. Lim, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 1733.
12. K. Hasebe, H. Mori e M.Terano, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1997**, 124, L1.
13. K. Hasebe, H. Mori e M.Terano, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1999**, 140, 165.
14. K. Hasebe, H. Mori e M.Terano, *Polymer*, **1999**, 40, 1389.
15. E. Magni, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 8788.



Uso do Plano Fatorial 2^3 no Estudo da Polimerização de Propeno Utilizando Catalisador Metalocênico - Efeito da Temperatura de Reação, Pressão de Monômero e Razão Al/Zr.

Fernando Castiglia Franceschini^{1*} e Rodrigo Lhul¹.

¹Ipiranga Petroquímica S.A., Divisão de Produto, Departamento de Desenvolvimento de Produto, Pólo Petroquímico do Sul. BR 386 Rodovia Tabai Canoas, km 419, Caixa Postal 08, CEP 95853-000, Triunfo - RS
e-mail: fernando@ipiranga.com.br

Resumo - Abstract

O efeito das variáveis temperatura de reação (T), pressão de monômero (P) e razão Al/Zr (Al/Zr) na polimerização de propeno com o catalisador $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (dicloreto de dimetilsilil bis(1H-inden-1-il) zircônio), tendo como solvente de reação tolueno, foi avaliado através da utilização de um plano fatorial completo 2^3 . As variáveis T, P e Al/Zr apresentaram efeito positivo sobre a atividade catalítica, sendo o efeito do aumento de pressão preponderante sobre as outras duas variáveis. As temperaturas de fusão e de cristalização dos polímeros obtidos apresentaram diminuição com o aumento da Al/Zr. A cristalinidade das resinas aumentou com o aumento da pressão e diminuiu com o aumento da Al/Zr. O teor de solúveis em xileno foi influenciado apenas pela T e o efeito da variável foi positivo. A massa molar dos polímeros apresentou diminuição com o aumento da T e aumento com o acréscimo da P e praticamente não foi influenciada pela variável Al/Zr.

The influence of the reaction temperature (T), the monomer pressure (P) and the Al/Zr ratio (Al/Zr) on propene polymerization using $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (dimethylsilyl-bis(1H-inden-1-yl) zirconium dichloride) as the catalyst, and toluene as the solvent, was evaluated using a full factorial plan 2^3 . The variables T, P and Al/Zr all had a positive effect on the catalytic activity, and the main effect was caused by P. The melt and the crystallization temperature of the resulting polymers decreased when Al/Zr increased. The crystallinity of the resins increased when P increased and decreased when Al/Zr increased. Only T influenced xylene solubles, and the variable effect was positive. The molecular weight of the polymers decreased when T was raised, and was practically not affected by the variables P and Al/Zr.

Introdução

A otimização de um sistema químico (ou não) consiste de um processo de busca das condições necessárias para obter o melhor resultado de uma dada situação. Tal situação pode ser a maximização de uma reação, o aumento da estabilidade de um produto em solução ou a determinação das condições ótimas de operação de um aparelho.

O modelo clássico de otimização consiste em variar cada variável ou fator de uma vez, mantendo os outros constantes. Esta metodologia é melhor do que uma pesquisa aleatória das condições ótimas, entretanto pode se mostrar ineficaz e de convergência duvidosa. Por outro lado, a utilização de modelos multidimensionais, onde todos os fatores são variados simultaneamente, é uma

estratégia que rápida e eficientemente pode alcançar a região do ótimo^{1,2,3,4,5,6}.

Planos fatoriais completos permitem ajustar o fenômeno estudado a uma equação linear, sendo os mais comuns e práticos os fatoriais completos a dois níveis. Este tipo de planejamento além de permitir a otimização do número de experimentos, permite quantificar o efeito de cada variável sobre a propriedade que está sendo avaliada^{7,8,9}.

Muitos trabalhos têm sido publicados avaliando o efeito de condições de polimerização sobre as propriedades de polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos, mas ainda é pouco freqüente a utilização de planejamentos estatísticos¹⁰.

Neste trabalho, foi empregado um plano fatorial completo 2^3 para avaliar o efeito das variáveis temperatura de reação (T), pressão de monômero (P) e razão Al/Zr

(Al/Zr) na atividade catalítica do catalisador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (dicloreto de dimetilsilil bis(1H-inden-1-il) zircônio) (figura 1) e nas propriedades dos polímeros obtidos, utilizando tolueno como meio de reação.

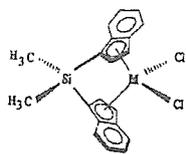


Figura 1. Catalisador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ - EURECCEN® 5037.

Experimental

O catalisador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (nome comercial EURECCEN® 5037) e o cocatalisador MAO (10% em tolueno) foram adquiridos da Witco. O tolueno utilizado como meio de reação e para solubilização do catalisador foi adquirido da Merck e antes do uso foi seco sob refluxo com sódio metálico e benzofenona e destilado sob atmosfera de nitrogênio.

As reações foram realizadas em reator de bancada de aço inox de 1,5 L. A transferência do tolueno, contendo a solução do catalisador e o MAO, para o reator, foi realizada utilizando Schlenck.

Em todas as reações foram mantidos constantes os seguintes parâmetros:

- tempo de reação - 1 hora;
- velocidade de agitação - 750 rpm;
- quantidade de tolueno - 750 mL;
- quantidade de catalisador - 10^{-3} mols - 0,0045 g.

O propeno foi adicionado ao reator após a estabilização da temperatura. O tempo de reação foi considerado a partir do momento em que foi adicionado o monômero. Uma hora após o início da reação o reator foi resfriado e, após a temperatura atingir valores inferiores a 40°C, descarregado. O polímero foi precipitado com etanol acidificado (HCl 1%), lavado com água e etanol e seco em estufa à vácuo a 80°C por 4 horas.

Todas as reações foram realizadas em duplicata e os resultados apresentados a seguir representam a média obtida em cada condição.

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para determinação da cristalinidade e das temperaturas de fusão (Tf) e de cristalização (Tc), foram realizadas no equipamento da TA Instruments, modelo 2920, conforme normas ASTM D 3417/97 e ASTM D 3418/97, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 30 a 200°C, sob atmosfera de nitrogênio. Somente os resultados da segunda corrida de aquecimento foram empregados.

As análises de teor de solúveis em xileno foram realizadas conforme norma ASTM D 5492/98.

As massas molares foram determinadas no cromatógrafo de permeação em gel (GPC) modelo 150-C da Waters, equipado com 4 colunas TSK-Gel GMHXL-HT da TosoHaas, calibrado com 18 padrões de poliestireno e 3 de polietileno, a 138°C, utilizando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente.

Resultados e Discussão

As variáveis temperatura, pressão de propeno e razão Al/Zr foram avaliadas nos níveis experimentais fornecidos na tabela 1.

Tabela 1. Níveis das variáveis estudadas.

	temperatura (°C)	pressão de propeno (bar)	razão Al/Zr
nível inferior	40	2	1000
nível superior	60	3	2000

Com base nos dados apresentados na tabela 2 foi possível determinar o efeito de cada variável sobre as respostas avaliadas e ajustar cada propriedade analisada ao modelo matemático $Y = b_0 + b_1T + b_2P + b_3\text{Al/Zr} + b_{12}T.P + b_{13}T.\text{Al/Zr} + b_{23}P.\text{Al/Zr} - b_{123}T.P.\text{Al/Zr}$.

Em cada uma das equações apresentadas, o termo independente representa a média dos resultados obtidos em cada experiência e os demais termos indicam o efeito de cada variável e as interações existentes entre as mesmas.

Assim, no modelo obtido para a atividade do catalisador, a variável que mais influencia esta propriedade é a pressão de propeno, que apresenta um coeficiente de + 4,9. Ou seja, em média, com o aumento da pressão de propeno do nível inferior (2 bar) para o nível superior (3 bar), obtém-se um aumento de 9,8 kg PP/g cat.h. Do mesmo modo, o aumento da temperatura de 40 para 60°C e da razão Al/Zr de 1000 para 2000 acarretam, respectivamente, aumentos na atividade catalítica de 3,2 e 1,8 kg PP/g cat.h. Além disto, também foi observada a existência de efeito sinérgico entre as variáveis estudadas, demonstrado pelos demais termos do modelo.

Em relação às temperaturas de fusão e cristalização, observa-se que ambas são influenciadas principalmente pela razão Al/Zr e o aumento desta variável de 1000 para 2000 causa um decréscimo de cerca de 8,8°C na Tf e de 5,6°C na Tc.

A cristalinidade depende apenas da pressão de propeno e da razão Al/Zr. Entretanto, a pressão apresenta efeito positivo e a Al/Zr negativo sobre o percentual de cristalinidade.

Tabela 2. Condição experimental e resultados obtidos em cada reação.

reação	temperatura (°C)	pressão C ₁ (bar)	razão Al/Zr	atividade (kg PP/g cat.h)	Tf (°C)	Tc (°C)	cristalinidade (%)	SX (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Pd
1	40	2	1000	1,7	147	108	50	0,1	32.200	62.000	93.000	2
2	60	2	1000	4,0	148	117	50	0,9	13.000	24.000	39.000	2
3	40	3	1000	11	148	114	54	0,2	39.400	76.000	113.000	2
4	60	3	1000	11	147	116	55	0,4	19.200	37.000	58.000	2
5	40	2	2000	2,4	137	107	48	0,2	34.800	64.000	96.000	2
6	60	2	2000	3,5	138	107	46	0,4	16.000	28.000	43.000	2
7	40	3	2000	10	140	110	51	0,1	38.300	72.000	106.000	2
8	60	3	2000	19	140	109	52	0,7	18.800	36.000	55.000	2

ativ. catalítica (kg PP/g cat.h) = 7,8 + 1,6T + 4,9P + 0,9Al/Zr + 0,8T.P + 0,8T.Al/Zr + 0,8 P.Al/Zr + 1,1 T.P.Al/Zr

Tf - temperatura de fusão (°C) = 143 + 0,6P - 4,4Al/Zr + 0,6P.Al/Zr

Tc - temperatura de cristalização (°C) = 111 - 2,8Al/Zr

cristalinidade (%) = 51 + 2,2P - 1,4Al/Zr

SX - solúveis em xileno (%) = 0,38 + 0,23T + 0,13 T.P.Al/Zr

Mn (g/mol) = 26.500 - 9.700T + 2.500P - 900P.Al/Zr

Mw (g/mol) = 49.900 - 18.600T + 5.400P - 1.400P.Al/Zr

Mz (g/mol) = 75.400 - 26.600T + 7.600P - 2.100P.Al/Zr

Pd - polidispersidade = 2

O teor de solúveis em xileno é influenciado basicamente pela temperatura de reação, tendo sido encontrada uma interação entre as 3 variáveis estudadas. O aumento da temperatura acarreta aumento do teor de SX.

A massa molar (Mn, Mw e Mz) dos polímeros obtidos é influenciada principalmente pela temperatura de reação: com o aumento da temperatura há diminuição da massa molar. O efeito da pressão de propeno é cerca de 1/3 do efeito da temperatura, entretanto, o aumento da pressão aumenta a massa molar.

Nenhuma variável influenciou a polidispersidade dos polímeros e em todas as polimerizações a Pd obtida foi igual a 2.

Conclusões

As variáveis temperatura, pressão de propeno e razão Al/Zr apresentam efeito positivo sobre a atividade catalítica do catalisador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, sendo a pressão de propeno a variável com maior efeito sobre a atividade do catalisador.

As temperaturas de fusão e cristalização são influenciadas principalmente pela razão Al/Zr e o seu aumento acarreta diminuição da Tf e da Tc.

A cristalinidade depende tanto da pressão de propeno quanto da razão Al/Zr, mas enquanto a pressão apresenta efeito positivo, a Al/Zr apresenta efeito negativo sobre esta propriedade do polímero.

O teor de solúveis em xileno aumenta com a temperatura.

A massa molar das resinas depende da temperatura de reação e da pressão de propeno, sendo que o aumento da

temperatura e da pressão acarretam, respectivamente, diminuição e aumento da massa molar.

A polidispersidade das resinas não foi influenciada pelas variáveis estudadas e em todos os casos foi obtida Pd igual a 2.

Agradecimentos

À Ipiranga Petroquímica S.A. por permitir a divulgação deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. D.E. Long, *Anal. Chim. Acta.* **1969**, *46*, 193.
2. S.N. Deming; S.L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 278A.
3. S.L. Morgan; S.N. Deming, *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1170.
4. C.L. Shavers; M.L. Parsons; S.N. Deming, *J. Chem. Educ.*, **1979**, *56*, 307.
5. W.S. Hickman, *J.S.D.C.*, **1988**, *104*, 213.
6. J.S. Hunter, *Chemtech*, **1987**, *3*, 167.
7. S.N. Deming, *Chemtech*, **1990**, *2*, 118.
8. S.N. Deming, *Chemtech*, **1992**, *11*, 666.
9. E.P.G. Box; W.G. Hunter; J.S. Hunter. *Statistics for Experimenters: an Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley & Sons, New York, 1978.
10. A. Conte; M.F.V. Marques, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2001**, *11*, 1.

Influência Salina em Reações de Polimerização de Norborneno Via Metátese em Meio Aquo-Etanólico Utilizando o Complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$

Rogério M. Carvalho, Benedito S. Lima Neto*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
C. P. 780, CEP 13560-970, São Carlos/SP.
e-mail: benedito@iqsc.sc.usp.br.

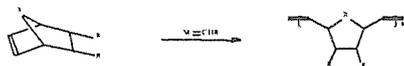
Resumo - Abstract

O complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, onde TPPTS é trifenilfosfinatrisulfonada, em solução aquo-etanólico promove a polimerização de norborneno via ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*), com rendimento de reação de apenas 1 % após 30 minutos a 50° C e na presença de etilidiazacetato (EDA). Adição de um sal de haleto à solução recém-preparada de Ru(II), aumenta a atividade catalítica do sistema, obtendo-se até 83 % de rendimento na presença de NaBr, após 50 minutos de reação à temperatura ambiente, na ausência de EDA, por exemplo. A isomeria *cis-trans* do polinorborneno obtido também varia quando a reação se processa na presença de um destes sais que favorecem o rendimento de reação. A configuração *trans* muda de 57 % na ausência de sal, para 79 % na presença de NaBr, por exemplo. O aumento na atividade catalítica, determinada pela frequência de *turnover* para consumo de monômero, é atribuído à capacidade π doadora do tipo de ânion adicionado ao meio, seguindo a tendência $Cl^- < Br^- < I^-$. Na presença de $NaCH_3COO$ ou $LiClO_4$, os rendimentos de reação são 17 e 5 %, respectivamente, a 50° C/30 minutos na presença de EDA.

The complex $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, where TPPTS is triphenylphosphinetrisulfonate, in aquo-ethanolic solution promotes the polymerization of norbornene via ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*), with low yield (1 %), after 30 minutes of reaction at 50° C in the presence of ethylidiazacetate (EDA). Addition of a halide salt to a fresh Ru(II) solution, increases the catalytic activity of the system up to 83 % as in the case of NaBr, after 50 minutes at room temperature in the absence of EDA. The *cis-trans* isomerism of the obtained polynorbornene also changes in the presence of a salt that favors the reaction yield. The *trans* configuration changes from 57 % in absence of a salt, up to 79 % as in the case of NaBr. The increase in the catalytic activity, as determined by the monomer consume turnover frequency, is explained by the π donor ability of the anion type added to the reaction medium, following the trend $Cl^- < Br^- < I^-$. In the presence of $NaCH_3COO$ or $LiClO_4$, 17 and 5 % yields are obtained, respectively, at 50° C/30 minutes in the presence of EDA.

Introdução

Em reações via ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) ocorre a abertura do anel insaturado do monômero, resultando num polímero também insaturado^{1,2}:



Esse tipo de reação é catalisada por compostos de coordenação e tem grande importância na química orgânica sintética, como por exemplo, na preparação de

polímeros com diferentes grupos funcionais, polímeros condutores ou para cristal líquido¹.

O catalisador deste processo é um complexo carbênico, o qual reage com a olefina do monômero para formar em seqüência um intermediário do tipo metalociclobutano. Assim, a reação de metátese é desencadeada, levando à formação do polímero contendo olefinas em sua cadeia¹.

Complexos carbênicos do tipo $[RuCl_2(=CHR)(PR_3)_2]$, onde PR_3 é um ligante fosfina, tem sido bastante utilizados em reações de ROMP³, com rendimentos relativamente altos³. Entretanto, estes complexos são insolúveis em solventes polares tal como água ou mesmo em etanol, restringindo seu uso em solventes orgânicos apolares. Para contornar este problema, utilizou-se a fosfina trifenilfosfinatrisulfonada (TPPTS) na síntese de um

catalisador que fosse solúvel em água⁴. A reação entre $[RuCl_2(=CHR)(PPh_3)_2]$ e o ligante TPPTS resulta no complexo $[RuCl_2(=CHR)(TPPTS)_2]$ ¹, o qual poderia ser utilizado em reações de ROMP em meio aquoso, mantendo a eficiência do complexo original. Porém, este complexo mostrou-se inativo para formação de polímeros⁵. O insucesso na polimerização de norborneno foi justificado pelo pequeno ângulo de cone e pela baixa capacidade de doação de elétrons ao centro metálico da fosfina sulfonada⁵.

Em nosso laboratório, testes *in situ* na presença de um iniciador, o etilidiazacetato (EDA), utilizando o complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, resultou no rendimento de 1 % de polinorborneno isolado, ficando ainda material suspenso em solução (turvação). Tendo em vista que este resultado apontava para um resultado promissor em relação aos dados da literatura⁵, resolveu-se investigar a influência de sais no sistema em busca de uma melhora no rendimento da reação. Assim, teria-se a possibilidade de síntese de polímeros em meio aquoso.

A influência salina tem sido estudada por nosso grupo de pesquisa e temos observado ser benéfica em reações de ROMP em alguns casos. Por exemplo, utilizando-se o íon $[Ru(MeOH)(dppe)_2]^{2+}$, onde dppe é o ligante bis(difenilfosfino)etano, como precursor catalítico, observou-se a formação de polinorborneno em 28 % a 50° C, em meio MeOH/ $CHCl_3$, na presença de EDA. Quando a reação se processa na presença de LiBr, por exemplo, o rendimento obtido foi de 70 % nas mesmas condições. Observa-se ainda mudança na estereoseletividade do polímero obtido⁶.

Descreve-se aqui os estudos para formação de polinorborneno em meio 80 % etanol/ H_2O , tendo como precursor catalítico o complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, mediante a influência salina, na presença ou ausência de EDA.

Experimental

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de argônio. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura a partir da reação entre $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ e dois equivalentes de Na_3TPPTS ⁷, estando em concordância os dados de RMN ³¹P, infravermelho e espectro eletrônico na região de uv-vis.

O monômero escolhido para testes foi o norborneno (bicyclo[2.2.1]hepta-2-eno), dado sua tensão anelar e informações na literatura para comparação de rendimentos de reação¹⁻⁵. Este monômero é insolúvel em água e o complexo com TPPTS tem baixa solubilidade em etanol. Desta forma, a polimerização foi realizada em solução 80 % etanol/ H_2O .

As reações com norborneno, tipicamente 0,5 M, só foram realizadas após 15 horas da adição de um dado sal

(20 equivalentes) à solução 0,5 mM de Ru(II). Desta forma, procurou-se normalizar o tempo de qualquer interação química e/ou física entre o sal e o complexo. As polimerizações foram realizadas na ausência ou na presença de EDA (tipicamente 25 μ L), utilizado para acelerar a formação do complexo carbênico. Na ausência deste iniciador, a reação foi realizada à temperatura ambiente. Na presença de EDA, procedeu-se a reação à 50 \pm 1° C. O rendimento de reação é calculado a partir da massa de polímero isolado, após seco à temperatura ambiente. Para os sistemas com melhores rendimentos, foram determinadas as estereoseletividades dos polímeros RMN ¹H.

O comportamento do complexo em meio aquo-etanólico na presença de um dado sal, foi acompanhado por espectrofotometria na região do uv-vis, a 25,0 \pm 0,1° C. Análises por espectroscopia de RMN ³¹P foram realizadas após 15 horas da interação do complexo com um sal de interesse.

Neste estudo foram usados um espectrofotômetro uv-vis modelo Lambda 40 da Perkin Elmer, um espectrômetro de RMN modelo AC 200 da Bruker, e um espectrômetro de FTIR modelo MB da Bomem.

Resultados e Discussão

Uma solução recém-preparada do complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ na ausência de EDA não promove formação de polinorborneno à temperatura ambiente, no intervalo de tempo de 180 minutos. Na presença de EDA, obtém-se 1 % de rendimento se a mistura é aquecida à 50° C por 30 minutos, ficando ainda uma solução bastante turva. Os mesmos resultados são observados se uma solução permanece mediante agitação por 15 horas à temperatura ambiente, e então adiciona-se o monômero, seguido ou não da adição de EDA. Entretanto, se a solução de Ru(II) é deixada mediante agitação por 15 horas à temperatura ambiente, mas na presença de halletos, o rendimento de reação pode chegar até em 80 %, como pode ser observado na Tabela 1.

Na tentativa de interpretar-se o comportamento do complexo na presença de um dado sal, foram realizados estudos por espectrofotometria na região do uv-vis na presença de sais, observando-se a evolução espectral. O espectro eletrônico do complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ apresenta duas bandas em 440 nm e 560 nm, e um ombro em 360 nm. Após 15 horas da adição de um dado sal de haleto, observa-se no espectro final uma banda bem intensa na região de 600 nm, em qualquer caso. Esta mudança espectral indicaria que na presença de sal, ocorreria uma mudança na esfera de coordenação do centro metálico. No entanto, quando na ausência de sal, observa-se uma banda na mesma região. Assim, o rearranjo na esfera de coordenação ocorre sem a necessidade da adição de sal ao complexo.

Tabela 1. Porcentagens (%) de rendimento para formação de polinorborno utilizando o complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ na presença de diferentes sais de haletos, na ausência ou presença de EDA. $[Ru] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, em 80 % EtOH/H₂O.

Sal adicionado	sem EDA, com EDA,	
	TA (tempo de reação)	50° C / 30 min
LiCl	39 (60 min)	15
NaCl	3 (180 min)	20
LiBr	38 (50 min)	37
NaBr	83 (50 min)	19
Lil	69 (20 min)	39
NaI	20 (20 min)	41
NBu ₄ Br	35 (50 min)	22

Quando em solução 100 % aquosa, após 15 horas, não se observa alteração no espectro eletrônico da solução de rutênio, sugerindo que o rearranjo na esfera de coordenação ocorre somente na presença de etanol.

Se a reação de polimerização é processada na presença de excesso de ligante TPPTS, na ausência de qualquer sal, obtém-se 1 % de rendimento na presença de EDA após 30 minutos a 30° C. Isto sugere que não ocorre descoordenação do ligante fosfina da esfera de coordenação do Ru(II) durante o processo de reação, uma vez que o resultado é mesmo da solução pura de $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$. Seria esperado que o efeito do ion comum desativasse totalmente o sistema. Este fato é reforçado pela reação na presença $CuCl_2$, onde não se observou nenhuma formação de polímero, nas mesmas condições. Em reações de RCM (*Ring Closing Metathesis*), utilizando o complexo $[(PCy_3)_2Ru=CHR]^+$, a adição de $CuCl$ (ou $CuCl_2$) aumenta a velocidade de reação devido à formação de um composto do tipo "ponte" com o ligante PCy_3 , abstraindo-o da esfera de coordenação. Assim, isto resulta em uma posição livre no complexo para coordenação da olefina e formação do metalociclobutano, seguindo o mecanismo da reação¹. Em outros complexos, onde é observada também uma dependência com a saída de fosfina, a adição de $CuCl_2$ também aumenta o rendimento⁶. Mas, no presente caso, a adição de $CuCl_2$ desativa o catalisador, significando que não deve ocorrer mesmo a saída do ligante TPPTS para formação do metalociclobutano.

O fato de que mesmo na presença de ions cloreto, nos casos com LiCl ou NaCl, observa-se um aumento significativo no rendimento de polimerização, sugere por um lado que durante o ciclo catalítico não ocorre descoordenação de ions cloreto na espécie catalítica.

Em estudos relatados na literatura⁸, uma solução 0,2 M do complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, em água pura, apresenta em seu espectro de RMN ³¹P dois sinais em 56,4 e 57,0 ppm, numa relação de 1:2, respectivamente. À 5° C, um

sinal adicional em 57,4 ppm é observado. Quando a solução é diluída para 0,02 M, o sinal em 57,4 ppm aumenta, enquanto o sinal em 57,0 ppm decresce significativamente. Na presença de NaCl, os sinais em 56,4 e 57,4 ppm desaparecem, e em adição ao sinal em 57,0 ppm, dois novos sinais são observados em 48,7 e 51,2 ppm. O sinal em 57,0 ppm foi atribuído à espécie $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$. Os sinais em 56,4 ppm e 57,4 ppm, são atribuídos respectivamente às espécies onde ocorrem a saída de um e dois ions cloretos, e a coordenação do solvente (no caso, água). Os demais sinais são atribuídos a espécies iônicas formadas em solução. Assim, na presença de ions cloreto, pode-se explicar que o aumento de rendimento na reação de polimerização deve-se ao fato de que o excesso de ions cloreto dificultaria a coordenação da molécula de solvente ao centro metálico. Isto torna o complexo mais ativo, pois o ion cloreto é um doador π mais eficiente que a água ou o etanol. Ainda, pode-se confirmar que a alteração espectral na região do uv-vis, deve-se mesmo à reação com etanol.

Estudos de RMN ³¹P realizados em meio aquo-etanólico do complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ após 12 horas em solução, resultaram em 2 sinais em 32,3 ppm e -4,6 ppm. O sinal em 32,3 ppm pode ser atribuído a uma espécie mononuclear pentacoordenada, ou seja, em presença de etanol, o complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ se reorganiza, resultando numa espécie mononuclear pentacoordenada. Neste rearranjo, deve ocorrer a descoordenação de um ligante TPPTS do produto final, como se pode visualizar pelo sinal do ligante livre em -4,6 ppm e isto não favorece a reação de ROMP.

Na presença de sais com ions cloreto, brometo e iodeto, o espectro de RMN ³¹P da solução resultante apresenta um único sinal. Para o caso com ions cloreto, em 31,9 ppm, com ions brometo, em 32,1 ppm, e com ions iodeto, em 32,3 ppm. Não observa-se em nenhum dos casos, o sinal de fosfina livre. A coordenação do haletos pode ser observada pelo pequeno deslocamento para campo mais baixo nos sinais obtidos por RMN ³¹P e a ausência do sinal de fosfina livre. A presença destes haletos no sistema também reprime a descoordenação do ligante TPPTS do produto final, o que sugere uma maior reatividade para a espécie catalítica.

Além do fato da presença dos haletos aumentar significativamente a atividade catalítica do complexo, a reação de polimerização ocorre nestes casos sem a necessidade da adição de EDA. Este fato é bastante interessante, pois o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ polimeriza norborneno somente na presença de EDA e a 50° C, com rendimento de 77 %⁹.

Para que a formação do polímero ocorra sem adição de EDA, a espécie catalítica precisa ser ativa o suficiente para reagir com a insaturação olefínica do monômero, para então formar o complexo carbênico, e, por conseguinte, o metaciclobutano. Uma possível explicação para o aumento da atividade catalítica é a capacidade destes ions haletos de atuarem como bons doadores π ¹⁰. Analisando os

dados obtidos em termos de frequência de *turnover*, para o consumo de monômero (Tabela 2), observamos uma tendência em relação à capacidade doadora $\pi Cl^- < Br^- < I^-$. Na ausência de EDA, para os sais de lítio, observa-se um aumento na frequência de *turnover* para o consumo de monômero em acordo com o aumento da capacidade π doadora dos haletos: $Cl^- (0,45 \text{ min}^{-1}) < Br^- (0,53 \text{ min}^{-1}) < I^- (2,39 \text{ min}^{-1})$. Para os sais de sódio, não se observa claramente esta correlação, sendo que a frequência de *turnover* para na presença de NaI (0,69 min^{-1}), diminui em relação ao caso com NaBr (1,15 min^{-1}). Entretanto, com NaI, a solução resultante após a filtragem, apresenta uma alta turbidez. Neste caso, provavelmente a atividade catalítica é aumentada de tal forma, que a etapa de iniciação seja muito rápida, formando polímeros de baixa massa molecular e com um alto índice de polidispersidade. A formação de polímeros de baixa massa molecular também é sugerida para o caso com Lil, pois observa-se que a precipitação de polinorborno não é imediata (embora a solução após o tempo de reação esteja também turva). Entretanto, quando se adiciona 5 equivalentes de NaI à solução do complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, ao invés de 20 equivalentes, o rendimento aumenta para 79 %, em um tempo de 20 minutos, sendo a frequência de *turnover* de 2,76 min^{-1} . Desta forma, pode-se sugerir que uma quantidade menor (5 equivalentes) de ions iodeto presentes no meio reacional torna o catalisador menos ativo (em relação à 20 equivalentes), no sentido de velocidade de reação.

Tabela 2. Frequências de *turnover* para o consumo de monômero nas reações de ROMP, utilizando o complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ na presença de diferentes sais de haletos, na ausência e na presença de EDA.

Composto Adicionado	Frequência de <i>turnover</i> (min^{-1}); sem EDA, TA	Frequência de <i>turnover</i> (min^{-1}); com EDA, 50° C
nenhum	-	0,02
LiCl	0,45	0,35
LiBr	0,53	0,85
Lil	2,39	0,90
NaCl	0,01	0,46
NaBr	1,15	0,44
NaI	0,69	0,95

Na presença de EDA, também se observa uma tendência em relação a capacidade doadora $\pi Cl^- < Br^- < I^-$ (Tabela 2). Não existe uma correlação entre os resultados na ausência e presença de EDA. Um fator que poder ser levado em consideração é a temperatura, pois as polimerizações na presença de EDA foram realizadas a 50° C, e na ausência de EDA, as reações foram executadas a temperatura ambiente.

Tabela 3. Seletividade dos polímeros formados para as reações na presença de haletos, na presença ou ausência de EDA.

Composto adicionado	% <i>trans</i> ,	
	reação com EDA	reação sem EDA
nenhum	57	
NBu ₄ Br	48	84
LiCl	45	80
LiBr	48	82
Lil	54	63
NaCl	46	79
NaBr	55	79
NaI	56	76

Para os sais que resultaram em um aumento do rendimento, estudou-se a isomeria *cis-trans* do polinorborno formado (Tabela 3). Em presença de EDA, não foi observado nenhuma alteração significativa na razão *cis/trans* em relação ao polímero sintetizado a partir do complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$, sem a adição de sal. Entretanto, na ausência de EDA, a quantidade de espécies poliméricas na forma *trans* aumenta para até 84 %, contra 57 % na ausência de sal. Neste caso, a formação do complexo carbênico dá-se pela interação entre o complexo com a insaturação olefínica. Para isso, deve ocorrer um rearranjo estrutural na ligação entre a olefina e complexo, o que não ocorre na presença de EDA. Se EDA está presente, já se tem a formação do complexo carbênico, não ocorrendo tal rearranjo.

Tabela 4. Porcentagens (%) de rendimento para formação de polinorborno utilizando o complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]_2$ na presença de diferentes sais, na ausência ou presença de EDA. $[Ru] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, em 80 % EtOH/H₂O.

Composto adicionado	sem EDA, com EDA,	
	TA / 180 min	50° C / 30 min
NaCH ₃ COO	N.P.	17
NBu ₄ ClO ₄	N.P.	1
LiClO ₄	N.P.	5
Na ₂ SO ₄	N.P.	N.P.
BaSO ₄	N.P.	1
Na ₂ CO ₃	N.P.	N.P.
BaCO ₃	N.P.	N.P.

N.P. = não polimeriza

Adição de sais com ânions de tamanho grande ao sistema sem EDA, não favorecem para que ocorra reação de ROMP (Tabela 4). Quando a reação é realizada na presença de EDA, alguns deles podem propiciar uma

melhora na reatividade do catalisador, como são os casos com LiClO_4 ou NaCH_2COO . Poderia-se pensar que no caso do ânion acetato, o aumento de rendimento pode ser atribuído ao seu caráter doador π . Porém, este efeito é fraco em relação aos haletos. Ainda não é claro a melhora no sistema com LiClO_4 , visto que não é esperado o efeito doador π . Outros estudos verificarão se existe alguma influência por parte do cátion. De antemão, não é observado efeitos de aumento carga dos cátions, mesmo dos ânions, segundo os resultados obtidos com os sais Na_2SO_4 , BaSO_4 , Na_2CO_3 , ou BaCO_3 (Tabela 4).

Conclusões

A adição de sais contendo haletos (Cl, Br e I) resulta em um aumento no rendimento de polimerização de norborneno utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]$, seja na presença ou ausência de etildiazoacetato, usado para formar o complexo com carbênio e iniciar a reação. Este aumento na eficiência catalítica pode ser observado em termos de frequência de *turnover* para consumo de monômero, verificando-se uma tendência em relação à capacidade doadora π destes haletos: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. A adição destes sais, quando na ausência de EDA, resulta em uma maior porcentagem de polinorborneno em conformação *trans*.

Conclui-se assim ser promissor o uso deste sistema de reações de ROMP em meio aquo-etanólico, na presença de sais relativamente simples. Este fato ainda não foi observado na literatura.

Ainda, uma relevância adicional para este tipo de sistema, é o fato serem sistemas relativamente simples nos aspectos de manipulações e síntese do precursor catalítico. Observou-se que não há necessidade de partir-se de um complexo contendo um carbênio na sua esfera de coordenação ou usar um diazo composto como agente para formar o catalisador propriamente dito. Tendo-se assim, vantagens sobre sistema usando os catalisadores de Grubbs ou Schrock². Estes dois catalisadores são decompostos na presença de umidade².

Agradecimentos

À FAPESP, ao CNPq e à CAPES
RMC é bolsista FAPESP de mestrado (Proc. N.º 99/12475-4).

Referências Bibliográficas

1. I. K. J. Ivin; J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, 1997.
2. (a) I. Dragutan; V. Dragutan; A. T. Balaban *Platinum Metals Rev.* 2000, 44, 58. (b) I. Dragutan; V. Dragutan; A. T. Balaban *Platinum Metals Rev.* 2000, 44, 112. (c) I. Dragutan; V. Dragutan; A. T. Balaban *Platinum Metals Rev.* 2000, 44, 168.
3. E. L. Dias; S. T. Nguyen; R. H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3887.
4. F. João; A. Kathó *J. Mol. Catal. A*, 1997, 116, 3.
5. R. H. Grubbs; D. M. Lynn; B. Mohr; L. M. Henling; M. W. Day *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6601.
6. R. M. Carvalho; B. S. Lima Neto in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 3, 374.
7. J. M. Bassett; F. Senocq; C. Santini; E. Fache *J. Mol. Catal.* 1992, 72, 331.
8. M. Hernandez; P. Kalck *J. Mol. Catal. A*, 1997, 116, 117.
9. R. M. Carvalho; B. S. Lima Neto, resultados não publicados.
10. D. F. Shriver; P. W. Atkins; C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2ª ed., Oxford University Press, Oxford, 1997, pp. 260-261.



Polimerização de Norborneno Via ROMP Utilizando Complexos do Tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$. Influência de Aminas como Ligantes Ancilares na Atividade Catalítica.

José Milton E. Matos, Benedito S. Lima Neto*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP.
e-mail: benedito@iqsc.sc.usp.br

Resumo - Abstract

Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$, onde N^{III} é uma amina cíclica (4-picolina, imidazol, pirazina ou 4-amino-piridina) ou acíclica (difenilamina ou trietilamina), na presença de etildiazoacetato, promovem polimerização de norborneno *via* metátese (ROMP). Os valores de rendimentos variam em função do tipo de ligante N^{III} ou das condições de reação. O complexo sem amina promove a reação com 65 % de rendimento à 50° C em 5 minutos, em CHCl_3 . Os complexos com as aminas cíclicas, apresentam rendimentos entre 1 e 35 %, em condições similares. Já nos casos com as aminas acíclicas, os rendimentos são de 50 a 80 % à temperatura ambiente após 1 minuto de reação, em CHCl_3 .

The complexes $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ and *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$, where N^{III} is a cyclic (4-picoline, imidazole, pyrazine or 4-amino-pyridine) or acyclic amine (diphenylamine or triethylamine), in the presence of ethyldiazoacetate, promote polymerization of norbornene *via* metathesis (ROMP). The yields change as a function of the N^{III} ligand or the reaction conditions. The complex without amine promotes the reaction with 65 % yield at 50° C in 5 minutes, in CHCl_3 . With the cyclic amine complexes, the yields changes from 1 up to 35 %, in similar conditions. In the cases of the acyclic amines, the yields changes from 50 up to 80 % at room temperature after 1 minute, in CHCl_3 .

Introdução

Reações de metátese de olefinas catalisadas por compostos organometálicos são de considerável interesse industrial, dada sua importância na química de compostos orgânicos insaturados, em particular na química de polímeros retendo as insaturações em átomos de carbono¹⁻². Este processo é conhecido como reações de ROMP (*Ring-Opening Metathesis Polymerization*), onde polímeros funcionais são obtidos a partir da polimerização de olefinas cíclicas tensionadas por abertura de anel^{1,2}:



Reações de ROMP são viabilizadas pela atividade catalítica de metais de transição, sendo o catalisador um

complexo carbênico^{1,2}. A atividade catalítica e as condições da reação, bem como as propriedades do polímero sintetizado, são determinados pelo tipo de metal de transição, coordenados aos mais variados tipos de ligantes, tais como óxidos, haletos, fosfinas, etc.^{1,2}.

Entre os ligantes coordenados ao centro metálico, destacam-se as fosfinas (PR_3) as quais constituem uma série de ligantes com propriedades eletrônicas e estéricas que podem ser alteradas variando-se o grupo R^{1-3} .

Outra série de ligantes que pode se destacar são as aminas acíclicas ou N-heterocíclicas, as quais também são utilizados em reações de catálise homogênea^{3,6}. Ligantes nitrogenados podem também ter suas propriedades eletrônicas e estéricas alteradas em função dos substituintes no átomo de nitrogênio^{3,5,6}. Assim, não só ligantes contendo um átomo de P^{III} como sítio ligante, bem como aqueles com N^{III} , propiciam especulações na densidade eletrônica no centro metálico. Ainda, diferentes tipos de ligantes de P^{III} e N^{III} juntos ao centro metálico podem mostrar vantagens em relação aos sistemas contendo somente fosfina⁶.

Apresentamos aqui estudos com complexos de Ru(II) coordenados simultaneamente à trifenilfosfina e a aminas, com o intuito de avaliar a atividade destes complexos como iniciadores de reações de ROMP. Diferentes combinações eletrônicas e estéricas na mistura dos ligantes fosfina/amina junto à esfera de coordenação do metal, podem levar a uma sintonia na reatividade do centro de rutênio e nas características do polímero resultante. Não se tem conhecimento na literatura sobre este tipo de estudo usando uma variedade de aminas.

Embora já exista à venda catalisadores bem definidos para ROMP e RCM (*Ring-Closing Metathesis*) que são os catalisadores de Grubbs (complexos de Ru) e Schrock (complexos de Mo ou W), de maneira geral estes complexos são mais ativos para RCM, e são sensíveis à umidade e O₂.²⁷ Nosso propósito visa desenvolver novos sistemas que sejam ativos em condições não muito particulares, como por exemplo, evitar a obrigação de uso de câmara seca. Compostos nitrogenados são de fácil manipulação e aqui procuramos sistemas mais estáveis ao ar e a umidade, e que sejam ativos à temperatura ambiente. As polimerizações aqui apresentadas são executadas em vidrarias comuns de bancada de laboratório mediante atmosfera de argônio sem extremo rigor de ausência de água.

Assim, descreve-se aqui a reatividade dos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N^{III})₂], onde N^{III} são os ligantes 4-picolina, imidazol, 4-amino-piridina, pirazina difenilamina ou trietilamina, em reações de ROMP de norborneno. As condições de reação são de temperaturas brandas (ambiente ou 50° C), em solução de CHCl₃ ou mistura MeOH/CHCl₃. Usou-se etilidiazocetato (EDA) para formação *in situ* do complexo carbênico. Procurou-se investigar a influência da presença de sais no rendimento da reação, uma vez que já foi observado um aumento de 28 para 70 % na formação de polímero em presença de LiBr usando o ion [Ru(MeOH)(dppc)]² como precursor catalítico⁸, à 50° C em meio MeOH/CHCl₃.

A escolha das aminas deu-se em função do carácter doador- π , tomado-se como parâmetro os valores de pK_a, e valores de ângulos de cone^{9,10}.

Experimental

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de argônio. Todos os reagentes foram de pureza analítica e usados como adquiridos, exceto no caso das aminas líquidas que foram purificadas por destilação.

O complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(4-pic)], onde 4-pic é 4-picolina, foi sintetizado seguindo procedimentos descritos na literatura¹¹. Aplicou-se o mesmo procedimento para N^{III} = pz (pirazina), imz (imidazol), 4-NH₂-py (4-amino-piridina), TEA (trietilamina) e DFA (difenilamina). Os resultados de análise elementar sugeriram as formulações propostas com erros de 2 a 6 %. Resultados por espectroscopia de EDX confirmaram a razão 1Ru:2Cl:3P e 1Ru:2Cl:2P, para os complexos de partida e derivados com aminas,

respectivamente. Os complexos foram sintetizados para se obter uma geometria *cis-trans-cis* (*ctc*)¹¹, sendo observado a presença de duas ν_{Ru-Cl} entre 350 e 300 cm⁻¹ no infravermelho. Estes complexos foram caracterizados em solução por espectrofotometria de uv-vis e espectroscopia de RMN de ³¹P.

Os espectros eletrônicos na região do uv-vis em função do tempo mostraram mudança espectral, indicando que ocorre reorganização da esfera de coordenação do metal ou saída de um ligante.

Os espectros de RMN de ³¹P dos complexos após 15 horas de ter sido preparado a solução, apresentaram picos em 29,8 e -5,4 ppm para [RuCl₂(PPh₃)₂], 29,2 e -4,3 ppm para [RuCl₂(PPh₃)₂(4-pic)], 30,3 e -4,8 ppm para o [RuCl₂(PPh₃)₂(pz)], 29,9 ppm para [RuCl₂(PPh₃)₂(DFA)], e 29,1 ppm para [RuCl₂(PPh₃)₂(TEA)], todos estes em CHCl₃, e em 29,8 ppm para [RuCl₂(PPh₃)₂(4-NH₂-py)] e 29,8 ppm para [RuCl₂(PPh₃)₂(imz)], em 25 % MeOH/CHCl₃. Os sinais em campo alto para os três primeiros complexos, indicam que ocorre a saída de uma fosfina da esfera de coordenação do centro metálico.

O procedimento para se investigar a formação de polímero *via* ROMP, consiste tipicamente de adicionar-se a massa do complexo desejado (1 mg; 1,0 - 1,2 μ moles) em 2 mL de CHCl₃ ou 25 % MeOH/CHCl₃, seguido das adições de monômero (300 mg; 3,2 μ moles), e EDA (5 μ L 5,4 μ moles). Quando não ocorre formação de polímero à temperatura ambiente, a reação é investigada à 50° C por 5 minutos. Quando necessário, os polímeros foram precipitados com adição de MeOH à temperatura ambiente. Os polímeros formados foram secos e pesados.

Antes das reações de ROMP na presença de 50 equivalentes de sal em relação à [Ru], as soluções de um dado complexo foram mantidas mediante agitação na presença do respectivo sal por 30 minutos. A massa total de um sal pouco insolúvel foi sempre subtraída da massa do polímero isolado.

A substituição dos ligantes cloro por ligantes triflato, deu-se por adição de 2 equivalentes de Ag(triflato) a uma solução recém-preparada de Ru(II). Filtrava-se então o AgCl formado da solução e procedia-se a investigação para a reação de ROMP.

Neste estudo foram usados um espectrofotômetro uv-vis modelo Lambda 40 da Perkin Elmer, um espectrômetro de RMN multi-probe modelo AC 200 da Bruker, e um espectrômetro de FTIR modelo MB da Bomem.

Resultados e Discussão

Além de se investigar a influência dos ligantes nitrogenados na esfera de coordenação do metal na reatividade do complexo para a reação de polimerização, também foram feitas outras alterações nestes complexos ou no sistema. Embora já seja conhecido que os haletos atuam como doadores- π ao complexo metálico em reações de ROMP em alguns casos⁷, substituiu-se os ions cloretos por ions triflato para comparar a influência

eletrônica doadora- π destes dois ligantes na atividade catalítica dos complexos com aminas. Em outros experimentos, procurou-se verificar a necessidade de descoordenação de ligantes da esfera de coordenação do metal para se iniciar a reação de ROMP, reprimindo a descoordenação através do efeito do ion comum, adicionando-se excesso de ligantes PPh₃, N^{III} ou Cl⁻. Ainda, ao contrário da solução com excesso de algum ligante, deixou-se em dadas oportunidades as soluções puras dos complexos mediante agitação por até 12 horas, à temperatura ambiente, denominado aqui de processo de envelhecimento. Isto se fez para verificar se complexos resultantes de processos de descoordenações de ligantes que ocorressem de forma mais lenta, apresentassem reatividades diferentes daquelas dos complexos de partida. Realizou-se também experimentos na presença de diferentes sais para verificar suas influências no mecanismo da reação, como apresentado na introdução deste texto.

Para melhor interpretação dos resultados de reatividade dos diferentes complexos em estudo, tomou-se como referência a reatividade do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂], do qual deriva-se os complexos com aminas. Assim, após 5 minutos de reação com soluções recém-preparadas de [RuCl₂(PPh₃)₂] (1,2 μ moles/2mL), obtêm-se 63 % de rendimento à 50° C. Não foi observado formação de polímero se o processo for executado à temperatura ambiente, por até 30 minutos. Na presença de excesso de ions Cl⁻ o rendimento é praticamente o mesmo (57 %), bem como para a solução envelhecida por 12 horas (64 %). A reação é inibida na presença de excesso de PPh₃. O complexo tornou-se praticamente inativo (3 % de rendimento), quando substituiu-se os dois ligantes cloro por triflato. Ainda, é sabido que na presença dos sais NaBF₄, NBu₄ClO₄, BaClO₄, LiClO₄, e CuCl₂, obtêm-se de 85 a 100 % de rendimento¹².

Das informações para o sistema com [RuCl₂(PPh₃)₂], pode-se dizer que a reação de ROMP se processa ocorrendo a descoordenação de PPh₃, em acordo com o mecanismo sugerido na literatura². Este fato é verificado pelo envelhecimento da solução, onde durante este processo ocorre a descoordenação de PPh₃ como foi observado pelo sinal de PPh₃ descoordenada no espectro de RMN ³¹P, e mesmo assim o rendimento de reação não foi alterado. Isto também é reforçado pelo teste na presença de excesso de PPh₃, onde foi observado a inibição do processo de ROMP. Ao contrário disto, a presença de excesso de ions Cl⁻ no meio não inibe a reação, sugerindo que os ligantes Cl⁻ não são descoordenados do metal. Por outro lado, como esperado, a troca de ions cloretos por ions triflato não foi benéfica ao sistema. Assim, é importante a presença de um bom doador π coordenado ao metal.

A novidade junto ao mecanismo da reação, dá-se pela presença de sais nas reações de polimerização, resultando em melhores rendimentos¹². A presença destes sais deve-se provavelmente ao fato de facilitarem a descoordenação de PPh₃ através de efeitos de polarizabilidade nos anéis dos grupos fenil. Pode ocorrer também coordenação da PPh₃ por outro metal, como deve ocorrer no caso do CuCl₂.

Os complexos do tipo *ctc*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N^{III})₂], diferem de seu precursor por apresentarem dois ligantes nitrogenados coordenados ao centro de Ru(II), estando *cis* posicionados, e com uma fosfina a menos. Os dois ligantes PPh₃ restantes estão *trans* posicionados. Estes complexos são hexacoordenados com o centro de Ru(II) apresentando 18 elétrons na camada de valência. Logo, é esperado que devem ocorrer reações de descoordenação de ligantes PPh₃ e/ou amina para que as reações de ROMP sejam processadas por estes tipos de complexos, uma vez o centros de Ru(II) estão saturados por coordenação e por número de elétrons de valência. A descoordenação de PPh₃ já ocorre mesmo no caso do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂], como já discutido, o qual é pentacoordenado e o centro de Ru(II) apresenta apenas 16 elétrons na camada de valência.

Para N^{III} = 4-picolina, os rendimentos de polimerização foram bem menores do que aqueles observados com [RuCl₂(PPh₃)₂], sendo praticamente a metade no caso com a solução pura (recém-preparada), (Tabela 1). Deixando-se a solução mediante agitação por 12 horas, na expectativa de obter-se um complexo insaturado por coordenação, o rendimento foi ainda menor (8 %). Em estudos por espectrofotometria de uv-vis observou-se uma mudança espectral, onde as bandas iniciais em 370 e 430 nm desapareceram, e desenvolveu-se uma nova banda em 650 nm. Na presença de excesso de PPh₃, observou-se a retenção das bandas iniciais. Assim, no processo de envelhecimento da solução, ocorre descoordenação de uma PPh₃, como comprovado por RMN de ³¹P, onde observou-se sinal de fosfina livre (ver parte experimental). Uma sugestão para que o complexo resultante torne-se ainda mais inativo, é que pode ser que ocorra uma reação de dimerização.

A reação do complexo com 4-picolina foi inibida na presença de excesso de PPh₃ ou 4-picolina, sugerindo a necessidade da descoordenação destes ligantes para que se forme o complexo carbênico e para que se coordene o monômero, como esperado. Substituindo-se os ions cloretos por ions triflato, observou-se uma queda no rendimento de polimerização, sugerindo também que é importante no caso com derivados com amina, a presença de um bom doador- π coordenado ao metal. Na presença de sal no meio, não se observa nenhuma melhora nas reações de polimerização. Talvez a descoordenação de PPh₃ acelerada por um dos sais, leve ao processo de dimerização. É comum em sistemas homogêneos a ocorrência de dimerização quando existe um aumento de concentração de complexos insaturados em solução⁴. O complexo com N^{III} = imidazol, onde este ligante é um pouco mais básico que a 4-picolina, tornou o sistema ainda mais inativo, com rendimento inferior a 1 % (Tabela 1). Da mesma forma quando N^{III} = 4-pic, as soluções contendo excesso de imidazol ou PPh₃ inibiram a reação. Uma melhora no rendimento foi observado quando na presença de sais, onde deve-se provavelmente ao efeito de promover descoordenação de PPh₃. É possível que a descoordenação dos ligantes neste caso seja mais lenta que nos complexos de partida ou com 4-picolina, razão pela qual o rendimento de polimerização para a solução

pura é bem menor. Assim, este processo é acelerado na presença de sais. Interessante observar que o espectro de RMN de ^{31}P da solução envelhecida no caso com imidazol, não apresentou sinal em campo alto para PPh_3 . Isto sugere que não existe nenhuma molécula deste ligante que esteja descoordenada, como nos casos com 4-picolina ou com o complexo tris(trifenilfosfina). Uma explicação para isto seria o fato de que o solvente contém 25 % de metanol, e a PPh_3 é insolúvel em meio mais polar. Poderia-se pensar também que isto justificaria o comportamento mais lento da descoordenação deste ligante, o que inibe o complexo, e só sendo viabilizado a situação através da presença dos sais.

Tabela 1. Rendimentos de reação para formação de polinorborno em diferentes condições, catalisada por sistemas contendo complexos do tipo $cfc\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})]_2$, onde N^{III} é 4-picolina ou imidazol.

Amina (pKa); solvente	% Rendimen to	Condição de reação e composto adicionado à solução
4-pic (6,0); em CHCl_3	33	Solução pura
	8,0	Solução envelhecida por 12h
	NP	PPh_3
	NP	4-pic
	6,0	Ag(triflato)
	27	CuCl_2
	19	NaBF_4
	9,0	LiClO_4
	6,0	NBu_4ClO_4
	5,0	BaCO_3
imz (6,9); em 25 % MeOH/CHCl_3	0,8	Solução pura
	NP	PPh_3
	NP	imz
	39	CuCl_2
	22	NaBF_4
	17	LiClO_4
	20	NBu_4ClO_4
25	BaCO_3	

[Ru] = 2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; 5 minutos de reação à 50° C.
NP = Não polimeriza.

Na tentativa de verificar-se definitivamente se o caráter doador- σ das aminas influencia na reatividade do centro metálico, realizou-se experimentos com os derivados com pirazina ($\text{pK}_a = 0,51$) e 4-aminopiridina ($\text{pK}_a = 9,1$). Obteve-se mais uma vez rendimentos baixos: 2,0 e 7,0 % para $\text{N}^{\text{III}} = \text{pz}$ e 4- $\text{NH}_2\text{-py}$, respectivamente. Com a adição de sais, observou-se um pequeno aumento no rendimento do polímero, obtendo-se no máximo 8% quando $\text{N}^{\text{III}} = \text{pz}$. Das soluções envelhecidas destes dois complexos, observou-se sinal em campo alto do espectro de RMN de ^{31}P , apenas no caso com pirazina. Isto pode ser mais uma vez atribuído à presença de metanol no caso com 4-amino-piridina.

Tabela 2. Rendimentos de reação para formação de polinorborno em diferentes condições, catalisada por sistemas contendo complexos do tipo $cfc\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})]_2$, onde N^{III} são as aminas difenilamina ou trietilamina, em CHCl_3 .

Amina (pKa)	% Rendimento (temperatura/tempo)	Condição de reação e composto adicionado à solução
DFA (0,78)	5,0 (50°/5 min)	puro
	NP (TA/5 min)	DFA
	NP (TA/5 min)	PPh_3
	65 (TA/5 min)	envelhecido
	69 (TA/1 min)	envelhecido c/ CuCl_2
	69 (TA/1 min)	envelhecido c/ NaBF_4
	76 (TA/1 min)	envelhecido c/ LiClO_4
	69 (TA/1 min)	envelh. c/ NBu_4ClO_4
	3,0 (TA/1 min)	envelhecido c/ BaCO_3
	58 (TA/5 min)	NaCl
TEA (10,8)	52 (TA/1 min)	puro
	NP (TA/5 min)	TEA
	NP (50°/5 min)	TEA
	NP (TA/5 min)	PPh_3
	4,0 (50°/5 min)	PPh_3
	56 (TA/1 min)	CuCl_2
	56 (TA/1 min)	NaBF_4
	50 (TA/1 min)	LiClO_4
	65 (TA/1 min)	NBu_4ClO_4
	27 (TA/1 min)	BaCO_3
44 (TA/5 min)	NaCl	

[Ru] = 2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, em CHCl_3 .

TA = temperatura ambiente; NP = não polimeriza

Concluímos até aqui que a presença de aminas cíclicas na esfera de coordenação do complexo metálico não foram benéficas, envenenando o sistema. Não se observa nenhuma influência do efeito eletrônico na polimerização de norborneno, tendo como base nos valores de pK_a dos ligantes nitrogenados.

Por fim, investigou-se os complexos com as aminas acíclicas DFA (ângulo de cone sólido = 127°)¹⁰ e TEA (ângulo de cone sólido = 142°)¹⁰, com o objetivo de se correlacionar os resultados de ROMP com o efeito estérico das aminas. Aqui, os resultados foram ao encontro das expectativas de obter-se um sistema alternativo ao complexos contendo apenas fosfinas.

Com $\text{N}^{\text{III}} = \text{DFA}$ (Tabela 2), obteve-se somente 5 % de rendimento usando uma solução recém-preparada, após 5 minutos à 50° C. Isto seria até esperado considerando-se seu valor de pK_a igual a 0,78, semelhante ao da pirazina, cujo complexo derivado não foi efetivo em ROMP. O complexo é inativo na presença de excesso de PPh_3 ou DFA, sugerindo que ocorrem descoordenações destes ligantes durante o processo catalítico. Porém, uma solução envelhecida deste complexo levou a 65 % de rendimento à temperatura ambiente após 5 minutos de reação. Quando a solução deste mesmo complexo foi envelhecida na presença de sal, ocorreu a formação de polímero com até 76 % de rendimento em apenas 1 minuto

à temperatura ambiente, no caso com LiClO_4 . A presença de excesso de ions cloretos conduziu a reação a apresentar rendimento muito bom em relação à solução pura, uma vez que não precisou-se envelhecê-la e ainda ocorre à temperatura ambiente.

Com o complexo onde $\text{N}^{\text{III}} = \text{TEA}$ (Tabela 2), a polimerização de norborneno ocorreu dentro de 1 minuto à temperatura ambiente, com rendimento de 52 %. Na presença de excesso de ligantes PPh_3 ou TEA, não se observou a polimerização de norborneno. A adição de sais manteve a mesma atividade catalítica da solução pura, chegando a 65 % na presença NBu_4ClO_4 , bem como na presença de excesso de ions cloretos.

Nestes dois últimos casos, com DFA e TEA, observou-se a necessidade de ligantes π doadores na esfera de coordenação do metal para que ocorra as reações de polimerização.

Das informações dos sistemas com DFA, poderia-se dizer que ocorre descoordenação tanto da PPh_3 como do ligante difenilamina (DFA). Isto foi verificado pelo melhor rendimento quando na presença de um sal, o que deve favorecer a saída de PPh_3 , ou inibição na presença de excesso de PPh_3 como também do ligante N^{III} . De forma similar deve ocorrer quando $\text{N}^{\text{III}} = \text{TEA}$.

Este fato é também bastante interessante, pois o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ polimeriza norborneno com este mesmo rendimento, só que a 50 °C durante 5 minutos de reação.

Conclusões

Observamos que as aminas cíclicas coordenadas aos complexos de Ru(II) não foram benéficas nas reações de ROMP de norborneno, ao contrário das aminas acíclicas. Não existe uma correlação dos rendimentos com os valores de pK_a dos ligantes nitrogenados, onde aminas mais básicas (tal como 4- $\text{NH}_2\text{-py}$), ou mais ácidas (tal como pz), apresentam uma desativação em relação ao complexos sem amina. Porém, observa-se que no caso do sistema com DFA, a qual é ácida, conseguiu-se ajustar as condições para obter-se bom rendimento. Já no caso com TEA, a qual é básica, a reação é imediata. Esta duas aminas são promissoras para estudos posteriores. Entretanto, não se pode favorecer aminas acíclicas uma vez que a amina cíclica piperidina levou um derivado de Ru(II) a ser um excelente precursor catalítico para ROMP. Se $\text{N}^{\text{III}} = \text{piperidina}$ ($\text{pK}_a = 11,3$ e ângulo de cone sólido = 139°) observou-se rendimento de 98% de polinorborno após 1 minuto de reação à temperatura ambiente. Neste

caso o pK_a é equivalente aos ligantes 4-amino-piridina ou TEA, e o ângulo de cone sólido é equivalente ao do TEA.

Estudos estão sendo realizados na tentativa de se fechar uma proposta sobre qual efeito rege a atividade destes catalisadores, sendo que o efeito estérico parece favorecer bastante a reatividade.

Agradecimentos

À FAPESP, ao CNPq e à CAPES.

Referências Bibliográficas

1. K. J. Ivin; J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, 1997.
2. (a) I. Dragutan; V. Dragutan; A. T. Balaban *Platinum Metals Rev.* 2000, 44, 58. (b) idem, p. 112 (c) idem, p. 168.
3. F. A. Cotton; G. Wilkinson; C. A. Murillo; M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6 ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
4. B. S. Lima Neto; K. H. Ford; R. G. Rinker; A. J. Pardey; P. C. Ford *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3837.
5. (a) G. W. Parshall; S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, New York, 1992. (b) J. P. Collman; L. S. Hegeudus; J. R. Norton; R. L. Fink *Principles and Applications of Organotransitions Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987. (c) L. S. Hegeudus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, 1994.
6. (a) J. Y. Shen; C. Slugovc; P. Wiede; K. Merciter; R. Schmid; K. Kirchner *Inorg. Chim. Acta* 1998, 268, 69. (b) H. Werner; M. Schultz; B. Windmuller *Organomet.* 1995, 14, 3659.
7. Strem Catalog, 2000-2001.
8. R. M. Carvalho; B. S. Lima Neto in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1999, Vol. 3, 374.
9. B. P. Dias; M. E. M. Piedade; J. A. M. Simões *Coord. Chem. Rev.* 1985, 135/136, 737.
10. T. L. Brown; K. J. Lee *Coord. Chem. Rev.* 1993, 128, 89.
11. A. B. Rivera, Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, 1989.
12. R. M. Carvalho; B. S. Lima Neto, Instituto de Química de São Carlos, USP; estudos em andamento;



Polimerização de Etileno Catalisada por Novo Complexo Níquel-Diimina

Viviane Fassina¹, Carolina Ramminger¹, Roberto Fernando de Souza¹, Raquel Santos Mauler¹ e Adriano Lisboa Monteiro^{1*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química
Av. Bento Gonçalves, 9500 – Agronomia – Porto Alegre – RS – CEP 91501-970.
e-mail: almonte@if.ufrgs.br.*

Resumo - Abstract

Um novo complexo catiônico de níquel contendo ligante diimina, o $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-diimina}][\text{PF}_6]$ onde diimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediimina, foi sintetizado e testado em reações de polimerização de etileno. Os testes revelaram que o complexo é ativo em presença de pequenas quantidades de cocatalisador metilaluminoxana (MAO) e sob condições brandas (Temperaturas de reação entre 0° e 80°C e $P_{\text{C}_{2\text{H}_4}}$ de 1,05 atm). Os polímeros obtidos apresentaram baixas densidades (0,86 a 0,89 g/cm³), ausência de T_m , pesos moleculares variando entre 80 e 290 kg/mol e altos teores de ramificação.

A new cationic Ni(II) complex containing a bulky diimine ligand, the $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ where DAD = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaftenediimine, was synthesized and tested in ethylene polymerization. The results have shown the system is active in the presence of small amounts of methylaluminoxane (MAO) as co-catalyst and under mild reaction conditions (temperatures between 0°C and 80°C and $P_{\text{C}_{2\text{H}_4}} = 1,05$ atm). The polymers so obtained show low density (0,86 – 0,89 g/cm³), lack of T_m , molecular weights between 80 and 290 kg/mol and extensive branching.

Introdução

Complexos de metais de transição dos grupos 4, 5 e 6 vem sendo aplicados em sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas em diferentes processos industriais¹. Em contraste com os catalisadores baseados nestes metais de transição, complexos de metais dos grupos 8, 9 ou 10 frequentemente compõem sistemas catalíticos para dimerização ou oligomerização de etileno e α -olefinas¹. Contudo, Brookhart e colaboradores mostraram que complexos catiônicos de Pd(II) e Ni(II) contendo ligantes volumosos na ausência de formação de polietilenos ramificados na ausência de comonomeros, apresentando alta atividade^{2,3}. Os polímeros produzidos vão desde o PE linear ao ramificado, sendo que o grau de ramificação varia drasticamente com a estrutura do complexo metálico usado bem como com as condições experimentais empregadas⁴. O comportamento diferenciado destes complexos tem sido justificado por

estes apresentarem centro catiônico altamente eletrofílico, ligantes volumosos e contra-íons não coordenantes. A alta eletrofilia do centro metálico acelera a etapa de inserção de olefinas à ligação metal-carbono, o uso de ligantes volumosos favorece a etapa de inserção frente à transferência de cadeia, enquanto que a presença de contra-íons não coordenantes facilita a coordenação do substrato olefinico. A existência de ramificações tem sido atribuída à migração da espécie Ni-alkil ao longo da cadeia polimérica através de sucessivas etapas de β -eliminação e re-inserção do polímero formado na ligação meta-hidreto. Desde que foi demonstrada a capacidade dos complexos Níquel-diimina de polimerizarem etileno, muitos estudos têm sido feitos nesta área⁵.

Em trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório foi demonstrado que o complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{-Ni-diimina}][\text{PF}_6]$ (diimina = $\text{ArN}=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{NAr}$, onde $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(i\text{Pr})_2$ e $\text{R} = \text{H}$)

quando associado a pequenas quantidades de cloreto de dietilalumínio é ativo na polimerização de eteno, sob condições reacionais suaves⁶.

Neste trabalho descrevemos a síntese de um complexo catiônico benzílico de níquel, contendo ligante diimina, $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-dimina}][\text{PF}_6]$ (1) onde dimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediimina, assim como sua aplicação à polimerização de etileno.

Experimental

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte, empregando-se técnica de tubo de Schlenk com o auxílio de uma linha de vácuo e argônio. Os solventes empregados foram destilados sob argônio após secagem com os agentes dessecantes apropriados⁷. O espectro de infra-vermelho do complexo foi feito em um espectrômetro Bomen B-102 empregando-se espectroscopia de refletância difusa (DRIFT). O espectro de UV-Vis foi obtido em um espectrofotômetro Shimadzu 1601PC e a determinação do teor de Níquel foi feita via titulação complexométrica com EDTA.

Síntese do catalisador

Em tubo Schlenk contendo uma solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2^8$ em 10 mL de THF foram adicionados uma solução de 0,240 g (0,47 mmol) do ligante diimina (diimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediimina)⁹ em THF e 55 μL de cloreto de benzila a -30°C . Após 90 minutos de agitação nesta temperatura, adicionou-se o TIPF_6 (0,170 g, 0,48 mmol) e agitou-se por mais 30 minutos. Depois da evaporação do solvente a baixa temperatura, o resíduo obtido foi extraído com diclorometano, sendo o extrato filtrado em Celite para a remoção do TiCl_4 formado. O filtrado foi concentrado no vácuo e a adição de hexano levou à precipitação de um sólido roxo intenso que foi seco sob vácuo, obtendo-se 0,265 g (71 %) do complexo. I.V: $\nu(\text{PF})$: 849 e 558 cm^{-1} . $(\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{NiPF}_6)(794,79)$: Calc. Ni 7,38 Encontrado 7,21. Calc. C 64,83; H 5,91; N 3,52. Encontrado: C 61,24; H 6,19; N 3,92. As análises de CHN do complexo sintetizado são coerentes com $(\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{NiPF}_6)(3\text{H}_2\text{O})$, sendo as moléculas de água decorrentes da manipulação da amostra. UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) - 325(5359), 506(582), 551(616)$.

Reações de polimerização

As reações de polimerização foram feitas em um reator de vidro de 100 mL dotado de dupla camisa, agitação magnética, entrada de eteno para alimentação contínua de gás a pressão atmosférica (1,05 bar) e termopar para monitoramento de temperatura. Em um experimento típico, uma solução do catalisador é transferida para o reator e purgada com etileno. Ao se atingir a temperatura desejada controlada por um banho externo, o cocatalisador

metilaluminoxana (MAO) é adicionado e a pressão de etileno é mantida constante durante o tempo de reação. Depois de 1 hora o reator é aberto e o polímero é precipitado em etanol acidificado (1 % vol), filtrado e seco em estufa a vácuo a 60°C por 12 horas até peso constante.

Análise dos polímeros

A microestrutura dos polímeros obtidos foi avaliada pelo número de ramificações por 1000 átomos de carbono na cadeia principal empregando-se Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C ¹⁰. As análises foram feitas em um Varian Inova 300 operando em 75 MHz e a 80 °C, com um ângulo de pulso de 71,7 °C, tempo de aquisição de 1,5 s e intervalo de 4,0 s. As amostras de polímero foram preparadas em 1,2-*o*-diclorobenzeno (10 % m/v) e benzeno d^6 (30 % v/v) em um tubo de 5 mm. As análises de Infra-vermelho dos polímeros foram feitas em filme em um espectrômetro Bomen B-102. As análises térmicas de DSC foram obtidas em um aparelho TA DSC 2010, sendo a amostra polimérica aquecida de 20 °C até 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, resfriada e novamente aquecida. O grau de cristalinidade foi calculado através da entalpia de fusão, a partir dos termogramas obtidos na segunda varredura, adotando-se o valor 293 J/g para a entalpia de um material 100 % cristalino. A determinação das massas molares foi feita por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um equipamento Waters 150CV, equipado com três colunas Styragel (10³, 10⁴ e 10⁶ Å) e um detector de índice de refração. As análises empregaram 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a 140 °C e as massas molares foram calculadas utilizando uma curva universal de calibração construída com padrões de polietileno, polipropileno e poliestireno. As densidades dos polímeros foram determinadas seguindo-se o método padrão¹¹.

Resultados e Discussão

Na tabela 1 encontram-se sumarizados os resultados obtidos na polimerização de etileno empregando o complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-diimina}][\text{PF}_6]$ (1) como precursor catalítico. A atividade do sistema catalítico foi avaliada em termos de produtividade, isto é, quantidade de polímero obtido, mol de catalisador⁻¹, tempo⁻¹.

É importante salientar que (1) apresentou altas atividades na polimerização do etileno, sob condições amenas de temperatura e pressão. Comparando seu desempenho com o de seu análogo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{-Ni-diimina}][\text{PF}_6]$, o complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-diimina}][\text{PF}_6]$ apresentou atividades superiores, além de poder operar numa faixa de temperatura maior (0 ° a 80 °C) sem sofrer desativação.

Tabela 1. Desempenho do sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-diimina}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno^a.

Reação	[Al]/[Ni]	Temp. (°C)	M _n polímero obtida (g)	Produtividade (kg pol/mol cat. h)	N(ramif./1000 C)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	Densidade (g/cm ³)
1	100	0	1,748	60,9	53	290	1,95	0,884
2	100	30	2,479	93,8	139	189	1,82	0,876
3	100	60	1,951	78,7	156	102	1,90	0,869
4	100	80	1,129	44,2	170	81	1,85	0,873
5	160	60	3,057	120,1	nd	123	2,00	0,881
6	300	60	4,450	195,4	nd	148	1,82	0,892
7 ^b	300	60	1,266	197,8	173	137	1,68	0,865
8 ^b	450	60	2,407	407,0	nd	140	1,82	0,874
9 ^{b,c}	700	60	2,620	310,8	165	142	1,85	0,875
10 ^{b,d}	450	60	0	0	-	-	-	-
11 ^e	100	30	2,650	117,01	176	142	1,70	nd

^a Condições reacionais: Pressão de etileno = 1,05 bar; Solvente = tolueno (80 mL); [Ni] = 25 μmol; tempo de reação = 1 hora

^b [Ni] = 6 μmol

^c Pressão de etileno = 1,07 bar

^d Cocatalisador = Triisobutilalumínio (TIBA)

^e Solvente = Ciclohexano

A influência da temperatura no sistema pode ser avaliada nas reações de 1-4. Com o aumento da temperatura de 0 para 30 °C observa-se um aumento na atividade do sistema, a partir dessa temperatura a atividade diminui. Outros sistemas Ni-diimina apresentaram o mesmo comportamento, variando apenas a temperatura na qual a atividade máxima era atingida^{6,12}.

A atividade do sistema também está diretamente relacionada com a razão [Al]/[Ni] empregada (reações 3 e 5-9). Iniciando-se com [Al]/[Ni] = 100, a quantidade de polímero formada aumenta até um valor máximo quando [Al]/[Ni] = 450.

Contrariamente ao descrito na literatura⁶, a troca de solvente de tolueno para ciclohexano (reações 2 e 11) com a conseqüente diminuição da polaridade do meio, levou a um aumento na atividade do sistema. Esta poderia atingir valores superiores empregando-se agitação mecânica ao invés de agitação magnética, uma vez que a baixa solubilidade do polímero neste solvente dificulta a homogeneização do meio reacional, podendo provocar o encapsulamento dos sítios cataliticamente ativos.

O sistema mostrou-se inativo quando da substituição do cocatalisador (MAO) por triisobutilalumínio (TIBA)(reação 10), em oposição ao observado para o caso do complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{-Ni-diimina}]\text{PF}_6$, que

apresenta melhores resultados ao utilizar-se cocatalisadores do tipo alquil-alumínio, ao invés de MAO. A utilização de quantidades menores de catalisador manteve a produtividade e a reprodutibilidade do sistema (reações 6 e 7).

As análises de DSC dos polímeros obtidos revelaram a ausência de T_m e de cristalinidade, indicando a obtenção de materiais amorfos com alto teor de ramificação. Além disso, estes apresentam densidades entre 0,86 - 0,89 g/cm³ situando-se na faixa dos polietilenos de ultra baixa densidade (ULDPE) e elastômeros. Cabe salientar que o polietileno de baixa densidade (LDPE) é um homopolímero ramificado do etileno preparado via polimerização radicalar sob condições drásticas de temperatura e pressão (ca. De 2000 atm e 180 C) produzido industrialmente⁵.

A microestrutura dos polímeros obtidos também é afetada pelos parâmetros reacionais. Observa-se um drástico aumento no teor de ramificações à medida em que a temperatura sobe de 0 °C para 80 °C (reações 1-4), o que está coerente com o comportamento descrito na literatura^{2,6,12}. O polímero obtido a 0°C além de apresentar o mais baixo teor de ramificações é o único que apresentou alguma cristalinidade (2,6 %).

A massa molar média dos polímeros mostrou-se dependente da temperatura da reação. A diminuição da

temperatura proporciona um aumento nos valores de massa molar. Contrariamente, a variação da razão [Al]/[Ni] afeta apenas discretamente a massa molar média dos polímeros obtidos.

Conclusões

O sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-diimina}]\text{PF}_6$ (1)/MAO aplicado à polimerização do etileno mostrou altas atividades, podendo operar em uma faixa maior de temperatura (0° a 80 °C) do que o seu análogo alílico. Os polímeros produzidos não apresentam cristalinidade e são altamente ramificados, sendo que a extensão dessa ramificação é dependente da temperatura assim como suas massas molares. Além disso, o sistema proporcionou a formação de polímeros cujas densidades permitem incluí-los na faixa dos polietilenos de ultra-baixa densidade e elastômeros. Com base nos resultados obtidos, reações a temperaturas mais baixas, a pressões de etileno mais elevadas e com agitação mecânica serão desenvolvidas a fim de se produzirem polímeros com diferentes propriedades.

Em conclusão, pode-se afirmar que o presente trabalho apresenta um novo catalisador para a síntese de polietileno de ultra-baixa densidade (ULDPE) que, ao contrário dos sistemas reacionais correntemente em uso pelo setor industrial, requer o emprego de condições reacionais amenas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS (C. R.) e à CAPES (V. F.) pelas bolsas concedidas, ao PADCT-CNPq pelo financiamento e a Fábio Fernandes Mota (IQ-UFRGS) pelas análises de GPC.

Referências Bibliográficas

1. W. G. Parshall, S. D. Ittel, " *Homogeneous Catalysis* ", 2a ed. John Wiley, New York, 1992.
2. L. K. Johnson; C. M. Killian; M. Brookhart *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
3. L. K. Johnson; S. Mecking; M. Brookhart *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
4. (a) P. Longo; F. Grisi; A. Proto; A. Zambelli *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 31. (b) S. A. Svejda; M. Brookhart *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
5. S. D. Ittel; L. K. Johnson; M. Brookhart *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
6. R. F. de Souza; R. S. Mauler; L. C. Simon; F. F. Nunes; D. V. S. Vescia; A. Cavagnoli *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 795.
7. D.D. Perrin; W. L. Armarego " *Purification of Laboratory Chemicals* ", Pergamon, Oxford, 1981.
8. R. A. Schunn *Inorganic Syntheses* **1974**, *15*, 5.
9. J. M. Kligman; K. R. Barnes *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3140.
10. G. B. Galland; R. F. de Souza; R. S. Mauler; F. F. Nunes *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620.
11. Norma ASTM D792-91
- 12 (a) T. Schleis; T. P. Spaniol; J. Okuda; J. Heinemann; Mülhaupt *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 159. (b) D. P. Gates; S. A. Svejda; E. Onate; C. M. Killian; L. K. Johnson; P. S. White; M. Brookhart *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.



Silicas Modificadas para Desenvolvimento de Metalocenos Suportados. Aplicação na Produção de Copolímeros de Etileno-Propileno.

Mônica C. Haag¹, Jairton Dupont¹, Fernanda C. Stedile¹, João H. Z. dos Santos²,

Instituto de Química – UFRGS - Brasil
e-mail: jhzds@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foram sintetizados e comparados diferentes catalisadores suportados baseados no sistema metalocênico $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$. Os sistemas catalíticos foram preparados a partir de sílica pré-tratada com MAO, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}$, Me_2SiHCl , VOCl_3 , VOCl_3/MAO e SnCl_4 e os sistemas foram ativos em reações de copolimerização etileno-propileno.

In the present work $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ was immobilized on silica modified with different chemical compounds, namely MAO, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}$, Me_2SiHCl , VOCl_3 , VOCl_3/MAO e SnCl_4 . The resulting catalysts were shown to be active in ethylene-propylene copolymerization.

Introdução

A produção de poliolefinas a partir de catalisadores metalocenos evoluiu dos laboratórios de pesquisa para a indústria, e hoje atinge a marca de 2% da produção destas resinas. Processos industriais como Insite® já são marcas da utilização industrial destes catalisadores. A heterogeneização destes catalisadores é um dos requerimentos do setor industrial. A possibilidade de seu emprego em processos de fase gasosa e *slurry* e a variação das propriedades dos polímeros como aumento de massa molecular média são vantagens típicas obtidas com o processo de suporte. Como desvantagens estão o menor rendimento obtido e a diminuição da incorporação de comonômero.^{1,2}

Em trabalhos anteriores estudamos a influência das condições de heterogeneização e as características finais do catalisador no tipo de copolímero produzido.^{3,4} Foi possível concluir que para o sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ o teor total de Al/Zr no meio reacional influencia a composição química dos copolímeros formados. Porém os polímeros produzidos através deste precursor catalítico possuem uma baixa massa molecular média, o que restringe sua aplicação como borrachas.

Baseando-se trabalho anterior,⁵ no presente estudo buscou-se otimizar a atividade do sistema catalítico e das características dos copolímeros de etileno-propileno, principalmente aumento de massa molecular média, através da utilização do catalisador $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$,

verificando-se a influência do pré-tratamento da sílica com diferentes teores de MAO, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}$, Me_2SiHCl , VOCl_3 , VOCl_3/MAO e SnCl_4 .

Experimental

Preparação dos sistemas catalíticos.

Os catalisadores suportados foram preparados com um teor de zirconoceno inicial de 1,5 % Zr/SiO₂ p/p. Inicialmente, a sílica (Grace 948) ativada a 450 °C por 18h (10⁻⁴ mbar) foi impregnada com o composto designado (MAO, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}$, Me_2SiHCl , VOCl_3 , VOCl_3/MAO ou SnCl_4) durante 1 hora na temperatura ambiente. Após evaporação do solvente, o catalisador foi fixado na sílica pré-tratada através do método de enxerto⁶. Os teores de Al e Zr fixados no suporte foram caracterizados por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS) e Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X (XPS). Na Tabela 1 podemos ver as características finais dos sistemas sintetizados.

Polimerizações

Os sistemas catalíticos foram testados em copolimerizações de etileno e propileno, em reator operando em semi-batelada, com alimentação contínua dos monômeros (pressão atmosférica), sendo os

Tabela 1. Teores de Zr, Al, V e Sn imobilizados nos diversos sistemas catalíticos sintetizados.

Abrev.	Sistema Catalítico	%Zr/SiO ₂	%Al/SiO ₂	%V ou Sn
		p/p (RBS)	p/p (ICP)	p/p (XPS)
IndH ₄	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	-	-	-
4.5%Al	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	0.85	4.59	-
8.6%Al	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	0.96	8.66	-
2%Al	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	1.15	2.08	-
SiO ₂	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$	0.42	-	-
Me ₂ ClHSi	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{HCISi}/\text{SiO}_2$	0.19	-	-
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}$	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnH}/\text{SiO}_2$	1.64	-	0.61
SnCl ₄	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{SnCl}_4/\text{SiO}_2$	0.25	-	0.49
VOCl ₃	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{VOCl}_3/\text{SiO}_2$	0.33	-	0.51
VOCl ₃ /MAO	$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{VOCl}_3/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	0.32	10.71	0.58

reagentes (catalisador suportado e cocatalisador) adicionados em batelada.^{7,8} As reações foram realizadas em tolueno a 40 °C por 30 min.

A relação mássica de etileno/propileno na fase gasosa foi mantida em 60/40 por meio de controladores mássicos de vazão. A relação Al/Zr utilizada no meio reacional foi de 2000 e a massa de sistema catalítico utilizada foi de 50 mg (0.9 a 3.10⁻⁵ Zr mol/L).

Caracterização dos polímeros

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foi utilizada para a avaliação da massa molecular média ponderal, numérica e da polidispersão. As análises foram realizadas em aparelho GPC Waters 150CV plus em 1, 2, 4 - trichlorobenzene e fluxo de 1 mL/min. As análises foram realizadas na temperatura de 140 °C com uma solução de 0,1% p/v de amostra. As massas moleculares foram calculadas através de uma curva de calibração construída com padrões de poliestireno monodispersos.

Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C foi utilizada com o objetivo de se determinar os teores de etileno e propileno incorporados na cadeia polimérica e sua seqüência de incorporação. Para o cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos na cadeia polimérica foram utilizadas as regras de Linderman e Adams.⁹ As análises foram realizadas na temperatura de 25 ou 80 °C, de acordo com a solubilidade da amostra,

utilizando-se 50 mg de amostra, e como solvente 1, 2, 4 - trichlorobenzene com 20% de C₆D₆. O equipamento utilizado foi INOVA-300 e as análises de ¹³C foram realizadas na frequência de 75 MHz.

Resultados e Discussão

Desempenho dos Sistemas Sintetizados

Na avaliação do desempenho catalítico de um sistema para copolimerização de etileno-propileno são parâmetros importantes, além da atividade catalítica, o teor de etileno incorporado no polímero, massa molecular e distribuição de massa molecular. A combinação destes parâmetros é que indicará a potencial aplicabilidade deste sistema catalítico num processo industrial. Na Fig. 1 podemos ver a atividade inicial dos sistemas catalíticos sintetizados relacionada com o teor de etileno incorporado no polímero. Podemos ver que os sistemas suportados não pré-tratados com MAO possuem, em geral, uma maior atividade inicial, embora uma menor incorporação do comonômero. Esta maior atividade para os sistemas onde se usa um composto como "espaçador horizontal", em relação ao catalisador suportado diretamente sobre sílica, já foi observada por nosso grupo em recente trabalho publicado⁵. Uma explicação para este fato seria que o espaçador contribuiria para o afastamento das moléculas

de catalisador na superfície da sílica, diminuindo as reações de desativação bimolecular entre elas.

Já os sistemas pré-tratados com MAO possuem uma menor atividade inicial e incorporam mais o comonômero

que os sistemas não tratados com MAO. O teor de etileno nestes sistemas suportados fica acima do teor incorporado pelo sistema homogêneo nas mesmas condições de E/P na alimentação que é de 66 mol%.

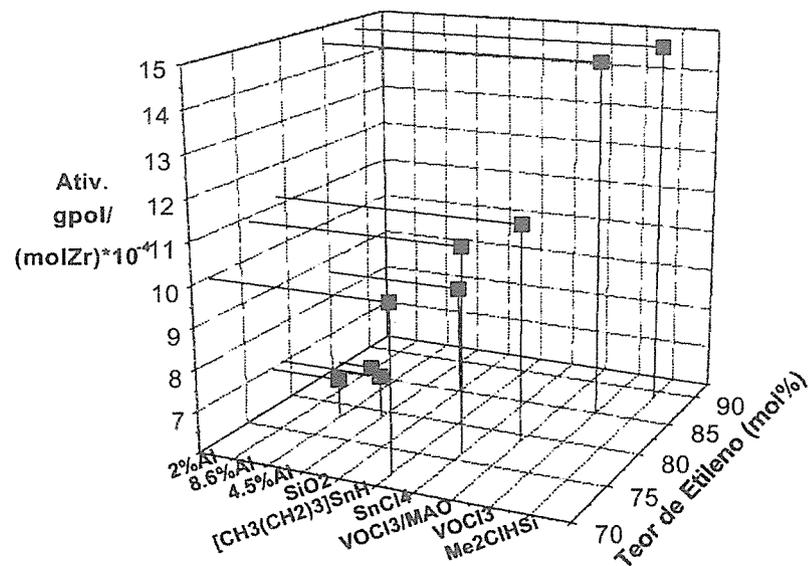


Figura 1. Performance dos Sistemas Sintetizados

Influência do teor de Al no suporte

Em trabalhos recentes¹, observamos que o teor de alumínio que satura a superfície da sílica 948 em nossas condições de ativação fica em torno de 6-8 % Al/SiO₂p/p. Em catalisadores com teores de Al abaixo deste teor observa presença de grupos silanóis isolados através da técnica de DRIFTS (Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy). Para a avaliação da influência do teor de Al no suporte foram sintetizados catalisadores com diferentes teores de Al fixado.

Na Figura 2 podemos ver a estabilidade destes sistemas ao avaliarmos sua atividade com o tempo.

Como podemos observar na Figura 2 que o sistema com menor teor de alumínio possui uma maior estabilidade na atividade catalítica. Este é o teor de alumínio ótimo que provavelmente estabiliza o precursor catalítico na superfície da sílica prevenindo a desativação devido a reação com os grupos OH da superfície (no caso da sílica não pré-tratada com MAO) ou uma maior desativação¹⁰

com o Al existente na superfície (no caso dos sistemas previamente tratados com MAO).

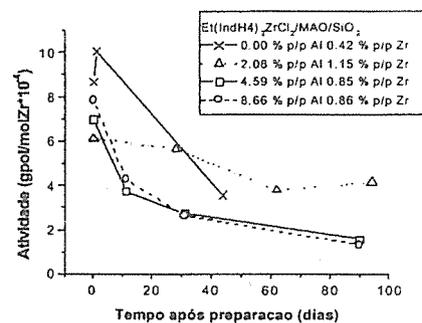


Figura 2. Envelhecimento dos sistemas pré-tratados com MAO.

Na Tabela 2 também podemos constatar a variação da massa molecular média ponderal destes sistemas com o envelhecimento do sistema catalítico. Concomitante com a diminuição da atividade destes sistemas temos um aumento na massa molecular dos polímeros produzidos. É importante salientar que noventa dias após a preparação os polímeros produzidos por estes catalisadores não se mostraram solúveis, indicando uma alta massa molecular.

Tabela 2. Massa molecular média ponderal dos copolímeros com o tempo após a preparação.

tempo (dias)	Mw(g/mol)		
	2%Al	4.5%Al	8.6%Al
0	212.000	159.000	160.000
11	-	303.000	310.000
31	327.000*	406.000	423.000
após 90	insolúvel	insolúvel	insolúvel

*28 dias

Na tentativa de melhor entender estes resultados passamos a analisar melhor a estrutura destes sistemas catalíticos através da técnica de XPS. Na Fig. 3 observamos novamente que a atividade inicial destes sistemas catalíticos é inversamente proporcional a energia de ligação dos elétrons 3d^{3/2} do Zr. O mesmo efeito observamos para o sistema Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂.³ Para relacionar esta atividade com a composição química do catalisador estão também colocados os teores de Al obtidos pela técnica de XPS e ICP. É importante salientar que a técnica de XPS nos dá a composição da superfície do sistema enquanto a técnica de ICP analisa o teor médio de Al no catalisador suportado. Assim o teor de alumínio na superfície é consideravelmente maior que no bulk da sílica, indicando uma distribuição superficial de alumínio no catalisador.

Como podemos ver a relação entre o teor de Al e a energia de ligação dos elétrons 3d^{3/2} do Zr não é linear. A energia de ligação dos elétrons 3d^{3/2} do Zr é maior para baixos teores de Al e diminui com o aumento do teor de Al na superfície. Esse aumento representa um aumento da densidade eletrônica em torno do átomo de Zr. Sem a presença de Al na superfície a energia de ligação é mínima (catalisador suportado diretamente sobre sílica). Esta maior energia dos elétrons 3d^{3/2} para sistemas com 2% Al p/p pode estar ligada a maior estabilidade do sistema catalítico, ou a um caráter mais catiônico (Fig. 3).

Na Figura 4 observamos as características dos polímeros produzidos com os sistemas suportados sintetizados e a partir dos sistemas homogêneos. Como podemos ver o aumento no teor de etileno incorporado leva a um aumento da massa molecular do polímero obtido no caso do sistema heterogêneo e homogêneo. Este comportamento segue a tendência observada para copolimerização de etileno-propileno para outros sistemas metalocênicos homogêneos, em que o aumento do teor de etileno, leva um aumento na massa molecular,

provavelmente devido a diminuição das reações de transferência de cadeia para propeno.^{11,12}

Como podemos notar os sistemas suportados sintetizados possuem relativamente maiores massas moleculares que os sistemas homogêneos mas também incorporam menor quantidade de comonômero.

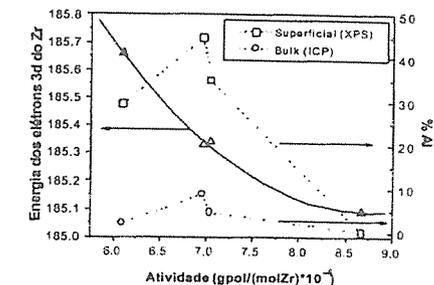


Figura 3. - Relação entre atividade catalítica, energia de ligação dos elétrons 3d^{3/2} do Zr e percentagem de Al sobre a superfície.

Comparação com o Sistema Homogêneo

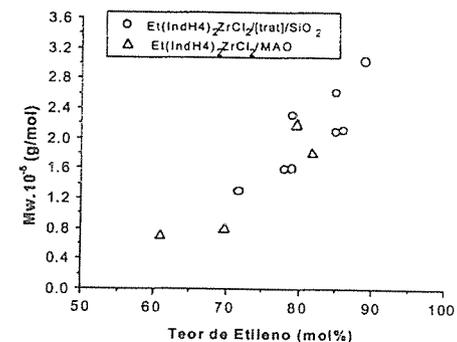


Figura 4. Massa molecular média ponderal e teor de etileno incorporado em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Conclusões

Os sistemas suportados não pré-tratados com MAO possuem, em geral, uma maior atividade inicial, embora uma menor incorporação do comonômero. Já os sistemas pré-tratados com MAO possuem uma menor atividade inicial e incorporam mais o comonômero. O teor de etileno nestes sistemas suportados fica acima do teor

incorporado pelo sistema homogêneo nas mesmas condições de E/P na alimentação que é de 66 mol%.

O teor de alumínio ótimo que provavelmente estabiliza o precursor catalítico na superfície da sílica fica em torno de 2% p/p. Este teor de Al também leva um catalisador com a maior energia dos elétrons $3d^{3/2}$ do Zr.

Através do envelhecimento dos sistemas pré-tratados com MAO, concomitante com a diminuição da atividade destes sistemas temos um aumento na massa molecular dos polímeros produzidos.

O aumento no teor de etileno incorporado leva a um aumento da massa molecular do polímero obtido no caso do sistema heterogêneo e homogêneo

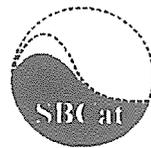
Agradecimentos

CNPq, CAPES, JSPS (Japão)

Referências Bibliográficas

1. J. W. Chien e D. H. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1991, 29, 1585.
2. J. H. Z. dos Santos, M. B. da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, M.C. Haag, J. Dupont, M. C. Forte J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 1987.

3. M.C. Haag, C. Krug, J. Dupont, G. B. Galland, J. H. Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, J. Mol. Catal. A: Chem. 2001, 169, 275.
4. C. Krug, M. B. da Rosa, J. H. Z. Dos Santos, J. Dupont, F. C. Stedile, I. J. R. Baumvol, em Actas del XVI Simposio Ibero-Americano de Catalisis, Cartagena de Índias (Colômbia), 1998, 2009.
5. J. H. Z. dos Santos, P. P. Greco, F. C. Stedile, J. Dupont J. Mol. Cat. A: Chem., 2000, 154, 103.
6. J. H. Z. dos Santos, S. Dorneles, F. C. Stedile, J. Dupont, M. C. Forte, e I. J. R. Baumvol, Macromol. Chem. Phys., 1997, 198, 3529.
7. M. C. Haag, J. H. Z. dos Santos, J. Dupont, A. R. Secchi, J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70, 1173.
8. M. C. Haag, J. H. Z. dos Santos, J. Dupont, A. R. Secchi, J. Appl. Polym. Sci., 2000, 76, 425.
9. G. B. de Galland, Tese de Doutorado, PG-CIMAT, UFRGS, Porto Alegre, 1996.
10. W. Kaminsky, C. Strübel, J. Mol. Cat. A: Chemical. 1998, 128, 191.
11. N. Naga, Y. Ohbayashi, e K. Mizunama, Macrom. Rapid. Commun., 1997, 18, 837.
12. D. Lee, K. Yoon, J. Park, e B. Lee, Eur. Polym. J., 1997, 53, 447.



Copolimerização de Etileno e 1-Octeno com o Sistema $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2/MAO$

Daniela Emilia Bastos Lopes e Maria de Fátima Vieira Marques

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ CP68525, 21945-970 RJ, Brasil
e-mail: fmarques@ima.ufrj.br.

Resumo - Abstract

O sistema de catalisadores metallocênicos oferece um controle singular na microestrutura da cadeia polimérica pela inserção regular de monômero, fornecendo uma vasta gama de materiais poliolefinicos. Novas estruturas de complexos metallocênicos têm sido avaliadas como catalisadores da polimerização de olefinas. Neste trabalho, o metalloceno assimétrico $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2$, e MAO foram empregados na homopolimerização de etileno e na copolimerização de etileno e 1-octeno. Foram estudadas as influências da temperatura de polimerização e concentração de 1-octeno na performance do catalisador utilizando um planejamento estatístico dos experimentos. Este sistema catalítico produziu polietileno e copolímeros com elevado peso molecular ponderal médio, em torno de 800.000 e 500.000 respectivamente e, curiosamente, alta polidispersão, M_w/M_n , em torno de 12. Em todos os casos, os copolímeros resultantes mostraram baixo grau de cristalinidade, indicando a incorporação de comonômero.

The metallocene catalyst system offers a unique microstructure control by the regular monomer insertion, leading to a large range of polyolefin materials. New metallocenic complex structures have been studied as olefin polymerization catalysts. In this work, the asymmetric metallocene $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2$ and MAO were employed in ethylene homopolymerization and 1-octene-ethylene copolymerization. We have studied the influence of the polymerization temperature and 1-octene concentration on the catalyst performance using an experimental statistic planning. This catalyst system produced polyethylene and copolymers with high weight-average molecular weight, around 800.000 and 500.000 respectively and, surprisingly, large polydispersity, M_w/M_n , around 12. In all cases, the resulting copolymers showed low crystalline melting temperatures and lower crystalline degrees indicating the comonomer incorporation.

Introdução

Desde que o sistema catalítico formado pela combinação de compostos metallocênicos e metalaluminoxano (MAO) foi descoberto como catalisador da polimerização de olefinas, muitos trabalhos foram desenvolvidos neste campo de pesquisa.

Este sistema catalítico possui alta reatividade com relação à alfa-olefina, tornando acessível resinas de densidade muito mais baixas que as produzidas com o sistema Ziegler-Natta convencional, além de permitir a possibilidade única de controlar a microestrutura do polímero pela inserção regular do monômero, gerando uma vasta gama de novos materiais poliolefinicos (1,2). Desta forma, termoplásticos rígidos e elastômeros podem ser obtidos partindo de um mesmo monômero, assim como polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa

densidade linear (PEBDL), polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP), polipropileno elastomérico (EPP) e copolímeros com outras alfa-olefinas (3,4).

Na literatura podemos observar que mudanças na estrutura do catalisador são propostas a fim de se obter polímeros com propriedades particulares. Catalisadores de geometria restrita ("constrained geometry") são conhecidos por produzir polietileno linear de baixíssima densidade ("VLPED") e elastômeros de alto peso molecular (1). Inúmeros estudos envolvem mudanças em relação a substituições nos ligantes π e σ (1,5). Estas modificações podem aumentar a atividade e ainda produzir polímeros com diferentes características. (3,6)

Vários fatores podem influenciar a reatividade do comonômero. Karol e colaboradores investigaram alguns destes fatores e mostraram que, por exemplo, o aumento

da concentração de MAO favorece a atividade catalítica e a reatividade do comonômero (1). A copolimerização de etileno e 1-octeno foi estudada por outros pesquisadores utilizando diferentes sistemas catalíticos; Quijada (8,9) observou a diferença de comportamento das copolimerizações dos catalisadores $(CH_3)_2SiCp_2ZrCl_2$, Cp_2ZrCl_2 , $C_2H_4[Ind]_2ZrCl_2$ e Ind_2ZrCl_2 observando que os catalisadores rígidos incorporam melhor a alfa-olefina, porém com menores pesos moleculares, enquanto Hamielec (10) estudou a copolimerização contínua utilizando como catalisador $(C_5Me_5)(SiMe_2N^iBu)TiMe_2$.

No presente trabalho, o metalloceno assimétrico $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2$ (Figura 1) e o MAO foram empregados na copolimerização de etileno e 1-octeno. Para efeito comparativo, foram também realizadas homopolimerizações de etileno. Foi estudada a influência da temperatura de polimerização e da concentração de 1-octeno na performance do catalisador e nas características do polímero produzido, utilizando a técnica de planejamento estatístico de experimentos.

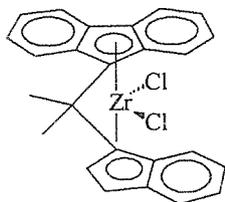


Figura 1: Estrutura do catalisador utilizado neste trabalho $[(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2]$

Experimental

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, usando "glove bag" e técnica de schlenk.

Material

O etileno utilizado, assim como o nitrogênio, foi purificado empregando-se colunas de peneira molecular 3Å e catalisador de cobre. MAO foi gentilmente cedido pela Witco, em solução de tolueno 10%*p/v*, e usado como recebido. Tolueno foi tratado por refluxo sob sódio/benzofenona e destilado para uso imediato. O catalisador foi sintetizado a partir da reação de indenilfulveno e fluoreto de lítio, conforme literatura (11-13) (Figura 2).

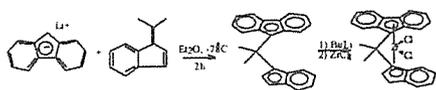


Figura 2: Esquema de síntese do catalisador $[(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2]$

Procedimento de Copolimerização

A copolimerização de etileno e 1-octeno foi realizada em reator Büchi de 500ml equipado com agitação mecânica, a 600rpm. Foram adicionados 100ml de tolueno, 1-octeno na quantidade desejada e 2,9ml de solução 10% em tolueno de metilaluminoxano (MAO) sob atmosfera de nitrogênio. O monômero gasoso (etileno) foi introduzido até a pressão reacional (2bar). Em schlenk, foram adicionados uma solução contendo 0,01mmol de catalisador e 2,9ml da solução de MAO (solução 10%) para a formação da espécie ativa. Após 30min de pré-contato, a solução final contendo a espécie ativa foi injetada no reator saturado com etileno na pressão e temperatura desejada. A reação foi monitorada pelo fluxo de etileno medido por um fluxímetro (modelo 5850D da Brooks Instruments Div.) conectado a um computador através de um conversor A/D. A reação foi mantida por uma hora. A polimerização foi finalizada pela purga do etileno e pela adição de etanol (5%*HCl*). O copolímero precipitou durante a polimerização e foi então lavado exaustivamente com água e etanol para a retirada de tolueno e ácido. O produto foi seco em estufa à vácuo a 60°C.

Caracterização do polímero

Os polímeros foram caracterizados quanto a sua temperatura de fusão cristalina (T_m), grau de cristalinidade (x_c), peso molecular ponderal médio (M_w) e distribuição do peso molecular (M_w/M_n). A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada entre 50 e 250°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para a determinação do grau de cristalinidade (x_c), o cálculo foi realizado através dos valores obtidos da entalpia de fusão cristalina ΔH_c (J/g) e dos valores teóricos da entalpia para polímeros 100% cristalino (PE $\Delta H^\circ = 293$ J/g). A análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada a 135°C, utilizando triclorobenzeno como solvente e com colunas μ Styragel HT6E, HT3, HT4 (Waters), empregando padrões de poliestireno monodispersos para a elaboração de uma curva de calibração relativa. Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C NMR) também foi utilizada para a determinação quantitativa da incorporação de 1-octeno, na frequência de 75,47 MHz e faixa espectral de 20,0 MHz. A determinação do teor de comonômero foi realizada de acordo com a literatura (14).

Resultados e Discussão

A realização dos experimentos foi determinada de acordo com um planejamento de experimentos em dois níveis e com ponto central para as repetições, de forma a manter a ortogonalidade do sistema (15). Os resultados obtidos foram tratados utilizando-se o programa Statistica.

A Tabela 1 a seguir mostra o planejamento experimental realizado para a copolimerização de etileno e 1-octeno com o sistema $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2$ /MAO e os resultados obtidos.

O comportamento da atividade catalítica pode ser avaliado de acordo com a Equação 1 que mostra o resultado obtido através do planejamento de experimentos. Na equação, os valores de temperatura de polimerização e de quantidade de 1-octeno adicionado devem ser utilizados sob a forma de variáveis normalizadas, onde o valor máximo da variável é +1 e o mínimo, -1

$$Ativ. = -62x_1 - 77x_2 + 107x_1x_2 + 322$$

$$R^2 = 1,00$$

Eq. 1

Tabela 1: Planejamento de experimentos e resultados da copolimerização de etileno e 1-octeno com o sistema $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2$ /MAO^a

Exp.	Temp. (°C)	Octeno ^b (ml)	Atividade (Kgpol/[M]h)	T _m (°C)	x _c (%)	M _w · 10 ⁻³ (gmol)	M _w /M _n	Octeno ^c (mol %)
1	20	5	570	96/119	22	513	11	2,8
2	20	20	200	120	31	610	15	2,0
3	60	5	230	120	39	376	12	6,1
4	60	20	290	101	20	118	8	7,3
5	40	12,5	260	119	23	536	10	1,44
6	40	12,5	220	119	34	632	12	-
7	40	12,5	320	119	35	552	10	-

^a Condições: concentração de catalisador: 10µmol/100ml de tolueno, [Al]/[Zr] = 1000, pressão de etileno=2bar. Tp=temperatura de polimerização, xc=cristalinidade, Mw=peso molecular ponderal médio; Mw/Mn=polidispersão; ^b 1-octeno adicionado na alimentação; ^c 1-octeno incorporado no polímero

A influência negativa do aumento da temperatura reacional na atividade pode estar associada a diminuição da concentração de etileno ou mesmo a instabilidade do complexo catalítico, que contribuem para o decréscimo da atividade catalítica. Já a influência do aumento da concentração de monômero pode ser esperada devido a maior restrição estérica à sua incorporação. O conhecido efeito do comonômero, que ocorre quando se observa um acentuado aumento da atividade catalítica através da adição de comonômero volumoso à polimerização de etileno, não foi neste caso visivelmente notado. Este efeito está associado a diminuição dos problemas de difusão monomérica até o centro ativo devido a maior solubilidade do copolímero formado. No presente caso, somente com a diminuição da temperatura de polimerização de 60 para 20°C em baixas concentrações de comonômero, é que se observa um aumento significativo da atividade. A Figura 3 ilustra o comportamento catalítico frente estas variáveis.

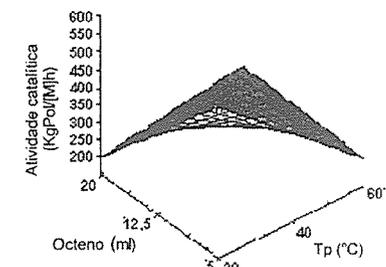


Figura 3: Representação gráfica da atividade catalítica do sistema $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2$ /MAO

Os resultados de peso molecular ponderal médio foram também trabalhados estatisticamente fornecendo a Equação 2, que descreve seu comportamento.

$$M_w = -157.250x_1 - 40.250x_2 + 169.083x_2^2 + 88.750x_1x_2 + 573.333$$

$$R^2 = 0,98$$

Eq. 2

onde: x_1 = temperatura de polimerização
 x_2 = octeno adicionado na alimentação

Como esperado, o peso molecular diminuiu com o aumento da temperatura de polimerização devido às reações de transferência de cadeia. A presença da alfa-olefina também influenciou nesta propriedade, no entanto, o efeito observado é contrário ao que se esperava, pois em baixas temperaturas o aumento da concentração da alfa-olefina favoreceu o aumento do peso molecular. A Figura 4 representa a equação obtida para o peso molecular ponderal médio.

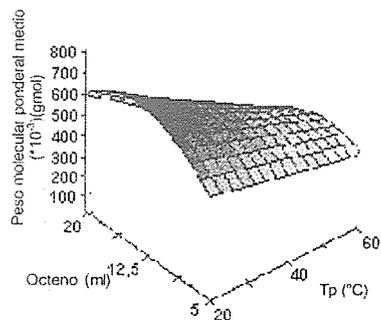


Figura 4: Representação gráfica do peso molecular ponderal médio do copolímero obtido pelo sistema $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

A Tabela 2 mostra os resultados para a homopolimerização de etileno com o mesmo sistema utilizado para as reações de copolimerização. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Tabela 2: Homopolimerização de etileno com o sistema $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ^a

Exp.	Tp (°C)	[Zr] (μmol)	[Al]/[Zr]	Atividade (Kgpol/[M]h)
8	20	10	1000	700
9	40	10	1000	340
10	60	10	1000	400

^a Condições: 100ml de tolueno, pressão de etileno=2bar. Tp=temperatura de polimerização.

Os resultados acima foram apresentados para fins de comparação com o sistema de copolimerização, com relação aos experimentos 1 e 2 na temperatura de 20°C e experimentos 3 e 4 na temperatura de 60°C, além dos pontos centrais na temperatura de 40°C. Observou-se neste caso que a maior atividade foi obtida na menor temperatura de polimerização, fato que pode ser explicado pela instabilidade catalítica do complexo metallocênico em questão nas temperaturas de 40 e 60°C. Os pesos moleculares dos polietilenos obtidos nos experimentos 8 e

9 foram em torno de 800.000 g/mol, portanto maiores que os obtidos para os copolímeros, devido a menor ocorrência de transferência de cadeia, enquanto que a T_m manteve-se em torno de 140°C.

A incorporação de 1-octeno pode ser observada pela diminuição da T_m dos copolímeros obtidos (~120°C) em relação a T_m do polietileno, com queda na cristalinidade. Porém observa-se que a incorporação em torno de 2 a 6mol%, manteve um mesmo valor de T_m observando uma maior queda apenas no valor de 7,3mol% de incorporação de 1-octeno. O valor da T_m do polietileno produzido por este sistema é ligeiramente mais alto que os obtidos por sistemas mais convencionais, do tipo $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (~135°C), nas mesmas condições, o que pode indicar maior linearidade das cadeias produzidas.

Quanto à análise de calorimetria diferencial de varredura, foi observado um fato curioso, principalmente no experimento 1, onde foram detectadas duas temperaturas de fusão cristalina indicando a presença de dois tipos de cristais diferentes (Figura 5).

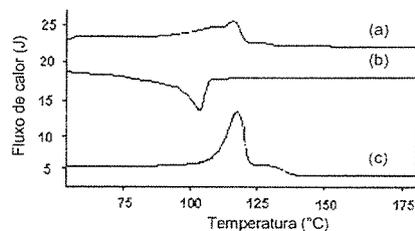


Figura 5: Análise de calorimetria diferencial de varredura do polímero obtido no experimento 1, onde (a) segundo aquecimento, (b) resfriamento e (c) primeiro aquecimento

A Figura 6 representa a análise do polímero obtido no experimento do ponto central onde podemos também observar a presença de mais de um pico de fusão cristalina. Esta curiosidade, presente em quase todos os copolímeros obtidos, pode indicar a presença de centros de coordenação distintos, inclusive quanto a velocidade de incorporação de 1-octeno, formando polímeros diferentes.

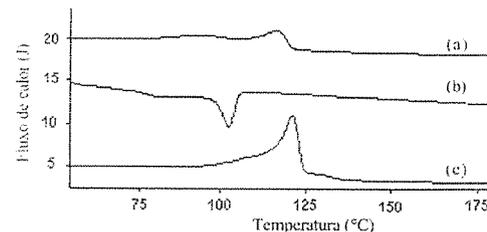


Figura 6: Análise de calorimetria diferencial de varredura do polímero obtido no ponto central, onde (a) segundo aquecimento, (b) resfriamento e (c) primeiro aquecimento

Através da análise de Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13, foi possível determinar a incorporação de 1-octeno no polímero formado obtendo-se para os experimentos 1 e 2 respectivamente 2,8 e 2,0 mol% enquanto para os experimentos 3 e 4 a incorporação foi de 6,1 e 7,3 mol% de octeno incorporado. Dessa forma pode-se observar que o aumento da temperatura de polimerização facilita a incorporação de comonômero, e este fator é mais significativo que o aumento da concentração do mesmo. Estas observações podem ser melhor visualizadas através do tratamento estatístico dos dados. A Equação 3 mostra como as variáveis temperatura de polimerização e volume de octeno incorporado influenciam na incorporação de monômero.

$$\% \text{oct} = 2,15x_1 + 0,1x_2 + 0,5x_1x_2 + 4,5$$

$$R^2 = 1,00 \quad \text{Eq.3}$$

onde: x_1 = temperatura de polimerização
 x_2 = octeno adicionado na alimentação

A Figura 7 representa graficamente o comportamento descrito pela Equação 3.

Conclusões

A atividade do sistema estudado é altamente dependente da temperatura de polimerização e da concentração de comonômero, sendo obtidas atividades mais elevadas somente nos valores mínimos estudados destas variáveis.

Quanto ao peso molecular, este diminui com o aumento da temperatura de polimerização, porém um efeito não esperado foi observado com relação ao aumento da concentração da alfa-olefina, uma vez que esta favoreceu o aumento do peso molecular em baixas temperaturas de copolimerização. Foram obtidos neste sistema elevados valores de polidispersão, o que facilitaria a processabilidade.

O sistema de copolimerização estudado proporcionou a obtenção de copolímeros etileno-1-octeno com alta

incorporação de comonômero chegando a valores de até 7,3 mol%. Para que ocorra uma maior incorporação de comonômero observou-se que o aumento da temperatura de polimerização tem maior influência que o da concentração de 1-octeno, nos limites estudados. No entanto a maior incorporação de comonômero ocorreu nos valores máximos dessas variáveis.

Na análise de calorimetria diferencial de varredura observou-se a possível formação de dois tipos de cristais, que podem indicar a presença de centros de coordenação distintos no catalisador metallocênico assimétrico empregado; o que pode elucidar também a elevada polidispersão do sistema.

Os resultados de homopolimerização indicam uma maior linearidade das cadeias produzidas, pois os polímeros possuíam T_m em torno de 140°C.

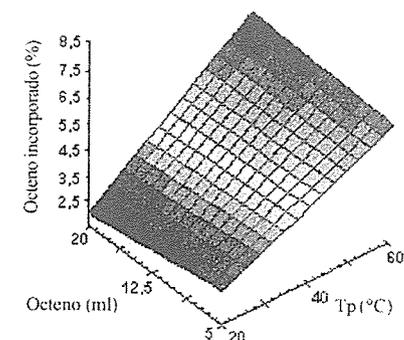


Figura 7: Representação gráfica da incorporação de octeno no copolímero obtido pelo sistema $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Deste modo, o sistema catalítico estudado é bastante interessante, principalmente no que diz respeito a resultados curiosos como o aumento do peso molecular com o aumento da concentração de comonômero, a alta polidispersão, a formação de dois tipos de cristais nos copolímeros e elevadas T_m para os polietilenos obtidos.

Agradecimentos

CNPq/RHAE, CAPES, WITCO, FAPERJ, Ipiranga Petroquímica.

Referências Bibliográficas

1. G. G. Hlatky *Coordination Chemistry Reviews* 2000, 199, 235-329.

2. K. Nomura; T. Komatsu; M. Nakamura; Y. Imanishi *J. Molecul. Catalysis A: Chem.* **2000**, *164*, 131-135.
3. D. Arrowsmith; W. Kaminsky; A-M. Schauwienold; U. Weingarten *J. Molecul. Catalysis A: Chem.* **2000**, *160*, 97-105.
4. J. H. Z. Santos; T. Uozumi; T. Teranishi; T. Sano; K. Soga *Polymer* **2001**, *42*, 4517-4525.
5. E. Polo; M. Galimberti; N. Mascellani; O. Fusco; G. Muller; S. Sostero *J. Molecul. Catalysis A: Chem.* **2000**, *160*, 229-236.
6. E. H. Licht; H. G. Alt; M. M. Karim *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 261-274.
7. R. Quijada, J. Dupont, M. S. L. Miranda, R. B. Scipioni, G. B. Galland *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3991-4000.
8. R. S. Mauler, G. B. Galland, R. B. Scipioni, R. Quijada *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 469-474.
9. W-J. Wang, E. Kolodka, S. Zhu, A. E. Hamielec *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, *2949-2957*.
10. K. Patsidis, H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 63-71.
11. H.H. Brintzinger, G. Huttner, L. Zsolnai, F.R.W.P. Wild; *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
12. E. Samuel, R. Setton *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156-158.
13. M. de Pooter; P. B. Smith; K.K. Dohrer; K. F. Bennett; M. D. Meadows; C. G. Smith; H. P. Schouwenaars; R. A. Geerards *J. Appl. Pol. Sci.*, **1991**, *42*, 399-408.
14. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S Hunter Statistics for experiments, New York: Wiley, 1978.



Compostos de Vanádio (V) Contendo Ligantes Imido e Tris(Pirazolil)Borato Aplicados na Produção de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular.

Adriana Curi Aiub Casagrande¹, Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior¹

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil.
e-mail: osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

O comportamento dos complexos de vanádio (V) $\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1), e $\{Tp^{M^*}\}V(N-2,6-Pr_2-C_6H_3)Cl_2$ (2), frente à polimerização do etileno foi estudada utilizando os sistemas MAO/hexano, MAO/TiBA/tolueno, e MAO/TiBA/hexano a 0,30 e 60°C objetivando verificar a influência destes parâmetros sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polímeros. Levando-se em consideração somente os resultados de produtividade, o melhor sistema encontrado foi MAO/TiBA/hexano, a 30°C. Nestes casos, as curvas de DSC dos polímeros mostraram a produção de polietilenos com cristalinidade e T_m entre 31-83 % e 123-140°C, respectivamente. A influência da razão $[Al/V]$ e $[TiBA/MAO]$, sobre a produtividade e características dos polímeros foram também investigadas. Para este estudo utilizou-se 1, e os resultados indicaram que este composto mostra alta produtividade utilizando baixa razão $[Al/V]$ ($6,6 \times 10^3$ Kg de PE/molV.h; $Al/V = 50$). No caso das polimerizações utilizando TiBA/MAO, a maior produtividade foi obtida utilizando 67% em massa de TiBA ($19,8 \times 10^3$ Kg de PE/molV.h; $Al/V = 900$).

The ethylene polymerization behavior of vanadium (V) complexes $\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1), e $\{Tp^{M^*}\}V(N-2,6-Pr_2-C_6H_3)Cl_2$ (2) have been performed using the systems MAO/hexane, MAO/TiBA/toluene, and MAO/TiBA/hexane at 0, 30 and 60°C in order to verify the influence of these parameters on the productivity and on polymer characteristics. The higher productivities were found using MAO/TiBA/hexane system at 30°C. In those cases, the DSC curves of the polymers showed the production of polyethylenes with crystallinity and T_m in the range of 31-83 % and 123-140°C, respectively. The influence of $[Al/V]$ ratio and $[TiBA/MAO]$ ratio, on the productivities and polymer characteristics were investigated using 1, and the results indicated that this compound shows high productivity at low $[Al/V]$ ratio (6.6×10^3 Kg of PE/molV.h; $Al/V = 50$). For the polymerization reactions using TiBA/MAO, the higher productivity was obtained using 67% of TiBA (19.8×10^3 Kg of PE/molV.h; $Al/V = 900$).

Introdução

Nos últimos anos, várias classes de catalisadores aplicados à polimerização de olefinas, baseados em metais de transição, têm sido desenvolvidas. Dentre estas, catalisadores com notáveis performances tem sido sintetizados e entre eles podem-se destacar os precursores catalíticos do tipo $(C_3R_4SiMe_2NR)TiX_2$, o qual exibe excepcional performance na copolimerização de olefinas- α e estirenos e isobuteno e etileno,¹ e os precursores catalíticos $(R_3P=N)_2TiX_2$, o qual polimeriza etileno com extraordinária produtividade a altas temperaturas.² Estes recentes avanços nesta área têm proporcionado diversos estudos visando a preparação de

novos catalisadores não metallocênicos, os quais contêm ligantes nitrogenados ou oxigenados.³

Apesar dos compostos nitrogenados serem os ligantes preferencialmente utilizados na síntese de catalisadores não metallocênicos, poucos trabalhos têm sido descritos na literatura empregando catalisadores dos grupos IV e V contendo o ligante tris(pirazolil)borato (Tp). Especificamente no caso de catalisadores do grupo V contendo ligantes tris(pirazolil)borato, existem somente dois exemplos descritos na literatura.⁴ Estes catalisadores mostram-se ativos na polimerização do etileno na presença de MAO, e o polietileno produzido por estes exibem estreita distribuição de peso molecular e alta cristalinidade. É importante salientar, que dentre os

inúmeros tipos de ligantes Tp descritos atualmente na literatura, somente dois tipos são empregados na síntese destes catalisadores (Tp = hidridotris(pirazolil)borato; Tp* = hidridotris(3,5-dimetilpirazolil)borato).⁵

Recentemente, nós temos direcionado nossas pesquisas para a síntese e caracterização de catalisadores não metalocênicos dos grupos IV e V, e aplicação destes na polimerização do etileno e olefinas- α .⁶ Aqui nós descrevemos os resultados de polimerização do etileno através do uso dos precursores catalíticos de vanádio (V) $\{Tp^{M^*}\}V(NBu)Cl_2$ (1), e $\{Tp^{M^*}\}V(N-2,6-Pr_2-C_6H_3)Cl_2$ (2), verificando principalmente o efeito do solvente, cocatalisador e temperatura sobre a produtividade e propriedades dos polímeros.

Experimental

Material

Os compostos de vanádio (1-2) utilizados nas reações de polimerização foram sintetizados seguindo procedimento descrito na literatura.⁷

As reações de homopolimerização do etileno foram efetuadas no Laboratório de Catalise da OPP Petroquímica (Triunfo, RS). Etileno grau polimerização foi utilizado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular. O tolueno utilizado nas reações de polimerização foi destilado na presença de sódio/benzofenona, o hexano utilizado nas reações de polimerização foi purificado em colunas contendo peneira molecular. O metilaluminoxano (Witco, solução em tolueno 10%; 5,08% em peso total de alumínio) foi utilizado como recebido. O triisobutilalumínio (Akzo, 100%) foi utilizado como solução em hexano em torno de 12% em peso.

Procedimento geral envolvendo as reações de homopolimerização do etileno

As reações de polimerização foram efetuadas em reator de vidro Büchi (2L), equipado com um agitador mecânico (600 rpm) e banho termostatizado. A pressão de etileno utilizada foi de 4,2 atm. As temperaturas trabalhadas nas reações foram 0, 30 e 60°C, dependendo de cada caso. Após o reator ser lavado com uma solução de alquilalumínio/hexano e purgado com eteno, foi introduzido o solvente (hexano ou tolueno) e posteriormente adicionado, sob atmosfera de eteno, o cocatalisador (MAO ou TiBA/MAO), seguido pela adição do catalisador no estado sólido (em torno de 0,0050g, 7 μ mol). Após 5 minutos, a reação foi interrompida pela adição de uma solução de metanol/HCl (1%). Os polímeros foram lavados várias vezes com metanol (5 x 100 mL) e hexano (5 x 100 mL), secos sob vácuo a 70 °C por 24 h e pesados. Todas as reações foram realizadas em triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação

das produtividades, podendo este ser estabelecido em 10%.

Caracterização dos polímeros

1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)⁸

Para as análises de DSC, foi empregado um calorímetro modelo DSC 2910 da TA Instruments, com unidade de controle TA 2100. As análises foram realizadas sob fluxo de N_2 de 70 ± 5 cm³/min. As amostras originais foram previamente prensadas entre folhas de mylar (poliéster) a uma temperatura que variava de 120 a 140°C. Estas eram, então cortadas na forma de discos de aproximadamente 6,3 mm de diâmetro, e a massa típica obtida ficava em torno de 4 a 6 mg. Em seguida, as amostras eram colocadas em cápsulas de alumínio e prensadas com tampas de alumínio para as análises. A calibração era feita com níquel.

2. Viscosidade Intrínseca⁹

As análises foram realizadas na Poliaiden, e utilizou-se viscosímetros de vidro de *Ubelohke* modificados, tipo *Softica* calibrados com água destilada. O solvente utilizado nas análises foi o decahidronaftaleno (decalina) aditivado com BHT. As amostras foram dissolvidas em concentrações de aproximadamente 0,02% m/v. A temperatura de dissolução foi de 190°C, durante 1h e 20min. Após este tempo, as amostras foram rapidamente transferidas para o viscosímetro, a fim de evitar a precipitação do material polimérico. A temperatura de medida foi de 135°C.

Resultados e Discussão

Realizou-se um estudo utilizando os complexos de vanádio (V) $\{Tp^{M^*}\}V(NBu)Cl_2$ (1), e $\{Tp^{M^*}\}V(N-2,6-Pr_2-C_6H_3)Cl_2$ (2), objetivando verificar a influência do solvente, do cocatalisador e da temperatura de polimerização sobre a produtividade e as propriedades dos polímeros formados. Neste contexto, realizou-se reações de polimerização utilizando-se três sistemas solvente/cocatalisador (tolueno/MAO, hexano/MAO e hexano/TiBA/MAO), em três diferentes temperaturas (0°C, 30°C e 60°C). Os resultados referentes a este estudo estão apresentados na Tabela 1. O comportamento da produtividade em função de cada um dos três sistemas solvente/cocatalisador nas diferentes temperaturas para os complexos 1 e 2, são apresentados nas Figuras 1 e 2. Os resultados de polimerização obtidos para os sistemas utilizando os precursores catalíticos 1/2 indicam que para qualquer que seja o solvente utilizado (tolueno ou hexano), bem como o(s) cocatalisador(es) (MAO ou TiBA/MAO) (Tabela 1) (Figuras 1) e (2), observa-se uma maior produtividade a 30°C. Nas reações de polimerização efetuadas a temperaturas mais altas, como por exemplo a 60°C, observa-se uma diminuição da produtividade

Tabela 1 - Resultados referentes a homopolimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos $\{Tp^{M^*}\}V(NBu)Cl_2$ (1) e $\{Tp^{M^*}\}V(N-2,6-Pr_2-C_6H_3)Cl_2$ (2). Reator Büchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e razão $[Al]/[V] = 878$.

Ent	Cat.	[V] μ mol	Cocat.	Solvente (L)	Tp (°C)	Prod.* (10 ³)	T _m (°C)	χ (%)
6	1	6,71	MAO	Hexano	0	4,60	136	55
7	1	7,24	MAO	Hexano	30	11,6	138	31
8	1	7,14	MAO	Hexano	60	10,9	127	55
9	1	7,24	MAO	Tolueno	0	3,70	132	65
10	1	7,11	MAO	Tolueno	30	10,6	137	45
11	1	6,85	MAO	Tolueno	60	3,80	134	63
12	1	7,30	TiBA/MAO	Hexano	0	10,3	139	63
13	1	7,11	TiBA/MAO	Hexano	30	14,5	137	47
14	1	7,50	TiBA/MAO	Hexano	60	10,1	139	65
15	2	7,76	MAO	Hexano	0	3,00	139	52
16	2	7,87	MAO	Hexano	30	3,60	140	64
17	2	7,29	MAO	Hexano	60	2,30	137	68
18	2	7,53	MAO	Tolueno	0	1,80	140	58
19	2	7,53	MAO	Tolueno	30	3,30	123	45
20	2	7,18	MAO	Tolueno	60	1,80	109, 132	29, 25
21	2	6,71	TiBA/MAO	Hexano	0	2,10	139	60
22	2	6,83	TiBA/MAO	Hexano	30	4,00	139	66
23	2	7,06	TiBA/MAO	Hexano	60	1,20	137	83

* Kg de PE/molV.h

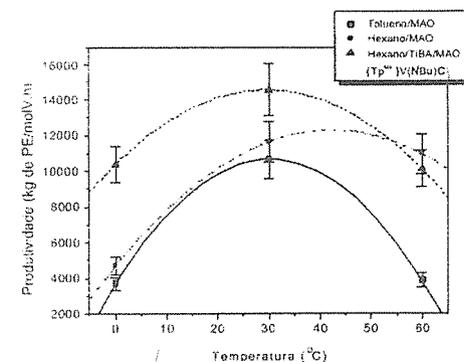


Figura 1 - Influência da temperatura na produtividade para o complexo 1 em cada sistema solvente/cocatalisador.

É importante salientar que este comportamento permanece inalterado após a normalização dos resultados levando em consideração a concentração de etileno nas temperaturas em questão. Dessa forma, a diminuição da produtividade para as reações de polimerização realizadas a temperaturas superiores a 30°C está relacionada, principalmente, à diminuição do número de centros ativos, devido a instabilidade térmica das espécies catalíticas formadas pela reação dos complexos 1 e 2 com o

cocatalisador. Para ambos os sistemas catalíticos, as maiores produtividades foram obtidas para as reações de polimerizações conduzidas a 30°C, utilizando-se uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO numa razão molar de 1:1.

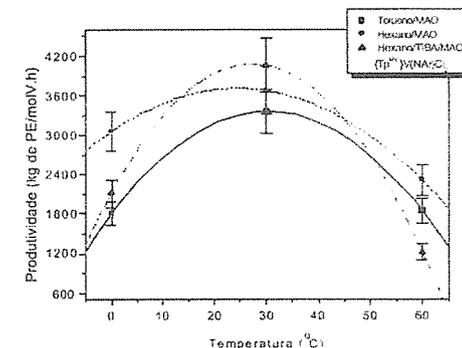
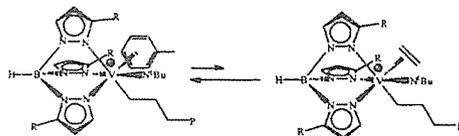


Figura 2 - Influência da temperatura na produtividade para o complexo 2 em cada sistema solvente/cocatalisador.

Tabela 2 – Valores de viscosidade intrínseca (η) e peso molecular viscosimétrico (M_v) dos polímeros obtidos a partir dos precursores catalíticos $\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1) e $\{Tp^{M^*}\}V(NAr)Cl_2$ (2).

Complexo	cocatalisador	T_p (°C)	solvente	η (dL/g)	M_v (g/mol x 10^{-4})
$\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1)	MAO	30	tolueno	38,4	12,5
$\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1)	MAO	60	hexano	28,2	7,9
$\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1)	TiBA/MAO	30	hexano	46,1	16,4
$\{Tp^{M^*}\}V(NAr)Cl_2$ (2)	MAO	30	tolueno	9,0	1,4
$\{Tp^{M^*}\}V(NAr)Cl_2$ (2)	MAO	30	hexano	23,9	6,2
$\{Tp^{M^*}\}V(NAr)Cl_2$ (2)	TiBA/MAO	30	hexano	19,7	4,6

Nas reações de polimerização empregando os sistemas 1/MAO e 2/MAO observou-se uma maior produtividade para as reações feitas em hexano, o que permite sugerir que a interação entre os precursores catalíticos 1 e 2 e o MAO, para a formação das espécies ativas, é mais eficiente quando ocorre em hexano. Outro aspecto a ser considerado, objetivando explicar as maiores produtividades obtidas em hexano, é aquele relacionado à capacidade coordenante do tolueno frente ao centro metálico,¹⁰ o que proporcionaria uma competição com a molécula de etileno em direção à coordenação frente ao átomo de vanádio como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Possível competição entre tolueno e o etileno frente a coordenação ao átomo de vanádio.

Nas reações de polimerização, utilizando uma mistura de cocatalisadores, observa-se que o emprego de uma razão molar TiBA:MAO = 1 a 30°C, e utilizando hexano como solvente, resulta em um aumento da produtividade quando comparada aos outros sistemas (hexano/MAO, tolueno/MAO)(Figura 1). Este efeito tem sido observado para outros sistemas estudados por nós,⁶ e tem sido atribuído ao fato de que a presença de TiBA proporciona uma maior solubilidade do MAO em hexano, e consequentemente aumenta o número de centros ativos. Por outro lado, nas reações de polimerização utilizando o precursor catalítico 2, este efeito não é pronunciado, verificando que para reações conduzidas nas temperaturas de 0°C e 60°C, observou-se produtividades inferiores àquelas obtidas utilizando o sistema hexano/MAO (Figura 2).

Comparando-se os complexos 1 e 2, em relação as suas respectivas produtividades, pode-se observar que 1 mostrou-se, sempre mais ativo que 2 para os três diferentes sistemas estudados, independentemente das temperaturas empregadas nas reações de polimerização. Este fato indica uma dependência da produtividade com relação às propriedades estéricas e/ou eletrônicas dos ligantes imido.

Diante dos estudos efetuados discutidos anteriormente e levando-se em consideração apenas os valores de produtividade, pode-se concluir que as condições ideais para polimerizar os complexos de vanádio (V) é a temperatura de 30°C, utilizando uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO. O melhor solvente é o hexano, o qual é mais barato e menos tóxico que o tolueno, é mais fácil de ser extraído do polímero, além de ser o solvente utilizado em muitas plantas industriais.

Os polietilenos obtidos pelo uso dos precursores catalíticos 1 e 2 são insolúveis em temperatura de refluxo do 1,2,4-triclorobenzeno, o que inviabilizou a análise de GPC. Os polímeros também mostraram-se insolúveis em decalina, utilizando-se condições normais para a realização das análises de Viscosidade Intrínseca (η), ou seja, concentração das amostras em torno de 0,1% m/v; e temperatura de dissolução em torno de 130°C. No entanto, amostras de alguns polímeros foram enviados para a Polialden Petroquímica S.A. (Empresa que produz polietileno de ultra alto peso molecular), onde foi possível então realizar estas análises. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 2.

Observa-se que os valores de viscosidade intrínseca (η) obtidos para os polietilenos produzidos pelo precursor catalítico 1, assim como os valores do peso molecular viscosimétrico (M_v), são superiores aos valores obtidos para os polímeros produzidos a partir do precursor catalítico 2 (Tabela 2). Outro aspecto importante, é com relação aos altos valores obtidos, tanto para a viscosidade intrínseca, como para o peso molecular viscosimétrico dos polímeros. Estes valores são extremamente altos, e comprovam que o polietileno originado dos precursores catalíticos 1 e 2 são de ultra alto peso molecular.

Tabela 3 - Efeito da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a homopolimerização do etileno utilizando o precursor catalítico $\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1) em hexano a 30°C, Reator Büchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e usando MAO como cocatalisador.

Entrada	$[V]$ μmol	$[Al]/[V]$	Produtividade ^a (10^{-3})	T_m (°C)	χ (%)
24	7,37	50	6,6	138	55
25	6,58	100	10,2	138	58
26	6,85	500	14,4	138	57
27	7,24	878	11,6	138	31
28	6,45	2000	14,6	140	55
29	7,37	3000	11,0	138	61

^a Kg de PE/molV-h

Com o objetivo de estudar a influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade e propriedades dos polímeros formados, foram efetuadas reações de polimerização utilizando-se o complexo $\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1) a 30°C, em hexano, empregando o MAO como cocatalisador (razões molares $[Al]/[V] = 50, 100, 500, 878, 2000$ e 3000). Os resultados das reações de polimerização estão apresentadas na Tabela 3.

O estudo da influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade utilizando o precursor catalítico 1, mostra inicialmente que o complexo apresenta excelente produtividade para uma baixa razão molar $[Al]/[V] = 50$ (entrada 24). Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, observamos que a produtividade não aumenta proporcionalmente com o aumento da razão molar $[Al]/[V]$. Desta forma, observa-se que a produtividade para razão molar $[Al]/[V] = 500$ (entrada 26) é apenas 2,2 vezes maior do que a encontrada para uma razão molar $[Al]/[V] = 50$ (entrada 24). Para razões molares $[Al]/[V]$ superiores a 500 até 3000, observa-se que a produtividade praticamente permanece constante dentro do erro experimental ($\pm 10\%$) (Figura 3).

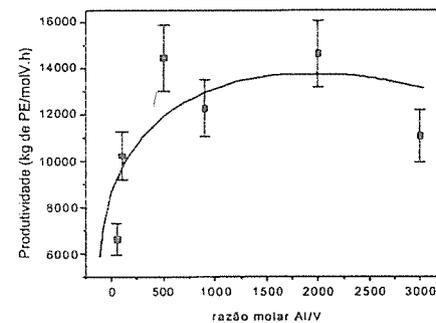


Figura 3 - Influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade utilizando o precursor catalítico 2.

A alta produtividade encontrada para razão molar $[Al]/[V] = 50$ é extremamente significativa, se considerarmos as altas razões molares Al/M requeridas para sistemas catalíticos homogêneos envolvendo compostos metalocênicos. Além disso, é importante salientar que, apesar das diferentes condições reacionais utilizadas nas reações de polimerização, a produtividade de 1571 kg de PE/molV-h atm ($[Al]/[V] = 50$, entrada 19) é aproximadamente 112 vezes maior que aquela encontrada pelo composto $\{Tp^{M^*}\}V(NAr)Cl_2$.

Além de verificar a influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade, um outro objetivo estava relacionado à tentativa de diminuição do peso molecular (M_w) dos polímeros, principalmente para uso de razões molares $[Al]/[V] = 2000$ e 3000 . No entanto, os polímeros obtidos nestas reações continuaram mostrando-se insolúveis nas temperaturas de refluxo do TCB e decalina em condições normais e, desta forma, as análises envolvendo GPC e viscosidade intrínseca falharam. Da mesma forma, os polímeros não foram susceptíveis à análise de índice de fluidez (IF), considerando que os mesmos não fluíram, apesar do uso de peso padrão de 21,6 Kg.

Conclusões

As principais observações e conclusões, a partir do estudo desenvolvido estão mencionadas abaixo:

- Os complexos de vanádio (V), contendo os ligantes imido e tris(pirazolil)borato são facilmente preparados com rendimentos que variam de moderados a bons.
- Os complexos de vanádio (V), contendo os ligantes imido e tris(pirazolil)borato mostraram-se ativos na polimerização do etileno, na presença de MAO.
- Dentre os sistemas estudados utilizando os complexos 1 e 2, as reações de polimerização que apresentaram maiores produtividades foram aquelas usando TiBA/MAO a 30°C. O melhor solvente foi o hexano, o qual é mais barato, menos tóxico e já está adequado à maioria das plantas industriais.
- O complexo $\{Tp^{M^*}\}V(N^iBu)Cl_2$ (1) mostrou-se sempre mais ativo que o complexo $\{Tp^{M^*}\}V(NAr)Cl_2$ (2), para os

três diferentes sistemas estudados, independentemente das temperaturas empregadas nas reações de polimerização.

5- A alta produtividade encontrada para a razão molar $[Al]/[V] = 50$ é bastante significativa, se considerarmos as altas razões molares $[Al]/[M]$ requeridas para os metallocenos em reações de polimerização em meio homogêneo.

6- Entre as várias razões molares utilizadas, a maior produtividade encontrada, foi utilizando uma razão molar TiBA:MAO = 2 (TiBA = 67%).

7- A inviabilidade das análises de GPC e Índice de Fluidez (IF) dos polímeros obtidos, acrescida ao fato de que só foi possível realizar as análises de Viscosidade Intrínseca (η) em condições especiais. E ainda, levando-se em consideração os valores obtidos nesta análise, pode-se concluir que os polietilenos produzidos pelos complexos de vanádio (V) estudados, apresentam ultra alto peso molecular.

Agradecimentos

Os autores agradecem OPP-Petroquímica S.A e Fapergs pelo apoio financeiro, a Polialden S.A. pelas análises viscosimétricas. A A.C.A.C agradece a CAPES pela bolsa concedida.

Referências

- 1 (a) J. A. M Canich; H. W Turner., PCT Appl. WO 92 12162, 1992; *Chem. Abstr.* 1993, 118, 81615j) (b) J. C Stevens; F. J. Timmers; D. R Wilson; G. F. Schmidt; P. N. Nickias; R. K Rosen; G. W. Knight; S.-Y Lai, Eur. Pat. Appl. 0 416 815, 1990; *Chem. Abstr.* 1991, 115, 93163m). (c) S.-Y. Chen; T. J Marks, *Organometallics* 1997, 16, 3649. (d) A. C McKnight; R. M Waymouth, *Chem. Rev.* 1998, 98, 2578. (e) T. D Shaffer; J. A. M Cannich; K. R. Squire, *Macromolecules* 1998, 31, 5145.
- 2 (a) J. D. Stephan; F. Guérin; R. E. v. H. Spence; L. Koch; X. Gao; S. J. Brown; J. W Swabey; Q Wang; W Xu; P Zoricak; D. G Harrison, *Organometallics* 1999, 18, 2046. (b) S. J. Brown; X. Gao; D. G. Harrison; I. McKay; L. Koch; Q. Wang; W. Xu; E. R. Von Hakken Spence; D. W. Stephan, PCT Appl. WO 000 5238, 2000.
- 3 (a) M. Aizenberg, L. Turculet, W. M. Davis, F. Schattenmann, R. R. Schrock, *Organometallics* 1998, 17, 4795. (b) R. R. Schrock, F. Schattenmann, M. Aizenberg, W. M. Davis, *Chem. Commun.* 1998, 199. (c) J. C Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* 1995, 14, 1827. (d) A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* 1998, 17, 446. (e) E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* 1995, 14, 371. (f) T. Tsukahara, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* 1997, 16, 3303. (g) X. Bei, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* 1997, 16, 3282. (h) I. Kim, Y. Nishihara,

R. D. Rogers, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, R. F. Jordan, *Organometallics* 1997, 16, 3314.

4 (a) S. Scheuer; J. Fischer; J. Kress, *Organometallics* 1995, 14, 2627. (b) D. J. Crowther, D. J.; R. A. Fisher; A. M. Canich; G. G. Hlatky; H. W. Turner., US Patent 5.504,049, 1996.

5 (a) Trofimenko, S. Scorpionates: The Coordination Chemistry of Poly(pyrazolyl)borate Ligands; Imperial College Press: London, 1999. (b) G. Parkin, *Adv. Organomet. Chem.* 1995, 42, 291. (c) N. Kitajima; W. B. Tolman *Prog. Inorg. Chem.* 1995, 43, 419. (d) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 1993, 93, 943.

6 (a) OPP Petrochemical, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan. Br. 9904045-0, 1999, OPP Petrochemical, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan. (b) F. A. Kunrath; R. F. de Souza; O. L. Casagrande Jr. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21(6), 277. (c) M. P. Gil; L. G. Furlan, e O. L. Casagrande Jr. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21(15), 1054. M. P. Gil; J. H. Z. Dos Santos, e O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys* 2001, 202(02), 319.

7 A. C. A. Casagrande, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

8 M. S. L. Miranda, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UNESP, Araraquara, 1999.

9 As análises de viscosidade intrínsecas foram realizadas na Polialden Petroquímica S.A.

10 (a) D. H. McConville; J. D. Scollard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10008. (b) D. H. McConville; J. D. Scollard; J. J. Vittal; N. C. Payne, *J. Mol. Catal.*, 1998, 128, 201.



Desenvolvimento de Novos Tipos de Polietileno Através do Processo de Formação de Blendas de Reator

Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr.*

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil

e-mail: osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

RESUMO: Etileno foi polimerizado utilizando uma combinação dos compostos Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina) e rac-etilenobis(IndH₄)ZrCl₂ (2) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahydro-1- η^5 -indenil) ativados com metilaluminoxano em tolueno a três diferentes temperaturas (0, 30, e 50°C), variando a fração molar de zircônio (x_{Zr}). As reações de polimerização conduzidas a 0 e 50 °C mostraram que a produtividade aumenta linearmente com x_{Zr} . Por outro lado, a 30 °C a produtividade mantém um máximo para $x_{Zr} = 0,67$ (8,19 x 10³ kg de PE/mol[M]·h), determinando uma correlação não linear entre a produtividade e x_{Zr} . As características dos polímeros foram avaliadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

SUMMARY: Ethylene was polymerized using a combination of Ni(α -diimine)Cl₂ (1) (α -diimine = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthenediimine) and rac-ethylenebis(IndH₄)ZrCl₂ (2) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahydro-1- η^5 -indenyl) compounds activated with methylaluminoxane in toluene at three different temperatures (0, 30, and 50°C), and varying the zirconium loading molar fraction (x_{Zr}). The polymerization runs carried out at 0 and 50°C have shown that the productivity increases linearly with x_{Zr} . On the other hand, at 30°C the productivity reaches a maximum for $x_{Zr} = 0,67$ (8,19 x 10³ kg of PE/mol[M]·h) determining a non-linear correlation between the productivity and x_{Zr} . The polymers characteristics have been evaluated by means of differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), and scanning electron microscopy (SEM).

Introdução

A indústria das poliolefinas tem mostrado notáveis avanços na preparação de novos materiais com melhores desempenhos como consequência do desenvolvimento de novas classes de catalisadores para a polimerização de olefinas, incluindo os complexos metalocênicos,¹ e mais recentemente aqueles baseados em compostos de coordenação de Ni(II) e Pd(II) contendo ligantes diimina- α .² Entretanto, espera-se que o desenvolvimento industrial de novos materiais poliméricos seja limitado no futuro e assim sendo a combinação de polímeros, já existentes no mercado, parecer ser o caminho mais efetivo para produzir polímeros com propriedades químicas e mecânicas desejadas. Entre os métodos utilizados para produzir misturas poliméricas, as blendas de reator receberam atenção especial devido a suas

características interessantes, este processo permite "moldar" as propriedades dos polímeros ajustando simplesmente os parâmetros de polimerização. Recentemente, estudos revelaram que a combinação de dois tipos diferentes de catalisadores promove a formação de polímeros com características diferentes comparadas àquelas obtidas do uso dos catalisadores separadamente.³ Mais especificamente, a combinação de catalisadores zirconocênicos com catalisadores catiônicos de níquel e/ou ferro contendo ligantes nitrogenados na presença de MAO produz blendas de reator com polietilenos ramificados e lineares.^{3a,b}

Recentemente, nós mostramos que através do processo de formação de blendas de reator, a combinação de precursores catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) contendo ligantes nitrogenados produz diferentes tipos de polietilenos as quais dependem da concentração relativa

destes precursores catalíticos.⁴ Além disso, nós apresentamos as primeiras evidências de um efeito de sinérgico entre os metais de transição na polimerização do etileno. Estes resultados interessantes levaram-nos a investigar outros sistemas binários incluindo um efetivo estudo sobre o efeito dos parâmetros de polimerização na produtividade e nas características dos polímeros.

Neste trabalho, nós apresentamos os resultados relativos ao uso da combinação dos complexos Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiiimina) e *rac*-etilenobis(IndH₄)ZrCl₂ (2) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahidro-1- η^5 -indenil) como precursores catalíticos na presença de MAO (Esquema 1). Ao mesmo tempo nós também investigamos o efeito da relação de molar entre 1 e 2 e temperatura na produtividade e nas características dos polietilenos.

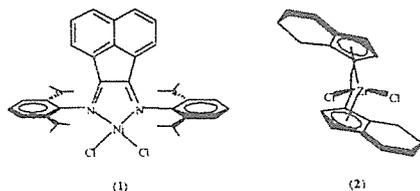


Figura 1. Representação dos precursores catalíticos utilizados nas polimerizações.

Experimental

Materiais.

Ni(diimina- α)Cl₂ (1) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.⁵ *rac*-etilenobis(IndH₄)ZrCl₂ (2) foi doado pela OPP Petroquímica e usado como recebido. Etileno grau polimerização foi fornecido pela COPESUL e usado após purificação em colunas BTS contendo peneira molecular (3 Å). O tolueno e o hexano foram utilizados após destilação na presença de sódio/benzofenona. O argônio e MAO (Witco, 3,6% Al) em peso, em tolueno, massa molar média de 900 g·mol⁻¹ foram utilizados como recebidos. Todas as manipulações foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera de argônio.

Polimerização

Os experimentos de polimerização foram efetuados em um reator de fluxo contínuo de 1L dotado de agitação mecânica e de uma camisa externa de aquecimento/resfriamento. Para eliminar traços de água, o reator limpo, é carregado com 400 mL de hexano e 3 mL de uma solução a 10% de TMA (trimetilalúminio). Esta mistura foi agitada por 30 min sob atmosfera de argônio. Em seguida foi retirado o hexano, mantendo-se o fluxo de argônio, e carregou-se o reator com 350 mL de tolueno

tratado. O solvente foi saturado com o monômero por uma prévia agitação sob atmosfera de etileno, e foram transferidos o ativador e a mistura catalítica. A pressão de etileno foi mantida através de borbulhamento contínuo no meio reacional. Após o término da reação, foi interrompido o fluxo de etileno e desligada a agitação. A mistura reacional foi recolhida e agitada em 200 mL de etanol acidificado (5% de HCl). O polímero foi filtrado, lavado com água (5 x 250 mL) e etanol (2 x 200mL), seco sob vácuo a 40 °C por 16 h e pesado. Para preparação das soluções contendo os precursores catalíticos, os mesmos foram pesados e solubilizados em tolueno, sob atmosfera de argônio e agitação até completa homogeneização. A mistura das soluções foi efetuada via seringa e a transferência desta para o reator de polimerização, sob atmosfera de etileno carregado com o solvente, foi feita via cânula.

Caracterização.

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria de varredura diferencial (DSC) através de um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10^oC/min após dois ciclos de aquecimento até 200^oC e resfriamento a 40^oC. As análises cromatográficas de permeação em gel foram efetuadas em um cromatógrafo Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel a 140 °C. A morfologia dos polietilenos foi estudada via análise por microscopia eletrônica de varredura executada em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de 10 kV.

Resultados e Discussão

Efeito de x_{Zr} e temperatura sobre a produtividade.

As polimerizações do etileno foram conduzidas em três temperaturas diferentes (0, 30, e 50°C) na presença de metilaluminoxano (MAO), Ni(α -diimina)Cl₂ (1) e *rac*-etilenobis(IndH₄)ZrCl₂ (2). A Tabela 1 apresenta os resultados das reações de polimerização onde também foi variada a fração molar de zircônio (x_{Zr})⁶ empregada nos sistemas.

Em todas as temperaturas, o de sistema 1/MAO mostrou menor produtividade que 2/MAO como pode ser observado na Figura 1. Para o de sistema 1/MAO, a produtividade máxima foi alcançada a 30°C (2,10 x 10³ kg de PE/mol[Ni]·h). Por outro lado, o sistema 2/MAO mostrou uma produtividade máxima na temperatura mais alta (50°C, 18,0 x 10³ kg de PE/mol[Zr]·h) como esperado para os compostos metalocênicos.¹ É interessante notar que com o aumento da temperatura de polimerização, a diferença entre as produtividades obtidas para os sistemas 1/MAO e 2/MAO aumenta substancialmente. Por exemplo, a 0°C a produtividade de 2/MAO foi 1,34 vezes mais alta que aquela encontrada para 1/MAO e esta diferença chegou a 41 vezes a 50°C.

Tabela 1. Polimerização do etileno, utilizando uma combinação de Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiiimina) e *rac*-etilenobis(IndH₄)ZrCl₂ (2) (IndH₄ = 4,5,6,7-tetrahidro-1- η^5 -indenil) sob pressão atmosférica de etileno, [M]⁷ = 5 μ mol, [Al]/[M] = 500, usando MAO como cocatalisador e tolueno como solvente.

Entrada	x_{Zr} ⁸⁾	T _p (°C)	t (min)	rendimento (g)	Produtividade ⁹⁾ (x 10 ⁻³)	T _m (°C)	\bar{M}_n (%)	M _w (x 10 ⁻³)	Mw/Mn
1	0,00	0	15	2,08	1,66	118	29	408	2,2
2	0,25	0	15	1,90	1,52	119, 127	31	464	1,9
3	0,33	0	15	1,97	1,58	113, 124	31	448	1,9
4	0,50	0	15	2,28	1,82	109, 127	33	413	2,1
5	0,67	0	15	2,82	2,26	134	35	548	1,7
6	0,75	0	15	2,98	2,38	136	37	493	1,8
7	1,00	0	15	2,78	2,22	135	39	506	2,3
8	0,00	30	30	5,15	2,10	-	-	180	2,0
9	0,25	30	30	8,15	3,26	133	28	571	2,7
10	0,33	30	30	9,60	3,84	134	31	477	4,0
11	0,50	30	20	8,96	5,38	135	44	362	2,4
12	0,67	30	20	13,65	8,19	136	47	447	1,9
13	0,75	30	20	11,02	6,61	135	42	365	2,0
14	0,90	30	20	10,01	6,01	135	38	470	1,9
15	1,00	30	20	9,75	5,85	134	36	501	1,6
16	0,00	50	30	1,10	0,44	-	-	130	1,9
17	0,05	50	20	1,88	1,13	133	32	263	4,0
18	0,10	50	20	2,65	1,59	-	-	83 ^d	2,5 ^{d)}
19	0,20	50	20	4,55	2,73	129	37	380	2,2
20	0,40	50	10 ^{f)}	7,37	8,84	134	37	315	2,2
21	0,67	50	5 ^{g)}	4,98	11,9	130	38	222	2,4
22	1,00	50	5 ^{g)}	7,52	18,0	138	41	194	2,4

⁷⁾ [M] = quantidade total de metal (Ni + Zr) nas reações de polimerização, ⁸⁾ $x_{Zr} = [Zr]/([Zr] + [Ni])$, ⁹⁾ kg de PE/mol[M]·h, ^{d)} polímero amorfo, ^{e)} polímero cristalino, ^{f)} a reação de polimerização foi interrompida no tempo onde poderia ocorrer problemas de transporte de massa dentro do reator.

As reações de polimerização conduzidas variando-se x_{Zr} e a temperatura de polimerização, e mantendo-se constante a concentração de MAO, mostraram que as produtividades são fortemente dependentes destes parâmetros. A 0°C, foi observada uma baixa dependência da produtividade com respeito a x_{Zr} . As produtividades observadas variaram de 1,66 a 2,22 x 10³ kg de PE/mol[M]·h. Nas reações de polimerização executadas a 30°C observou-se um máximo na produtividade na fração $x_{Zr} = 0,67$ (8,19 x 10³ kg de PE/mol[M]·h) estabelecendo uma correlação não-linear entre a x_{Zr} e a produtividade (Figura 1), visto que este valor é superior aquele encontrado para $x_{Zr} = 1,00$ (5,85 x 10³ kg de PE/mol[Zr]·h). A 50°C a produtividade aumenta linearmente com x_{Zr} .

A correlação linear entre a produtividade e x_{Zr} sugere que nas reações conduzidas a 0 e 50°C os precursores catalíticos 1 e 2 trabalhem independentemente. Por outro lado, as polimerizações efetuadas a 30°C apresentam resultados diferentes, onde se observa um máximo de produtividade para $x_{Zr} = 0,67$. Neste caso, uma correlação não-linear entre a x_{Zr} e produtividade indica um efeito sinérgico entre os compostos de níquel e zircônio semelhante ao observado para o outro sistema binário mencionado anteriormente.⁴ Além disso, estes resultados sugerem que o efeito sinérgico seja dependente na relação molar entre os precursores catalíticos e isso só é observável numa faixa de temperatura específica.

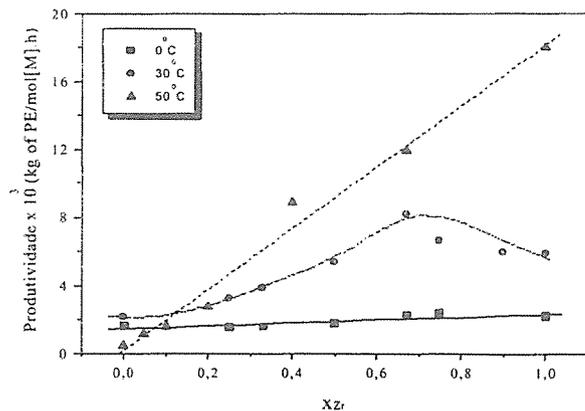


Figura 1. Efeito da temperatura e x_{Zr} sobre a produtividade

Objetivando investigar o efeito da razão molar Al:M sobre a produtividade nós efetuamos algumas reações de polimerização ($x_{Zr} = 0,67$, 30°C, tolueno, 20 min) nas quais a relação [MAO]/[M] variou de 100:1 a 2000:1. Os resultados mostraram que para 100 equivalentes de MAO o sistema mostrou-se ativo com produtividade de $5,94 \times 10^3$ kg de PE/mol[Zr]·h, a produtividade máxima foi alcançada com 500 equivalentes de MAO ($8,19 \times 10^3$ kg de PE/mol[Zr]·h). Para razões molares Al:M mais altas observou-se uma redução na produtividade (2000 equivalentes de MAO, $5,28 \times 10^3$ kg de PE/mol[Zr]·h).

É interessante notar que este sistema, o qual tem uma fração de molar de zircônio igual a 0,67, mostrou-se altamente ativo para a relação molar Al:M mais baixa (100 equivalentes de MAO). É importante ressaltar que sistemas homogêneos que utilizam catalisadores metalocênicos/MAO requerem um grande excesso de metilaluminoxano para obter altas produtividades.⁷

Efeitos de x_{Zr} e temperatura na microestrutura dos polietilenos.

A influência da x_{Zr} e temperatura sobre a microestrutura dos polietilenos foi avaliada utilizando calorimetria de varredura diferencial (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

A 0°C ambos os sistemas 1/MAO e 2/MAO produziram polietilenos com altos pesos moleculares de 408 e 506×10^3 g·mol⁻¹, respectivamente. Os polietilenos produzidos usando x_{Zr} entre 0,25 e 0,75 apresentaram distribuições de pesos moleculares bastante próximas

(média de 468×10^3 g·mol⁻¹) e polidispersividades estreitas.

O aumento da temperatura de polimerização para 30°C, faz com que o sistema 1/MAO, produza um polímero com M_w de 180×10^3 g·mol⁻¹ como consequência de um aumento de taxa de eliminação- β de hidreto.⁸ Embora estes precursores catalíticos produzam PE com diferentes M_w (entrada 8 vs 15), a combinação deles sob as condições de blendas de reator gerou PE com M_w na faixa de $362-571 \times 10^3$ g·mol⁻¹ e para todos os casos um comportamento monomodal de distribuição de peso molecular foi observado. É importante ressaltar que a presença de uma quantidade pequena de metaloceno no reator promoveu um aumento significativo no M_w . Por exemplo, o M_w do polietileno mudou de 180 para 466×10^3 g·mol⁻¹ quando usada a fração $x_{Zr} = 0,25$ (comparando entradas 8 e 9). A temperatura mais alta (50°C) e usando $x_{Zr} = 0,10$, ocorreu a formação de dois tipos diferentes de polietileno, os quais foram facilmente separados considerando suas diferentes propriedades. Um deles exibiu-se como um polietileno borrachoso totalmente amorfo com M_w de 83×10^3 g·mol⁻¹, e com características semelhantes às do polietileno altamente ramificado produzido pelo sistema 1/MAO.^{2,5} Por outro lado, o sistema 2/MAO tem sido responsável pela formação da outra fração, caracterizada como um polietileno linear, com M_w de 284×10^3 g·mol⁻¹. Neste caso, a incompatibilidade destes tipos de polietilenos, como observado por SEM, pode ser explicada em termos das propriedades diferentes dos PE's produzidos por 1 e 2 sob estas condições de polimerização. Polietileno com maior peso molecular foi obtido usando $x_{Zr} = 0,20$ (380×10^3

g·mol⁻¹). Acima desta fração molar, o M_w diminui de 315 a 194×10^3 g·mol⁻¹.

O sistema 1/MAO produz polietileno ramificado e o grau de ramificação aumenta com a temperatura.⁹ A 0°C, o polímero ramificado apresentou uma T_m de 118 °C e o linear de 135°C (entradas 1 e 7). Os polietilenos produzidos pelos sistemas 1 e 2/MAO exibem uma separação das fases, os termogramas de DSC (Figura 2) mostram dois picos nas temperaturas correspondentes àquelas observadas para o polietileno ramificado e o linear, embora a fusão ocorra em temperaturas um pouco

inferiores. Não obstante, ambos os polietilenos formam cristais individualmente. A 30 e 50°C, os polietilenos formados através do sistema 1/MAO são amorfos devido a maior contribuição de polímero ramificado¹⁰ e aparentemente, eles não interferem no processo de cristalização do polietileno linear, visto a mais efetiva separação das fases observada nesta temperatura. Este fenômeno pode ser observado nas micrografias das Figuras 3a e b.

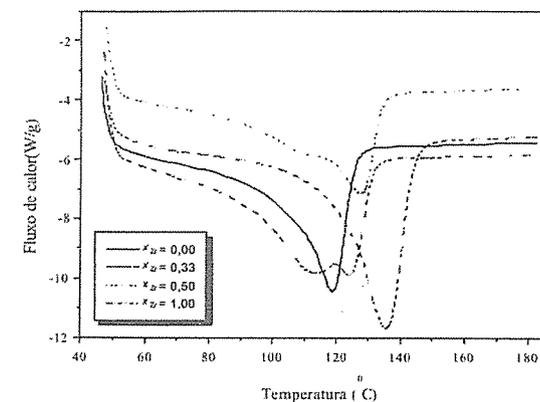


Figura 2. Termograma de DSC dos polietilenos produzidos a 0°C.

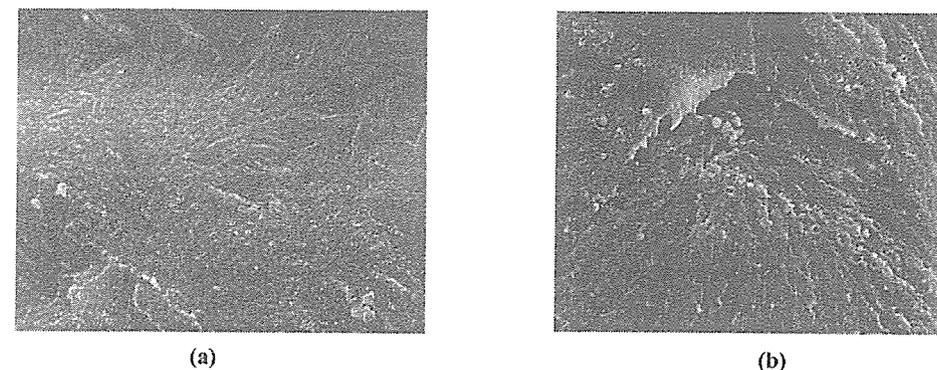


Figura 3. Micrografias de SEM dos polietilenos produzidos a 0°C (a) e 30°C (b) usando $x_{Zr} = 0,50$.

O polietileno ramificado obtido a 0°C forma partículas muito pequenas dispersas no polietileno linear, porém para aquele obtido a 30°C formaram-se partículas maiores e mais soltas no polietileno linear. O processo de separação de fase é tão evidente a 50°C que o dois polímeros separaram-se espontaneamente, permitindo a análise de ambas as fases separadamente, como visto na entrada 18. Considerando as reações de polimerização que variaram a razão [MAO]:[M] de 100:1 a 2000:1 ($x_{Zr} = 0,67$, 30°C, tolueno, 20 min) foi observado que a relação Al:M não apresentou um efeito relevante sobre as temperaturas de fusão dos polietilenos ($T_m = 129-134$ °C).

Além disso, os polímeros mostraram uma distribuição de peso molecular monomodal, com pesos moleculares variando de $448 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (100:1) a $512 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2000:1) e polidispersividades em torno de 2,0. A comparação dos valores de Mw dos polietilenos produzidos a baixa e alta relação [MAO]:[M] indicou que o processo de transferência de cadeia não é influenciado pela concentração de alumínio no meio.

Conclusões

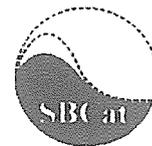
Em resumo, nós demonstramos que a combinação de 1 e 2 sob as condições do processo de formação das blendas de reator produzem tipos diferentes de polietilenos, dependendo da temperatura de polimerização e x_{Zr} . Uma correlação não-linear entre a produtividade e x_{Zr} foi observada nas reações de polimerização conduzidas a 30°C, indicando um efeito sinérgico entre os precursores catalíticos especialmente para a fração $x_{Zr} = 0,67$. Os resultados de GPC mostraram a produção de polietilenos com distribuição de peso molecular monomodal e polidispersividades estreitas. Variando-se a temperatura de polimerização de 0 a 50°C resulta uma completa separação das fases dos polietilenos em vista do aumento do grau de ramificação do polietileno produzido pelo sistema 1/MAO. Estudos para relacionar o efeito de parâmetros como solvente, pressão de etileno, e cocatalisador na produtividade e propriedades dos polímeros formados estão atualmente em andamento. Além disso, são dirigidos esforços para determinar as espécies ativas geradas e a interação dos precursores catalíticos 1 e 2.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapergs pelo apoio financeiro, a UFRGS e OPP Petroquímica S.A. F.F.M. agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- 1 (a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 255. (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34, 1143. (c) Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* 1991, 32, 325-387. (d) V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, 1994, 34, 439. (e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem Rev.*, 1998, 98, 2587. (f) H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1205.
- 2 (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1169. (b) W.O. 23010 (1996) E. I. du Pont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill, invs.: M. S. Brookhart et al; *Chem. Abs.* 1996, 125, 222773t (c) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 6414.
- 3 (a) WO48735 (1997), Exxon Chemical, invs.: J. A. M. Canich, G. A. Vaughan, P. T. Matsunaga, D. E. Gindlberger, T. D. Shaffer, K. R. Squire; *Chem. Abs.* 1998, 128, 89234m (b) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20, 139. (c) D. Lee, K. Yoon, S. Noh, S. Kim, W. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, 17, 639. (d) R. W. Bamhart, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1082. (e) X. Yan, A. Chernega, M. L. H. Grenn, J. Sanders, J. Souter, T. Ushioda, *J. Mol. Catal. A*, 1998, 128, 119.
- 4 Kunrath, F. A.; de Souza, R. F.; Casagrande Jr., O. L. *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 277.
- 5 G. van Koten, K. Vrieze, in *Adv. Organomet. Chem.*; F. G. A. Stone and R. West, Eds., Acad. Press, New York 1982, 21, 169.
- 6 x_{Zr} é definida como a fração molar de zircônio calculada a partir de $[Zr]/([Zr] + [Ni])$.
- 7 Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.*, 1992, 193, 1359.
- 8 D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules*, 2000, 33 (7), 2320.
- 9 T. Schleich, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mühlaupt, *J. Organometal. Chem.*, 1998, 569, 159.
- 10 L. C. Simon, R. S. Mauler, R. F. de Souza, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 4656.



Catalisador de Zircônio (IV) Contendo o Ligante Hidridotris(Pirazolil)Borato Altamente Ativo para a Polimerização do Etileno

Luciano Gomes Furlan¹, Marcelo Priebe Gil¹ e Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.^{1*}

¹Laboratory of Molecular Catalysis, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brazil, e-mail: vosvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

A síntese e caracterização do novo composto de zircônio (IV) contendo o ligante trispirazolilborato ($\{Tp^{M^*}\}ZrCl_3$ (1) ($Tp^{M^*} = \text{hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il)(5-mesitilpirazol-1-il)}$)), bem como a sua performance na polimerização do etileno foram descritas. A reação de $ZrCl_4$ com 1 equivalente de 1 Tp^{M^*} em tolueno a temperatura ambiente produz 1 como um sólido branco com um rendimento de 62%. O composto 1 na presença de MAO mostrou uma excelente produtividade usando baixa razão molar Al/Zr ($6,79 \times 10^4 \text{ kg of PE/(molZr}\cdot\text{h}[\text{C}_2\text{H}_4])$; tolueno, 60 °C, Al/Zr = 100). Sob condições de polimerização idênticas, o composto 1 e Cp_2ZrCl_2 mostraram produtividades comparáveis. O composto 1 apresenta produtividade similar na faixa de temperatura de 0-75 °C e notável produtividade a 105 °C. O peso molecular viscosimétrico do polietileno depende da razão molar Al/Zr e da temperatura de polimerização e varia entre 1,09 e $8,98 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

The synthesis and characterization of the novel zirconium (IV) tris(pyrazolyl)borate compound ($\{Tp^{M^*}\}ZrCl_3$ (1) ($Tp^{M^*} = \text{hidridobis(3-mesitylpyrazol-1-yl)(5-mesitylpyrazol-1-yl)}$)), as well as its performance in ethylene polymerization are described. The reaction of $ZrCl_4$ with 1 equiv of $1Tp^{M^*}$ in toluene at room temperature affords 1 as a white solid in 62 % yield. The compound 1 in the presence of MAO shows remarkable productivity using a low Al/Zr ratio ($6.79 \times 10^4 \text{ kg of PE/(molZr}\cdot\text{h}[\text{C}_2\text{H}_4])$; toluene, 60 °C, Al/Zr = 100). Under identical polymerization conditions, compound 1 and Cp_2ZrCl_2 showed comparable productivities. Compound 1 displayed similar productivities at temperatures in the range 0-75 °C and noticeable productivity at 105 °C. The viscosity average molecular weight of polyethylenes depends on the Al/Zr molar ratio and polymerization temperature and varied between 1.09 and $8.98 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Introdução

A química dos catalisadores não metalocênicos tem se desenvolvido consideravelmente nos últimos anos devido principalmente ao surgimento de novos ligantes alternativos, em substituição ao grupo ciclopentadienila, e pela sua alta atividade na polimerização do etileno e olefinas- α .¹ Especialmente no caso de compostos contendo metais do grupo 4, a maioria destes precursores catalíticos contém ligantes os quais apresentam átomos de nitrogênio e/ou oxigênio como doadores de elétrons tais como as diamidas,² benza e alquilamidinatos,³ bases de Schiff tetradentadas,⁴ ou ligantes alcóxido.⁵ Entretanto, apesar dos ligantes nitrogenados terem dominado o desenvolvimento da química dos não metalocênicos, são poucos os trabalhos publicados relativos a aplicação de complexos do grupo 4 baseados no ligante tris(pirazolil)borato na polimerização de olefinas.⁶ Este fato pode ser, em parte, explicado pela baixa produtividade na

polimerização do etileno (ca. 10^4 - $10^5 \text{ g PE/(mol}\cdot\text{h)}$) quando comparada aos precursores catalíticos metalocênicos.⁷ Além disso, apesar do grande número de ligantes tris(pirazolil)borato descritos na literatura,⁸ os ligantes mais utilizados na síntese destes precursores catalíticos são Tp e Tp^* ($Tp = \text{hidridotris(pirazol-1-il)borato}$; $Tp^* = \text{hidridotris(3,5-dimetilpirazol-1-il)borato}$).

Levando em consideração estes fatos, nós temos direcionado nossa pesquisa para a síntese e caracterização de compostos de titânio (IV) e vanádio (V) contendo ligantes Tp estericamente impedidos, e as suas aplicações na polimerização do etileno.⁹ Estes compostos mostraram alta produtividade, e os polímeros produzidos foram caracterizados como polietileno de alta densidade (HDPE) com alto peso molecular. Considerando estes resultados, decidimos estender nossos estudos aos derivados de zircônio (IV). Neste trabalho, reportamos a síntese e caracterização do composto $\{Tp^{M^*}\}ZrCl_3$ ($Tp^{M^*} = \text{hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il)(5-mesitilpirazol-1-il)}$).

il)) e sua aplicação na polimerização do etileno usando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Estudos relativos a influência de parâmetros reacionais tais como razão molar Al/Zr e temperatura sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polímeros são apresentados e discutidos.

Experimental

Procedimento geral

Todas as manipulações foram conduzidas utilizando linha de vácuo, técnicas Schlenk ou câmara de luvas sob atmosfera de N₂. Os solventes foram armazenados sob vácuo ou N₂ antes de serem utilizados. Tolueno e benzeno foram destilados em presença de Na/benzofenona. O ligante $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Me}}]_3$ foi preparado conforme descrito na literatura.¹⁰ O MAO (Witco, 5,21% Al, em tolueno) foi utilizado como recebido. A análise de RMN foi realizada em um espectrômetro Varian UI-300, sendo utilizado tubo com válvula de teflon, a temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos para RMN de ¹H e ¹³C foram expressos em ppm utilizando Me₄Si como referência. As análises elementares foram realizadas na Central Analítica - UFRGS.

Síntese do precursor catalítico

$\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1). Uma suspensão de ZrCl₄ em tolueno (30mL) (0,30 g, 1,30 mmol) foi adicionada gota-a-gota, por cânula, a uma solução de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Me}}]_3$ (1,00 g, 1,30 mmol) em tolueno (40 mL) a temperatura ambiente. Após 20 h de reação a solução foi filtrada, utilizando-se filtro cânula, e a solução foi concentrada, havendo a formação de um sólido branco, o qual foi recristalizado com benzeno quente. (rend.: 0,55 g, 70% baseado no ligante $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Me}}]_3$). Análise Elemental para C₃₆H₅₀BCl₃N₂Zr: C, 56,49; H, 5,23; N, 10,98. Experimental: C, 56,23; H, 5,17; N, 10,65. ¹H NMR (CDCl₃): d (ppm) 8,27; 7,69 (d, d; 1H, 2H; ³J_{HH} = 2,2; H-3 e H-5 pz); 7,02; 6,87; 6,85 (s, s, s; 2H, 2H, 2H; mesítill H-3 e H-5); 6,20; 6,11 (d, d; 1H, 2H; 3J_{HH} = 2,2; H-4 pz); 2,41; 2,30 (s, s; 3H, 6H; mesítill Me-4); 1,95; 1,88 (s, s; 12H, 6H; mesítill Me-2 e Me-6). ¹³C{¹H}(CDCl₃): d (ppm) 157,1; 146,3 (1:2, C-3 pz); 139,7; 139,3; 138,9; 138,6; 138,1; 136,2; 131,1; 128,9; 128,6; 128,2 (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 e C-6 mesítill e C-5 pz); 107,9; 106,4 (1:2, C-4 pz) 21,9; 21,4; 20,1 (Me-2, Me-4 e Me-6 mesítill). IV (KBr): ν_{B-H} 2532 cm⁻¹.

Procedimento de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em um reator de vidro, lavado previamente com uma solução 0,04 mol/L de triisobutilalumínio (TiBA) em hexano (100 mL). Sob atmosfera de argônio foram adicionados, nesta ordem, 300 mL de tolueno, a solução de MAO, e então o sistema foi saturado com etileno. Após a completa saturação com

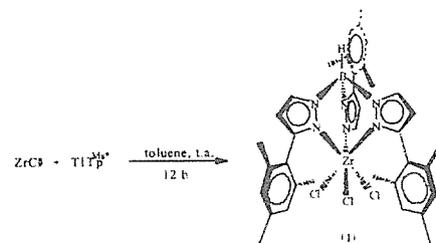
etileno à pressão atmosférica e equilíbrio térmico do sistema na temperatura desejada, as reações de polimerização foram iniciadas adicionando-se uma solução do precursor catalítico de zircônio no reator. Baseado em resultados de diversas reações de polimerização foi estimada uma margem de erro de ±8 % para a produtividade.

Caracterização dos polietilenos

O ponto de fusão (T_m) e cristalinidade dos polietilenos foram determinadas por técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando um sistema *Thermal Analysis Instruments DSC-2010* em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, após um prévio aquecimento a 200 °C e resfriamento até 40 °C com taxa de 10 °C/min. O peso molecular dos polímeros foi determinado por viscosidade intrínseca (η) em decalina a 135 °C, em um *Viscosímetro Cinevisco*, em concentração de 0,1 dL/g.

Resultados e Discussão

O procedimento geral para a síntese do complexo neutro de zircônio (1), por deslocamento de um ligante cloreto, envolve a reação simples entre o ligante Tp e ZrCl₄. Assim, a reação de ZrCl₄ com 1 equivalente de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Me}}]_3$, em tolueno, produz o composto $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1) (Esquema 1).



Esquema 1

O composto $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1) é moderadamente estável ao ar e pode ser isolado com um bom rendimento (62%) como um sólido branco. A estrutura de (1) foi determinada com base nos resultados de análise elemental, IV, dados de RMN multinuclear (¹H, ¹³C). O espectro de RMN ¹H de $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1) mostra, como esperado, uma relação 2:1 para as metilas 2',6' e 1:1:1 para os hidrogênios 3',5', como consequência da rotação restrita do grupo mesítill em torno da ligação pz-mesítill, originando a separação das metilas 2',6' do grupo 3-mesítill pirazolil em internas e externas em relação ao plano de simetria, através do grupo 5-mesítill pirazolil. A metila 4' e os hidrogênios 4 e 3(5) do

grupo pirazolil aparecem em uma relação 1:2, indicando que dois anéis pirazolil são equivalentes. O espectro de RMN ¹³C {¹H} de (1) reflete a assimetria do complexo com a presença de diversos picos na região de 130-140 ppm correspondentes aos carbonos aromáticos dos grupos mesítill e C-5 do anel pirazolil. Como esperado, os C-3 e C-4 do anel pirazolil mostram uma relação 1:2, sendo facilmente identificados, pois aparecem em uma região clara do espectro de RMN ¹³C{¹H}.

O comportamento na polimerização do etileno do $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1) foi investigado utilizando tolueno como solvente na presença de MAO. As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, o efeito da razão Al/Zr e da temperatura sobre a produtividade e sobre as propriedades do polietileno.

É bem estabelecido que a produtividade dos catalisadores metalloceno-MAO aumenta drasticamente

conforme aumenta a razão Al/Zr e que geralmente a produtividade máxima é alcançada com um grande excesso de MAO.¹¹ Por outro lado, visando aplicação industrial, busca-se a adoção de sistemas catalíticos que apresentem alta produtividade utilizando baixa razão Al/M. Levando em consideração estes fatos, temos estudado o efeito da variação da razão Al/Zr sobre reações catalisadas por $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1) (Tabela 1). Os resultados indicam que pelo menos uma razão molar Al/Zr = 50 é necessária para proporcionar um sistema ativo, enquanto um aumento de 2,8 vezes na produtividade é observado para a razão molar Al/Zr = 100. A produtividade máxima foi alcançada utilizando uma razão molar Al/Zr = 500 (7,52 x 10⁴ kg de PE/(mol Zr·h·[C₂H₄])) (Figura 1). Para maiores razões molares Al/Zr, foi observado um decréscimo na produtividade (Tabela 1, entradas 4 e 5).

Tabela 1. Efeito da razão molar Al/Zr sobre a polimerização do etileno usando $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{ZrCl}_2$ (1) a 60 °C sob pressão atmosférica de etileno, tempo = 5 min, e usando MAO como cocatalisador.

entrada	Al/Zr	polímero (g)	Produtividade ^a (x 10 ⁴)	T _m (°C)	χ (%)	η (dL/g)	\overline{M}_v^c (10 ⁻⁵)
1	50 ^b	2,66	2,41	137	53	6,45	8,82
2	100	2,67	6,79	142	52	5,39	6,75
3	500	2,96	7,52	141	51	6,37	8,65
4	1000	2,61	6,63	136	73	1,84	1,36
5	2000	2,13	5,41	137	64	2,38	1,09

^a kg de PE·mol Zr⁻¹·h⁻¹·[C₂H₄]⁻¹

^b [Zr] = 14 μmol

^c calculado a partir da viscosidade intrínseca ([η], decalina a 135°C) de acordo com [η] = (M_v)^α onde k = 6,7 x 10⁻⁴ dL/g e α = 0,67.

É importante salientar que para uma razão molar Al/Zr = 100, o composto 1 mostrou ser um catalisador altamente ativo para a polimerização do etileno com produtividade de 6,79 x 10⁴ kg de PE/(mol Zr·h·[C₂H₄])) (Tabela 1, entrada 2). Produtividades são difíceis de serem comparadas, entretanto a título de ilustração, a produtividade apresentada por 1 (6,40 x 10³ Kg de PE/MolZr·h) é muito superior aquela apresentada pelo composto de zircônio (IV) contendo ligantes tris(pirazolil)borato não impedidos estericamente $\{\text{Tp}\}_2\text{ZrCl}_2$ (Tp = hidridotris(pirazolil)borato) (0,083 x 10³ kg/mol Zr) obtido a partir de condições similares (tolueno, Al/Zr = 100, 60 °C).^{6c} Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos utilizando complexos tris(pirazolil)borato de titânio (IV) e vanádio (V),⁶ indicando que a presença de grupos mesítill nas posições 3(5) do anel pirazol é uma exigência fundamental para obtenção de altas produtividades na polimerização do etileno. As características que conferem a 1 maiores produtividades quando comparado a compostos de zircônio contendo ligantes Tp e Tp^{Me} ^{6c} não são claras até o momento. Entretanto, podemos especular que os efeitos estéricos decorrentes da presença de grupos mesítill na posição 3 do anel pirazol evita a formação de uma espécie

bimetálica desativada. Esta observação foi corroborada pela análise de XPS dos compostos $\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}_2\text{TiCl}_2$ e Cp_2TiCl_2 , uma vez que observou-se que as energias de ligação de ambos os compostos são similares.¹²

Objetivando comparar a performance do precursor catalítico 1 e um metalloceno não estereorrigido, foram realizadas reações de polimerização utilizando o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO sob condições idênticas de polimerização, isto é, 5 μmol de precursor catalítico, tolueno, 60 °C, e Al/Zr = 500. A produtividade de 8,85 x 10⁴ kg de PE/(mol Zr·h·[C₂H₄])) encontrada para o composto Cp₂ZrCl₂ foi muito próxima àquela apresentada pelo precursor catalítico 1 (7,52 x 10⁴ kg de PE/(mol Zr·h·[C₂H₄])).

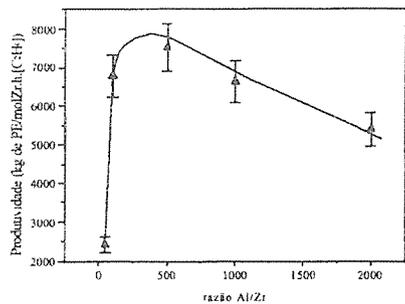


Figura 1. Dependência da produtividade em relação a razão molar Al/Zr com $\{Tp^{Me^*}\}ZrCl_2$, $[Zr] = 5 \mu mol$, $60^\circ C$.

A razão molar Al/Zr não parece ter um efeito relevante sobre a T_m dos polietilenos ($T_m = 136-142^\circ C$). O peso molecular viscosimétrico (M_v) dos polietilenos é similar para razões molares Al/Zr de 50 a 500 (Tabela 1, entradas 1-3). Entretanto, para razões molares Al/Zr superiores, o peso molecular é fortemente afetado e promove a produção de polietilenos com M_n na faixa de $1,36-1,09 \times 10^5 g mol^{-1}$ (Tabela 1, entradas 4 e 5). A diminuição do peso molecular viscosimétrico, para razões Al/Zr superiores a 500 pode ser racionalizada em termos transferência de cadeia para Al, via $AlMe_3$, presente na solução de MAO.

Tabela 2. Efeito da temperatura sobre a polimerização do etileno usando $\{Tp^{Me^*}\}ZrCl_2$ (1) a $60^\circ C$ sob pressão atmosférica de etileno, tempo = 5 min, e usando MAO como cocatalisador.

entrada	Temp ($^\circ C$)	polímero (g)	produtividade ^a ($\times 10^{-4}$)	T_m ($^\circ C$)	χ (%)	η (dL/g)	\overline{M}_v^b (10^{-5})
6	0	6,18	8,10	134	55	4,39	4,97
7	30	3,83	7,12	141	58	3,04	2,87
8	45	2,95	6,38	138	57	2,37	1,98
9	60	2,96	7,52	141	51	6,37	8,66
10	75	2,31	6,73	143	49	6,53	8,98
11	90	1,18	3,89	139	45	-	-
12	105	0,80	2,96	135	37	-	-

^a kg de PE $\cdot mol Zr^{-1} \cdot h^{-1} \cdot [C_2H_4]^{-1}$

^b calculado a partir da viscosidade intrínseca ($[\eta]$, decalina a $135^\circ C$) de acordo com $[\eta] = (M_v)^k$ onde $k = 6,7 \times 10^{-4} dL/g$ e $\alpha = 0,67$.

A influência da temperatura de polimerização sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polímeros. foi avaliada na faixa de $0-105^\circ C$, e utilizando razão molar Al/Zr = 500. Os resultados de polimerização são mostrados na Tabela 2. As produtividades (normalizadas a partir da concentração de etileno) em função da temperatura mostram que o sistema 1/MAO apresenta produtividades similares na faixa de temperatura entre 0 e $75^\circ C$ (Figura 2).

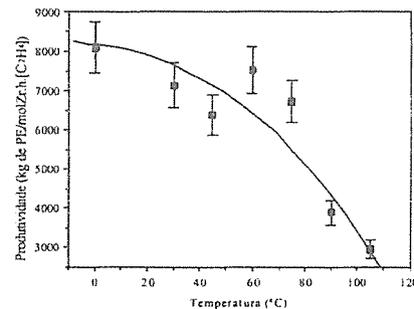


Figura 2. Dependência da produtividade em relação a temperatura de polimerização com $\{Tp^{Me^*}\}ZrCl_2$, $[Zr] = 5 \mu mol$, Al/Zr = 500.

considerável tendo em vista que sob mesmas condições o composto metalocênico Cp_2ZrCl_2 apresenta-se inativo.

O peso molecular dos polietilenos apresentam forte dependência em relação a temperatura de polimerização, e os mais altos M_n são obtidos na faixa de temperatura de polimerização de 60 e $75^\circ C$ (Tabela 2, entradas 9 e 10). Os polietilenos obtidos a 90 e $105^\circ C$ apresentaram-se insolúveis em refluxo de decalina e conseqüentemente não

foi possível realizar as análises de viscosidade intrínseca. Do mesmo modo que foi observado para a variação da razão Al/Zr, a temperatura de polimerização não apresenta forte influência sobre a T_m dos polietilenos ($T_m = 138-143^\circ C$).

Conclusões

Foi preparado e caracterizado um novo complexo contendo ligante trispirazolilborato $\{Tp^{Me^*}\}ZrCl_2$ o qual apresentou notável produtividade na polimerização do etileno. Estudos relacionados à influência da razão Al/Zr sobre a produtividade, revelaram que este precursor catalítico é altamente ativo a baixas razões molares Al/Zr. Além disso, este sistema apresenta alta atividade na faixa de temperatura de $0-75^\circ C$ com produtividades comparáveis ao Cp_2ZrCl_2 . Atualmente, novos estudos estão direcionados para a preparação de compostos de zircônio contendo diferentes ligantes Tp estericamente impedidos e posterior avaliação de seus comportamentos na polimerização de olefinas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PADCT, FAPERGS e OPP Petroquímica S.A. pelo apoio financeiro. M. P. G. é estudante de doutorado do CPGQUL-UNESP-Araraquara-SP e agradece ao CNPq pela bolsa concedida. L.G.F. e agradece ao CNPq-PIBIC/UFRGS pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169. (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414. (c) D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046.
- (a) M. Aizenberg, L. Turculet, W. M. Davis, F. Schattenmann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1998**, *17*, 4795. (b) R. R. Schrock, F. Schattenmann, M. Aizenberg, W. M. Davis, *Chem. Commun.* **1998**, *199*. (c) J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008. (d) T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 308.
- (a) J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, *14*, 1827. (b) A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* **1998**, *17*, 446. (c) D. Herskovics-Korine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 307. (d) H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H. -G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403.
- (a) E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 371. (b) L. Lee, D. J. Berg, J. W. Bushnell, *Organometallics* **1997**, *16*, 2556. (c) L. Lee,

D. J. Berg, F. W. Einstein, R. J. Batchelor, *Organometallics* **1997**, *16*, 1819. (d) S. J. Coles, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, A. J. Toner, N. M. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3489.

5 (a) T. Tsukahara, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3303. (b) X. Bei, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3282. (c) I. Kim, Y. Nishihara, R. D. Rogers, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3314. (d) S. Fokken, T. P. Spaniol, J. Okuda, F. G. Serentz, R. Mulhaupt, *Organometallics* **1997**, *16*, 4240.

6 (a) H. Nakazawa, S. Igai, K. Imoaka, E. Ogawa, Jp Patent 08127610, 1996; *Chem. Abstr.* **125**, **1996**, 115482a. (b) T. Aoki, T. Kaneshima, Eur. Pat. Appl. 617052, 1994; *Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 315348m. (c) H. Nakazawa, S. Ikai, K. Imoaka, Y. Kai, T. Yano, *J. Mol. Catal.* **1998**, *132*, 33.

7 (a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. (b) K. Mashima, Y. Nagayama, A. Nakamura, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 1.

8 (a) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, 1999. (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943. (c) G. Parkin, *Adv. in Inorganic Chem.* **1995**, *42*, 291. (d) N. Katajima; W. Tolman, *Prog. in Inorganic Chem.* **1995**, *43*, 419.

9 (a) O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan, Br Patent 9904045-0 1999, OPP Petrochemical. (b) F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr, *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21(6)*, 277. (c) M. P. Gil, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999. (d) A. C. A. Casagrande, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

10 Rheingold, A. L.; Corbet, B. W.; Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3471.

11 Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1359.

12 M. P. Gil, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 319.

Ni(II)-Diimina Suportado sobre MgCl₂ Aplicado na Polimerização do Etileno

Fernando Junges,¹ Paulo Marcico,¹ Raquel dos Santos Mauler,² João Henrique Zimnoch dos Santos,¹ Roberto Fernando de Souza¹ e Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior^{1*}

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil.

²Grupo de Poliolefinas, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil

osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Ni(diimina- α)/MgCl₂ (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina) foi sintetizada e aplicada na polimerização do etileno utilizando metilaluminoxano como cocatalisador. Maior produtividade foi obtida utilizando razão molar Al/Ni = 4200 em tolueno a 30°C (2,91 x 10³ kg de PE/mol Ni¹.h⁻¹). Os pesos moleculares médios dos polímeros variaram entre 1,73 e 3,67 x 10⁵ g/mol. Os polietilenos mostraram-se altamente ramificados com grau de ramificação variando desde 80,3 ramificações/1000 C até 156,9 ramificações/1000 C sendo estas dependentes do solvente e da temperatura.

MgCl₂-supported Ni(α -diimine)Cl₂ (**2**) (α -diimine = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthenediimine) was synthesized and applied to ethylene polymerization using methylaluminoxane as the cocatalyst. Highest productivity was obtained using molar ratio Al/Ni = 4200 in toluene at 30°C (2.91 x 10³ kg of PE/mol Ni¹.h⁻¹). The molecular weights (M_w) of the polymers produced are in the range of 1.73-3.67 x 10⁵ g/mol. The polyethylenes showed as highly branched exhibiting from 80.3 branches/1000 C to 156.9 branches/1000 C depending upon the temperature and the solvent.

Introdução

Os compostos de metais de transição contendo ligantes nitrogenados, utilizados em combinação com metilaluminoxano ou derivados borados, tem mostrado altas atividades na polimerização do etileno e olefinas- α .¹ Particularmente, complexos de Ni(II) incorporando diiminas- α estericamente impedidas mostram habilidade de produzir polietileno com propriedades variando do linear ao altamente ramificado, dependendo das condições reacionais empregadas (temperatura, concentração de monômero, tipo de ligantes).^{1a} Entretanto, apesar destes notáveis aspectos, a maior parte das plantas industriais utilizam catalisadores heterogêneos em processos de leite de lama ("slurry") ou em fase gasosa, e desta forma os catalisadores homogêneos devem ser necessariamente heterogenizados sobre um suporte para poderem ser aplicados industrialmente nas plantas existentes. Além disso, a heterogenização de catalisadores torna-se necessária para evitar problemas relacionados à adesão de polímeros nas paredes do reator, excessivo inchaço do polímero e para produzir partículas de polímero morfologicamente regulares. Neste contexto, a

imobilização do precursor catalítico homogêneo de Ni(II)-diimina parece ser extremamente importante, inclusive para transpor problemas tais como perda de atividade catalítica e decréscimo de peso molecular a elevadas temperaturas.

Recentemente, catalisadores de Ni(II) contendo ligantes diiminas- α foram suportados sobre sílica e empregados na polimerização do etileno utilizando tolueno ou hexano como solvente e MAO como co-catalisador.² Além disso, pesquisadores da Exxon reportaram o uso do catalisador suportado Ni(diimina- α)Cl₂/sílica em um reator contínuo de polimerização em leito fluidizado, produzindo polietileno com T_m de 91°C e somente 34 ramificações/1000 C, sugerindo que estes catalisadores podem ser utilizados para preparar partículas morfologicamente regulares sem risco de fusão ou fouling.³

Apesar da sílica ser o suporte mais comumente utilizado na imobilização de compostos metalocênicos, outros suportes, em particular MgCl₂ tem sido recentemente propostos na literatura.⁴ A natureza dos sítios ácidos de Lewis presentes neste suporte proporciona sítios de ancoragem mais adequados que os sítios ácidos de

Brønsted determinados pelos grupos silanóis presentes na sílica. Neste trabalho, nós apresentamos a preparação e caracterização do precursor catalítico heterogêneo Ni(diimina- α)Cl₂/MgCl₂ e seu uso na polimerização do etileno na presença de MAO em diferentes temperaturas e razões molares Ni/Al.

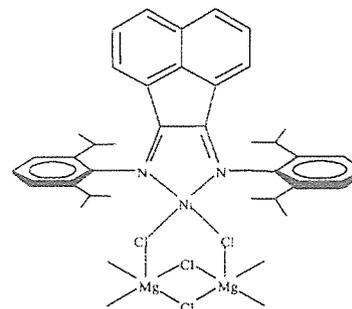


Figura 1 - Possível estrutura para a espécie ativa Ni(diimina- α)Cl₂/MgCl₂.

Experimental

Material.

Ni(α -diimine)Cl₂ (**1**) (α -diimine = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenodiimina) foi sintetizada seguindo procedimentos descritos na literatura.⁵ MgCl₂ (área superficial medida por método BET = 80 m².g⁻¹) foi doada gentilmente pela Toho Titanium Co. Etileno, fornecido pela OPP Petroquímica e argônio foram desoxigenados e secos por passagem através de colunas de BTS (gentilmente fornecidos pela BASF) e peneiras moleculares (3 Å) antes do uso. MAO (5,21 % de peso - Al, em tolueno, massa molar média de 900 g.mol⁻¹) foi adquirido da Witco e usado sem qualquer purificação. Os solventes tolueno e hexano foram refluxados e destilados com sódio e benzofenona antes do uso.

Preparação do Ni(diimina- α)Cl₂/MgCl₂ (**2**)

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio utilizando técnica padrão de Schlenk. O catalisador suportado foi preparado pela reação do Ni(α -diimine)Cl₂ (0,97 mmol) com MgCl₂ (5,7 g) em tolueno (600 mL) à temperatura ambiente por 1h. O produto sólido foi lavado várias vezes com tolueno (10 alíquotas de 40 mL) objetivando remover o complexo de Ni(α -diimine)Cl₂ que não reagiu e finalmente seco sob vácuo resultando na formação do Ni(α -diimine)Cl₂/MgCl₂. O teor de Ni no catalisador suportado foi determinado por espectroscopia

de fluorescência de raios-X (XRF) utilizando um sistema RIGAKU RIX-3100.

Procedimentos de polimerização

Todas as reações de polimerização foram realizadas em um reator de vidro de fluxo contínuo (1L) equipado com agitador mecânico e banho termostatizado para aquecimento e resfriamento. O reator foi previamente limpo com um solução de Al(iBu)₃ (0,04 mol/L, 100 mL). Sob atmosfera de argônio foram introduzidos no reator as quantidades apropriadas de solvente e solução de MAO, e então o sistema foi saturado com etileno. Após completa saturação com etileno e atingido o equilíbrio térmico do sistema, a reação de polimerização foi iniciada pela adição de 10 mL de solução de 1 ou 2 em tolueno. O volume total da mistura reacional foi de 300 mL para todas as reações de polimerização. As reações de polimerização foram interrompidas pela adição de 1 mL de metanol. O polímero foi precipitado em etanol acidificado (5% em HCl), lavado com etanol e água e seco sob vácuo a 60°C durante 24h (até peso constante). Baseado no resultado de múltiplas reações, a precisão das medidas de produtividade foram de 8%.

Caracterização dos polímeros

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) empregando um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10°C/min após dois ciclos de aquecimento até 180°C e resfriamento a 40°C. Os cromatogramas de permeação em gel (GPCs) foram obtidos utilizando um sistema Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel (10³, 10⁴ e 10⁶) trabalhando à 140 °C. Os espectros de RMN ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 75 MHz a 80 ou 120 °C, com ângulo de pulso de 71,7°, tempo de aquisição de 1,5 s e intervalo de 4,0 s. As amostras foram preparadas pela dissolução dos polietilenos em *o*-diclorobenzeno e benzeno-d⁶ (10% w/v) utilizando tubos de 5-mm.

Resultados e Discussão

Efeito das condições reacionais sobre a produtividade

As reações de polimerização utilizando Ni(α -diimine)Cl₂/MgCl₂ (**2**) foram realizadas empregando tolueno ou hexano como solvente e variando-se a temperatura de reação entre 0 e 50°C, na presença MAO como cocatalisador.

O teor de Ni em **2** determinado por espectroscopia de fluorescência de raios-X foi de 0,024 mmol.g⁻¹. A Tabela 1 mostra os resultados relacionados ao efeito da temperatura, razão molar Al/Ni e solvente sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polietilenos. As reações de polimerização também foram realizadas

utilizando o catalisador homogêneo Ni(diimina- α)Cl₂ (1) a título de comparação.

Estudos iniciais relacionados ao efeito da razão molar Al/Ni sobre a produtividade empregaram 2 como precursor catalítico e foram efetuados a 30°C, utilizando tolueno como solvente. Os resultados mostram que a produtividade cresce à medida que a razão molar Al/Ni

Tabela 1. Polimerização do etileno usando Ni(diimina- α)Cl₂/MgCl₂ (α -diimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina). Condições de reação: pressão atmosférica; tempo de polimerização = 30 min; cocatalisador MAO.

entrada	Solv.	Tp (°C)	Al/Ni	Ni (μ mol)	Polímero (g)	Produt. ^a ($\times 10^3$)	T _m (°C)	χ (%)	Ramif/ (1000C) ^b	M _w ($\times 10^5$)	M _w /M _n
1	PhMe	0	4200	2,41	2,24	1,89	117,6	40	-	-	-
2	PhMe	30	430	2,46	0,45	0,37	-	-	-	2,60	2,1
3	PhMe	30	1100	2,38	1,67	1,43	-	-	89,1	2,17	1,9
4	PhMe	30	2200	2,48	1,60	1,31	-	-	-	2,89	1,9
5	PhMe	30	4200	2,48	3,56	2,91	-	-	80,3	3,67	2,4
6 ^c	PhMe	30	4200	2,50	1,35	1,08	-	-	101,2	3,30	1,9
7	PhMe	30	6300	2,41	2,20	1,85	-	-	-	3,06	1,8
8	PhMe	50	4200	2,41	1,82	1,53	-	-	135,1	2,20	1,8
9	hexano	0	4200	2,46	1,20	1,00	121,2	27	nd	-	-
10	hexano	30	4200	2,50	1,74	1,42	-	-	107,3	3,02	2,1
11 ^c	hexano	30	4200	2,50	2,11	1,69	-	-	123,4	3,12	1,9
12	hexano	50	4200	2,38	0,80	0,68	-	-	156,9	1,73	2,0

^a kg de PE·mol Ni⁻¹·h⁻¹. ^b ramificação total determinada por espectroscopia de ¹H RMN. ^c reação de polimerização utilizando o precursor catalítico

Ni(diimina- α)Cl₂ (1) em meio homogêneo

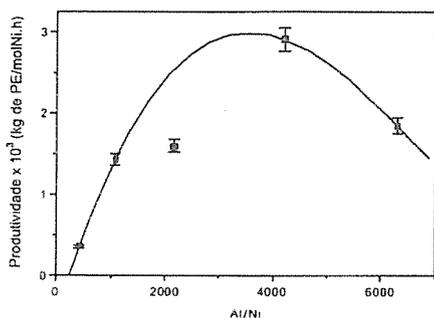


Figura 2. Efeito da razão molar Al/Ni sobre a produtividade utilizando o sistema 2/MAO, 30°C, tolueno.

Considerando a maior produtividade do sistema 1/MAO utilizando Al/Ni = 4200, realizou-se um estudo visando verificar a influência do solvente e da temperatura de polimerização sobre a produtividade. Neste contexto,

aumenta, atingido um valor máximo para Al/Ni = 4200 ($2,91 \times 10^3$ kg de PE·molNi⁻¹·h⁻¹) (Figura 2). Razões molares Al/Ni maiores que 4200 determinam uma diminuição da produtividade, sendo encontrada uma produtividade de $1,85 \times 10^3$ kg de PE·molNi⁻¹·h⁻¹ para Al/Ni = 6300 (Tabela 1, entrada 6).

realizaram-se reações de polimerização utilizando-se dois sistemas solvente/cocatalisador (tolueno/MAO e hexano/MAO), em três diferentes temperaturas (0°C, 30°C e 50°C). Os resultados referentes a este estudo estão apresentados na Tabela 1. O comportamento da produtividade em função de cada um dos dois sistemas solvente/cocatalisador nas diferentes temperaturas é apresentado na Figura 3.

Os resultados de polimerização obtidos para os sistemas utilizando o precursor catalítico 2 indicam que para qualquer que seja o solvente utilizado (tolueno ou hexano) (Figura 3), observa-se uma maior produtividade a 30°C. Para temperaturas de polimerização mais altas (50°C) observa-se uma diminuição de produtividade sugerindo uma desativação parcial do catalisador. Entretanto esta desativação é bem menos pronunciada quando comparada àquela observada para o precursor catalítico 1, o qual é utilizado em meio homogêneo. Estes resultados sugerem que a imobilização de 1 em MgCl₂ determina ao sistema catalítico 2 uma maior estabilidade térmica proporcionando assim um maior número de centros ativos a altas temperaturas.

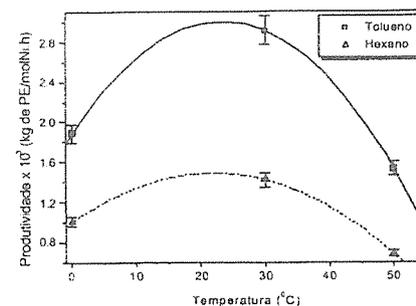


Figura 3. Influência da temperatura e do solvente na produtividade para o sistema 2/MAO, Al/Ni = 4200.

Para todas as temperaturas de polimerização utilizadas, observa-se maiores produtividades empregando-se tolueno como solvente. Este fato pode ser atribuído a maior solubilidade do MAO neste solvente.

Objetivando comparar o desempenho de 2 com o precursor catalítico homogêneo 1, foram realizadas reações de polimerização à 30°C, Al/Ni = 4200 e utilizando tolueno ou hexano como solvente (Tabela 1, entradas 6 e 11, respectivamente). Os resultados obtidos mostram que a imobilização de Ni(α -diimina)Cl₂ sobre MgCl₂ proporciona um aumento significativo de atividade para reação realizada em tolueno (compare as entradas 5 e 6) e produtividades muito próximas são encontradas quando hexano é utilizado como solvente (compare entradas 10 e 11).

Efeito das condições reacionais sobre as propriedades dos polietilenos

Os polietilenos obtidos através das reações de polimerização utilizando os precursores catalíticos 1 e 2 foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 1.

As curvas de DSC dos polietilenos produzidos a 30 e a 50°C não apresentam picos de fusão (T_m), indicando a formação de polímeros com elevada taxa de ramificação. Por outro lado, as reações de polimerização realizadas a 0°C mostram a formação de polietilenos com fase cristalina determinada pelo aparecimento de um pico de fusão (T_m) em 117,6 e 121,2°C (Tabela 1, entradas 1 e 9). Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos em meio homogêneo.⁶

Os resultados obtidos através dos cromatogramas de permeação em gel (GPC's) mostram que todos os polietilenos apresentam estreita distribuição de peso molecular variando entre 1,8 e 2,1. Com relação à influência

do solvente sobre o peso molecular médio, observa-se que o uso de tolueno proporciona a produção de polietileno com maior peso molecular médio (M_w) quando comparado a valores de M_w dos polímeros obtidos utilizando hexano como solvente (compare, por exemplo, as entradas 5 com 10 e 8 com 12).

Nas reações de polimerização utilizando o sistema 2/MAO a 30°C e utilizando tolueno como solvente observa-se que o M_w dos polietilenos não varia significativamente com o aumento da razão molar Al/Ni, sendo que o valores encontrados variam entre $2,60$ e $3,67 \times 10^5$ g·mol⁻¹. Estes dados sugerem a existência de um processo de terminação de cadeia único, provavelmente via eliminação do H- β (β -eliminação), como observado em meio homogêneo.⁶

As análises de GPC mostram que o aumento da temperatura de polimerização, independentemente do solvente utilizado, provoca uma diminuição do peso molecular do polietileno. Por exemplo, para as reações de polimerização realizadas em tolueno e utilizando Al/Ni = 4200, o peso molecular médio do PE diminui de $3,67$ para $2,20 \times 10^5$ g·mol⁻¹ quando a temperatura de polimerização aumenta de 30 para 50°C. (entradas 5 e 8).

A imobilização do complexo 1 sobre MgCl₂ não proporciona um aumento significativo no peso molecular médio dos PE quando comparado com as reações de polimerização realizadas em meio homogêneo. Este fato pode ser visualizado comparando as entradas 5 com 6 e 10 com 11. Assim sendo, para reações de polimerizações conduzidas em tolueno a 30°C e Al/Ni = 4200 o peso molecular médio dos PE encontrados utilizando os precursores catalíticos 1 e 2 foi de $3,30$ e $3,67 \times 10^5$ g·mol⁻¹, respectivamente.

Os resultados de ramificação total determinada por espectroscopia de RMN ¹³C mostram que o grau de ramificação não varia significativamente quando a razão Al/Ni é aumentada. Sob as mesmas condições de polimerização (tolueno, 30°C) o grau de ramificação encontrado para o polietileno utilizando Al/Ni = 1100 foi de 89,1/1000 C e para Al/Ni = 4200 de 80,3/1000C. (entradas 3 e 5).

Para uma mesma razão molar Al/Ni = 4200, observa-se que o aumento da temperatura de polimerização proporciona a formação de um polietileno com maior grau de ramificação. Por exemplo, a reação conduzida a 30°C gera um polietileno com grau de ramificação de 80,3/1000C enquanto que a reação conduzida a 50°C produz polímero com 135,1/1000 (compare as entradas 5 e 8)

Independente da temperatura de polimerização, observa-se que os maiores teores de ramificação foram encontrados para as reações de polimerização conduzidas em hexano (compare entradas 5 com 10 e 8 com 12). Neste sentido o polietileno com maior grau de ramificação ($156,9/1000C$) foi obtido a 50°C, Al/Ni = 4200 e utilizando hexano como solvente (entrada 12).

Comparando os resultados referentes ao grau de polimerização dos polietilenos obtidos empregando os precursores catalíticos 1 e 2, observa-se que as reações de polimerização utilizando o precursor catalítico homogêneo 1 proporciona a formação de polietilenos com maior grau de ramificação (compare entradas 5 com 6 e 10 com 11).

Conclusões

A imobilização do precursor catalítico 1 sobre $MgCl_2$ proporciona a formação de um sistema catalítico $Ni(\alpha\text{-diimina})Cl_2/MgCl_2$ (2), o qual apresenta alta atividade na polimerização do etileno. A maior produtividade empregando este sistema foi encontrada para reação de polimerização conduzida a 30°C, $Al/Ni = 4200$ e empregando tolueno com solvente. Os resultados de GPC mostram a produção de polietilenos com estreita distribuição de peso molecular e com peso molecular médio entre $1,73$ e $3,67 \times 10^5$ g·mol⁻¹. Os polietilenos com maior grau de ramificação foram obtidos a alta temperatura (50°C) e utilizando hexano como solvente.

Dentro das condições de polimerização estudadas, observa-se que o sistema catalítico 2/MAO apresenta maiores produtividades com relação àquela encontradas para o sistema 1/MAO, além de gerar polietilenos mais lineares e com peso molecular médio próximo daqueles obtidos em meio homogêneo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a OPP Petroquímica S.A e a FAPERGS pelo apoio financeiro concedido. P. M.e F. J agradecem ao CNPq pela concessão das bolsas de iniciação científica e de mestrado, respectivamente.

Referências Bibliográficas

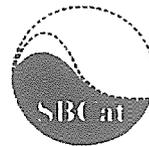
- (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169. (b) W.O. 23010 (1996) E. I. du Pont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill, invs: M. S. Brookhart et al; *Chem Abs.* **1996**, *125*, 222773t (c) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414. (d) V. C. Gibson et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728. (e) G.J.P. Britovsek, V.C.Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 428
- (a) (Jpn) Laid-Open Appl. 09/302021 (1997) invs: K. Sugimura, K. Ban, Y. Suzuki, T. Hayashi. *Chem Abs.* **1998**, *128*, 61920. (b) (Jpn) Laid-Open Appl. 09/272713 (1997) invs: K. Sugimura, K. Yorozu, Y. Suzuki, T. Hayashi. *Chem Abs.* **1997**, *127*, 359237.

3 PCT Int. Appl. 97/48736 (1997) invs: G. A. Vaughan, J. M. Canich, P. T. Matsunaga, D. E. Gindelberger, K. R. Squire. *Chem Abs.* **1998**, *128*, 89235.

4 K. (a) Soga; T. Arai; *Polymer*, **1997**, *38*, 4993. (b) K. K. Kang; J. K. Oh; Y.T. Jeong; T. Shiono; T. Ikeda; *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*,308. (c) M. Yamahiro; H. Mori, Kh. Nitta; M. Terano; *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 134.

5 G. van Koten, K. Vrieze, in *Adv. Organomet. Chem.*; F. G. A Stone and R West, Eds., Acad. Press, New York 1982, *21*, 169.

6 (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. S. Brookhart, To Dupont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill. PCT/US 96/01282, (1996). (b) R. F. de Souza, R. S. Mauler, L. C. Simon, F. F. Nunes, D. V. S. Veseia, A. Cavajoli, *Macromol. Rapid. Commun.*, **18**, 795, (1997). (c) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414, (1995).



Combinação de Precursores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) Contendo Ligantes Nitrogenados Aplicados ao Controle das Propriedades do Polietileno: Influência da Razão Molar Al/M e do Tipo de Cocatalisador

Fábio A. Kunrath, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr.*

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil

E-mail: osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

As reações de polimerização do etileno foram realizadas utilizando-se uma combinação dos complexos $Ni(\alpha\text{-diimina})Cl_2$ (1) ($\alpha\text{-diimina} = 1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil})\text{-acenaftendiimina}$) e $\{Tp^{M^*}\}TiCl_3$ (2) ($Tp^{M^*} = \text{hidridobis}(3\text{-mesitilpirazol-1-il})(5\text{-mesitilpirazol-1-il})$) em hexano a 55°C, variando-se o tipo de cocatalisador (MAO e/ou TiBA) e a razão molar Al/M. Altas produtividades foram obtidas ($13,7\text{-}13,9 \times 10^3$ Kg of PE/mol[M]·h) utilizando baixas razões molares Al/M (100-250). O sistema de polimerização mostrou-se ativo utilizando exclusivamente TiBA. Para uso de uma mistura de cocatalisadores (TiBA + MAO), obteve-se altas produtividades na presença de pequena quantidade de MAO. O peso molecular médio (M_w) dos polietilenos variou de 76 a 1200×10^3 g·mol⁻¹. Os resultados de índice de fluidez e viscosidade intrínseca mostraram que as propriedades dos polímeros são dependentes do tipo de cocatalisador.

Ethylene was polymerized using a combination of $Ni(\alpha\text{-diimine})Cl_2$ (1) ($\alpha\text{-diimine} = 1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-acenaphthenediimine}$) and $\{Tp^{M^*}\}TiCl_3$ (2) ($Tp^{M^*} = \text{hydridobis}(3\text{-mesitylpyrazol-1-yl})(5\text{-mesitylpyrazol-1-yl})$) compounds in hexane at 55°C, varying the type of cocatalyst (MAO and/or TiBA) and Al/M molar ratio. The higher productivities ($13,7\text{-}13,9 \times 10^3$ Kg of PE/mol[M]·h) were obtained using low Al/M molar ratio (100-250). The polymerization system showed active using only TiBA as cocatalyst. Using a mixture of cocatalyst (TiBA + MAO), higher productivities were found in the presence of low amount of MAO. The molecular weight average (M_w) of the polyethylenes varied from 76 to $1,200 \times 10^3$ g·mol⁻¹. The MFI and intrinsic viscosities results have shown that the polymer properties are dependent on the type of cocatalyst and Al/M molar ratio.

Introdução

Nas últimas quatro décadas a química de poliolefinas tem mostrado notáveis progressos objetivando a produção de materiais poliméricos com propriedades químicas e físicas inovadoras.¹ Entre os sistemas inovadores aplicados a polimerização de olefinas pode-se citar aquele envolvendo a combinação de precursores catalíticos os quais são introduzidos ao mesmo tempo dentro do reator, sendo este processo denominado de "reactor blending".² Recentes estudos, empregando mistura de precursores catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) contendo ligantes nitrogenados na polimerização do etileno, tem mostrado que parâmetros reacionais tais como

razão molar entre as espécies catalíticas, temperatura e solvente exercem forte influência sobre as produtividades e sobre as propriedades dos polímeros.³

Nós apresentamos aqui os principais resultados relativos a influência da razão molar Al/M ($M = Ni + Ti$) e do tipo de cocatalisador sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polímeros frente a polimerização do etileno utilizando a combinação de $Ni(\text{diimina-}\alpha)Cl_2$ (1) ($\text{diimina-}\alpha = 1,4\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil})\text{-acenaftendiimina}$) e $\{Tp^{M^*}\}TiCl_3$ (2) ($Tp^{M^*} = \text{hidridobis}(3\text{-mesitilpirazol-1-il})(5\text{-mesitilpirazol-1-il})$).

Experimental

Materiais

Os compostos Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina),⁴ e (Tp^{M⁺})TiCl₃ (2) (Tp^{M⁺} = hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il)(5-mesitilpirazol-1-il)),⁵ foram sintetizados seguindo procedimentos descritos na literatura. Etileno e hexano, fornecido pela OPP Petroquímica S.A., foram utilizados após secagem através de peneira molecular (13 Å). O argônio e MAO (Witco, 5,21% Al em peso, em tolueno, massa molar média de 900 g·mol⁻¹) foram utilizados como recebidos. Todas as manipulações foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera de argônio.

Procedimento de Polimerização

Todas as reações de polimerização foram realizadas em um reator Büchi (2L) equipado com agitador mecânico e banho termostatizado para aquecimento e resfriamento. O reator foi previamente limpo com uma solução 0,04 mol/L de Al(iBu)₃ (1 L) antes do uso. Sob atmosfera de etileno foram introduzidos em seqüência no reator as quantidades apropriadas de hexano e MAO. Após equilíbrio da temperatura os precursores catalíticos 1 e/ou 2 foram adicionados à solução e o reator foi rapidamente pressurizado (5,2 atm) sob agitação. O volume total da mistura reacional foi de 1L para todas as reações de polimerização. A pressão de reação foi mantida constante através de alimentação contínua de etileno. As reações de polimerização foram interrompidas por resfriamento, depressurização do reator e introdução de 1 mL de metanol. O polímero foi precipitado em etanol acidificado (10% em HCl), lavado com etanol e água e seco sob vácuo a 60°C durante 24h (até peso constante).

Caracterização dos Polímeros

As temperaturas de fusão (T_m) e cristalinidade dos polímeros foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10°C/min após dois ciclos de aquecimento até 180°C e resfriamento a 40°C. As análises de viscosidade intrínseca foram determinadas utilizando-se viscosímetro Cinesisco, em decalina a 135°C, em concentrações de 0,01% m/v. O índice de fluidez (MFI) foi determinado a 190°C utilizando cargas padrão de 2,16 e 21,6 kg. O peso molecular dos polímeros foi determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando um sistema Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel HT3, HT4 e HT6 (10³, 10⁴ e 10⁶ Å, respectivamente) e dotado de um detector de índice de refração. As análises foram realizadas utilizando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente, a 170°C, e os pesos moleculares foram calculados utilizando-se uma curva de calibração construída com padrões de polietileno, polipropileno e poliestireno.

Resultados e Discussão

Efeito da razão molar Al/M e o tipo de cocatalisador sobre a produtividade.

As reações de polimerização do etileno foram realizadas utilizando-se metilaluminoxano como ativador em hexano a 55°C. A Tabela 1 mostra os resultados das reações de polimerização variando a razão molar MAO/M (M = Ni + Ti) empregando $\chi_{Ni} = 0,75$.

Os resultados de polimerização mostram que as maiores produtividades são obtidas para razões molares Al/M entre 100 e 250 (13,7 e 13,9 x 10³ kg de PE·mol[M]⁻¹·h⁻¹). A utilização de razões molares Al/M superiores a 250 determinam um decréscimo na produtividade, obtendo-se valor de 6,11 x 10³ kg de PE·mol[M]⁻¹·h⁻¹ para uma razão molar Al/M = 2000.

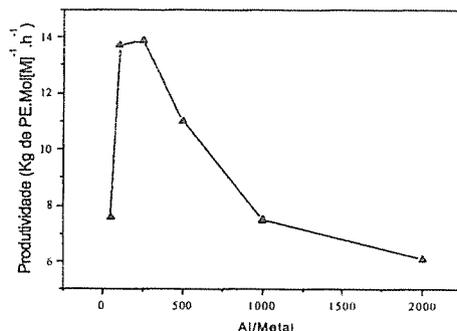


Figura 1. Influência da razão molar Al/M sobre a produtividade (55°C, $\chi_{Ni} = 0,75$).

Os valores de produtividades obtidos, utilizando baixas razões molares Al/M, estão em concordância com resultados descritos na literatura para precursores catalíticos contendo ligantes nitrogenados.^{4,7}

A influência do tipo de cocatalisador sobre o sistema catalítico foi investigada utilizando-se TiBA (triisobutilalumínio)/MAO em proporções de 0 a 100%. Para isto foram fixados como parâmetros, a temperatura de reação (55°C), razão entre as espécies catalíticas ($\chi_{Ni} = 0,75$) e a razão Al/Metal = 250. Os resultados de polimerização encontram-se na Tabela 2.

O resultado das polimerizações variando a razão de cocatalisadores (TiBA/MAO) mostra que o sistema é ativo com o uso exclusivo de TiBA como cocatalisador, apresentando uma produtividade de 1,26 x 10³ kg de PE·mol[M]⁻¹·h (Tabela 2, entrada 7). A menor produtividade encontrada, utilizando somente TiBA como cocatalisador, pode estar relacionada formação de espécies de Ti(III) as quais são inativas frente a reações de polimerização do etileno. As produtividades obtidas mostram uma dependência não-linear em função da concentração dos

cocatalisadores empregados, como pode ser visualizado na Figura 2.

Utilizando uma composição TiBA/MAO = 3 (75% TiBA, entrada 8), observa-se uma produtividade superior à calculada considerando-se o desempenho dos cocatalisadores quando utilizados individualmente. Este efeito pode ser atribuído a um aumento de solubilidade do MAO em função da presença do TiBA no meio reacional. Além do mais, não ocorre variação significativa das produtividades para porcentagens de TiBA entre 25 e 75% (comparar Tabela 2, entradas 8-10, 9,7 a 11,3 x 10³ kg de PE·mol[M]⁻¹·h⁻¹) sendo apenas levemente inferiores àquela obtida pelo uso exclusivo de MAO (entrada 11, 13,9 x 10³ kg de PE·mol[M]⁻¹·h⁻¹).

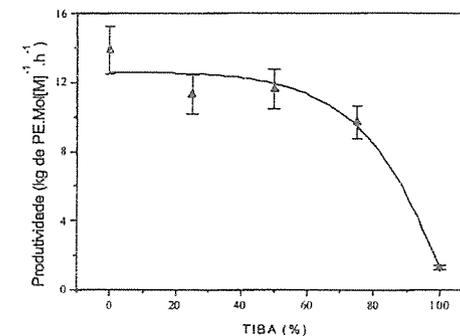


Figura 2. Influência da % de TiBA sobre a produtividade (55°C, $\chi_{Ni} = 0,75$).

Tabela 1. - Efeito da razão molar Al/M sobre a produtividade nas reações de polimerização do etileno a 55°C utilizando a mistura de catalisadores 1 e 2, $\chi_{Ni} = 0,75$.

Entrada	MAO/[M]	Tempo (min.)	Rend. (g)	Produtividade ^b (x 10 ³)	T _m (°C)	χ (%)	MFI ^c (g·10min ⁻¹)	η (dL/g)	Mw (x 10 ³)	Mw/Mn
1	50	10	20,2	7,57	130,9	37	1,37	8,36	-	-
2	100	6	22,0	13,7	134,1	54	3,26	4,81	1162	39
3	250	6	22,2	13,9	134,1	46	4,33	4,92	1218	38
4	500	6	17,5	11,0	134,7	60	5,73	5,70	1000	30
5	1000	10	20,0	7,50	134,5	46	13,0	4,05	389	10
6	2000	10	16,3	6,11	135,1	39	63,2	2,47	171	11

^a Reator de vidro (2L); hexano (1 L); pressão de etileno = 5,2 bar, [M] = 16μmol; ^b kg de PE·mol[M]⁻¹·h⁻¹.

Tabela 2. Efeito da razão molar TiBA/MAO sobre a produtividade nas reações de polimerização do etileno a 55°C utilizando a mistura de catalisadores 1 e 2, $\chi_{Ni} = 0,75$.

Entrada	TiBA ^b /MAO	Tempo (min.)	Rend. (g)	Produtividade ^c (x 10 ³)	T _m (°C)	χ (%)	MFI ^d (g·10min ⁻¹)	η (dL/g)	Mw (x 10 ³)	Mw/Mn
7	1/0	30	10,1	1,26	132,8	56	0,13	-	-	-
8	3/1	6	15,5	9,70	133,1	62	8,94	1,60	76,2	10
9	1/1	6	18,5	11,6	133,0	61	3,36	1,87	173	21
10	1/3	6	18,1	11,3	134,4	67	2,54	2,07	142	19
11	0/1 ^e	6	22,2	13,9	134,1	46	3,33	4,92	1218	38

^a Reator de vidro (2L); hexano (1000 mL); Temp.=55°C; pressão de etileno = 5,2 bar; [M]=16μmol. ^b Tri-isobutilalumínio. ^c kg de PE·mol[M]⁻¹·h⁻¹.

Entretanto, a presença de uma mínima quantidade de MAO no sistema de cocatalisadores, eleva a produtividade a níveis comparáveis aos obtidos com o uso exclusivo deste. Em função do menor custo do TiBA, podemos determinar que o desempenho do sistema catalítico apresenta-se altamente satisfatório, podendo-se obter altas produtividades com baixas razões de alumínio/metal, como mostrado anteriormente, e ainda reduzir os custos pelo emprego de uma pequena quantidade de MAO.

A contrastante performance destes precursores catalíticos frente ao uso de diferentes razões alumínio/metal e do tipo de cocatalisador empregado proporciona resultados muito interessantes de produtividade como já mencionado acima. Entretanto, o efeito mais notável da variação destes parâmetros reacionais nas reações de polimerização está dirigido para as propriedades dos polímeros obtidos, o que será discutido a seguir.

Efeito da razão Al/Metal sobre a microestrutura dos polietilenos obtidos.

A influência da razão e do tipo de cocatalisador na microestrutura dos polietilenos foi determinada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosidade intrínseca (IV), índice de fluidez (MFI), e cromatografia de permeação em gel (GPC). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Os polietilenos produzidos a 55°C, variando-se a razão alumínio/metal de transição entre 100-2000 mostram T_m quase constante de $134,5 \pm 0,6^\circ\text{C}$ e cristalinidades que variam entre 37-60%. O polímero obtido a partir de uma razão Al/M = 50 mostra T_m ligeiramente inferior (Tabela 1, entrada 1, 130,9°C), o que pode ser atribuído ao alto peso molecular do polímero obtido nestas condições, como pode ser comprovado por sua insolubilidade em decalina e 1,2,4-triclorobenzeno sob refluxo, o que gera menores interações entre as cadeias poliméricas, ocasionando decréscimo da T_m .

Os valores de índice de fluidez e viscosidade intrínseca são fortemente afetados razão de cocatalisador empregada como pode ser visto nas Figuras 3.

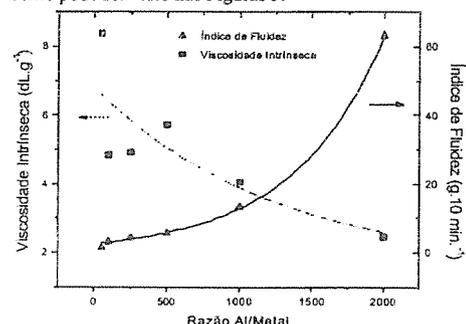


Figura 3. Dependência do Índice de Fluidez e da Viscosidade intrínseca com razão de cocatalisador empregada nas reações de polimerização.

O aumento da razão de cocatalisador está associada ao contínuo aumento do índice de fluidez (de 1,37 a 63,2 $\text{g}\cdot 10^{-3}\text{min}^{-1}$) e decréscimo da viscosidade intrínseca $[\eta]$, de 8,36 a 2,47 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$. Os valores de viscosidade intrínseca apresentam maior margem de erro, em função de serem utilizadas soluções extremamente diluídas (0,01% m/v), mas encontram-se concordantes com os resultados do índice de fluidez. Neste caso, dois fatores podem atuar para explicar os resultados encontrados. O primeiro é que ocorre a diminuição do peso molecular médio em função do aumento do número de reações de transferência de cadeia para o cocatalisador, em função do aumento da concentração deste no meio reacional.⁵ Comparando-se estes resultados aos dados de GPC, verificamos que o aumento da razão de cocatalisador gera diminuição do peso molecular médio dos polímeros. O peso molecular dos polímeros varia de $1162 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabela

1, entrada 2, Al/MAO = 100) até $171 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabela 1, entrada 6, Al/MAO = 2000).

Além disso, tanto o MFI quanto a VI são dependentes tanto do peso molecular médio quanto do grau de ramificação dos polímeros.

O precursor catalítico 2 gera polímeros estritamente lineares, de alto peso molecular,⁵ enquanto que o catalisador de níquel gera polímeros ramificados, dependendo das condições reacionais.⁷ Em estudos por nós realizados, verificamos o desempenho dos catalisadores atuando separadamente, e os dados encontram-se na Tabela 3:

Tabela 3. Resultado das reações de polimerização utilizando individualmente os catalisadores 1 e 2.^a

Catalisador	Produtividade ^b ($\times 10^{-3}$)	Mw ($\times 10^3$)	(x Mw/Mn)
12	12,88	493	51
13	3,31	305	3,1

^a Reator de vidro (2L); hexano (1 L); pressão de etileno = 5,2 bar, $[\text{M}] = 15 \mu\text{mol}$, MAO (Al/M=500), Temp. = 55°C. ^b kg de PE/mol $[\text{M}] \cdot \text{h}^{-1}$.

A partir dos dados da Tabela 1, verificamos que com aumento da razão Al/Metal ocorre diminuição da polidispersividade dos materiais. Comparando estes resultados com os dados da Tabela 3, a diminuição da polidispersividade pode ser atribuída a desativação de uma das espécies cataliticamente ativa gerada pela interação de 2 com MAO. Estudos recentes têm demonstrado que o aumento da quantidade de AlMe_3 (presente no MAO) no meio reacional proporciona um estreitamento da polidispersividade.⁸

As propriedades dos materiais também sofrem influência marcante do tipo de cocatalisador empregado nas reações de polimerização. A discussão dos resultados obtidos será feita a seguir.

Efeito do tipo de cocatalisador sobre a microestrutura dos polietilenos obtidos.

A influência do tipo de cocatalisador empregado nas reações de polimerização sobre a microestrutura dos polietilenos foi determinada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosidade intrínseca (IV), índice de fluidez (MFI), e cromatografia de permeação em gel (GPC). Os resultados estão resumidos na Tabela 2.

Os polietilenos produzidos a 55°C, variando-se o tipo de cocatalisador empregado (TiBA e MAO) e a razão entre estes, mostram T_m quase constante de $133,6 \pm 0,8^\circ\text{C}$ e cristalinidades que variam entre 46-67%. Os polímeros obtidos através do uso exclusivo de um dos cocatalisadores (TiBA ou MAO), foram aqueles que apresentaram os menores valores de cristalinidade (comparar entradas 7 e 11, Tabela 2), enquanto que o aumento da porcentagem de TiBA no meio reacional de 25 até 75% gera aumento da cristalinidade dos materiais.

Como observado anteriormente, a viscosidade intrínseca e o índice de fluidez são fortemente influenciados pelo sistema de cocatalisadores empregado nas reações de polimerização, como pode ser visualizado na Figura 4.

Os polímeros obtidos a partir do uso exclusivo de TiBA ou MAO, apresentam índices de fluidez de 0,13 e 0,05 $\text{g}\cdot 10^{-3}\text{min}^{-1}$ respectivamente, indicando a formação de polietilenos de alto peso molecular. A presença de uma pequena quantidade de MAO ao sistema de cocatalisadores (25% de MAO) provoca aumento no índice de fluidez (8,94 $\text{g}\cdot 10^{-3}\text{min}^{-1}$), o qual diminui para porcentagem maiores de MAO (compare entradas 8-11, Tabela 2). A viscosidade intrínseca, decresce com o aumento da concentração de TiBA no meio reacional, variando desde 4,92 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (0% TiBA, Tabela 2, entrada 11), até 1,60 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (75% TiBA, Tabela 2, entrada 7). O polietileno formado pelo uso exclusivo de TiBA foi insolúvel em decalina, inviabilizando a análise de viscosidade intrínseca.

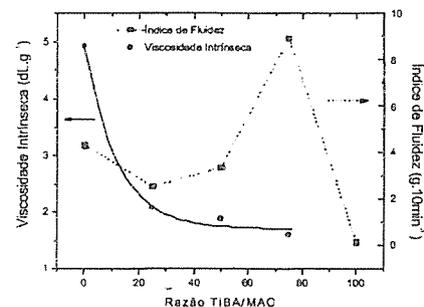


Figura 4. Dependência do Índice de Fluidez e da Viscosidade intrínseca com o tipo de cocatalisador empregado nas reações de polimerização.

O aumento do índice de fluidez e a diminuição da viscosidade intrínseca com o aumento da porcentagem de TiBA no meio reacional até 75%, sugerem uma diminuição do peso molecular dos polímeros formados, o que é compatível com os dados de GPC encontrados para estas amostras. O peso molecular médio dos polímeros varia desde $1218 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o polímero formado com 0% de TiBA (Tabela 2, entrada 11), até $76,2 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o polímero formado por 75% de TiBA (Tabela 2, entrada 8). A diminuição do peso molecular médio com a presença de TiBA pode ser explicado pelo fato deste ser um agente alquilante e de transferência de cadeia mais efetivo que o MAO.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que o sistema catalítico apresenta altíssimo desempenho

utilizando baixas razões de cocatalisador/metal de transição, em torno de 10 vezes menor que aquela utilizada para os catalisadores metalocênicos. O sistema catalítico é ativo com o uso exclusivo de TiBA como cocatalisador e as propriedades dos polímeros formados podem ser moduladas tanto pela razão Al/metal empregada, quanto pelo tipo de cocatalisador empregado nas reações de polimerização.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PADCT, FAPERGS e OPP Petroquímica S.A. pelo apoio financeiro. F. A. K é estudante de doutorado do CPGQUI-UNESP-Araraquara-SP e agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- (a) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 255. (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34, 1143. (c) Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* 1991, 32, 325-387. (d) V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, 1994, 34, 439. (e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem Rev.*, 1998, 98, 2587.
- (a) WO48735 (1997), Exxon Chemical, invs.: J. A. M. Canich, G. A. Vaughan, P. T. Matsunaga, D. E. Gindelberger, T. D. Shaffer, K. R. Squire; *Chem Abs.* 1998, 128, 89234m (b) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 139. (c) D. Lee, K. Yoon, S. Noh, S. Kim, W. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, 17, 639. (d) R. W. Barnhart, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1082.
- (a) F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr, *Macromol. Rapid. Comm.* 2000, 21(6), 277. (d) Kunrath, F. A.; Mauler, R. S.; de Souza, R. F.; Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Chem and Phys.*, 2001 (submitted).
- L. K. Jonhson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 6414.
- O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan., Br. 9904045-0, 1999, OPP Petrochemical.
- δ_{Ni} é definida como a fração molar de níquel calculada a partir de $[\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Ti}])$.
- L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreuzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. S. Brookhart, To Dupont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill, PCT/US 96/01282, 1996. (b) S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics*, 1999, 18, 65. (c) L. G. Furlan, M. P. Gil, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 1054
- S. Murtuza; O. L. Casagrande Jr.; R. F. Jordan, *Macromolecules*, 2001, (submetido).



Efeito dos Teores de Alumínio em sistemas $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ Suportado sobre MAO/SiO₂. Atividade em Reações de Copolimerização de Etileno com 1-Hexeno.

Luciana Portal da Silva^{1*}, Adriano Dias Campani¹, Fernanda Chiarello Stedile¹, João Henrique Zimnoch dos Santos¹, Etienne Marcos de Almeida Rocha²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500 - Cep: 91.501-970 - Porto Alegre, RS

* e-mail: lucportal@bol.com.br

²Polialden Petroquímica S/A, Rua Hidrogênio, 3520 - Cep: 42.810-000 - Camaçari, Bahia

Resumo - Abstract

O sistema catalítico $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ foi suportado sobre sílica previamente modificada com MAO (1 a 16 % Al/SiO₂). O teor fixado (determinado por RBS) variou de 0,3 e 0,4 % Zr/SiO₂. Monitoramento das espécies de superfície por DRIFTS demonstra a presença de grupos OH isolados até 8 % Al/SiO₂. Zirconoceno imobilização não indica um consumo significativo de OH, sugerindo que a imobilização dá-se em parte sobre o MAO da superfície. A atividade catalítica em reações de copolimerização etileno-1-hexeno aumentou com o acréscimo de MAO na superfície da sílica, sendo que o valor de 8 % Al/SiO₂ foi o que apresentou o melhor resultado de atividade.

$rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ catalyst system was supported on MAO-modified silica (1 - 16 % Al/SiO₂). Zirconocene metal loadings (determined by RBS) remained between 0.3 - 0.4 % Zr/SiO₂. Surface reaction monitoring by DRIFTS showed that silanol groups were consumed up to 8 % Al/SiO₂. Zirconocene immobilization did not show consumption of residual OH groups, suggesting the immobilization might take place partially on the MAO coverage. Catalyst activity in ethylene/1-hexene copolymerization increased with the amount of MAO on the surface, showing at de 8 % Al/SiO₂ the highest activity.

Introdução

As pesquisas com catalisadores metalocênicos, as quais tiveram início na década de 80, vem apresentando um grande interesse na indústria de polímeros. Os catalisadores "single-site", como são conhecidos, ativados por metalaluminoxana (MAO), exibem altas atividades quando comparados aos catalisadores Ziegler-Natta. Além disto, os catalisadores metalocênicos oferecem várias outras vantagens com respeito aos Ziegler-Natta tradicionais, tais como, estreita distribuição de massa molar, controle de massa molar, de grupos terminais, de estereo e regioselectividade, bem como de incorporação de comonômero. O progresso na polimerização com catalisadores metalocênicos e a correlação entre a estrutura do metaloceno e as propriedades dos polímeros têm sido constantemente revisto na literatura¹.

O sistema catalítico metaloceno/MAO apresenta a possibilidade de polimerizar α -olefinas, como, por exemplo, 1-hexeno, permitindo a combinação de altas atividades catalíticas com estereorregularidades e distribuição de comonômeros nas cadeias poliméricas, produzindo poliolefinas que até então eram inacessíveis via catálise Ziegler-Natta convencional².

Existe um considerável número de publicações que descreve a preparação de catalisadores metalocênicos suportados tanto em literatura científica quanto em patentes^{3,4}. O intuito é possibilitar que estes catalisadores metalocênicos suportados que possam ser utilizados em processos em suspensão e em fase gasosa, uma vez que catalisadores metalocênicos solúveis são pouco desejáveis para aplicações industriais, onde sistemas heterogeneizados são requeridos para os processos citados.

Os catalisadores metalocênicos suportados são preparados por diversos métodos, já descritos na

literatura⁴. Geralmente, tais métodos são classificados em três categorias: a adsorção direta sobre o suporte; a modificação química da sílica com modificadores como MAO, alquilaluminios, grupos organossilanos ou boratos seguidos de impregnação de metalocenos e, finalmente, a síntese *in situ* do metaloceno sobre a sílica em um suporte polimérico³ ou mais recentemente em xerogéis híbridos⁶. Todos estes processos oferecem diferentes catalisadores e estes produzem diferentes poliolefinas com diferentes propriedades.

Em trabalhos anteriores⁷ estudamos os protocolos de otimização para imobilizar o catalisador metalocênico $(\eta\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre a superfície da sílica e, assim, avaliar a atividade catalítica resultante da polimerização de etileno e copolimerização de etileno com hexeno. No presente trabalho, expandimos este estudo para outro sistema catalítico, $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ suportado sobre a sílica previamente modificada com MAO, com teores que variam de 1 a 16%Al/SiO₂ visando estudar o efeito estérico dos ligantes do catalisador metalocênico na ligação com o zircônio e na atividade catalítica. O conteúdo de metal foi determinado por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e de Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES). Os catalisadores metalocênicos suportados foram avaliados em termos de atividade catalítica dos copolímeros de etileno/1-hexeno.

Experimental

Materiais

A Sílica Grace 948 (255 m²·g⁻¹) foi ativada sob vácuo (P < 10⁻⁴ mbar) por 16 horas a 723 K. O suporte foi, então, resfriado até a temperatura ambiente, sob vácuo dinâmico e armazenado sob argônio seco. MAO foi gentilmente cedido pela Witco (solução 10% em peso em tolueno). O catalisador metalocênico $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (Witco) foi utilizado sem purificação. Tolueno e 1-hexeno (Aldrich) foram secos sob destilação, utilizando-se sódio metálico e benzenofenona. Etileno, proveniente da COPELUL Co. e argônio foram deoxigenados, secos em colunas de BTS (gentilmente cedido pela BASF) e peneira molecular (13 Å).

Preparação dos catalisadores suportados

Após a ativação da sílica, efetuou-se a modificação química da mesma, utilizando-se MAO. Os teores de Al do MAO variaram de 1 a 16% Al/SiO₂. A sílica foi deixada em presença de modificador em 10mL de tolueno, sob agitação constante e argônio no período de 1h à temperatura ambiente. Sobre a sílica previamente tratada com o modificador, iniciou-se a imobilização do catalisador $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ e para a sua impregnação foi utilizada a concentração inicial a ser fixada correspondente a 1,0 % Zr/SiO₂ (p/p) em todas as preparações. A impregnação foi realizada deixando-se a sílica previamente ativada e tratada com o modificador em contato com a solução de catalisador em tolueno, durante o período de 1h sob argônio, agitação constante e temperatura ambiente. Após o período de contato, o solvente foi removido e o sólido

resultante foi lavado com 10 alíquotas de 2mL de tolueno e seco sob vácuo por 4 horas.

Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP) e o monitoramento da superfície da sílica foi obtido através da técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS).

Reações de Copolimerização

As copolimerizações de etileno com hexeno foram realizadas em um reator de vidro Pirex de 1,0 L tendo uma camisa externa para controle de temperatura e equipado com agitador mecânico. Utilizou-se, para cada reação, 0,3 L de tolueno. MAO foi usado como catalisador na razão Al/Zr de 2500. Para cada experiência 10⁻⁵ mol de Zr foi suspenso em tolueno e transferido para o reator sob argônio. A concentração de 1-hexeno utilizada foi de 0,38 mol.L⁻¹. A pressão de etileno foi mantida em 1,6 bar à 40 °C por 30 min. Os reagentes foram introduzidos no reator na seguinte ordem: tolueno, MAO, comonômero, monômero e catalisador. Ao término da reação, uma solução de etanol acidificada com HCl foi utilizada para precipitar o polímero formado. Após a filtração o polímero foi lavado com água e seco sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados dos teores de metal obtidos por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) dos sistemas estudados. Todos os sistemas catalíticos foram suportados partindo-se de soluções de metaloceno contendo concentrações de 1,0 % Zr/SiO₂ e utilizando-se sílica previamente tratada com MAO em teores iniciais que variaram de 1 a 16% Al/SiO₂.

Tabela 1. Teores de impregnação de Al e Zr para o catalisador $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ imobilizado sobre sílica previamente tratada com MAO.

% Al/SiO ₂ (Inicial)	% Zr/SiO ₂ (RBS)
1	0,4
2	0,4
4	0,3
8	0,3
16	0,3

Com base nos resultados apresentados na tabela 1, observa-se que a quantidade de Al parece não apresentar uma relação significativa com o teor de Zr fixado na superfície do catalisador, visto que o mesmo apresentou-se entre 0,3 e 0,4 % Zr/SiO₂.

Devido ao fato de que a análise de RBS não é capaz de quantificar o teor de Si e Al separadamente, uma vez que os dois elementos apresentam número e massa atômica muito próximas, os catalisadores metalocênicos suportados com os diferentes teores de Al/SiO₂ foram analisados utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP- AES). A figura 1 apresenta os resultados obtidos com esta análise.

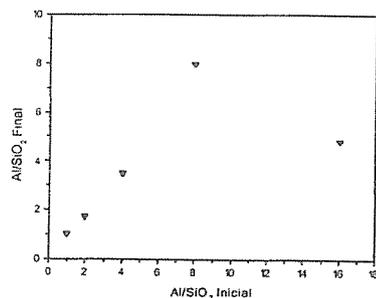


Figura 1. % Al/SiO₂ inicial versus % Al/SiO₂ obtido pela análise de ICP.

Determinou-se as isotermas de adsorção para o MAO e TMA sobre a superfície da sílica, obtendo-se, respectivamente, os valores de 8-10% Al/SiO₂ e 3% Al/SiO₂. Analisando-se a figura 1, pode-se observar que o maior teor de Al obtido foi o de 8% Al/SiO₂. Em trabalhos anteriores observou-se que este teor representa o teor de saturação da sílica. Por outro lado, conforme a figura 1, observa-se que a concentração inicial superior (16% Al/SiO₂) leva a um decréscimo no teor final de alumínio. Cabe salientar que MAO comercial contém cerca de 25% de alumínio, sob forma de TMA. Considerando-se esses dados e tomando-se 16% Al/SiO₂, desses, 4,3% Al/SiO₂ devem corresponder ao alumínio oriundo de espécies TMA. Nesses teores, dado a seu menor efeito estérico e maior reatividade, é de se esperar que a reação entre o alquilaluminio e os grupos silanol da superfície, ocorra de maneira preferencial. Nessas condições, a reação competitiva entre MAO e TMA pelos sítios de fixação, leva a uma menor fixação dos oligômeros de MAO, diminuindo assim a quantidade total de Al imobilizado sobre a sílica funcionalizada.

O monitoramento da superfície da sílica foi realizado empregando-se o método de Refletância Difusa (DRIFTS). A figura 2 apresenta os resultados. O controle do teor de grupos OH sobre a superfície da sílica é de extrema importância, pois permite investigar o teor de metaloceno imobilizado sobre o suporte. A imobilização do metaloceno sobre os suportes deu-se via reação de

superfície entre o hidrogênio ácido do grupo silanol com ligantes do metaloceno (cloreto).

Observando-se a figura 2, nota-se que a superfície da sílica só é totalmente coberta pela camada de MAO quando atingimos teores iguais a 8 % Al/SiO₂. Para teores acima de 8% Al/SiO₂, ocorre o desaparecimento dos grupos OH isolados (presentes em torno de 3740 cm⁻¹).

Cabe salientar, que em estudos anteriores envolvendo a determinação da isoterma de adsorção de MAO sobre sílica⁷, foi observado que esse mesmo valor (8% Al/SiO₂) correspondia aos níveis de saturação do suporte

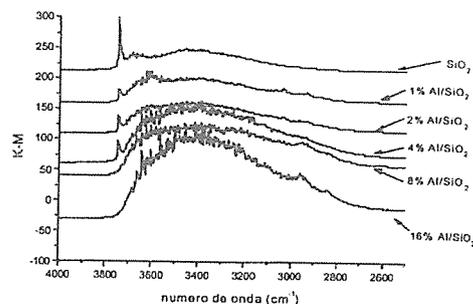


Figura 2. Espectros DRIFTS dos sistemas resultantes do tratamento do suporte dos catalisadores estudados com os diversos teores de MAO (MAO/SiO₂).

A formação de uma banda larga centrada a 3400 cm⁻¹, evidencia uma perturbação dos grupos OH remanescentes, após a impregnação de MAO sobre a sílica. Para teores acima de 8% Al/SiO₂, observa-se a presença de bandas na região de estiramento em torno de 2960 cm⁻¹ (ν_{as}), correspondente aos grupos metila do MAO. A figura 3 apresenta os espectros dos sólidos resultantes após a adição de metaloceno aos sistemas MAO/SiO₂.

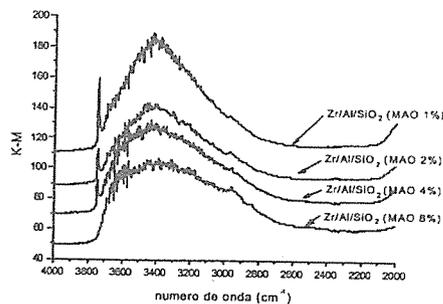


Figura 3. Espectros DRIFTS dos sistemas resultantes após a imobilização dos catalisadores estudados sobre o suporte tratado com MAO (Zr/Al/SiO₂).

Pode-se observar na figura 3 que a adição de metalocenos não parece influenciar no consumo de OH isolados remanescentes sobre a superfície da sílica (presentes em torno de 3740 cm⁻¹), mas sim envolver uma interação direta com o MAO da superfície. Cabe salientar que a presença de grupo indenila do catalisador leva a uma interação do anel aromático com os OH da superfície.

No intuito de avaliar a influência do teor de Al na superfície na atividade catalítica o sistema Et(Ind)₂ZrCl₂/Al/SiO₂ foi testado em copolimerização de etileno/1-hexeno. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2. Copolimerização de Etileno com 1-hexeno.

% Al/SiO ₂ (Inicial)	% Zr/SiO ₂ (RBS)	Atividade Catalítica x 10 ³ (Kg Pol /molZr.h.bar)
0	-	143,2
1	0,4	3,5
2	0,4	16,5
4	0,3	10,8
8	0,3	82,9
16	0,3	14,8

Razão Al/Zr=2500; T=40 °C; [1-hexeno]=0,38M;

Pode-se observar uma tendência a um aumento da atividade catalítica quando aumenta-se o teor de Al na superfície da sílica. Acredita-se que este aumento do teor de MAO na superfície possa estar estabilizando a espécie catalítica e, devido ao fato de que o MAO é uma espécie volumosa, as espécies formadas possam apresentar-se mais afastadas, diminuindo-se, com isto, as reações de desativação das mesmas.

Todos os resultados de atividade catalítica apresentaram-se inferiores quando comparados ao obtido para o copolímero de etileno-1-hexeno sintetizado com o sistema homogêneo. Para baixos teores de Al/SiO₂, observa-se traços de polímero. Bons resultados são apresentados quando se utiliza 8% Al/SiO₂, comparando-se ao resultado de atividade encontrado a 16% Al/SiO₂. Testes efetuados com o catalisador não demonstraram a presença de leaching do mesmo.

Conclusões

Em relação ao teor de metal obtido por RBS, observa-se que a quantidade de alumínio parece não possuir uma relação significativa com o teor de Zircônio fixado na superfície do catalisador, os quais foram de 0,3 e 0,4% Zr/SiO₂. Utilizando-se a técnica ICP-AES, observa-se que o maior teor de Al fixado sobre a sílica foi o de 8% Al/SiO₂, sendo este o teor de fixação da sílica. Com base nestes dados, efetuou-se o monitoramento da superfície da sílica por DRIFTS, onde nota-se que a mesma apresenta-se totalmente coberta pela camada de MAO ao

atingir-se teores iguais a 8% Al/SiO₂. Para teores acima de 8% Al/SiO₂, observa-se o aparecimento dos grupos OH isolados. Ao adicionar-se o metaloceno aos sistemas MAO/SiO₂, não se observa uma influência no consumo de OH isolados remanescentes sobre a superfície da sílica, mas sim parece haver uma interação direta com o MAO da superfície.

A atividade catalítica apresentou uma tendência ao aumento quando o teor de Al na superfície da sílica foi aumentado. Para baixos teores, observa-se a presença de traços de polímeros. O sistema homogêneo apresentou-se mais ativo para a copolimerização, quando comparado aos sistemas suportados.

Agradecimentos

Ao programa RHAECNPq e à Polialden Petroquímica S/A.

Referências Bibliográficas

- Ver, por exemplo: (a) H.-H. Brintzinger; D. Fischer; R. Mühlaupt; B. Rieger; R. Waymouth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1443; (b) K. Soga; T. Shiono. *Progr. Polym. Sci.* 1997, 22,1503; (c) J. Janiak; *Metalocenes: synthesis, reactivity, applications*, VCH, Weinheim, 1998, chap. 9, 547; (d) W. Kaminsky, Ed., *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer, Heidelberg, 1999.
- A. Montagna; A.H. Dekmezian; R. M. Burkhart. *Chemtech*, December 1997, 26.
- G.G. Hlatky; *Chem Rev*, 2000, 100, 1347-1376.
- See, for example : (a) H. T. Ban; T. Arai; C.-H. Ahn; T. Uozumi; K. Soga. *Currents Trends in Polymer Science*, 1999, 24 (in press); (b) F. Ciardelli; A. Altomare; M. Michelotti. *Catal. Today*, 1998, 41, 149; (c) M. R. Ribeiro; A. Deffieux; M. F. Portela. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 1224.
- S. C. Hong; H. T. Ban; N. Kishi; J. Jin; T. Uozumi; K. Soga. *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199,1393.
- J.H.Z. dos Santos; H.T. Ban; T. Teranishi; T. Uozumi; T. Sano; K. Soga. *J.Mol. Catal. A: Chemical*, 2000, 158, 559-565.
- J.H.Z. dos Santos; S. Dorneles; F.C. Stedile; J. Dupont; M.C.Forte; I.J.R.Baumvol. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 3529-3537.



Síntese e Caracterização de Polietilenos Hiper-Ramificados Obtidos a partir de Catalisadores Níquel- α -Diimina.

Oswaldo L. Casagrande Jr., Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Fábio A. Kunrath e Fábio F. Motta.

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil

e-mail: rfd@s@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

SUMÁRIO: As reações de polimerização do etileno, na presença de 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina-dicloroníquel (II) (1) e metilaluminoxana (MAO) produzem, sob condições específicas de reação, polietilenos altamente ramificados. O sistema 1/MAO mostrou-se ativo usando solventes como tolueno ou hexano a temperaturas de até 80°C e pressões de etileno variando entre 1 a 15 atm. Os polietilenos obtidos sob condições específicas apresentam pesos moleculares (M_w) elevados, chegando até $600 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ e mais de 218 ramificações por 1000 átomos de carbono na cadeia principal, qualificando estes materiais como polietilenos hiperamificados, com uma distribuição única de ramificações. As análises de DMTA destes materiais mostram transições β intensas, diretamente relacionadas ao conteúdo cristalino destas amostras.

SUMMARY: The polymerization of ethylene in the presence of 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthendimine-dichloronickel (II) (1) and methylaluminoxane (MAO) produced, under specific reaction conditions, highly branches polyethylene. The system 1/MAO has been showed as active using solvents such toluene or hexane at temperatures as high as 80°C and ethylene pressuring varying from 1 to 15 atm. The polyethylenes obtained under specific conditions show molecular weights (M_w) up to $600 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ and more than 218 branches by 1000 backbone carbon atoms, qualifying these materials as hyperbranched polyethylenes with unique distribution of branches. The DMTA analysis of these materials showed high β -transitions, directly related to the crystalline content of these samples.

Introdução

Complexos baseados em níquel, contendo na esfera de coordenação do metal ligantes diimina volumosos, são reconhecidos como importantes catalisadores para a polimerização do etileno desde que estes foram utilizados no processo conhecido como Versipol, pertencente a du Pont de Nemour's Co.^{1,2} Um amplo esforço de pesquisa tem sido dedicado objetivando a geração de novas espécies catalíticas que possam gerar materiais poliolefinicos que apresentem novas propriedades ou melhor desempenho.³ Particularmente importante é a habilidade dos complexos níquel- α -diimina de promover a migração do metal ao longo da cadeia de crescimento do polímero. Este processo parece ser unicamente pertencente aos complexos de níquel e tem sido conhecido como "chain walking".⁴ A formação de

ramificações na homopolimerização do etileno vem a ser extremamente importante, desde de que este fato gera um decréscimo na densidade destes materiais, tornando-os elastômeros de poliolefinas, muitos úteis por aumentarem a resistência ao impacto das poliolefinas clássicas.⁵

Atualmente, o LDPE (polietileno de baixa densidade) é produzido industrialmente através de altas pressões (950-3500 atm) e altas temperaturas (150-250°C), em processos de polimerização radicalar do etileno.⁶ A busca de processos alternativos, que possam promover a homopolimerização do etileno em condições mais brandas para a obtenção de polímeros ramificados é o grande objetivo da pesquisa em processos petroquímicos. Os complexos níquel- α -diimina constituem uma poderosa possibilidade na habilidade destes catalisadores em produzir ramificações.⁷

Descrevemos aqui o uso do sistema 1/MAO na produção de polietilenos hiperamificados sob condições aplicáveis tecnologicamente. Nós antecipamos que as características dos polietilenos obtidos são dependentes das condições de polimerização e estes polietilenos hiperamificados são produzidos utilizando-se parâmetros de polimerização específicos.

Experimental

Materiais

Todas as manipulações foram realizadas utilizando-se técnicas padrão de tubos Schlenck. Ni(α -diimina)Cl₂ (1) (α -diimina=1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftendiimina) foi sintetizado a partir de métodos descritos na literatura. Etileno, fornecido pela Copesul, e argônio foram desoxigenados e secos através de uma coluna de BTS (gentilmente cedido pela BASF) e peneira molecular ativada (3Å) antes do uso. MAO (5,21% em peso de Al, em tolueno, massa molar média de 900 g mol⁻¹) foi adquirido da Witco e utilizado como recebido. Tolueno e hexano foram destilados sobre sódio/benzofenona antes do uso (o total de água é inferior a 5 ppm através de titulação pelo método Karl-Fischer).

Procedimento de Polimerização.

As reações de polimerização do etileno foram realizadas em três diferentes reatores, o primeiro um reator de vidro Pyrex de 1,0 L conectado a um circulador de temperatura constante e equipado com agitador mecânico e entradas para argônio e monômero, e os outros dois são reatores do tipo Büchi de 2L, um de vidro e outro de aço, ambos equipados com suprimento constante de etileno gasoso, agitação mecânica e controle de temperatura e pressão.

Em um experimento típico, o reator foi previamente lavado com uma solução 0,04 mol/L Al(iBu)₃ em hexano antes do uso. Sob atmosfera de etileno foram introduzidos nesta seqüência, as quantidades apropriadas de solvente e MAO. Após completo equilíbrio térmico, o precursor catalítico 1 foi adicionado ao reator e este rapidamente pressurizado sob agitação. Após o tempo determinado de reação, a reação de polimerização foi interrompida por resfriamento, despressurização do reator e introdução de 1 mL de metanol. O polímero foi precipitado em etanol acidificado (10% em HCl), lavado com etanol e água e seco sob vácuo a 60°C durante 24h (até peso constante). Com base no resultado de múltiplos experimentos, a precisão dos dados foi estimada em $\pm 8\%$.

Caracterização dos Polímeros.

Os polímeros foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando um sistema Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel HT3, HT4 e HT6 (10³, 10⁴ e 10⁶ Å, respectivamente) e dotado de um detector de índice de refração. As análises foram realizadas utilizando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a 140°C, e os pesos moleculares foram calculados utilizando-se uma

curva de calibração construída com padrões de polietileno, polipropileno e poliestireno.

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura utilizando um calorímetro TA DSC 2010 operando com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os materiais foram resfriados a partir do fundido (200°C) até -140°C em uma taxa de 10°C/min e o ponto de fusão foi determinado na Segunda varredura. O índice de cristalinidade foi calculado a partir das curvas DSC comparando-se a entalpia de fusão (293 J g⁻¹ para o material 100% cristalino).

Os testes dinâmico-mecânicos foram realizados utilizando um instrumento MK II Polymer Laboratories operando no modo de tensão. A dimensão das amostras foi de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram tomadas a 1 Hz. A temperatura foi variada de -150°C a 150°C, numa razão de varredura de 2 °C/min.

A microestrutura, isto é o tipo e quantidade de ramificações, foi determinado como previamente descrito usando ¹³C-NMR.⁸ Os espectros foram obtidos através de um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 75MHz e a 90°C. As soluções das amostras foram preparadas em *o*-diclorobenzeno e benzeno-*d*₆ (20% vol.) em tubo de 5mm. Para estas amostras a validade de nossos cálculos prévios é pobre, desde de que consideramos que a cadeia principal apresenta o pico a 30,00 ppm. A redefinição da cadeia principal é necessária para amostras altamente ramificadas, já que até 20% da cadeia principal é constituída por ramificações. A adição dos valores de todos os carbonos trissubstituídos e carbonos metilênicos próximos a ramificações (átomos de carbono metilênicos α , β e γ) ao sinal da cadeia linear permite o novo cálculo da cadeia principal. Seguindo este procedimento, um índice de ramificação mais preciso pode ser calculado.

Resultados e Discussão

A polimerização do etileno utilizando o complexo α -diimina de níquel (1) mostrou-se bastante sensível aos parâmetros reacionais, gerando uma grande variação no desempenho reacional e largas variações nas propriedades dos polietilenos obtidos sob diferentes condições de reação. A Tabela 1 mostra os dados relativos a polimerização do etileno com o uso de 1.

Os dados da Tabela 1 mostram que as produtividades do sistema 1/MAO são levemente superiores em hexano quando comparadas aos resultados obtidos em tolueno (entradas 1-6). O efeito do aumento da temperatura é diferente nestes solventes. Em tolueno, a produtividade aumenta levemente quando a temperatura aumenta de 0 para 30°C e então decresce com o posterior aumento de temperatura. Em hexano, a produtividade decresce constantemente com o aumento da temperatura de reação, numa clara indicação da presença de processos de desativação das espécies catalíticas de níquel.

Tabela 1. Resultados da polimerização do etileno utilizando o complexo de Ni(diimina)Cl₂ (I) (diimina = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina)^a

Ent	Ni (μmol)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Solvente	Tempo (min)	Pres. (bar)	Desemp. Catalítico		DSC		GPC		Ramificações ^c		
						Rend. (g)	Produt. ^b	T _m ($^{\circ}\text{C}$)	Crist. (%)	10 ⁻³ ·Mw (g/mol)	Mw/Mn	Total	Metil	Long ^a
1	5	0	Tolueno	15	1,0	2,10	1,66	119	29	408	2,2	nd	-	-
2	5	30	Tolueno	30	1,0	5,20	2,06	-	-	180	2,3	127	82	13
3	5	50	Tolueno	30	1,0	1,10	0,44	-	-	128	1,9	187	118	23
4	5	0	Hexano	15	1,0	3,05	2,44	116	29	600	1,8	nd	-	-
5	5	30	Hexano	30	1,0	3,55	1,42	-	-	265	2,0	107	68	15
6	5	50	Hexano	30	1,0	1,07	0,43	-	-	150	1,8	218	147	27
7	15	30	Hexano	10	5,2	14,6	5,83	-	-	162	2,0	115	69	17
8	15	55	Hexano	10	5,2	8,30	3,34	-	-	305	3,1	192	122	24
9	10	80	Hexano	60	15,4	17,1	1,71	-	-	180	2,1	111	75	7

^a Condições reacionais: [Al]/[Ni] = 500; ^b 10⁻³ kg de PE/(mol Ni)^{1/2}·h^{1/2}; ^c número de ramificações por 1000 átomos de carbono na cadeia principal

A produtividade também é fortemente influenciada pela pressão de monômero utilizada. A produtividade obtida aumenta de 1,42·10³ para 5,83·10³ quando a pressão utilizada passa de 1 para 5,2 atm para uma mesma temperatura de reação (comparar entradas 5 e 6).

Mais interessante é a influência que as condições reacionais utilizadas exercem sobre as propriedades destes materiais poliolefinicos.

Os polímeros obtidos em hexano apresentam maior peso molecular (Mw) que aqueles obtidos em tolueno nas mesmas condições reacionais. A 0°C os polietilenos obtidos em hexano apresentam peso molecular de 600·10³ g·mol⁻¹ comparados aos 408·10³ g·mol⁻¹ do correspondente material obtido em tolueno.

Em todos os sistemas o aumento da temperatura de reação, para uma mesma pressão de monômero, determina um decréscimo no peso molecular dos materiais. Por exemplo, para os materiais obtidos em hexano, o peso molecular varia desde 600·10³ g·mol⁻¹ (entrada 4, 0°C) até 150·10³ g·mol⁻¹ (entrada 6, 50°C). Para os materiais obtidos em tolueno o peso molecular varia de 408·10³ g·mol⁻¹ (entrada 1, 0°C) a 128·10³ g·mol⁻¹ (entrada 3, 50°C).

Como esperado de trabalhos prévios,^{4,9,10} o aumento da temperatura determina um incremento no grau de ramificação, pelo aumento das reações de β -eliminação de hidreto que pode ser visualizado pelo decréscimo da T_m (e posterior desaparecimento desta) ou, mais diretamente, pela análise de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (¹³C RMN). Os materiais obtidos a 0°C, tanto em tolueno quanto em hexano, apresentam T_m (119 e 116°C respectivamente), e teor de cristalinidade em torno de 30%, enquanto que os polímeros obtidos em temperaturas mais altas não apresentam T_m, fato atribuído ao alto grau de ramificação destes materiais, não apresentando cristalinidade. É digno de nota o grau excepcionalmente alto de ramificação das amostras obtidas a 50°C: 187

ramificações por 1000C em tolueno (entrada 3) e 218/1000C em hexano (entrada 6). Este grau de ramificação caracteriza estes polietilenos como hiperamificados.

Contrariamente ao esperado, não foi possível determinar uma clara influência da pressão de monômero sobre as propriedades dos materiais. A preponderância de reações de inserção sobre as reações de β -eliminação de hidreto, gerando polímeros mais lineares, que seria esperado quando a pressão de etileno passa de 1 para 5,2 atm., não foi observada, sendo que os respectivos materiais apresentam praticamente o mesmo grau de ramificação (107 vs 115 por 1000C). Além disso, surpreendentemente, ocorre diminuição sensível do peso molecular (de 265 para 162 g·mol⁻¹). O aumento da pressão de monômero até 15,4 atm. gera polímeros que não apresentam cristalinidade e possuem grau de ramificação de 111 ramificações/1000C (entrada 9). Novamente o aumento da pressão não gera o efeito esperado, sendo que neste caso, o aumento sensível da temperatura e a utilização de hexano como solvente geram efeito contrário à pressão.

A natureza hiperamificada destes polietilenos pode ser visualizada pela análise de RMN ¹³C mostrada na Figura 1. Nestas amostras, o grau de ramificação é tão elevado, que uma distribuição randômica perfeita das ramificações não comportaria segmentos lineares (δ^+ , δ^+), que são caracterizados pelo sinal em 30,00 ppm. A existência deste pico é resultado da ocorrência de segmentos lineares, que neste caso podem ser calculados, como constituindo cerca de 14% da cadeia principal. Consequentemente, a parte da cadeia principal referente ao segmento ramificado, pode ser recalculado em 86%, subindo a taxa de ramificação para cerca de 25%.

Outras evidências do grau de ramificação sobre a estrutura e propriedades dos polietilenos obtidos podem

ser obtidas através da análise da propriedades dinâmico-mecânicas destes materiais.

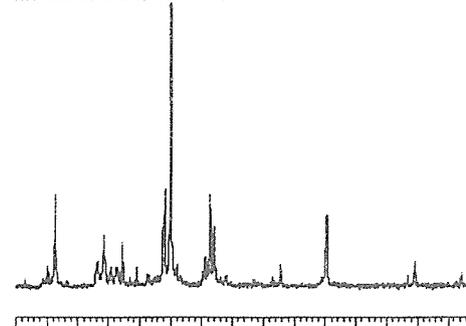


Figura 1. Espectro de ¹³C RMN dos polietilenos obtidos com o sistema I/ MAO. Note-se a presença do pico em 30 ppm relativo ao sinal dos carbonos ramificados (δ^+ , δ^+).

O processo de relaxação do polietileno é fortemente influenciado por variáveis que descrevem seu estado cristalino-amorfo, tal como cristalinidade, espessura lamelar e espessura da camada amorfa.^{11,12,13} Três transições identificadas convencionalmente como α , β e γ podem ser observadas para o polietileno em ordem decrescente de temperatura. A transição α é observada num intervalo entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão; a transição β é observada no intervalo entre -55 a 20°C e, por fim, a transição γ é observada numa faixa mais estreita de temperatura que vai de -140 a -100°C.¹⁴ A Figura 2 apresenta as curvas do amortecimento mecânico (Tan δ) vs temperatura para os polímeros obtidos nas reações realizadas utilizando-se hexano como solvente e pressão de eteno igual a 1 atm., onde variou-se a temperatura de polimerização de 0 a 50°C (entradas 4-6).

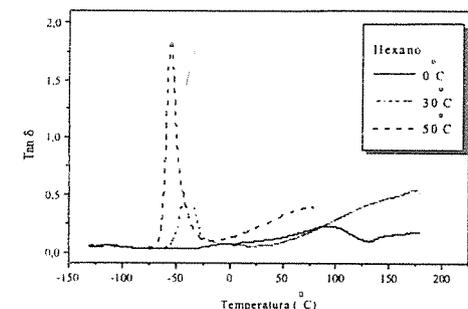


Figura 2. Curvas Tan δ dos polietilenos obtidos em hexano.

A análise das curvas mostra grande variação nas intensidades referentes à transição β bem como na temperatura em que são detectados os sinais. Ocorre uma

importante modificação na intensidade do sinal com o aumento da temperatura de polimerização. O polímero obtido a 30°C (entrada 5) apresentou uma intensidade na Tan δ de 0,58 para esta transição, com o aumento da temperatura para 50°C (entrada 6) a intensidade aumenta para 1,85. Não foi detectada a transição β para a amostra obtida a 0°C (entrada 4), visto que nesta temperatura o polímero formado apresenta menos ramificações, sendo detectada uma cristalinidade de 29% na amostra. É importante salientar que o aumento da intensidade da transição β acompanha o aumento do grau de ramificação¹⁵ das amostras determinado por RMN ¹³C (ver Tabela 1). Também é possível constatar o deslocamento da temperatura do sinal de -40°C a -55°C, conforme aumenta a temperatura de polimerização. As curvas de Tan δ mostram que não há variação significativa nos sinais referentes a transição γ e conforme muda a temperatura de polimerização, sendo este sinal de baixa intensidade para todas as amostras (0,06) e na mesma temperatura (-120°C), indicando que esta transição não é influenciada pelo índice de ramificação dos polímeros. A transição α que é relacionada com as modificações nos domínios cristalinos antes da fusão e depende principalmente da espessura do cristalito e do método de cristalização e recristalização, está presente apenas na amostra obtida a 0°C.

A Figura 3 apresenta o comportamento do módulo de elástico (E') com as diferentes temperaturas utilizadas nas reações de polimerização.

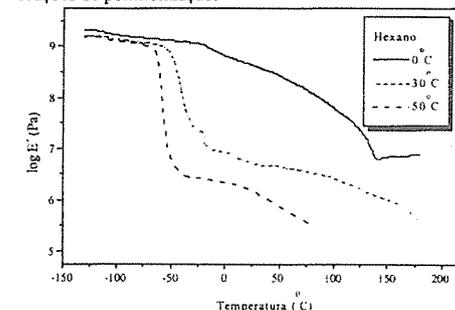


Figura 3. Módulo elástico dos polietilenos obtidos em hexano

Observa-se que até a temperatura de -58°C todas as amostras apresentam praticamente os mesmos valores para E' (entre 10^{9,2} e 10^{9,1} Pa), sendo que acima desta temperatura o comportamento de E' é diferenciado conforme a temperatura empregada nas reações de polimerização. Para o polietileno obtido a 50°C ocorre uma queda brusca do módulo de 10^{9,1} a 10^{6,4} Pa em -58°C mantendo o mesmo perfil até 40°C onde decresce novamente até 10^{5,5} Pa, escoando totalmente em aproximadamente 80°C. Para o polímero obtido a 30°C a perda em E' ocorre a -44°C, ocorrendo variação de 10^{9,1} a

$10^{6.7}$ Pa, ocorrendo após este ponto, diminuição gradual até $10^{6.0}$ Pa 130°C . Por fim, o polímero obtido a 0°C não apresenta perda acentuada em E' , ocorrendo uma diminuição gradual a partir de -40°C até a temperatura de 140°C , variando entre $10^{9.0}$ e $10^{7.5}$ Pa, ficando dentro da faixa do polietileno linear (em torno de 10^8 Pa). Os valores de E' observados para o PE obtido a 30°C , onde ocorre uma perda de $10^{9.1}$ a $10^{6.7}$ e depois a $10^{6.0}$, abrange uma faixa que vai desde o polietileno linear de baixa densidade até o polietileno de muito baixa densidade obtido pelo processo metalocênico ou Ziegler-Natta. Quanto ao material proveniente da reação efetuada a 50°C observa-se que os valores de E' são inferiores aos observados para o polietileno de muito baixa densidade, ($10^{5.5}$ Pa) em torno de 50°C .^{16,17} Em vista dos comportamentos diferenciados de E' pode-se afirmar que o aumento da temperatura, nas condições reacionais utilizadas, atua como um agente plastificante, em função do aumento do índice de ramificações proporcionado.¹⁸

Estes comportamentos diferenciados são observados apenas com a variação de temperatura, para as amostras obtidas nas mesmas condições utilizando tolueno como solvente não foi observada diferenças no comportamento de E' bem como de $\tan \delta$ (entradas 1-3) quando comparadas com os polímeros obtidos em hexano.

Conclusões

Neste trabalho mostramos que os complexos α -diimina de níquel (I) associados ao MAO como cocatalisador são capazes de polimerizar o eteno em condições brandas, gerando polietilenos hiperamificados.

Fato destacado é o efeito do uso do hexano como solvente de reação, que levou a um aumento na taxa de ramificação assim como permitiu o uso de temperaturas de reação mais elevadas, extremamente interessantes sob o ponto de vista de emprego em processo industrial de polimerização.

A análise das propriedades dinâmico-mecânicas destes materiais mostra a profunda alteração de comportamento em função da temperatura de reação. Quanto maior a temperatura de reação maior o conteúdo interfacial nestes polietilenos, diminuindo sua cristalinidade e fazendo que estes materiais possam adquirir tanto comportamento de plásticos quanto de elastômeros, em função dos parâmetros reacionais escolhidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERGS pelo suporte financeiro. F. A. K. é aluno de mestrado do CPGQUI-UNESP-Araquara-SP e juntamente com F. F. M. agradecem ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
2. L. K. Johnson et al., W. O. 96/23010. E. J. DuPont de Nemours and Comp. E University of North Carolina at Chapel Hill; *Chem. Abs.*, **1996**, *125*, 222773t.
3. S. J. McLain, E. F. McCord, L. K. Johnson, S. D. Ittel, L. T. J. Nelson, S. D. Arthur, M. J. Halfhill, M. F. Teasley, D. J. Tempel, C. M. Killian, M. Brookhart, *ACS Polymer Prepr.*, **1997**, *38(1)*, 772.
4. L. C. Simon, R. S. Mauler, R. F. De Souza, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1999**, *37(24)*, 4656-4663.
5. O. Vogl, *J. Mol. S. - Pure Appl. Chem.*, **1998**, *A35(7&8)*, 1017-1035.
6. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kraschwitz, *Enc. of Polym. Sci. and Eng.*, John Wiley & Sons, New York, **1988**, *V.12*, 527.
7. T. Schleis, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mühlhaupt, *J. Organom. Chem.*, **1998**, *569*, 159-167.
8. F. F. Nunes, R. S. Mauler, R. F. de Souza, G. B. Galland, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1620.
9. F. F. N. Escher, R. S. Mauler, R. F. de Souza, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, *12(1)*, 47-51.
10. R. F. De Souza, R. S. Mauler, L. C. Simon, F. F. Nunes, D. V. S. Vescia, A. Cavagnoli, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 795.
11. A. J. Peacock, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1990**, *28*, 1917.
12. L. Mandelkern, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 337.
13. S. Hosoda, A. Vermurer, *Polym. J.*, **1992**, *29*, 939.
14. K. H. Nitta, A. Tanaka, *Polymer*, **2001**, 1219.
15. S. D. Clas, D. C. McFaddin, K. E. Russel, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1987**, *25*, 1057.
16. Y. P. Khanna, E. A. Yuri, T. J. Taylor, V. Vickroy, R. Abbott, *Macromolecules* **1985**, *18*: 1302.
17. P. Starck, *Eur Polym. J.*, **1997**, *33(3)*, 339.
18. L. C. Simon, R. F. de Souza, J. B. P. Soares, R. S. Mauler, *Polymer*, **2001**, *42*, 4885.



Combinatorial Chemistry of Materials, Polymers and Catalysts

Wilhelm F. Maier

University of the Saarland
Germany

Resumo - Abstract

The need for new catalysts and materials has never been satisfied by conventional methods. Chemical diversity is much too large to be explored systematically. Combinatorial chemistry applied to the discovery of new catalysts and materials can provide new lead structures, which has already been demonstrated by pioneers in the field. Combinatorial chemistry is much more than just a multiplication of experiments. In order to provide the results expected, combinatorial chemistry requires the combination of library preparation, characterization, identification of the desired properties and retrievable collection of the accumulated data in an intelligent data base.

We have been engaged in the manual and automated preparation of catalyst libraries by liquid phase techniques (sol-gel-process and hydrothermal synthesis) for a variety of applications. The chemical nature of the components prepared on the library is not only a product of the liquid phase reaction conditions, but also of the drying and calcination process. High-throughput characterization of the library components is therefore as important as the identification of desired materials properties. Automated micro-X-ray-fluorescence spectrometry with a commercial instrument has been used successfully to identify chemical compositions of library components.

Due to our interest in the discovery and development of new heterogeneous catalysts we have been engaged in the development of new catalysts by combinatorial approaches. Several new techniques for the identification of catalytic properties had to be developed. For the sensitive detection of reaction energies on catalyst libraries emissivity corrected IR-thermography has been developed. It is used to identify catalytic activity of library components through the heat of reaction with high efficiency. This method has been applied to total oxidation, selective oxidation and hydrogenation reactions. Although much slower, but more detailed information was obtained with spatially resolved mass spectrometry. In a simple set-up product composition of selective oxidation reactions has been scanned with mass spectrometry.

The power of combinatorial approaches for the discovery of new catalysts is demonstrated with new photocatalysts for water detoxification with visible light.

References:

- 1) A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 23644-2647.
- 2) J. Klein, K.W. Lchmann, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3369-3372.
- 3) W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, No. 9, 1216-1218.
- 4) M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2791.
- 5) C. Lettmann, H. Hinrichs, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) in print.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Abras, A.	466		
Abreu, C.M.	1132		
Adúriz, H.R.	545		
Alvarez, A.M.	758		
Alvarez, H.M.	359		
Alves, O.L.	176		
Amadeo, N.	566		
Andrade, H.M.C.	592	905	
Antunes, O.A.C.	154	319	332
	359	1061	1116
Anunziata, O.A.	832	961	967
Aouine, M.	56		
Apestequia, C.R.	182	507	554
Appel, L.G.	204	258	437
	622	633	724
Aranda, D.A.G.	134	154	228
	319	408	449
	793	1061	1084
	1116	1124	
Araújo, A.S.	1000		
Araújo, E.C.C.	34		
Assaf, E.M.	689		
Assaf, J.M.	62	689	
Assis, M. das D.	124		
Augusto, C.C.C.	443		
Autino, J.C.	100		
Ayude, A.	276		
Azzellini, G.C.	871		

B

Baggini, L.P.	97		
Baibich, I.M.	551		
Baldanza, M.A.S.	232	770	
Barbosa, C.M.B. de M.	934		
Barbosa, F.A.	821		
Barbosa, L.V.	809	850	
Barendregt, R.	657		
Baricri, L.G.	838		
Baronetti, G.	402		
Barros, H.J.V.	338		
Bastiani, R.	736		
Bastos, F. dos S.	855		
Batista, A.A.	313		
Batista, M.S.	222	1017	
Baugis, G.L.	916		
Bayón, J.C.	338		
Becerra, A.M.	129		
Belelli, P.G.	1176		
Beltramone, A.R.	967		
Beltrão Neto, B.D.	486		
Bengoa, J.F.	758		

Bentes Jr, A.M.P.

Bentes Jr, A.M.P.	736		
Bernardi Jr., J.L.	861		
Bhering, D.L.	1006		
Bianchini, D.	1187		
Bidart, A.M.F.	877		
Bittencourt, C.L. da R.	695	844	
Bittencourt, C.P.	984		
Bittencourt, R.C.P.	844	984	
Bizzo, H.R.	332	359	
Blanco, M.N.	100	148	
Boaventura, J.S.	610	1165	
Bogado, A.L.	313		
Borges, A.P.S.	877		
Borges, C.P.	74		
Borges, L.E.P.	106	210	
Bosch, P.	628		
Botto, I.L.	118	899	
Boveri, M.	402		
Braga, C.F.	343		
Brandão, S.T.	1165		
Brasil, M.C.	291		
Britto, J.M.	799		
Brun, M.	216		
Bueno, J.M.C.	34	496	507
	571	667	815
	1072		
Buffon, R.	86	297	657
Bulbulian, S.	628		
Bussi, J.	51	1120	

C

Cabello, C.I.	118	899	
Cáceres, C.V.	100	148	
Cagnoli, M.V.	758		
Caliman, E.	144		
Câmara, L.D.T.	793		
Camorim, V.L.D.L.	922		
Campani, A.D.	1254		
Campos, F.C.	871		
Canafoglia, M.E.	899		
Carabineiro, S.A.	45		
Cardoso, D.	753	838	1041
	1046	1052	
Cardoso, M.J.B.	645		
Carneiro, J.W. de M.	154	1061	1116
	1124		
Carreño, N.L.V.	471		
Carvalho, N.M.F.	359		
Carvalho, R.M.	1202		
Casagrande, A.C.A.	1227		

Casagrande Jr., O.L.

Casagrande Jr., O.L.	1148	1154	1227
	1233	1239	1244
	1249	1258	
	391	545	
Casella, M.L.	391		
Castiglioni, J.R.	168		
Castro-Luna, A.E.	129		
Casuscelli, S.G.	148	576	
Caumo, L.	809	850	
Cavalcanti, L.F.N.	243		
Cesar, D.V.	482		
Cobo, A.J.G.	513		
Constantino, A.M.	154		
Conz, V.	809	850	
Corma, A.	01		
Correia, R.J.	776	1056	
Costa, A. de F.	827		
Costa, J.L.R.	580		
Coutinho, E.B.	74		
Crivello, M.	148		
Crivello, M.E.	576		
Cunha, D. dos S.	486		

D

Da Costa, S.R.R.	995		
da Cruz, G.M.	476	486	491
da Cunha, F.V.	1193		
Dalchiale, A.	1120		
Dallago, R.M.	551		
Dallmann, K.	297		
D'Amato, M.A.	426		
Damiani, D.	23	198	535
	1176		
Damyanova, S.	34		
da Rosa, R.G.	323		
da Silva, A.C.	302		
da Silva, A.D.	332		
da Silva, C.C.	934		
da Silva, C.M.	154	1116	
da Silva, J.M.	491		
da Silva, J.W.	513		
da Silva, K.A.	80		
da Silva, L.P.	1254		
da Silva, M.A.P.	252	911	1011
da Silva M.F.S.	188		
da Silva, M.I.P.	821		
da Silva, M.J.	327		
da Silva, P.R.N.	683		
da Silva, V.T.	639		
Daturi, M.	633		
David, J.M.	799		
de Abreu, C.A.M.	343	934	
de Almeida, R.M.	706		
de Araújo, G.C.	414	580	695
de Castro, F.R.	916		
de Farias, A.M.D.	56	172	
de Jesus, C.P.	701		

de Jesus, D.S.	414		
de la Piscina, P.R.	432	539	
de Lecea, C.S.-M.	40		
D'Elia, E.	332		
Delichere, P.	216		
de Lima Filho, N.M.	343		
de Lima, O.A.	855		
Dellacassa, E.	51		
de Mattos, P.B.	164		
de Mello, L.F.	216	232	
de Melo, R.A.A.	1017		
de Menezes, S.M.C.	916	1011	
de Miguel, S.R.	40		
de Oliveira, A.S.	799		
de Oliveira, B.N.	651		
de Oliveira, C. da S.B.	1061		
de Oliveira, E.R.	529		
de Oliveira, K.C.B.	302		
de Oliveira, M.L.	683		
de Oliveira, P.G.P.	56	172	604
de Oliveira, W.	916		
de Resende, N.S.	164	748	1078
Descotes, G.	343		
de Sousa, A.P.G.	673		
de Souza, A.T.C.P.	144		
de Souza, A.O.	176		
de Souza, K.R.	645		
de Souza, M.O.	809	850	
de Souza, M.P.	144		
de Souza, P.R.N.	154	1061	1124
de Souza, R.F.	349	373	382
	809	850	1148
	1154	1160	1212
	1233	1244	1249
	1258		
de Vargas, S.P.	502		
Dias, J.A.	144		
Dias, J.A.C.	62		
Dias, S.C.L.	951		
Di Cosimo, I.	182		
Dieguez, L.C.	651	882	1181
Dockal, E.R.	805		
Domingues, S.M.	799		
dos Santos, A.C.B.	821		
dos Santos, E.N.	302	338	
dos Santos, J.H.Z.	23	1187	1193
	1216	1244	1254
Dos Santos, L.	182		
dos Santos, L.T.	989		
dos Santos, M.C.	385		
Dullius, J.E. de L.	373		
Dupont, J.	285	363	373
	382	1216	
Duran, R.M.	667		
Durão, M.C.	258		
Dutra, M.R.A.	701		

