

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS

TÍTULO DA TESE

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO BENZENO A ANIDRIDO MALEICO

Autor: Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio Suñé

Orientador: João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

*João Alexandre F. Rocha Pereira*

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química como parte  
dos requisitos exigidos para  
obtenção do título de Doutor

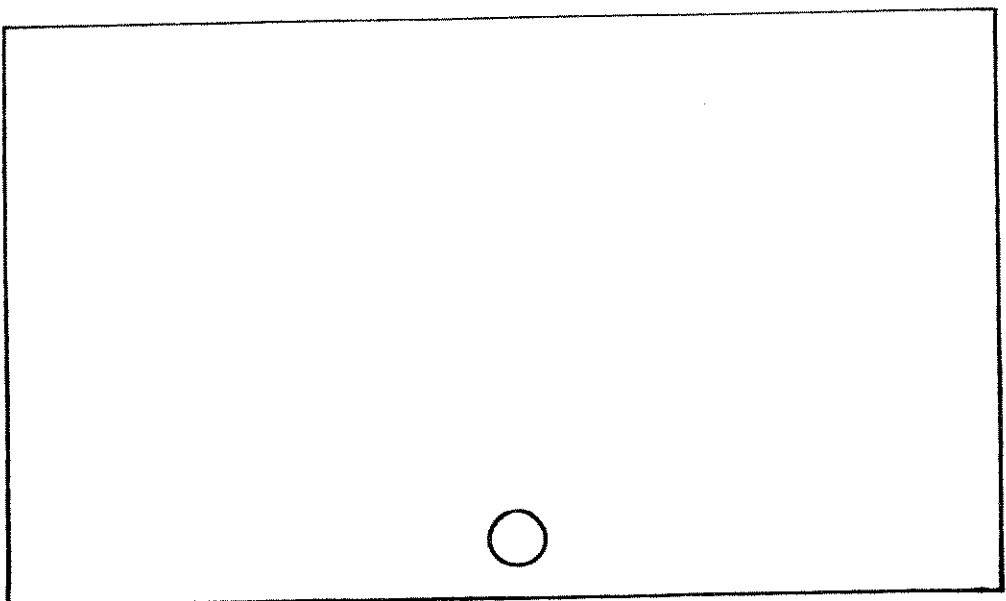
CAMPINAS - SP

1993

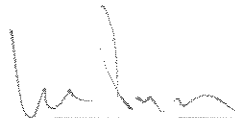
UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Su 728
V.	
T.	19325
PP.	26493
	<input checked="" type="checkbox"/> X
PREÇO	C.R. 100.000,00
DATA	08/06/93
N.º CPI	

CM-00045268-6

Ficha Catalográfica  
elaborada pela Biblioteca Central



Tese defendida e aprovada, em 31 de março de 1993, pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira  
(orientador)



---

Profª Drª Heloysa Martins de Carvalho Andrade



---

Prof. Dr. Fernando Galebeck



---

Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes



---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado, defendida por Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio Suñé, e aprovada pela Comissão Julgadora em 31.03.93.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio Suñé', written in a cursive style.

*A Luis Antônio,  
Roberta, Renata e Maria Fernanda*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira pela orientação com grande dedicação, incentivo e amizade.

A Profa. Maria de Fátima dos Santos Lopes pela colaboração e amizade constantes.

A Profa. Eliane Martins de Santana pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani pela colaboração.

A Engenheira Riseuda Pereira de Sousa e ao aluno Alderson Adães Mota Ribeiro pela colaboração no desenvolvimento da parte experimental da tese.

Aos técnicos Josenildes Gomes da Silva e Bernardino de Almeida Monteiro Filho pela colaboração e apoio constantes.

Ao Prof. Dr. Manoel Jeronimo Moreira Cruz pela colaboração através da realização das análises de microsonda eletrônica.

Ao Prof. Tersandro Paz do Rego Monteiro pela colaboração através da realização das análises de difração de raios X.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo apoio financeiro.

SUNÉ, Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio. *Oxidação Catalítica do Benzeno a Anidrido Maleico*. Campinas, FEQ/UNICAMP. Março de 1993. 244 p. Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

## RESUMO

A reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico foi estudada através da revisão da literatura, da preparação de catalisadores suportados, da caracterização dos catalisadores, da avaliação destes catalisadores em uma montagem experimental com reator de leito fixo, da determinação da cinética da reação em condições isotérmicas e da modelagem e simulação de um reator industrial.

Três séries de catalisadores foram preparadas através da adição de diferentes teores dos promotores níquel, cobalto e antimônio sobre a formulação básica. Foram também preparados catalisadores com a adição simultânea dos promotores níquel e cobalto e utilizando suporte de área específica reduzida. A formulação básica dos catalisadores foi  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5$  com as razões molares  $MoO_3:V_2O_5$  e  $P_2O_5:V_2O_5$  de 1:3 e 1:21,7 respectivamente. O método de preparação dos catalisadores foi a impregnação por via úmida em suporte de  $\alpha$ -alumina de origem nacional. Os experimentos foram conduzidos em uma montagem com reator de leito fixo em condições isotérmicas (diâmetro interno = 6,35 mm), acoplado em linha a um cromatógrafo a gás para a análise da mistura efluente do reator.

Os testes experimentais objetivaram avaliar o efeito dos promotores níquel, cobalto e antimônio assim como do efeito sinérgico níquel-cobalto e da redução da área específica do suporte na atividade/seletividade dos catalisadores. Foram realizados ainda experimentos visando analisar o método de preparação dos catalisadores, os efeitos de variações no processo de ativação dos catalisadores e os efeitos da interação reação homogênea - reação heterogênea.

A partir dos resultados experimentais concluiu-se que os catalisadores de melhor desempenho de cada série apresentam os seguintes teores (em peso) de promotores na mistura de precursores para formar a fase ativa: 1,5% de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (série níquel), 7,0% de  $Co_2O_3$  (série cobalto) e 5,0% de  $Sb_2O_3$  (série antimônio). O catalisador contendo, na sua formulação, níquel e cobalto simultaneamente apresentou maior seletividade e atividade que aqueles com cada um destes promotores separadamente.

Os resultados experimentais mostraram também que a redução da área específica do suporte melhorou o desempenho de catalisadores com ação fortemente oxidativa e que a associação do processo homogêneo junto ao heterogêneo só ocorre relativamente à cinética de desaparecimento do anidrido maleico.

Os parâmetros cinéticos foram estimados para o catalisador com 5% de  $Sb_2O_3$  através de correlações empíricas e para o catalisador com 7% de  $Co_2O_3$  utilizando o modelo de Mars e van Krevelen. Os parâmetros determinados permitiram uma boa concordância entre os

resultados experimentais e os calculados.

Todos os catalisadores foram analisados e caracterizados usando várias técnicas modernas.

Um modelo unidimensional pseudo-homogêneo foi desenvolvido e utilizado na modelagem do reator industrial, que apesar de simplificado, descreveu de forma satisfatória os perfis de temperatura e concentração ao longo do reator. Os dados cinéticos obtidos mostraram-se confiáveis para o projeto de reatores catalíticos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Benzeno, anidrido maleico, oxidação catalítica, vanádio, molibdênio, fósforo, níquel, cobalto, antimônio, reator tubular de leito fixo, parâmetros cinéticos, modelo redox, modelo de Mars e van Krevelen, modelo unidimensional pseudo-homogêneo.



SUNÉ, Leticia Soares de Vasconcelos Sampaio. *Catalytic Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride*. Campinas, FEQ/UNICAMP. 1993, March. 244 p. Thesis presented to the Chemical Engineering Doctor Science Course of Chemical Engineering Faculty of UNICAMP.

## ABSTRACT

The catalytic oxidation of benzene to maleic anhydride has been studied in the present work. A detailed analysis of the literature is presented. Various supported catalysts were developed and tested in a fixed bed tubular reactor. The reaction kinetics parameters determined. Finally, a model to predict the behaviour of a pilot plant reactor is presented and the simulation results analysed.

Three series of catalysts were prepared, each one having a basic and common compositions and based on the main promoter added nickel, cobalt or antimony. For each series various catalysts with different promoter contents were prepared. Also, were prepared catalysts with the simultaneous addition of two promoters (nickel and cobalt) as well as catalysts whose surface specific area of the support was reduced.

All the catalysts were prepared through the wet method using  $\alpha$ -alumina. The experimental equipment consisted of a fixed bed tubular reactor, i.d. 1/4", operated under isothermic conditions, in the range of 380 to 500°C, using a oven with PID temperature control. A gas chromatograph on-line was used to analyse all the gases out of reactor.

The experimental runs permit to analyse the effect of the promoters (nickel, cobalt and antimony), the synergetic effects of the nickel-cobalt combination and the specific area reduction of the support on the activity and selectivity of the catalyst for the benzene oxidation to maleic anhydride. Also, several runs were carried out to analyse the catalyst preparation method, the process of catalyst activation and the interaction of the homogeneous-heterogeneous reaction mechanism.

The experimental results shows that the best catalyst of each series were those obtained from liquid solution for wet impregnation have 1.5% of  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (nickel series), 7.0% of  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (cobalt series) and 5.0% of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (antimony series). The catalysts containing two promoters (nickel and cobalt) show a higher selectivity and activity that those containing nickel or cobalt alone.

Also, the experimental results shows that the reduction of the specific area of the support results in a better performance of the catalyst of high oxidative action and that the interaction homogeneous-heterogeneous occurs only for the kinetics of the maleic anhydride disappearance.

The kinetics parameters were estimated for the 5.0%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  catalyst through empirical correlations, and for the 7.0%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  catalyst from the Mars and van Krevelen model. The determined parameters permits to obtain a good agreement between calculated

modern techniques.

A unidimensional model pseudo-homogeneous was developed to predict the behaviour of a pilot plant reactor. Although, simplified, this model permits to describe accurately the axial profiles of temperature and composition, thus showing that the kinetic data obtained in our experiments shows to be reliable for the industrial modelling of the reactor for the benzene oxidation to maleic anhydride.

**KEY WORDS:** Benzene, maleic anhydride, catalytic oxidation, vanadium, molybdenum, phosphorous, nickel, cobalt, antimony, fixed bed tubular reactor, kinetics parameters, redox model, Mars and van Krevelen model, pseudo-homogeneous unidimensional model.

## ÍNDICE GERAL

	Página
NOMENCLATURA	xi
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 - REVISÃO DA LITERATURA	3
1.1 - Introdução	3
1.2 - Aspectos gerais da reação	5
1.3 - Modelos de reação	14
1.3.1 - Modelo de oxidação-redução	14
1.3.2 - Modelo estacionário de adsorção	18
1.3.3 - Modelo de Hinshelwood	18
1.3.4 - Modelo de Langmuir-Hinshelwood	21
1.4 - Aspectos das trocas de oxigênio	23
1.5 - Interação reação homogênea-reação heterogênea	27
1.6 - Catalisador	29
1.6.1 - Óxidos simples e misturas de óxidos de vanádio	29
1.6.2 - Sistemas binários $V_2O_5-MoO_3$	32
1.6.3 - Promotores catalíticos	41
1.7 - Desativação do catalisador	47
1.8 - Reator para a avaliação dos catalisadores	49
1.9 - Conclusões	51

Capítulo 2 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	55
2.1 - Introdução	55
2.2 - Preparação do catalisador	56
2.2.1 - Suporte catalítico	57
2.2.2 - Métodos de preparação	59
2.3 - Tipos de catalisadores preparados	61
2.4 - Ativação do catalisador	64
2.4.1 - Oxidação	64
2.4.2 - Redução	65
2.5 - Aparelhagem experimental	66
2.5.1 - Descrição geral da montagem experimental	66
2.5.2 - Alimentação dos reagentes	69
2.5.3 - Reator	70
2.5.4 - Equipamento analítico	75
2.5.5 - Calibração do equipamento analítico	78
2.5.6 - Descrição dos demais equipamentos e acessórios da montagem experimental	80
2.6 - Metodologia	83
 Capítulo 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	 86
3.1 - Introdução	86
3.2 - Composição química	86
3.2.1 - Absorção atômica	86
3.2.2 - Microsonda eletrônica	89
3.2.3 - Análise XPS - Espectroscopia fotoeletrônica	93
3.3 - Identificação da natureza dos compostos químicos: difração de raios X	95
3.4 - Dispersão dos elementos na estrutura: microsonda eletrônica	99

3.5 - Área específica: método B.E.T.	107
3.6 - Conclusões	108
Capítulo 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	109
4.1 - Introdução	109
4.2 - Formulação do catalisador	109
4.2.1 - Influência do teor em níquel	109
4.2.2 - Influência do teor em cobalto	113
4.2.3 - Influência do teor em antimônio	117
4.2.4 - Efeito sinérgico níquel - cobalto	124
4.3 - Análise do método de preparação do catalisador	127
4.4 - Efeitos de variações no processo de ativação do catalisador	129
4.4.1 - Efeito do tempo de estabilização	129
4.4.2 - Efeito do tempo de oxidação	132
4.5 - Efeito da diluição do leito catalítico	133
4.6 - Efeito da redução da área específica do catalisador	136
4.6.1 - Catalisador com os promotores níquel e cobalto	136
4.6.2 - Catalisador com o promotor antimônio	139
4.7 - Conclusões	140
Capítulo 5 - ANÁLISE CINÉTICA E MODELO DA REAÇÃO	143
5.1 - Introdução	143
5.2 - Metodologia da análise cinética	144
5.3 - Correlações empíricas	147
5.4 - Estimativa de parâmetros em modelos algébricos não lineares	152

5.4.1 - Método de Newton-Gauss	154
5.4.2 - Método de Marquardt	156
5.4.3 - Estimativa de parâmetros para o modelo de Mars e van Krevelen	157
5.5 - Conclusões	164
Capítulo 6 - MODELAGEM MATEMÁTICA	165
6.1 - Considerações gerais	165
6.2 - Estrutura do modelo	166
6.3 - Resolução do modelo	171
6.4 - Conclusões	175
Capítulo 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	177
ANEXO A - ESPECIFICAÇÃO DOS REAGENTES	183
ANEXO B - PROPRIEDADES FÍSICAS DO BENZENO E DO ANIDRIDO MALEICO	185
ANEXO C - ANÁLISE DA MICROSONDA ELETRÔNICA	188
ANEXO D - ESPECTRO DA MICROSONDA ELETRÔNICA	190
ANEXO E - ESPECTRO DE ANÁLISE XPS	192
ANEXO F - DIFRATOGRAMA	194
ANEXO G - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS	196

ANEXO H - CONSTANTES E PARÂMETROS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO	215
ANEXO I - LISTAGEM DE PROGRAMA	218
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221

NOMENCLATURA

- A → fator pré-exponencial na expressão de Arrhenius  
(mol/g h atm)
- $C_h$  → concentração do hidrocarboneto fase gasosa  
no modelo de Hinshelwood (moles/l)
- $C_o$  → concentração do oxigênio na fase gasosa  
no modelo de Hinshelwood (moles/l)
- $C_p$  → capacidade calorífica à pressão constante (cal/g °C)
- $D_t$  → diâmetro do reator (cm)
- $\mathcal{D}_{r,A}$  → difusividade mássica efetiva radial (cm<sup>2</sup>/s)
- $\mathcal{D}_{z,A}$  → difusividade mássica efetiva axial (cm<sup>2</sup>/s)
- $E_a$  → energia de ativação (cal/mol)
- $\varepsilon_i$  → erro experimental não observado para o experimento i
- $FA_o$  → fluxo de alimentação do componente A de referência  
(mol/h)
- G → velocidade mássica (g/s cm<sup>2</sup>)
- $h_{w_0}$  → coeficiente de transferência de calor na interface  
sólido-fluido da parede interna do reator tubular  
(cal/s cm<sup>2</sup> °C)
- $h_{w_1}$  → coeficiente de transferência de calor na interface  
sólido-fluido da parede externa do reator tubular  
(cal/s cm<sup>2</sup> °C)
- K → parâmetros não conhecidos de um processo de reação
- $\underline{K}$  → matriz das derivadas parciais
- $K_a$  → constante da taxa de adsorção do oxigênio no modelo  
de Hinshelwood (l/g s)
- $K_B$  → constante arbitrária do modelo Langmuir-Hinshelwood



- (mmHg)<sup>-1</sup>
- $K_0$  → constante arbitrária do modelo Langmuir-Hinshelwood  
(mmHg)<sup>-1</sup>
- $k_1, k_2, \dots$  → constante da taxa de reação (mol/g h atm)
- $k_{e_{ca}}$  → condutividade térmica efetiva axial (cal/s cm °C)
- $k_{e_{cr}}$  → condutividade térmica efetiva radial (cal/s cm °C)
- $k_{e_{ma}}$  →  $\mathcal{D}_{z,A} \bar{\rho}/M P_T$ , coeficiente de transferência de massa efetiva axial por difusão (mol/s cm atm)
- $k_{e_{mr}}$  →  $\mathcal{D}_{r,A} \bar{\rho}/M P_T$ , coeficiente de transferência de massa efetiva radial por difusão (mol/s cm atm)
- $M$  → número de parâmetros desconhecidos  $K$
- $\bar{M}$  → peso molecular médio da mistura (g/mol)
- $N$  → número de experimentos
- $N_{Bo}$  → número de moles de benzeno na alimentação do reator
- $N_B$  → número de moles de benzeno na mistura efluente do reator
- $P_H, P_A$  → pressão parcial do hidrocarboneto (atm)
- $P_{O_2}$  → pressão parcial do oxigênio (atm)
- $P_T$  → pressão total (atm)
- $Q$  → número de variáveis independentes em um processo de reação
- $R$  → constante dos gases ideais (cal/mol K)
- $\mathcal{R}$  → função da taxa de reação
- $R_t$  → raio do reator (cm)
- $r$  → coordenada radial
- $r_1, r_2, \dots$  → taxa da reação (mol/g h)
- $S$  → função objetivo
- $T$  → temperatura do fluido (°C)
- $T_{ent}$  → temperatura do fluido na entrada do reator (°C)

$T_w$	→ temperatura na parede do reator ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t$	→ tempo espacial característico (g h atm/mol)
$U$	→ coeficiente global de transferência de calor (cal/s $\text{cm}^2$ $^{\circ}\text{C}$ )
$W$	→ massa do catalisador (g)
$x_A$	→ conversão fracional do componente A
$X$	→ variável independente em um processo de reação
$Y$	→ variável dependente em um processo de reação
$\bar{Y}$	→ valor predito para a variável dependente em um processo de reação
$y_B$	→ fração molar do benzeno na alimentação do reator
$y_{O_2}$	→ fração molar do oxigênio na alimentação do reator
$z$	→ coordenada axial
$\beta$	→ número de moléculas de oxigênio
$\Delta H$	→ calor de reação (cal/mol)
$\epsilon$	→ porosidade do leito catalítico
$\theta$	→ fração da superfície do catalisador que contém sítios ativos
$\lambda$	→ multiplicador de Lagrange
$\bar{\rho}$	→ massa específica média da mistura ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\rho_B$	→ massa específica aparente do catalisador ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\tau$	→ $W/F\Lambda_0$ , tempo espacial modificado do componente A de referência (g h/mol)

## INTRODUÇÃO

As reações de oxidação catalítica de hidrocarbonetos aromáticos são de grande aplicação industrial dada a importância comercial de seus produtos. Entre estas reações podem ser destacadas a oxidação do naftaleno e do o-xileno a anidrido ftálico, tolueno e benzaldeído a ácido benzóico, antraceno a antraquinona e benzeno a anidrido maleico.

O estudo das reações de oxidação catalítica de hidrocarbonetos aromáticos envolve algumas dificuldades em razão destas possuírem complexos mecanismos de reação e de na maioria dos casos apresentarem alta exotermicidade o que dificulta separar os efeitos de transporte dos efeitos cinéticos. Um outro aspecto de complexidade destas reações é que muitas vezes o produto desejado apresenta-se instável, podendo haver uma sobre oxidação a CO e CO<sub>2</sub>, ocorrendo também uma reação paralela de queima direta do reagente. Torna-se necessário então um estudo cuidadoso das condições de operação e da composição do catalisador que otimizem a obtenção do produto desejado.

Em razão da alta exotermicidade da maioria destas reações não são atingidas condições isotérmicas no reator industrial. Como consequência, ocorre a formação de pontos quentes que podem favorecer reações indesejáveis e concorrer para a desativação do catalisador. Desse modo, o reator industrial requer um controle rigoroso das condições operacionais e para tal, torna-se necessário o desenvolvimento de modelos matemáticos que possam simular adequadamente os perfis de temperatura e concentração ao longo do reator.

Para que o modelo matemático reproduza satisfatoriamente o comportamento de um reator catalítico industrial é necessário dispor de parâmetros cinéticos confiáveis. A estimativa destes parâmetros exige estudos cinéticos cuidadosos desenvolvidos através de experimentos em condições isotérmicas.

Apesar dos esforços dos pesquisadores no sentido de estabelecer um conhecimento mais profundo dos vários aspectos destas reações muitas respostas se fazem necessárias para uma melhor elucidação do assunto.

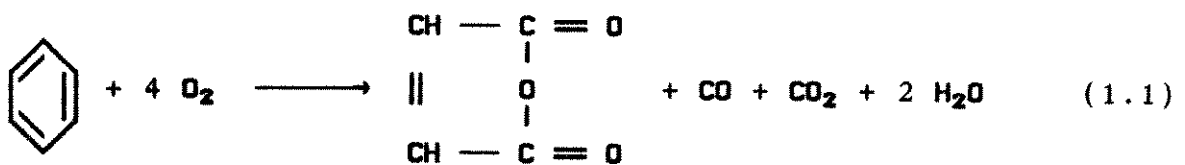
Buscando estudar alguns aspectos complexos associados às reações de oxidação catalítica de hidrocarbonetos aromáticos em fase gasosa, foi escolhida a reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico dado o baixo custo do benzeno e a facilidade de operação com o reagente líquido visto que, com a utilização de frascos saturadores, facilmente se forma a corrente gasosa de alimentação do reator. Outro aspecto fundamental é o interesse industrial desta reação não só do ponto de vista comercial mas também do ponto de vista de preparação de catalisadores, tecnologia de interesse e vital para o país.

## CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA

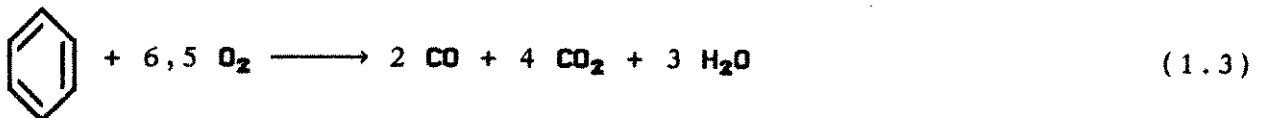
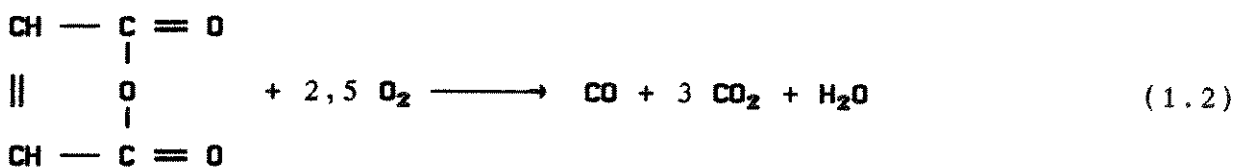
## 1.1 - INTRODUÇÃO

A oxidação catalítica em fase gasosa do benzeno para anidrido maleico foi descrita por *Weiss & Downs* [1] em 1920 e sua primeira produção industrial ocorreu em 1928.

A formação do anidrido maleico a partir do benzeno [2]



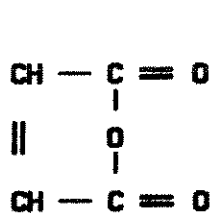
é acompanhada pelas reações de combustão do benzeno e do anidrido maleico



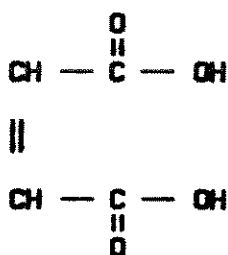
Esta rota para a obtenção do anidrido maleico utiliza um catalisador de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$  contendo pequenas quantidades de fósforo e níquel [3]. O reator industrial utilizado é uma unidade multitubulada de leito fixo, com resfriamento intenso de sais

inorgânicos fundidos, em razão da alta exotermicidade da reação, a qual libera 5800-7500 kcal por kg de benzeno reagido. O suporte do catalisador usado é alumina de baixa área superficial (em torno de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) para evitar que o processo seja limitado pela difusão nos poros, o que implica em queda da seletividade. Nas condições operacionais normalmente utilizadas, a alimentação do reator é composta de uma mistura em fase vapor com 1,0-2,0% molar do benzeno em ar, a pressão de trabalho um pouco acima da atmosférica, o tempo de contato da ordem de 0,5 a 1,0 s e a temperatura de reação entre  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ . Nos processos industriais a conversão atingida é de 97% a 98% com uma seletividade inicial de 74%, a qual cai gradualmente com o tempo. Sob condições normais, a vida útil do catalisador é da ordem de 2 a 3 anos.

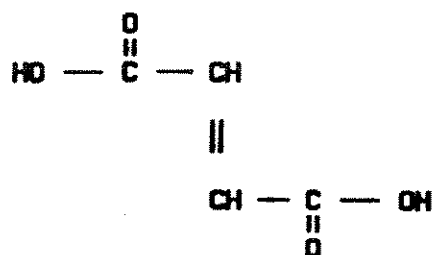
O anidrido maleico, juntamente com os ácidos maleico e fumárico constituem um grupo de produtos afins e de grande importância na indústria química.



ANIDRIDO  
MALEICO



ÁCIDO  
MALEICO



ÁCIDO  
FUMÁRICO

Os principais produtos obtidos a partir do anidrido maleico são: poliésteres, resinas, óleos de secagem, produtos de aplicação na agricultura (inseticidas, fungicidas e inibidores do crescimento), ácido fumárico, plásticos, lubrificantes, Acopolimeros, etc.

A maior aplicação do anidrido maleico é na formação de resinas. A reação primária de preparação das resinas de maleico é a esterificação. Uma polimerização adicional pode ser feita para a formação de moléculas tridimensionais que conduzem a resinas extremamente resistentes.

## 1.2 - ASPECTOS GERAIS DA REAÇÃO

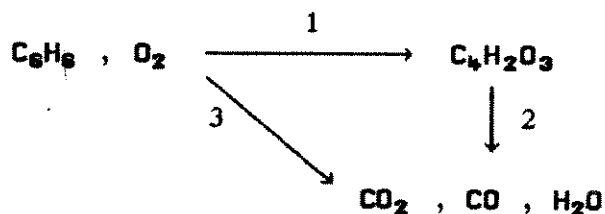
Após o trabalho de *Weiss & Downs* [1] surgiram várias publicações e patentes sobre a oxidação catalítica, em fase vapor, do benzeno a anidrido maleico bem como sobre assuntos relacionados a este tópico, trazendo conhecimentos relativos ao mecanismo da reação, à estrutura do catalisador baseado em  $V_2O_5 - MoO_3$  e aos fatores que influem na sua atividade/seletividade.

Uma revisão extensa sobre a oxidação catalítica de hidrocarbonetos é apresentada por *Margolis* [4].

A oxidação seletiva dos hidrocarbonetos aromáticos é favorecida pelos catalisadores  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  e  $WO_3$ , enquanto que os catalisadores de ação mais forte ( $NiO$ ,  $MnO_2$ ) e os metais ( $Pt$ ,  $Ni$ ,  $Au$ ) dão margem a uma degradação completa a  $CO_2$  e  $CO$  [4,5].

No caso específico do benzeno em presença de óxidos mistos  $V-Mo-O$  obtem-se grandes rendimentos de anidrido maleico a  $350^\circ C - 450^\circ C$  [6]. Alguns autores [5,7,8] tem sugerido que a reação desenvolve-se com a formação de produtos intermediários que incluem fenol, quinona e hidroquinona. Na literatura encontra-se também referência [1] à presença, entre os produtos de reação, de formaldeído, difenil e ácido acrílico. No entanto, o produto que industrialmente apresenta maior interesse econômico para ser

produzido a partir da oxidação catalítica do benzeno é o anidrido maleico e de acordo com vários pesquisadores [5,7,9] as principais reações envolvidas na sua produção podem ser descritas pelo seguinte esquema cinético triangular:



no qual ambas as reações 1 e 3 ocorrem com um certo número de intermediários de vida curta. Todavia, a determinação dos modelos para reações de oxidação catalítica de hidrocarbonetos sobre óxidos metálicos apresenta certa dificuldade em razão da complexidade das reações envolvidas, da diversidade de produtos formados e da carência de informações sobre os fenômenos elementares que ocorrem a nível de catalisador.

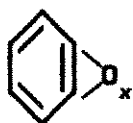
Apesar dos esforços que tem sido feitos, com êxito, no sentido de fornecer um modelo cinético para o desenvolvimento da reação catalítica, com base e em termos das taxas de formação e subsequentes reações dos intermediários, existe ainda muita incerteza quanto ao exato papel e forma de participação do catalisador nas várias etapas da reação [10]. Desta forma, torna-se necessário obter respostas para algumas questões tais como: quais dos reagentes, hidrocarboneto ou oxigênio, e quais dos intermediários reage com o catalisador?; qual a natureza das interações se transferência, dissociação ou rearranjo de oxigênio ou se transferência de elétrons?; qual destas interações atua iniciando a reação e qual tem continuidade na fase gasosa?; qual a



razão para a especificidade e seletividade de certos catalisadores na formação de produtos desejados?; qual a função dos promotores na ativação dos catalisadores ou tornando-os mais seletivos?

Algumas respostas a estas questões vem sendo dadas em recentes anos de forma mais conclusiva, à medida que progressos significativos tem ocorrido nesta área.

O envolvimento da molécula de oxigênio na oxidação catalítica do benzeno sobre vanádio - molibdênio foi proposta por *Dmuchovsky et al.* [9]. A partir de medidas cinéticas estes autores concluíram que a oxidação segue dois caminhos independentes, um levando diretamente à formação dos óxidos de carbono e outro ao anidrido maleico. Como uma explicação para a existência destes dois caminhos, duas formas diferentes de ataque do oxigênio eram postuladas, uma na posição 1,2 e a outra na posição 1,4 de adição do oxigênio à molécula de benzeno, resultando as seguintes estruturas :



(a)



(b)

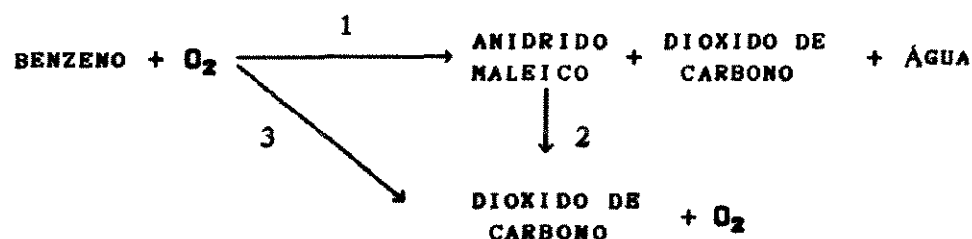
A estrutura (a) tem uma menor energia em razão da conjugação da dupla ligação e conduz aos óxidos de carbono, enquanto a estrutura (b) atua como um intermediário para o caminho a anidrido maleico. A subscrita  $x$  pode assumir o valor 1 ou 2, dependendo do número de átomos de oxigênio envolvidos, ou seja, o oxigênio na sua forma atômica ou na sua forma molecular.

*Dmuchovsky et al.* [9] verificaram ainda que a taxa de reação do benzeno é de primeira ordem, independentemente do oxigênio, sob as

condições de reação empregadas, e proporcional ao peso do catalisador. Estas observações indicam que a superfície é saturada com oxigênio atômico e/ou molecular e sugere que a etapa lenta é a reação do benzeno com o filme das espécies de oxigênio que recobrem a superfície.

*Marek & Hahn* [11] postularam que um catalisador que acelera a primeira etapa da reação, deverá acelerar todas as outras etapas subsequentes em razão de ser difícil conceber um catalisador que possa acelerar a oxidação de hidrocarbonetos e não ter efeito sobre a oxidação do formaldeído para água e dióxido de carbono.

*Hammar* [12] estudou a oxidação do benzeno sobre catalisadores de  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  suportados em alumínio metálico. Seus dados foram interpretados pelo mesmo esquema cinético triangular, proposto da seguinte forma:



*Hammar* [12] observou que estas três etapas eram reações de primeira ordem com igual energia de ativação e que a primeira etapa, de oxidação do benzeno a anidrido maleico é muito rápida, sendo limitada somente pela taxa de transferência de massa. Por outro lado, o autor determinou que a energia de ativação desta etapa é de 25 Kcal/mol, que é inconsistente com a hipótese da transferência de massa como mecanismo controlador.

*Vaidyanathan & Doraiswamy* [7] tiveram por objetivo de estudo a reação de oxidação catalítica do benzeno em fase vapor sobre

catalisadores de vanádio-molibdênio suportados em sílica gel. Foi adotado o mesmo esquema cinético triangular já referido anteriormente e verificaram a existência de reações de primeira ordem para as tres etapas. Foi observado ainda pelos autores que em torno de 350°C acontecia uma mudança do mecanismo controlador. A energia de ativação que na faixa de temperatura de 310°C a 350°C apresentava um valor de 20 kcal/mol passava para 2 kcal/mol na região de temperatura de 350°C a 400°C. Nestas condições foi examinada a possibilidade de, nesta alta faixa de temperatura, a etapa controladora ser a difusão nos poros e/ou a taxa de transferência de massa externa, no entanto, nenhuma das duas hipóteses foi confirmada. Estes resultados levaram os autores a concluir que as reações são quimicamente controladas em toda a faixa de temperatura e que a queda da energia de ativação é devida a uma variação favorável na estrutura e orientação do catalisador.

A mudança do mecanismo controlador da reação a altas temperaturas foi também observada por *Pinchbeck* [13] ao estudar a oxidação catalítica, em fase vapor, do naftaleno a anidrido ftálico. Neste caso, a mudança do mecanismo da reação verificava-se próxima a 400°C no entanto, não foi delineado o mecanismo controlador a altas temperaturas.

*Ramirez & Calderbank* [14] trabalhando com catalisadores de vanádio-molibdênio-fósforo na oxidação catalítica do benzeno, verificaram um decréscimo da energia de ativação com o aumento de temperatura, como foi observado anteriormente por *Vaidyanathan & Doraiswamy* [7]. Seus resultados também indicaram que um esquema triangular de reações catalíticas de primeira ordem, concorrentes e consecutivas, descreve de forma adequada a reação.

Por outro lado, *Beydoun et al.* [8] estudando a oxidação

catalítica do benzeno sobre óxidos de vanádio encontraram um efeito contrário da variação da energia de ativação com a temperatura, constatando um aumento desta energia para as etapas da reação, quando a temperatura ultrapassava os 350°C. Segundo os autores, este efeito é uma particularidade dos óxidos de vanádio obtidos a partir do oxalato de vanádio, não se verificando com os óxidos provenientes da decomposição do metavanadato de amônio. Estes autores verificaram que as velocidades de formação do anidrido maleico e da quinona variavam paralelamente à condutividade elétrica enquanto que a velocidade de formação do  $\text{CO}_2$  é independente, levando-os a considerarem plausível supor o ion  $\text{O}^-$  como responsável pela oxidação seletiva enquanto que o oxigênio adsorvido na sua forma atômica deve levar à oxidação completa. A interferência de duas espécies de oxigênio é um argumento positivo em favor dos dois complexos intermediários propostos por *Dmuchovsky et al.* [9].

*Ioffe & Lyubarskii* [2] estudando a cinética da oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico sobre catalisadores de vanádio-molibdênio chegaram a resultados que indicam um forte efeito inibidor que o anidrido maleico exerce sobre a oxidação do benzeno. Foi ainda determinado que a taxa de oxidação do benzeno, para concentrações de oxigênio abaixo de 10%, é de segunda ordem relativamente ao oxigênio e que para maiores concentrações de oxigênio esta taxa independe da concentração do mesmo na fase gasosa.

Com base nos resultados experimentais os autores propuseram as seguintes equações cinéticas empíricas:

a) para concentrações de oxigênio abaixo de  $4 \times 10^{-3}$  moles/litro

$$r_1 = k_1 \frac{[B]^{0,78} [O]^2}{[AM]^{0,74}} \quad (1.4)$$

$$r_2 = k_2 [AM] \quad (1.5)$$

$$r_3 = k_3 \frac{[B]^{0,71} [O]^2}{[AM]^{0,74}} \quad (1.6)$$

b) para concentrações de oxigênio acima de  $4 \times 10^{-3}$  moles/litro

$$r_1 = k_1 \frac{[B]^{0,78}}{[AM]^{0,74}} \quad E_{a1} = 22,6 \text{ kcal/mol} \quad (1.7)$$

$$r_2 = k_2 [AM] \quad E_{a2} = 12,6 \text{ kcal/mol} \quad (1.8)$$

$$r_3 = k_3 \frac{[B]^{0,71}}{[AM]^{0,74}} \quad E_{a3} = 37,0 \text{ kcal/mol} \quad (1.9)$$

onde os números subscritos 1, 2 e 3 das taxas de reação  $r$  referem-se às seguintes reações;

- 1 - benzeno a anidrido maleico;
- 2 - combustão do anidrido maleico;
- 3 - combustão direta do benzeno a  $CO$  e  $CO_2$ .

No sentido de interpretar estes resultados, *Ioffe & Lyubarskii* [2] postularam que a maior parte do benzeno é oxidado pelo oxigênio adsorvido na superfície do  $V_2O_5$ , enquanto que o oxigênio contido na rede de  $V_2O_5$  é responsável pela decomposição de uma pequena quantidade de benzeno, porém a taxa desta reação é consideravelmente menor. O anidrido maleico é facilmente adsorvido na superfície do  $V_2O_5$  sendo este coeficiente de adsorção maior que

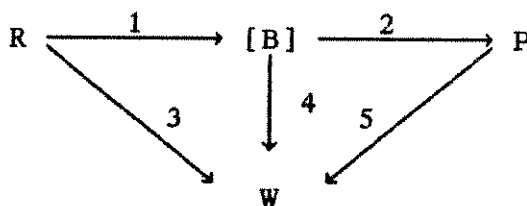
o do oxigênio e do benzeno.

Nos estudos cinéticos geralmente não se faz referência à reação de decomposição promovida pelo oxigênio da rede. *Ioffe & Lyubarskii* [2] no entanto, propuseram uma equação para a taxa de oxidação do benzeno levando em conta as transições de fase na rede de  $V_2O_5$ .

Alguns autores [15,16] analisando as bandas de espectros de infra-vermelho concluíram que a dupla ligação metal-oxigênio desempenha um papel essencial na oxidação seletiva de hidrocarbonetos. *Trifiro & Pasquon* [15] sugeriram que o átomo de hidrogênio separado da molécula de hidrocarboneto adsorvida pode ser adicionado à dupla ligação metal-oxigênio do catalisador, abrindo então esta ligação e possibilitando a união da molécula desidrogenada com a nova valência livre do átomo do metal. *Weiss et al.* [16] chegaram a propor um mecanismo de oxidação seletiva do benzeno sobre  $V_2O_5$  no qual as moléculas são adsorvidas, em um primeiro estágio da reação, sobre a dupla ligação dos átomos de oxigênio. Contrariamente, *Bielanski & Inglot* [17] com base em alguns resultados obtidos em laboratório com catalisadores  $V_2O_5$  e  $V_2O_5-MoO_3$  não suportados, mostraram que a dupla ligação dos átomos de oxigênio não desempenha o papel de centros cataliticamente seletivos como proposto por *Weiss et al.* [16]. Nesta pesquisa eles concluíram que o fator determinante da seletividade era o grau de redução do metal, sendo a atividade máxima quando a redução atingia 100% do metal na massa do catalisador e neste nível de redução os espectros de infra vermelho não indicavam a presença de grupos  $V=O$ .

Uma contribuição importante no sentido de desenvolver um entendimento dinâmico generalizado para o comportamento de

catalisadores óxidos foi dada mais recentemente por *Cavani et al.* [18] que propuseram uma interpretação para os resultados de seletividade baseada na estrutura da superfície e em conceitos cinéticos. Os autores mostraram em trabalhos anteriores [19] que para sistemas catalíticos com base no vanádio as funções de ativação do hidrocarboneto e de inserção do oxigênio estão associadas com diferentes espécies de vanádio. Foi proposto que o modelo cinético de uma reação de oxidação poderia ser expresso pelo esquema descrito a seguir, onde o símbolo [B] indica um intermediário genérico da reação, adsorvido sobre a superfície do catalisador e os símbolos R, P e W representam o hidrocarboneto reagente, o produto desejado e os óxidos de carbono respectivamente.



Segundo *Cavani et al.* [18], a probabilidade que a oxidação do intermediário [B] pare no produto desejado P em lugar de proceder para posteriormente gerar o produto W, depende da distribuição dos sítios de inserção do oxigênio próximos ao intermediário [B]. Estes pesquisadores consideraram os centros reduzidos da superfície, como por exemplo os íons  $V^{+4}$ , responsáveis pela ativação da molécula de hidrocarboneto para formar o intermediário [B] enquanto que os centros oxidados, espécies  $V^{+5}$ , responsáveis pela inserção do oxigênio no intermediário [B]. Estas suposições estão de acordo com os resultados obtidos pelos autores com a síntese de anidridos. Em resumo, o modelo apresentado por *Cavani*

*et al.* [18] sugere que a seletividade de uma reação de oxidação é uma função da dinâmica das transformações de superfície que se verificam no processo de oxidação e que os seguintes fatores afetam significativamente a seletividade para o produto desejável:

- a) o grau de oxidação da superfície ou seja, a disponibilidade controlada de centros oxidantes próximos aos centros de adsorção de hidrocarboneto;
- b) a taxa de oxidação dos intermediários da superfície para a formação, através da oxidação seletiva, do produto estável a ser dessorvido;
- c) a estabilidade do produto dessorvido no sentido de que seja evitada a oxidação consecutiva.

A ocorrência do metal na forma reduzida dá suporte à teoria de *Mars & van Krevelen* [20] que dada a sua importância como modelo das reações de oxidação vem descrita no item a seguir, juntamente com outros modelos apresentados na literatura.

### 1.3 - MODELOS DE REAÇÃO

#### 1.3.1 - MODELO DE OXIDAÇÃO REDUÇÃO

Vários trabalhos realizados a partir de 1923 têm constatado a presença do vanádio em estado reduzido, em catalisadores de  $V_2O_5$ . A partir desta evidência *Mars & van Krevelen* [20] interpretaram os dados sobre a oxidação do benzeno, tolueno, naftaleno e antraceno baseados em um modelo de oxidação-redução. *Mars & van Krevelen* [20] concluíram então que a reação desenvolve-se através de duas etapas:

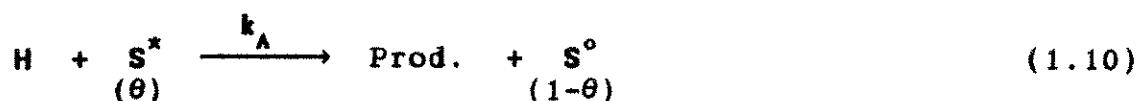


- a) uma reação entre o óxido e o hidrocarboneto na qual o hidrocarboneto é oxidado e o óxido reduzido
- b) uma reação em que o óxido reduzido é oxidado com  $O_2$  para retornar ao seu estado de valência inicial.

A espécie responsável diretamente pela oxidação é considerada como o ion  $O^{2-}$  situado sobre a superfície do catalisador. A validade deste modelo tem sido comprovada para várias reações de oxidação catalítica [21,22,23,24,25,26,27] e segundo *Gates & colaboradores* [28] o mecanismo de Mars e van Krevelen é aplicável, com alguma generalidade, às reações de oxidação de hidrocarbonetos catalisadas por superfícies sólidas.

*Sachtler & de Boer* [29] postularam que a tendência de um óxido ou combinação de óxidos de doar oxigênio pode ter uma importância determinante na seletividade do catalisador. De acordo com estes autores se a redução de um óxido é fácil então, o oxigênio pode facilmente ser doado para uma molécula da fase gasosa e o catalisador neste caso deve ser ativo porém não seletivo. Se por outro lado existir uma dificuldade em dissociar o  $O_2$  em virtude da forte ligação metal-oxigênio, o óxido deverá ter uma baixa atividade catalítica. Para as faixas intermediárias os óxidos devem ser moderadamente ativos e ainda seletivos.

Segundo *Mars & van Krevelen* [20] o hidrocarboneto é primeiramente oxidado em um sítio ativo de acordo com



onde  $\theta$  é a fração da superfície do catalisador que contém sítios ativos. Este agente oxidante é provavelmente o  $O^{2-}$  proveniente da rede catalítica.

A taxa de reoxidação dos sitios ativos foi estimada como proporcional a uma potência "n" da pressão parcial do oxigênio e a fração da superfície que não contém sitios ativos, ou seja:



A taxa de reação do hidrocarboneto é dada por:

$$r_H = - \frac{dP_H}{dt} = k_A P_H \theta \quad (1.12)$$

onde,  $P_H \rightarrow$  pressão parcial do hidrocarboneto

$t \rightarrow$  tempo

A taxa de oxidação da superfície é dada por:

$$r_S = k_B P_{O_2}^n (1-\theta) \quad (1.13)$$

Se  $\beta$  moléculas de oxigênio são necessárias para a oxidação de uma molécula de hidrocarboneto resulta, em estado estacionário:

$$\beta k_A P_H \theta = k_B P_{O_2}^n (1-\theta) \quad (1.14)$$

e rearranjando a expressão,

$$\theta = \frac{k_B P_{O_2}^n}{\beta k_A P_H + k_B P_{O_2}^n} \quad (1.15)$$

Substituindo a expressão de  $\theta$  resulta a seguinte equação para a taxa de oxidação do hidrocarboneto:

$$-\frac{dP_H}{dt} = \frac{k_A P_H k_B P_{O_2}^n}{k_B P_{O_2}^n + \beta k_A P_H} \quad (1.16)$$

ou

$$-\frac{dP_H}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_A P_H} + \frac{\beta}{k_B P_{O_2}^n}} \quad (1.17)$$

Em razão do excesso de oxigênio utilizado  $P_{O_2}^n$  permanece praticamente constante. A equação (1.17) indica que para pequenos valores de  $P_H$  a taxa da reação é de primeira ordem relativamente ao hidrocarboneto e para grandes valores de  $P_H$  a taxa é de ordem zero.

Tufan & Akgerman [30] trabalhando com catalisador V-Mo-P-Sb suportado em kieselguhr, na faixa de temperatura de 344-393°C, concluíram que a reação principal de oxidação do benzeno a anidrido maleico procede segundo o mecanismo redox de Mars & van Krevelen [20] em duas etapas com a taxa de reação  $r_B$  dada por:

$$-r_B = k_1 k_2 y_{O_2} y_B / (k_1 y_B + k_2 y_{O_2}) \quad (1.18)$$

em mol de benzeno/g cat h, onde  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes da taxa de oxidação do benzeno e de oxidação do catalisador respectivamente em mol de  $C_6H_6$  ou  $O_2$  / g cat h,  $y_B$  é a fração molar do benzeno e  $y_{O_2}$  é a fração molar de  $O_2$  na alimentação. Utilizando os resultados experimentais obtidos em um reator diferencial, os autores determinaram os seguintes valores dos

parâmetros cinéticos, expressos através da equação de Arrhenius:

$$k_1 = 8,96 \times 10^4 \exp(-19200/RT) \quad (1.19)$$

$$k_2 = 8,89 \exp(-10750/RT) \quad (1.20)$$

### 1.3.2 - MODELO ESTACIONÁRIO DE ADSORÇÃO

Uma modificação do modelo de Mars e van Krevelen foi proposta por *Shelstad, Downie & Graydon* [31] sugerindo uma reação da superfície entre as duas espécies adsorvidas da fase gasosa, o hidrocarboneto e o oxigênio. Este modelo, também conhecido como modelo estacionário de adsorção (SSAM) é idêntico ao do redução-oxidação proposto por *Mars & van Krevelen* [20], à exceção da constante de reoxidação que é substituída pela constante da taxa de adsorção do oxigênio. Este modelo tem sido aplicado com êxito para várias reações de oxidação de hidrocarbonetos [32], levando à determinação de constantes de adsorção semelhantes para certos hidrocarbonetos, inclusive o benzeno.

### 1.3.3 - MODELO DE HINSHELWOOD

*Hayashi et al.* [33] correlacionaram os dados cinéticos da reação de oxidação catalítica do benzeno usando o mecanismo de reação de Hinshelwood, adequado para descrever processos catalíticos onde a taxa de adsorção do reagente sobre o catalisador possui a mesma ordem de grandeza da taxa de reação química. O mecanismo de Hinshelwood engloba as seguintes considerações:

- o oxigênio é o único reagente adsorvido na superfície do catalisador;
- a taxa de desorção do oxigênio a partir da superfície do catalisador é desprezível;
- para que a reação ocorra é necessário que o reagente na fase gasosa colida com o oxigênio adsorvido;
- é estabelecido um regime estacionário no qual a taxa de remoção do oxigênio pela reação química é igual à taxa de adsorção do oxigênio.

Considerando somente a reação de oxidação do hidrocarboneto,



*Hayashi et al.* [33] chegaram à taxa de oxidação do reagente orgânico expressa da seguinte forma

$$r = \frac{K_a k_r C_h C_o}{K_a C_o + n k_r C_h} \quad (1.21)$$

onde:

$K_a$  → constante da taxa de adsorção do oxigênio, l/g s

$k_r$  → constante da taxa de reação do reagente orgânico, l/g s

$n$  → número de moles de oxigênio consumido por mol de reagente orgânico

$C_o$  → concentração de oxigênio na fase gasosa, moles/l

$C_h$  → concentração do hidrocarboneto na fase gasosa, moles/l

$r$  → taxa da reação, moles oxidados/g s

A partir do ajuste dos dados experimentais para a oxidação do benzeno na temperatura de 350°C, os autores concluíram que a equação de Hinshelwood fornece uma boa descrição da taxa de oxidação de compostos aromáticos. No entanto, quando os dados do benzeno foram comparados com os do naftaleno e do tolueno, obtidos

sobre o mesmo catalisador, foi observado que a taxa de adsorção do oxigênio diferia para os tres hidrocarbonetos contrariando o mecanismo sugerido por Hinshelwood o qual requer que a taxa de adsorção do oxigênio seja independente da espécie de reagente oxidado.

*Jaswal et al.* [34] utilizaram o mesmo modelo para correlacionar os dados da oxidação do benzeno a anidrido maleico obtidos na faixa de 350 a 400°C sobre o mesmo catalisador da referência anterior [33]. Os autores concluíram que o modelo fornecia um meio de correlacionar e interpretar dados da taxa da reação de oxidação catalítica. Nesta investigação, foram comparados os resultados do benzeno com os do naftaleno e tolueno tendo sido verificado que a taxa de adsorção do oxigênio era independente do hidrocarboneto presente, dependendo somente da temperatura e da natureza do catalisador. Os parâmetros cinéticos foram ajustados e os valores obtidos, expressos através da equação de Arrhenius, foram os seguintes:

$$\ln K_a = 10,50 - 25100/RT \quad (1.22)$$

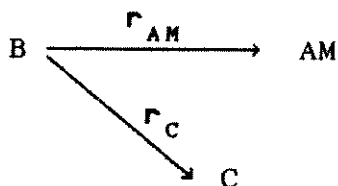
$$\ln k_r = 7,11 - 22500/RT \quad (1.23)$$

Estes resultados diferem daqueles obtidos em trabalho anterior [33] no qual os autores concluíram que a taxa de adsorção do  $O_2$  não era independente do hidrocarboneto e também determinaram valores de  $K_a$  até dez vezes menores. Segundo *Jaswal et al.* [34] esta diferença deve-se ao fato de que *Hayashi et al.* [33] não detetaram o  $CO_2$  nos produtos de reação de modo que os seus valores da taxa eram calculados baseados somente na oxidação do benzeno para anidrido maleico e p-benzoquinona.

### 1.3.4 - MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

As formulações de Langmuir-Hinshelwood, quando aplicadas às reações de oxidação, baseiam-se na consideração de que a etapa determinante é a reação de superfície entre espécies adsorvidas em centros ativos adjacentes e que a superfície do catalisador é homogênea ou seja, todos os centros ativos tem a mesma atividade [3].

Córdova & Gau [35] determinaram a cinética, em estado estacionário, da reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Para justificar a adoção deste modelo, os autores partiram de considerações sobre trabalhos como o de Weiss *et al.* [16] que oferecem um detalhado esquema da reação de oxidação do benzeno, com a formação de não menos que 20 intermediários. Desta forma, apesar do modelo fenomenológico de Mars e van Krevelen correlacionar satisfatoriamente os dados experimentais, não seria indicado para representar formalmente um esquema de reação tão complexo. Neste trabalho, os autores concluíram que nas condições experimentais adotadas, a reação de oxidação do anidrido maleico era pequena e que o esquema de reação paralela descrito a seguir representa bem o processo para conversões do benzeno de 50%.



Partindo-se do esquema anterior, negligenciando os intermediários da reação e utilizando-se o procedimento usual de desenvolvimento

do modelo Langmuir-Hinshelwood apresentado por *Satterfield* [3], as equações do modelo podem ser escritas da seguinte forma:

$$r_{AM} = \frac{k K_B K_O P_B P_O}{(1 + K_B P_B + K_O P_O)^2} \quad (1.24)$$

onde,  $k \rightarrow$  constante da taxa de formação do AM, mol/g h

$K_B \rightarrow$  constante arbitrária do modelo L-H, (mm Hg)<sup>-1</sup>

$K_O \rightarrow$  constante arbitrária do modelo L-H, (mm Hg)<sup>-1</sup>

$P_B \rightarrow$  pressão parcial do benzeno, mm Hg

$P_O \rightarrow$  pressão parcial do oxigênio, mm Hg

Segundo *Cordova & Gau* [35] o modelo de Langmuir-Hinshelwood é adequado para condições de baixas temperaturas ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) e alta pressão parcial do benzeno, quando ocorre uma grande cobertura da superfície do catalisador pelos intermediários da reação, inibindo a taxa de oxidação. Por outro lado, a formulação de Langmuir-Hinshelwood apresenta a adsorção reversível do benzeno e do oxigênio no denominador da expressão e como nas reações de oxidação de hidrocarbonetos não é normalmente observada a desorção de quantidades apreciáveis do hidrocarboneto ou do oxigênio, a formulação de Langmuir-Hinshelwood é incorreta neste sentido.

Os modelos e mecanismos propostos por diversos autores levantam questões tais como se o oxigênio da rede ou o oxigênio da fase gasosa causam a reação na superfície e se uma ou várias formas de oxigênio estão presentes e quais as responsáveis pelo ataque ao hidrocarboneto. Estes aspectos relativos às trocas de oxigênio são de grande importância e serão discutidos no item a seguir.



#### 1.4 - ASPECTOS DAS TROCAS DE OXIGÊNIO

A mobilidade dos átomos ou moléculas de oxigênio sobre a superfície e na rede sólida do catalisador pode ser prevista através das trocas isotópicas. *Margolis* [4] refere-se a vários autores que estudaram as trocas isotópicas de oxigênio. A natureza dos intermediários formados na adsorção pode ser estabelecida a partir da investigação sobre as trocas de oxigênio. A formação e a quebra das ligações químicas durante as trocas isotópicas pode ocorrer através de uma troca homolítica ou de uma troca heterolítica. O conhecimento do mecanismo da troca homolítica de oxigênio sobre várias superfícies sólidas pode indicar em que condições ocorre a dissociação do oxigênio na superfície do catalisador.

A troca isotópica de átomos de oxigênio foi estudada por *Cameron et al.* [36] nos sistemas pentóxido de vanádio - oxigênio, pentóxido de vanádio - água e pentóxido de vanádio - água - oxigênio na faixa de temperatura de 400-550°C. Segundo os autores, para os catalisadores  $V_2O_5$  suportados, não foi verificada a participação do suporte na troca e a reação procedia de acordo com um mecanismo controlado pela reação na superfície. Foi analisado por *Cameron et al.* [36] que a cinética de primeira ordem encontrada para o progresso das reações de troca no sistema oxigênio - pentóxido de vanádio suportado era compatível com a ordem aparente zero com respeito à pressão do oxigênio, na medida em que o oxigênio fosse fortemente adsorvido. Foi observado também que as trocas heterolíticas entre o oxigênio adsorvido e o oxigênio contido na rede do óxido metálico à temperaturas acima de 440°C ocorriam da seguinte forma:



A energia de ativação encontrada para a troca entre o  $\text{V}_2\text{O}_5$  e o  $\text{O}_2$  (45 kcal/mol) sugere que o processo envolve a dissociação das moléculas de oxigênio na superfície do sólido ou o desprendimento das ligações vanádio-oxigênio.

*Keulks* [37] trabalhando com o oxigênio marcado  $\text{O}^{18}$  na oxidação do propileno verificou que somente uma pequena quantidade deste oxigênio era incorporado aos produtos da reação, indicando a interferência do oxigênio da rede na oxidação.

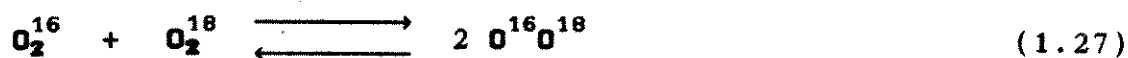
*Khalif et al.* [38] utilizaram técnicas de ESR para estudar a quimissorção de oxigênio sobre catalisadores suportados  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ , contendo 1 a 15% em peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os autores verificaram que o calor de adsorção do oxigênio excedia 60 kcal/mol para todas as concentrações de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Foi ainda observada a oxidação dos íons vanádio nestes catalisadores para formar predominantemente a espécie  $\text{O}^{2-}$ , o que confirmou a hipótese de *Mars & van Krevelen* [20] referente ao agente oxidante.

*Blanchard et al.* [39] realizaram medidas de trocas isotópicas do oxigênio para catalisadores de  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  com diferentes composições utilizando duas instalações, uma que consistia de um sistema estático e outra de uma montagem com circulação de gás. Segundo os autores, em um sistema de oxigênio molecular e óxido sólido com uma distribuição não equilibrada de isótopos, tem lugar duas reações de troca isotópica:

- a) uma nova distribuição dos isótopos entre a fase gasosa e a camada superior do óxido, chamada troca heterogênea de oxigênio



b) uma nova distribuição entre as formas moleculares isotópicas de oxigênio, que é a troca homomolecular



Segundo o modo de participação do oxigênio da camada superficial do óxido na reação de troca, distingue-se tres tipos importantes de permuta do oxigênio molecular: a troca homogênea molecular sem a participação do oxigênio da superfície, a troca de um átomo da molécula de oxigênio com um átomo do oxigênio da superfície e a troca de dois átomos da molécula de oxigênio com dois átomos de oxigênio da superfície do óxido. A partir dos dados experimentais, *Blanchard et al.* [39] concluíram que a troca ocorre entre dois átomos da molécula de oxigênio da fase gasosa e dois átomos de oxigênio da superfície do óxido verificando também que a energia de ativação da troca isotópica e a seletividade da reação variam de uma forma similar.

*Avetisov et al.* [40] propuseram equações para descrever a taxa da reação de troca heteromolecular do oxigênio com catalisadores óxidos dentro da estrutura do modelo de *Temkin* [41] para uma superfície heterogênea. A validade das equações foi comprovada com os dados experimentais da cinética da troca do oxigênio com o  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

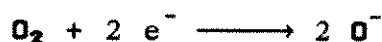
Segundo *Broclawik et al.* [42] quando uma molécula de oxigênio gasoso se aproxima de uma molécula de benzeno operam sômente as forças repulsivas não se verificando a reação. No entanto, a

oxidação do íons  $V^{+4}$  e  $V^{+5}$  permite a transferência de elétrons do metal para o oxigênio, formando o íon molecular  $O_2^-$  o qual tem capacidade de reagir com a molécula de benzeno. De acordo ainda com os autores, na quimissorção do oxigênio sobre óxidos de metais de transição o primeiro intermediário formado seria o íon molecular ou seja



havendo uma transferência de elétron do orbital d do metal para o orbital  $\pi$  antiligante do oxigênio.

De acordo com a literatura [43,44] existem evidências experimentais que permitem sugerir uma sequência geral para a adsorção do oxigênio:



onde  $e^-$  é um elétron. Segundo as referências, o aumento da temperatura favorece a espécie  $O^{2-}$ . Foi demonstrado que para os íons **Ti**, **V** e **Mo** o oxigênio adsorve como  $O_2^-$  sobre um íon coordenado tetraedricamente, enquanto não foi verificada sua adsorção sobre íons piramidais e octaédricos [45]. Relativamente a uma monocamada de catalisador foi verificado que a coordenação tetraédrica era favorecida pelos suportes de sílica enquanto a coordenação octaédrica pela alumina. Desta forma, a adsorção do oxigênio sobre catalisadores de  $V/Al_2O_3$  parcialmente reduzidos não produz  $O_2^-$  e a coordenação do íon  $V^{+4}$  pode ser tanto na forma piramidal quanto na forma octaédrica.

## 1.5 - INTERAÇÃO REAÇÃO HOMOGÊNEA-REAÇÃO HETEROGÊNEA

Os diversos esquemas de oxidação catalítica de hidrocarbonetos discutidos foram analisados com base no fato de que a reação ocorre somente na superfície do catalisador. No entanto, tem-se conhecimento de complexas reações homogêneas-heterogêneas que se desenvolvem tanto na superfície sólida quanto na fase gasosa. Muitos processos de oxidação catalítica considerados como puramente heterogêneos foram posteriormente classificados como processos que ocorrem pelo mecanismo homogêneo-heterogêneo tais como a oxidação de: hidrogênio, metano, etano, etileno, propeno e amônia, sobre catalisadores de platina em condições de temperatura elevada [4].

O trabalho pioneiro de *Semenov* [46] sobre reações em cadeia é responsável pelo surgimento dos conceitos a respeito das interações homogêneas-heterogêneas. Com base nestes conceitos é prevista a formação de centros ativos, átomos ou radicais, como consequência da reação heterogênea na superfície, e estes podem posteriormente reagir na fase gasosa sem a participação da superfície sólida.

*Daniel & Keulks* [47] estudando a oxidação catalítica do propileno procuraram estabelecer a natureza e a importância das reações homogêneas que podem ocorrer no leito pós-catalítico. Neste trabalho foram encontrados indícios que confirmavam a etapa homogênea iniciada na superfície, o que resultava em aumento da conversão do propileno e formação do óxido de propileno.

*Brown & Trimm* [48] investigando a reação de oxidação do benzeno sobre catalisador de vanádio-molibdênio-fósforo encontraram evidências da existência de interação homogênea-heterogênea. Os

experimentos eram conduzidos em reatores tubulares com diferentes volumes livres após o leito catalítico que alternativamente eram ocupados por partículas inertes. Os autores concluíram que os resultados experimentais indicavam uma variação do consumo de benzeno com a alteração das condições do volume pós-catalítico. Os autores observaram ainda que esta variação do consumo de benzeno é devida à formação de um intermediário sobre o catalisador, pela reação do benzeno com o oxigênio tanto da fase gasosa quanto da rede, e que este intermediário reage futuramente na fase gasosa.

Resultados contrários foram encontrados por *Ramirez & Calderbank* [14] que trabalhando com a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico em reator tubular de leito fixo constataram que as paredes e os volumes vazios do reator não têm participação significativa nas reações catalíticas. Ao realizar experimentos com diluição de catalisador e espaço livre após o leito, os autores verificaram uma queda drástica na seletividade para anidrido maleico o que levava a concluir que as paredes do tubo e o suporte do catalisador causam uma oxidação posterior do anidrido maleico.

## 1.6 - CATALISADOR

Os aspectos relativos à formulação do catalisador são também imprescindíveis para o estudo das reações de oxidação catalítica. O entendimento dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem a nível do catalisador quando se adiciona um promotor ou um veneno catalítico ou quando ainda se utiliza uma mistura de óxidos, bem como os dados experimentais obtidos das investigações neste sentido são fundamentais na busca das atividades e seletividades catalíticas desejadas.

Metais (platina, prata, etc.), óxidos metálicos semicondutores (pentóxido de vanádio, trióxido de molibdênio, óxidos de cobre e de tungstênio, etc.) e semicondutores complexos são largamente usados na oxidação catalítica de hidrocarbonetos. As atividades catalíticas dos metais e dos semicondutores são supostamente desiguais em razão das suas diferentes propriedades eletrônicas. No entanto, sob condições de oxidação catalítica muitos metais apresentam uma cobertura de um filme semicondutor do óxido do dado metal e esta é a razão pela qual o mecanismo da oxidação de hidrocarbonetos sobre metais e semicondutores tem vários pontos em comum.

Uma análise sobre os princípios fundamentais da atividade catalítica é apresentada por Seitz [49].

### 1.6.1 - ÓXIDOS SIMPLES E MISTURAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO

A literatura refere-se de forma muito intensa à atividade dos óxidos de vanádio na reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico, constituindo-se estes óxidos a base de todos os

catalisadores industriais para a reação em questão.

*Simmard et al.* [50] utilizando raios X estudaram a estrutura dos óxidos de vanádio que eram ativos na oxidação catalítica do  $\sigma$ -xileno a anidrido ftálico. O  $V_2O_3$  e o  $V_2O_4$  eram inativos e foram verificadas como ativas as estruturas estáveis entre  $V_2O_5$  e  $V_2O_{4,34}$  e as transições entre elas ocorrem de forma fácil. Por outro lado, *Vol'fson et al.* [51] comparando a atividade catalítica com a composição de fase de vários óxidos de vanádio encontraram os óxidos  $V_2O_4$  e  $V_6O_{13}$  como componentes ativos para a oxidação do naftaleno a anidrido ftálico.

Em um estudo semelhante *Schaefer* [52] estudando a oxidação catalítica do benzeno na presença de uma série de óxidos de vanádio com faixa de composição variando de  $V_2O_3$  a  $V_2O_5$ , excluindo os óxidos  $V_7O_{13}$  e  $V_3O_5$ , constatou que o  $V_2O_4$  possuía a mais alta atividade enquanto o  $V_2O_3$  e o  $V_2O_5$  eram inativos e o  $V_6O_{13}$  levemente ativo.

Segundo *Farkas* [10] esta aparente discrepância pode ser atribuída à diferença na natureza dos aromáticos estudados. No caso do  $\sigma$ -xileno a oxidação ataca o grupo metil porém deixa o anel aromático intacto. Por outro lado, na oxidação do benzeno e do naftaleno, o anel aromático é diretamente envolvido sofrendo destruição. Desta forma, é razoável que a natureza das espécies óxidas cataliticamente ativas seja diferente nos dois tipos de oxidação.

*Bielanski et al.* [53] investigaram a oxidação catalítica do benzeno sobre  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_7O_{13}$ ,  $V_6O_{11}$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_3O_5$  e  $V_2O_3$  na faixa de temperatura de  $300^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$ . Os óxidos de vanádio com mais baixos níveis de oxidação eram obtidos a partir de misturas de  $V_2O_5$  ou  $V_2O_4$  com  $V_2O_3$  através de sinterização em



ampolas de quartzo nas quais se fazia o vácuo. Foi verificado que o  $V_2O_5$  era cataliticamente inativo no entanto, quando reduzido com vapor de benzeno, tornava-se ativo e seletivo para a formação do anidrido maleico. Todos os óxidos com o estado de oxidação do vanádio abaixo de  $V^{+5}$  eram ativos sem nenhum pré-tratamento e os mais estáveis nas condições da reação catalítica eram o  $V_2O_4$  e o  $V_6O_{13}$ . No entanto não existe uma relação simples entre o número de oxidação dos átomos de vanádio no óxido e sua atividade catalítica em razão desta ser influenciada também por outros fatores tais como os estruturais. O  $V_2O_4$  o qual é o mais ativo dos óxidos investigados tem a sua estrutura do tipo rutilica fortemente diferente da estrutura do  $V_6O_{13}$ . *Bielanski et al.* [53] concluíram ainda que de uma maneira geral, para óxidos de vanádio em uma única fase, a seletividade aumenta com o decréscimo da atividade mas que este não é o caso do catalisador de  $V_2O_5$  reduzido o qual é simultaneamente altamente ativo e seletivo. Os autores realizaram ainda experimentos adicionando  $MoO_3$  a  $V_2O_4$  e  $V_6O_{13}$  que resultaram em uma diminuição da atividade porém em um forte incremento da seletividade do catalisador. Este aumento da seletividade dos óxidos de vanádio com  $MoO_3$  deve decorrer, segundo os autores, do bloqueio de centros ativos nos quais ocorre a oxidação total e/ou da ativação de centros seletivos para a oxidação a anidrido maleico. O fato da adição do  $MoO_3$  ao  $V_2O_5$  resultar na conservação da taxa de redução do catalisador sugere também que a presença do molibdênio causa um incremento na energia de ligação do oxigênio e esta é uma provável razão para o aumento da seletividade.

### 1.6.2 - SISTEMAS BINÁRIOS $V_2O_5-MoO_3$

Esta mistura de óxidos realizada por *Bielanski et al.* [53] vem sendo referida intensamente na literatura como um fator de alteração da atividade e da seletividade do catalisador.

A partir dos dados experimentais obtidos com catalisadores da série  $V_2O_5 - MoO_3$ , *Blanchard et al.* [39] mostraram que a dissolução do  $MoO_3$  no  $V_2O_5$  provocava um aumento da energia de ligação do oxigênio até a saturação de 30% coincidente com um aumento da seletividade do catalisador, levando à conclusão que a energia de ligação do oxigênio deve ser um fator importante para compreender as propriedades seletivas de um catalisador de oxidação, sobretudo quando as medidas são efetuadas dentro de uma mesma série de óxidos.

*Ioffe et al.* [54] trabalhando com catalisadores de vanádio e molibdênio concluíram que a atividade e a seletividade máximas do catalisador coincide com a máxima solubilidade do  $MoO_3$  no  $V_2O_5$  e que a ação do  $MoO_3$  está mais provavelmente ligada à inclusão de imperfeições na rede original de  $V_2O_5$  e à criação de novos níveis eletrônicos.

*Butler & Weston* [55] procuraram obter uma correlação entre a atividade catalítica e as propriedades elétricas de catalisadores de vanádio na oxidação do benzeno. Eles constataram que a adição de molibdênio na forma de  $MoO_3$  ao  $V_2O_5$  aumentava a atividade e decrescia a energia de ativação aparente e a resistência elétrica, enquanto a adição de germânio como  $GeO_2$  resultava em um efeito exatamente oposto. Estas observações eram interpretadas como um indicativo que a etapa determinante da taxa dependia da disponibilidade de elétrons sobre a superfície os quais controlam

a quimissorção e a ionização do oxigênio. Os autores postularam que o  $\text{MoO}_3$  tende a estabilizar o vanádio no estado tetravalente enquanto o  $\text{GeO}_2$  estabiliza o ion pentavalente. A natureza dos ions de vanádio presentes no catalisador determinam então a facilidade de ionização do oxigênio quimissorvido. Note-se que estas considerações podem explicar a natureza da primeira etapa na oxidação catalítica no entanto, não indicam qualquer forma de relação entre as taxas das reações concorrentes e consecutivas as quais determinam a seletividade para o produto desejado, bem como a produção do anidrido maleico no caso da oxidação do benzeno.

*Dmuchovsky et al.* [9] estudaram catalisadores V-Mo, suportados em carborundo e promovidos com pequenas adições de metais, utilizando métodos de difração de raios-X. Nesta pesquisa, foi verificado que a composição da fase ativa era formada predominantemente por dois óxidos mistos de vanádio e molibdênio,  $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$  e  $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$ , tendo ambos a razão V/Mo com o valor de 3/2 porém com conteúdos diferentes de oxigênio. Segundo os autores, o óxido de fórmula empírica  $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$  possui 1/9 do total de vanádio no estado de oxidação  $\text{V}^{+4}$  enquanto o de fórmula  $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$  corresponde a 2/3 do vanádio como  $\text{V}^{+4}$ . De acordo ainda com os autores, o resultado da análise de difração de raios-X para o catalisador novo é idêntico ao do catalisador utilizado nas condições de reação.

A partir de uma série de catalisadores  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  obtida pela fusão de uma mistura de óxidos puros a diferentes razões molares, *Bielański et al.* [56] utilizando a análise por difração de raios X constataram que até a concentração molar de 30% de  $\text{MoO}_3$  ocorria a formação de uma solução sólida de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{V}_2\text{O}_5$ . A partir da concentração molar de 21,7% de  $\text{MoO}_3$  começavam a aparecer linhas de

difração correspondentes a uma nova fase e a maiores concentrações de trióxido de molibdênio a presença de um composto intermediário ficava evidente, provavelmente o  $\text{Mo}_5\text{V}_8\text{O}_{40}$ . A suposição da presença desta fase intermediária foi também confirmada pelos resultados da análise térmica das fases. Pela capacidade das amostras reduzirem certas quantidades de  $\text{KMnO}_4$ , ficou patente o conteúdo de  $\text{V}^{+4}$  e  $\text{Mo}^{+5}$ . No entanto, *Munch & Pierron* [57] em estudos anteriores consideraram que o vanádio seria provavelmente o único metal presente na forma reduzida visto que a espécie  $\text{V}^{+4}$  é bem conhecida na química dos óxidos de vanádio, enquanto que a ocorrência de  $\text{Mo}^{+5}$  em óxidos é duvidosa.

Posteriormente, *Bielanski & Najbar* [58] constataram que em nenhum dos trabalhos apresentados na literatura sobre o limite de solubilidade do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$  foram estudadas as variações de solubilidade a temperaturas mais baixas. O limite de solubilidade no estado sólido do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$  a uma temperatura eutética ( $610^\circ\text{C}$ ) é de aproximadamente 30% de  $\text{MoO}_3$  (concentração molar). No entanto, foi observado que uma amostra contendo 15,8% de  $\text{MoO}_3$ , após um período de 3 anos apresentava a ocorrência de um composto intermediário, indicando que a solubilidade do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$  decrescia fortemente com a diminuição da temperatura. Desta forma, foram preparadas amostras contendo 10, 15, 25, 25 e 30% de  $\text{MoO}_3$  pela fusão da mistura de óxidos a  $700^\circ\text{C}$ . Após atingir as condições de equilíbrio as mesmas foram resfriadas em nitrogênio líquido. A análise por difração de raios X indicou que dependendo da condição de temperatura as amostras apresentavam somente a fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  juntamente com o composto intermediário  $\text{Mo}_5\text{V}_8\text{O}_{40}$ . Concluiu-se também que a solubilidade no estado sólido decresce visivelmente com a diminuição da temperatura e que a temperaturas abaixo de

500°C o limite de solubilidade está entre 10 e 15% de  $\text{MoO}_3$  (concentração molar).

Os espectros óticos e de infra-vermelho do sistema  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  foram estudados por *Bielanski et al.* [59]. Os autores trabalharam com amostras obtidas por fusão de mistura dos óxidos  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$  e da análise dos espectros foi verificado que a introdução do molibdênio na rede de  $\text{V}_2\text{O}_5$  contribui para um certo enfraquecimento da dupla ligação oxigênio-vanádio  $\text{V=O}$  o que pode ser de grande importância para as propriedades catalíticas do sistema  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ .

*Bielanski & Dziembaj* [60] estudaram as isóbaras de adsorção de oxigênio em sistemas  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ . As amostras eram obtidas de igual maneira que na referência anterior [59] e padronizadas através de vácuo antes dos experimentos. Foi observado que nas amostras com predominância de  $\text{MoO}_3$  ou da fase  $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ , a cobertura de oxigênio permanecia inalterada durante o resfriamento, o que caracteriza uma adsorção irreversível. Já para as fases que continham  $\text{V}_2\text{O}_5$  como constituinte dominante aparecia um ponto distinto de máximo nas isóbaras, situado após a região de aquecimento. As séries analisadas neste experimento mostraram claramente que nas amostras contendo  $\text{MoO}_3$  e/ou o composto intermediário  $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$  como fases predominantes, o oxigênio da rede é muito menos instável que nas amostras formadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro ou solução sólida de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Desta forma, os autores concluíram que a introdução do  $\text{MoO}_3$  na rede de  $\text{V}_2\text{O}_5$  diminui a capacidade desta rede, especialmente nas camadas superficiais, de dar oxigênio, o que não exclui o fato de que a instabilidade intermediária do oxigênio observada para a amostra que continha 30,8% de  $\text{MoO}_3$  (concentração molar) esteja ligado de alguma forma com propriedades catalíticas ótimas, visto que os catalisadores vanádio-molibdênio com esta composição são os

mais frequentemente utilizados industrialmente. Estas conclusões sugerem uma certa discordância com a pesquisa anterior [59] que verificou ser a adição de molibdênio causa de enfraquecimento da ligação V=O.

*Bielanski & Najbar* [58] já haviam provado que dependendo das condições de temperatura ocorriam mudanças no limite de solubilidade do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$ . No entanto, medidas da condutividade elétrica realizadas nas mesmas amostras bem como alterações de suas propriedades físico-químicas após armazenamento à temperatura ambiente pareciam indicar que nas referidas amostras, as transformações do estado sólido dependiam principalmente da atmosfera. Desta forma, *Bielanski et al.* [61] decidiram estudar este processo usando análise pontual de raios-X por microsonda e verificar se existe uma correlação com qualquer segregação de vanádio e molibdênio ocorrendo sob a influência de agentes oxidantes e redutores. Através da análise de raios-X realizada em vários estágios dos experimentos foi constatado que em ambas amostras utilizadas (concentração molar de 10% e 30% de  $\text{MoO}_3$ ) a oxidação resultava em decréscimo da razão Mo/V nas camadas externas dos cristais enquanto que a redução causava um efeito oposto, aumentando fortemente a concentração do molibdênio nas camadas externas e empobrecendo no interior dos cristais. Segundo os autores, estes resultados provam que tanto a oxidação como a redução das soluções sólidas de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  causam a segregação dos elementos V e Mo entre as camadas externas e o interior dos cristais. Tais efeitos de acordo ainda com os autores, podem ser explicados quando se leva em consideração o fato de que a oxidação é acompanhada da incorporação de oxigênio na rede e da formação de novas camadas na superfície do cristal, o que deve necessariamente

ser acompanhado pela difusão de cátions do interior para a superfície. Se a taxa de difusão do vanádio for maior que a do molibdênio esta nova camada poderá conter uma menor quantidade de molibdênio. No caso da redução, o oxigênio é removido a partir das camadas externas do cristal e o excesso de cátions deve migrar para o interior e sendo a difusão do vanádio mais efetiva, resulta então em um enriquecimento de molibdênio nas camadas externas.

Estes resultados [61] explicam as constatações de *Najbar* e *Niziol* [62] em séries análogas de experimentos usando análise de raios-X em uma amostra pulverizada de  $V_2O_5-MoO_3$  com 7% molar de  $MoO_3$ . Os autores, nesta pesquisa, verificaram a formação de um composto intermediário no processo de oxidação e que a quantidade deste intermediário diminuía sensivelmente nos estágios iniciais da redução, porém reaparecia no prolongamento deste processo. Segundo *Bielanski et al.* [61] este fato pode ser explicado em razão de no curso da oxidação a concentração do molibdênio nas camadas internas dos cristais tornar-se maior que o limite de solubilidade do  $MoO_3$  no  $V_2O_5$ , ocorrendo uma conseqüente formação do  $Mo_8V_9O_{40}$ . Já no início da redução, o enriquecimento das camadas internas em vanádio deve ser uma primeira contribuição para dissolver o composto intermediário na fase  $V_2O_5$  no entanto, o prolongamento deste processo conduz ao acúmulo de molibdênio nas camadas externas até ultrapassar o limite de solubilidade e a repetida formação da fase  $Mo_8V_9O_{40}$ , desta vez na superfície dos cristais.

*Ezhkova et al.* [63] realizaram estudos relativos à atividade catalítica, à estrutura (difração de raios X e EPR) e à função trabalho do elétron para as seguintes misturas de óxidos:  $V_2O_5 + MoO_3$ ,  $V_2O_5 + Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5 + Co_2O_3$ ,  $V_2O_5 + P_2O_5$ ,  $V_2O_5 + LiO$  e  $V_2O_5 +$

$\text{Rb}_2\text{O}$ . Para o sistema  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  foi observado que a atividade do catalisador aumentava com a adição do  $\text{MoO}_3$  até a concentração molar de 27-28% e que a máxima atividade coincidia com o limite de solubilidade do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Foi verificado também que a seletividade variava da mesma forma que a atividade. Nesta pesquisa, os autores observaram através dos sinais da análise de EPR que a baixas concentrações do aditivo existia uma correspondência de um íon  $\text{V}^{+4}$  para cada  $\text{Mo}^{+6}$  adicionado. Relativamente à função trabalho do elétron foi verificada também uma dependência aparente com a concentração de  $\text{V}^{+4}$ . A partir destas observações os autores concluíram, para a reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico, sobre a existência de uma correlação entre a atividade e a seletividade do catalisador e a quantidade de vanádio tetravalente.

Posteriormente, *Bielanski & Inglot* [64] trabalhando com uma série de catalisadores não suportados de  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ , na reação de oxidação do benzeno para o anidrido maleico, concluíram que a atividade do catalisador dependia de um período inicial de ativação que resultava na redução parcial do catalisador. Os autores chegaram também a uma relação entre o valor absoluto da concentração do vanádio tetravalente no catalisador e a sua atividade, verificando que à medida que ocorria o incremento da concentração de  $\text{V}^{+4}$  no catalisador, também aumentava a sua atividade, independente da razão  $\text{V/Mo}$ . Quanto à seletividade do catalisador, para uma temperatura na qual somente 50% do benzeno era oxidado, foi observado que ela cresce com o aumento da concentração do vanádio tetravalente até um máximo de  $8 \times 10^{-2}$  moles  $\text{V}^{+4}/\text{g}$  de catalisador, havendo um subsequente decréscimo, provavelmente devido ao aumento da oxidação do anidrido maleico a



CO e CO<sub>2</sub>.

Dando continuidade a esta pesquisa *Bielanski & Inglot* [65] estudaram em catalisadores não suportados o efeito da razão  $V_2O_5/MoO_3$  sobre a atividade e a seletividade na reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico. A partir dos resultados experimentais, foi observado que a razão vanádio/molibdênio influenciava tanto a velocidade de redução quanto a concentração de  $V^{+4}$  do catalisador. Os autores concluíram que os catalisadores contendo 20 a 30% de  $MoO_3$  (concentração molar) apresentavam boa atividade e os maiores valores para a seletividade.

Em um trabalho posterior, *Bielanski & Inglot* [66] realizaram um estudo sobre catalisadores de  $V_2O_5-MoO_3$  suportados em alumina fazendo uma análise comparativa com os catalisadores não suportados de mesma composição [64]. Neste trabalho, foi observado que a concentração de  $V^{+4}$  em catalisadores suportados é sempre muito maior que nos não suportados, o que seguramente é devido à ação redutora do ácido clorídrico presente no processo de preparação dos catalisadores suportados. Foi também observado que as diferenças no estado de oxidação de ambos os tipos de catalisadores pode ser uma das razões pelas quais o catalisador novo suportado era ativo sem nenhum pré-tratamento, enquanto que o catalisador novo não suportado só se fazia ativo após uma redução inicial. No entanto, de forma diferente que nos catalisadores não suportados, o conteúdo de  $V^{+4}$  não era o principal fator que governava a atividade dos catalisadores suportados visto que, uma redução adicional com vapor de benzeno que duplicou o grau de redução destes catalisadores, praticamente não alterou a atividade. Os autores observaram ainda que a pouca correlação entre a atividade catalítica de catalisadores suportados e o teor

de  $V^{+4}$  é também refletida no fato de que com o incremento do conteúdo de molibdênio a atividade decresce monotonicamente enquanto que a concentração de  $V^{+4}$  cresce e atinge um máximo para depois decrescer. Esta ausência de uma correlação simples entre o nível de redução e a atividade nos catalisadores suportados pode ser entendida quando se considera que a atividade catalítica não é somente dependente dos cristais de  $V-Mo$  dispersos na superfície externa dos granulos e nos seus poros mas também ao  $V$  e  $Mo$  depositados na superfície dos grãos de  $Al_2O_3$  na forma de uma camada muito fina microscopicamente não detetável. *Bielanski & Inglot* [66] concluíram ainda neste trabalho que a seletividade para catalisadores suportados novos (não utilizados) apresenta uma complicada dependência com o conteúdo de molibdênio e após uma redução inicial do catalisador, era atingido um patamar máximo para uma concentração molar de 30% de  $MoO_3$ , análogo ao observado para o catalisador não suportado, após uma prolongada redução inicial.

*Najbar et al.* [67] estudaram a composição de fase de um catalisador  $V_2O_5-MoO_3$  promovido, tipo industrial, suportado em corindon sinterizado, contendo  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  na razão molar 0,65:0,35 e obtido pela evaporação de uma solução aquosa de vanadato de amônio, ácido molibdico, ácido oxálico bem como os promotores  $Na$ ,  $Ni$  e  $Ta$  introduzidos na forma de cloretos e também o  $P_2O_5$ . Os autores procederam o estudo dos catalisadores usando as técnicas de: infra-vermelho, raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Foi comprovado que a fase predominante na massa cataliticamente ativa no catalisador novo e usado eram cristais relativamente grandes de uma liga  $Na-V-Mo$ . O catalisador não utilizado continha também solução sólida de  $V_2O_5-MoO_3$  e a fase

$\text{Mo}_5\text{V}_8\text{O}_{40}$  e o catalisador usado possuía todas estas fases e adicionalmente também  $\text{MoO}_3$  e alguns outros óxidos de molibdênio com menor estado de oxidação. Os experimentos feitos somente com a liga **Na-V-Mo** mostraram que a mesma era cataliticamente inativa na oxidação do benzeno. Desta forma, a alta atividade e seletividade observadas foram atribuídas aos cristais muito pequenos da solução sólida de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  e/ou  $\text{Mo}_5\text{V}_8\text{O}_{40}$  dispersos nos maiores cristais da liga, o que sugeria que a liga **Na-V-Mo** estabilizava a dispersão das fases cataliticamente ativas.

*Mori et al.* [68] trabalhando com catalisadores  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  concluíram que na oxidação parcial do benzeno a seletividade a anidrido maleico era determinada pelo número de camadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  enquanto a atividade seria controlada pelo número de espécies  $\text{V=O}$  sobre o catalisador.

Investigando os sítios ativos da superfície do catalisador de  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ , *Satsuma et al.* [69] verificaram que a mais alta concentração de sítios redox na superfície era observada com  $\text{Mo}/(\text{V}+\text{Mo}) = 0,3$  a  $0,5$ . Baseados nos dados experimentais os autores afirmaram que o  $\text{MoO}_3$  sozinho é inativo no entanto, a ativação das espécies de oxigênio ligadas aos íons molibdênio da superfície pode ser devida à forte interação com os íons vanádio vizinhos. Então, o aumento das espécies  $\text{V=O}$  na superfície bem como a ativação das espécies  $\text{Mo=O}$  pode ser atribuída à mistura dos íons vanádio e molibdênio na superfície.

### 1.6.3 - PROMOTORES CATALÍTICOS

Um outro aspecto de grande importância a ser revisto refere-se ao fenômeno de promoção e envenenamento catalítico que consiste na

adição de determinados compostos para modificar a atividade e a seletividade catalítica de metais e semicondutores.

Foram investigadas modificações em catalisadores de  $V_2O_5$  para a oxidação do propeno, aldeídos saturados e acroleína [4]. As impurezas adicionadas são classificadas em dois grupos: ânions ácidos (metalóides) de  $SO_4^{2-}$ ,  $P_2O_5$  e cátions alcalinos, tais como: Na, K. As adições de  $SO_4^{2-}$  resultaram em forte elevação da energia de ativação enquanto a adição de Na e K produziu uma queda nesta energia de ativação.

A atividade do catalisador é também modificada por pequenas adições de óxidos de metais do grupo VIII (Ni, Co) [70,71,72].

*Bielanski et al.* [73] estudaram o efeito da adição de  $P_2O_5$  a catalisadores  $V_2O_5-MoO_3$ . A mistura padrão era preparada a partir de 71,5% de  $V_2O_5$  e 28,5% de  $MoO_3$  (concentrações molares) cuja composição corresponde aproximadamente à da solução sólida saturada do  $MoO_3$  no  $V_2O_5$ . A este catalisador padrão foi adicionado  $P_2O_5$  em concentrações molares de 1% e 10% e a preparação deu-se através da fusão em tubos de quartzo. Foi verificado pelos autores que a dopagem com  $P_2O_5$  contribui para o enfraquecimento das linhas de difração de raios-X, indicando a formação de certa quantidade de um fase amorfa. A amostra contendo 1% molar de  $P_2O_5$  foi testada 1 1/2 ano após ser sintetizada e apresentou a mesma atividade da amostra não dopada, porém uma seletividade para anidrido maleico sensivelmente maior. A amostra com a concentração 10% molar de  $P_2O_5$  mostrou-se pouco ativa e seletiva.

Em razão das propriedades dos catalisadores vanádio-molibdênio sofrerem influência da presença do suporte [66], *Inglot* [74] decidiu estudar o efeito da adição do  $P_2O_5$  nas propriedades de catalisadores  $V_2O_5-MoO_3$  suportados. Nesta pesquisa, foi utilizado

como suporte uma alumina comercial e a massa ativa do catalisador continha  $V_2O_5-MoO_3$  na razão molar 70:30 e  $P_2O_5$  na faixa de 0-25% (concentração molar). Dos resultados experimentais foi observado que a atividade do catalisador decrescia fortemente com o incremento do teor de  $P_2O_5$  na massa ativa, para concentrações molares entre 0% e 1,5%. Na faixa de concentração molar de 1,5% a 10% de  $P_2O_5$  a atividade permanecia aproximadamente constante e acima de 10% de  $P_2O_5$  voltava a decrescer sensivelmente. Foi verificado também que a seletividade a anidrido maleico atingia valores máximos para concentrações de  $P_2O_5$  entre 1% e 5% molar. O autor observou ainda a existência de uma correlação linear entre a seletividade e a energia de ativação aparente da reação de conversão do benzeno. Ainda nesta pesquisa *Inglot* [74] observou, após os testes catalíticos, um aumento do grau de redução para todos os catalisadores da série, particularmente aqueles com um alto teor de óxido fosfórico. Pequenas variações na atividade acompanharam este incremento do grau de redução sugerindo que, para os catalisadores suportados, o nível de redução do vanádio não influencia muito a atividade catalítica. Estes resultados estão de acordo com os anteriores de *Bielanski & Inglot* [66].

*Bielanski et al.* [75] investigaram a influência da adição de  $Cr_2O_3$  e  $Co_3O_4$  sobre catalisadores  $V_2O_5-MoO_3$  não suportados. Os catalisadores foram preparados com o mesmo procedimento utilizado em [73] com amostras contendo 1% e 10% molar de  $Cr_2O_3$  e 4% e 10% molar de  $Co_3O_4$ , obtidas pela fusão dos respectivos óxidos com a amostra padrão (28,5% molar de  $MoO_3$ ). Foi verificado que a adição de  $Cr_2O_3$  tornava o catalisador mais ativo e seletivo e que o promotor juntamente com o molibdênio formava uma solução sólida na fase  $V_2O_5$ . A amostra contendo 1% molar de  $Cr_2O_3$  desativava

rapidamente, enquanto com 10% molar apresentava uma atividade mais estável. Quanto ao efeito da adição de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foi verificada para a concentração de 4% molar a formação de pequenas quantidades de uma nova fase, não identificada, fase esta que por sua vez era dominante na amostra com 10% molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os autores verificaram que a dopagem com  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na concentração molar de 4% melhorava a seletividade porém na concentração molar de 10% formava-se um catalisador de desempenho muito fraco, o que pode ser atribuído à presença da referida fase dominante, supostamente uma liga cataliticamente inativa de vanádio-molibdênio.

*Kripylo et al.* [76] investigando o efeito da proporção **V:Mo**, **V:P** e **V:Co** na atividade e/ou seletividade de catalisadores de **V - Mo** para a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, observaram que a adição do molibdênio e de fosfatos estabiliza o vanádio em um menor estado de oxidação e que a adição de **CoO** modifica a atividade, mas não a seletividade do catalisador.

Estudando catalisadores de  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ , *Satsuma et al.* [77] verificaram que a adição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em quantidades que mantinham a razão atômica P/V abaixo de 1,0 resultava em acréscimo das espécies **V=O** da superfície. Foi também verificado pelos autores que a adição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$  na razão P/V=0,11 favorecia a formação de  $\text{V}^{+4}$  na matriz óxida de vanádio e que a presença de íons vanádio de menor valência no catalisador, pode resultar na formação de espécies **V=O** sobre vários planos cristalinos com um consequente aumento destas espécies na superfície.

*Tufan & Akgerman* [30] trabalharam com catalisadores **V-Mo-P** suportados em kieselguhr e dopados com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . A partir de um estudo preliminar com 14 diferentes catalisadores  $\text{V}_2\text{O}_5$  suportados

[78] os autores concluíram que o mais seletivo deles possuía a seguinte composição em peso: 74% de kieselguhr, 15,5% de  $V_2O_5$ , 8% de  $MoO_3$ , 2% de  $Sb_2O_3$  e 0,5% de  $P_2O_5$ , o que equivale a 7,7% em peso de  $Sb_2O_3$  na massa ativa. O objetivo principal deste trabalho [78] foi avaliar o desempenho de catalisadores V-Mo-P-Sb impregnados em tres diferentes tipos de suporte os quais foram:  $Al_2O_3$ , kieselguhr e sílica gel. Os melhores resultados foram obtidos com kieselguhr, que tinha menor área superficial comparativamente às dos demais, e neste suporte foi avaliada a dopagem com  $Sb_2O_3$  em concentrações na faixa de 7,7-13,3% em peso na massa ativa. A mais baixa concentração testada foi a que forneceu melhores resultados.

*Bielanski et al.* [79] estudaram o efeito dos aditivos  $Ag_2O$  e  $Na_2O$  sobre as propriedades catalíticas e físico-químicas de catalisadores não suportados que continham a solução sólida de  $MoO_3$  em  $V_2O_5$  como a fase predominante. A preparação da amostra era feita com o mesmo procedimento de [73]. Sobre a solução sólida de  $MoO_3$  (28,5% molar) em  $V_2O_5$  foram adicionados  $Ag_2O$  (1,02 e 12,0% molar) e  $Na_2O$  (0,89 e 9,4% molar) através da fusão da amostra padrão com  $Ag_2O$  e  $Na_2CO_3$  respectivamente. Os resultados das análises de difração de raios-X e infra vermelho indicaram que as amostras com pequenas quantidades de  $Ag_2O$  (1,02% molar) formavam juntamente com o  $MoO_3$  uma solução sólida na fase  $V_2O_5$ , o que aumentava fortemente a atividade/seletividade na reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico. A adição nos óxidos fundidos de quantidades de  $Ag_2O$  tão elevadas quanto 12% molar bem como 9,4% molar de  $Na_2O$ , contribuía para a formação de uma única fase da liga  $V_2O_5-MoO_3-Ag_2O(Na_2O)$ . A adição de 0,89% molar de  $Na_2O$  também propiciava a formação de alguma quantidade desta liga. Os autores concluíram que as amostras contendo esta

nova fase apresentaram uma atividade catalítica muito fraca podendo não ser ativadas mesmo pela ação prolongada de uma atmosfera redutora.

*Bielanski & Poźniczek* [80] procurando estender a pesquisa anterior [79] estudaram o efeito sinérgico entre a prata e o molibdênio, trabalhando com duas séries de catalisadores não suportados. Na primeira série foi estudado o efeito da concentração de Ag em catalisadores contendo 28,5% molar de  $\text{MoO}_3$  e na segunda foi verificada a influência da razão  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$  em amostras com uma concentração constante de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Dos experimentos com a primeira série os autores constataram que para os catalisadores com 28,5% molar de  $\text{MoO}_3$  o melhor desempenho foi obtido para o teor de  $5,9 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$  de Ag para 1 g de catalisador, o que equivale a 7 átomos de Ag para cada 1000 átomos de (V+Mo) na superfície. Para a segunda série de catalisadores na qual o teor de prata era fixo ( $5,9 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$  Ag/g catalisador) foi verificado que a prata quando adicionado ao vanádio puro (0% de  $\text{MoO}_3$ ) não produzia nenhum efeito no entanto, o efeito de promoção aparecia e aumentava à medida que era incrementado o conteúdo de  $\text{MoO}_3$ , caracterizando nitidamente uma típica interação sinérgica.

Após a apresentação dos trabalhos [73], [75] e [79] *Bielanski et al.* [81] elaboraram uma discussão geral dos resultados concernentes ao efeito dos promotores óxidos sobre as propriedades dos catalisadores vanádio-molibdênio não suportados. A partir da extensa investigação realizada os autores concluíram que somente aqueles óxidos os quais formam uma solução sólida na fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  são capazes de aumentar a seletividade na formação do anidrido maleico. Foi observado também que a atividade total dos catalisadores promovidos era de alguma forma menor que a dos não



promovidos. Constatou-se ainda que os catalisadores com aditivos óxidos responsáveis pela formação da liga vanádio-molibdênio possuíam um desempenho muito fraco e eram não seletivos.

### 1.7 - DESATIVACÃO DO CATALISADOR

Um outro aspecto de fundamental importância para a utilização industrial dos catalisadores para a oxidação do benzeno a anidrido maleico refere-se ao fenômeno da desativação.

Neste sentido, *Bielanski et al.* [82] investigaram a morfologia, a composição química e a distribuição de elementos na camada de massa ativa de catalisadores vanádio-molibdênio suportados, utilizando microscopia eletrônica de varredura, microanálise de raios-X e análises químicas clássicas. Neste trabalho foram estudadas tanto as amostras não utilizadas quanto as que eram usadas em reator industrial. O catalisador era obtido pela evaporação de uma solução aquosa de sais de vanádio, molibdênio e metais promotores sobre um suporte de coríndon sinterizado, com baixa área superficial. Foi usado um reator industrial tubular imerso em banho de aquecimento de 385°C ( cada tubo possuía 21 mm de diâmetro e 3 m de comprimento). Na seção superior do reator onde a intensidade do processo de oxidação era maior, a temperatura excedia a do banho de aproximadamente 100°C. As fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura nos catalisadores não usados mostraram que a massa catalítica cobrindo o suporte era composta de grãos esferoidais os quais seriam provavelmente aglomerados de cristalitos muito menores, aparecendo também um pequeno número de cristais plumiformes. Os catalisadores

trabalhados na parte inferior do reator preservavam a aparência inicial dos grãos esferoidais no entanto apresentavam pequenas variações com cristalitos em forma de agulha, enquanto para as amostras tomadas na parte superior do reator foram verificadas fortes modificações na morfologia com os cristais apresentando formas típicas de haste e de agulha de até 15  $\mu\text{m}$  de comprimento. Dos resultados das micro análises quantitativas de raios-X, foi observado para o catalisador novo que as intensidades das radiações características (consequentemente a concentração) do vanádio e do molibdênio sofriam certas flutuações. Foi possível então verificar que se alternavam as regiões onde a concentração do molibdênio era maior que a do vanádio e vice-versa, o que indicava a micro segregação de tais elementos dentro das áreas de medida. Para as amostras tomadas na parte superior dos tubos do reator verificou-se um alto grau de transformação e foi constatado um decréscimo do conteúdo de molibdênio. Simultaneamente era observada uma difusão de potássio e de pequenas quantidades de ferro, oriundas do suporte, para a massa ativa. O efeito destas variações foi investigado através da comparação do comportamento catalítico de amostras não utilizadas e de amostras usadas na parte inferior e superior do reator após 16 meses de uso contínuo. Os autores concluíram que o decréscimo observado na seletividade foi devido à diminuição de molibdênio na massa ativa, fenômeno que pode ser explicado pela bem conhecida volatilidade do  $\text{MoO}_3$  a altas temperaturas. A deterioração do catalisador foi também parcialmente atribuída ao aumento na concentração de potássio. Uma outra conclusão importante neste trabalho foi que a recristalização do catalisador a altas temperaturas, transformando os grãos esferoidais primários em cristais em forma de agulha com

poros e fendas, resultou em um aumento da área superficial de duas a tres vezes.

#### 1.8 - REATOR PARA A AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

Um problema é colocado quando se objetiva avaliar o desempenho de catalisadores industriais para reações altamente exotérmicas ocorrendo em reatores tubulares de leito fixo. Se por um lado a utilização de partículas com o tamanho compatível com os usados industrialmente exige um diâmetro de reator suficiente para garantir fluxo empistonado, por outro lado a necessidade de manter condições isotérmicas restringe o tamanho para que se assegure boas condições de transferência de calor.

A literatura fornece inúmeros casos de reatores de leito fixo utilizados em laboratório para testes de catalisadores suportados e estudos cinéticos.

*Ramírez* [83], em uma extensa pesquisa desenvolvida sobre a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, testou vários diâmetros de reator no sentido de obter um reator integral que operasse em condições isotérmicas. Nos testes de isothermicidade, um termopar inserido no leito catalítico media a diferença de temperatura entre este ponto e a parede do reator. Como resultado, mostrou-se isotérmico o reator construído em tubo de alumínio com 3/8 in de diâmetro nominal e 5/16 in de diâmetro interno dentro do qual as esferas de catalisador eram dispostas em fileira.

*Ramírez* [83] obteve os resultados de seletividade para anidrido maleico a partir de uma análise integral e para assegurar a validade dos seus dados, procurou também fazer experimentos com um

reator SCBR (Spinning Catalyst Basket Reactor) que é um reator de recirculação interna, bem misturado, com conversão integral mas de análise matemática simples, tal como um reator diferencial. De forma diferente que no reator tubular integral, no reator SCBR o leito catalítico não está sujeito à variações de concentração visto que a mistura é ideal e a concentração dos reagentes no interior do reator é igual à saída. Os dados significativos obtidos pelo autor no reator SCBR foram para a cinética de desaparecimento do benzeno. Não foi possível avaliar a cinética de desaparecimento do anidrido maleico como uma consequência da alta razão entre a superfície do metal e dos catalisadores, que resultou na combustão do anidrido maleico.

A partir dos resultados obtidos no reator SCBR *Ramirez* [83] verificou que a reação de desaparecimento do benzeno era de primeira ordem, valor este idêntico ao encontrado no reator integral. Os resultados para a constante da taxa de reação obtidos no reator SCBR mostraram-se também perfeitamente compatíveis com os do reator integral, quando se trabalhava com temperaturas mais baixas ( $415^{\circ}\text{C}$ ). A altas temperaturas, o reator SCBR forneceu menores valores da constante da taxa. Esta discordância foi interpretada por *Ramirez* [83] como uma decorrência do fato de no reator SCBR todas as partículas do catalisador estarem expostas a uma alta concentração dos produtos de reação o que pode causar um efeito inibidor na reação. Este efeito inibidor provocado pelos produtos da reação já havia sido detetado por *Ioffe & Liubarskii* [2].

## 1.9 - CONCLUSÕES

Da análise da literatura sobre a reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico é observado que alguns aspectos apresentam estudos conclusivos enquanto outros apresentam estudos ainda contraditórios. Dentro desta abordagem, são destacados a seguir os principais pontos relativos ao assunto.

### a) Aspectos gerais da reação

A taxa da reação de conversão do benzeno é de primeira ordem, relativamente à concentração de benzeno [9,12]. Para o esquema triangular completo de reações em série e em paralelo, as tres reações podem também ser consideradas de primeira ordem [7,12,14].

A literatura [9] se refere a duas formas de ataque da molécula de benzeno o que conduz por sua vez a duas estruturas: uma com menor energia que leva a degradação com óxidos de carbono e outra que atua como um intermediário para a formação do anidrido maleico. Estreitamente ligado a esta questão está o trabalho de *Cavani et al.* [18] o qual sugere que as funções de ativação do hidrocarboneto e da inserção de oxigênio estão associadas a diferentes espécies de vanádio.

A reação é controlada quimicamente em toda a faixa de temperatura [7,12].

A espécie  $O^{2-}$  é apontada como o agente oxidante [38], confirmando o trabalho de *Mars & van Krevelen* [20]. O aumento da temperatura favorece a formação do ion  $O^{2-}$  [43,44,45].

Existem controvérsias sobre o papel da dupla ligação metal-oxigênio [15,16,17,69].

### b) Modelos de reação

Dentre os modelos de reação, o de oxidação redução de Mars e

van Krevelen é aquele que tem a validade mais comprovada quando aplicado a reações de oxidação catalítica [21,22,23,24,25,26,27,28,30]. Os estudos sobre a aplicação do modelo de Hinshelwood a estas reações de oxidação são restritos [33,34]. Já o modelo de Langmuir-Hinshelwood não se mostra adequado para a reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico em razão de algumas hipóteses, não serem compatíveis com as condições da reação [35]. Da análise da literatura é verificada também a inexistência de estudos contendo algum modelo de reação aplicado para o sistema triangular de reações em série e em paralelo.

c) Interação reação homogênea- reação heterogênea

No tocante à presença de processos homogêneos associados aos heterogêneos na reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, os resultados são contraditórios [14,48].

d) Catalisador

Relativamente à formulação do catalisador, é verificado que a dissolução do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$  provoca o aumento da seletividade do catalisador até a saturação de 30% molar [39,54,63,65,66].

A literatura indica a formação de uma fase intermediária,  $\text{Mo}_2\text{V}_9\text{O}_{40}$ , em catalisadores suportados e não suportados [9,56,58,60,61,62,67]. Os pequenos cristais desta fase podem ser responsáveis pelo aumento da atividade e da seletividade dos catalisadores suportados [67].

A adição do  $\text{P}_2\text{O}_5$  contribui para a formação de certa quantidade de fase amorfa [73] e em catalisadores suportados em alumina a seletividade a anidrido maleico pode atingir valores máximos para teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , na massa ativa, entre 1% e 5% molar [74].

Para os demais promotores é verificada a inexistência de estudos sistemáticos sobre a adição dos mesmos a catalisadores

suportados, à exceção do antimônio [30,78].

Poucas referências abordam a influência da área específica do suporte [30,78].

Em catalisadores suportados, o nível de redução não influencia muito a atividade catalítica [66,74].

#### e) Desativação do catalisador

Estudos sobre a desativação dos catalisadores mostraram que as altas temperaturas de um reator industrial provocam fortes modificações na morfologia dos catalisadores e perda de molibdênio na massa ativa em razão da volatilidade do  $\text{MoO}_3$  a temperaturas elevadas [82].

#### f) Reator

A literatura indica ainda que os dados cinéticos obtidos no reator SCBR são compatíveis com os do reator tubular integral, utilizando-se catalisadores com as mesmas características dos industriais [83].

Em resumo, a análise da literatura sobre a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico permite concluir que:

- é pequena a disponibilidade de estudos sistemáticos sobre a influência de promotores em catalisadores suportados e sobre o efeito sinérgico entre estes promotores;
- não é encontrada na literatura referência às condições adequadas de ativação dos catalisadores suportados;
- são pouco conclusivos os estudos sobre a interação reação homogênea - reação heterogênea;
- poucas referências abordam o efeito da área específica do suporte na atividade/seletividade da reação;
- a literatura não apresenta os parâmetros cinéticos para o modelo de Mars e van Krevelen aplicado à reação de oxidação catalítica

do benzeno a anidrido maleico, quando se considera o esquema triangular de reações em série e em paralelo.

Pelo concluído através da análise da literatura é verificada a necessidade da realização de estudos experimentais visando:

- a preparação do catalisador suportado e a análise das técnicas de sua preparação;
- a análise das condições de ativação do catalisador;
- o estudo do efeito da adição de determinados promotores (níquel, cobalto e antimônio) à composição básica do catalisador;
- o estudo do efeito sinérgico entre promotores;
- a investigação de possíveis interações reação homogênea - reação heterogênea;
- a determinação da influência da redução da área específica do suporte na atividade/seletividade do catalisador;
- a determinação de parâmetros cinéticos.

A fim de se demonstrar a confiabilidade dos dados cinéticos obtidos existe a necessidade de ser desenvolvido um modelo matemático para um reator industrial e realizar a simulação do mesmo utilizando os parâmetros determinados a partir dos dados experimentais. O objetivo desta simulação é obter os perfis de temperatura e concentração ao longo de um reator de modo que este perfis possam ser comparados com dados da literatura.



## CAPÍTULO 2 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 - INTRODUÇÃO

A determinação de dados cinéticos em condições isotérmicas de uma reação altamente exotérmica exige uma série de requisitos no projeto do equipamento experimental para tal fim. Um fator de complexidade é acrescentado quando se objetiva avaliar o catalisador suportado desta reação, com as mesmas dimensões do catalisador industrial. Desta forma, a alternativa de trabalho é um reator integral ao qual estão associadas altas conversões.

Muitos cuidados se fazem necessários no sentido de garantir a isothermicidade do leito catalítico, a inexistência de efeitos difusivos externos (difusão no filme gasoso) e internos (difusão nos poros) e a reprodutibilidade dos resultados. Foi projetado então um sistema em que a geometria do reator e as condições de operação foram escolhidas no sentido de atender aos requisitos acima citados. Todas as etapas do experimento, desde a colocação da carga no reator até a dosagem da mistura reacional, apresentavam facilidade operacional. O controle da temperatura e da pressão ao longo de todo o sistema era simples e preciso. O método de análise cromatográfica foi também desenvolvido objetivando a rapidez e a precisão. Os catalisadores foram elaborados com um controle cuidadoso em todas as fases da preparação para que houvesse reprodutibilidade dos resultados.

A descrição detalhada de todas as etapas do procedimento experimental deste trabalho é apresentada a seguir.

## 2.2 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

A preparação de um catalisador é sempre um processo que exige um desenvolvimento muito cuidadoso para chegar-se a resultados satisfatórios. É muito importante que haja um controle rigoroso de todas as etapas deste processo para que ocorra reprodutibilidade de resultados no catalisador obtido.

No caso específico do catalisador suportado, alguns problemas se colocam no desenvolvimento do método de impregnação. Determinados óxidos utilizados são de difícil solubilização além do que, no caso da impregnação por via úmida, em suportes de baixa porosidade, o processo demanda tempo para que a impregnação seja completa.

Desta forma, no desenvolvimento do método de preparação houve uma série de testes no sentido não só de chegar-se à molaridade ideal da solução ácida de impregnação, bem como das demais condições, temperatura e tempo para a impregnação.

As etapas seguidas na preparação do catalisador são apresentadas na Figura 2.1.

Todas as etapas da preparação são descritas detalhadamente a seguir. Os procedimentos adotados desde a lavagem do suporte até a secagem do catalisador estão descritas no sub-item 2.2.2 de métodos de preparação, enquanto as etapas de oxidação e redução são apresentadas no item 2.4 que trata da ativação do catalisador.

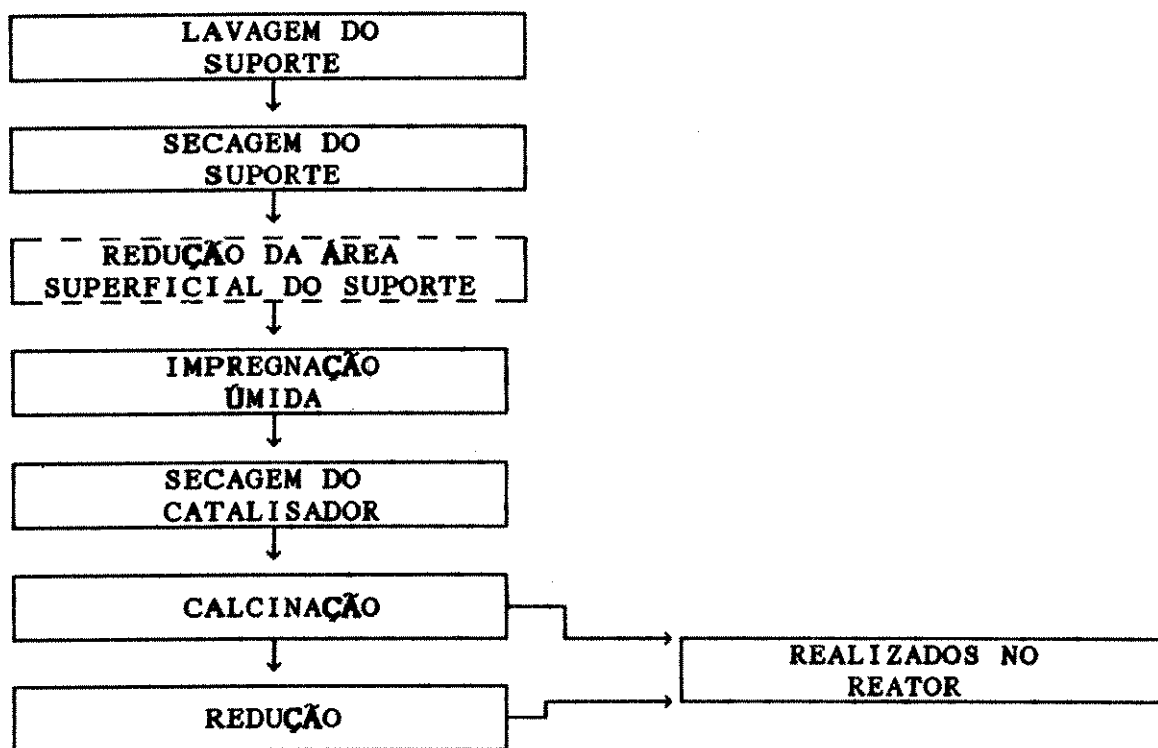


Figura 2.1 - Sequência de etapas para a preparação dos catalisadores.

### 2.2.1 - SUPORTE CATALÍTICO

O suporte do catalisador tem a função extremamente importante de agir como um agente de expansão e difusão da fase ativa, propiciando a formação dos centros ativos. O suporte é também um meio de aumentar a resistência mecânica do catalisador e em alguns casos pode contribuir na atividade catalítica (dependendo do tipo e condições da reação) bem como reagir com ingredientes da fase ativa durante o processo de preparação do catalisador [3]. Daí a importância da escolha adequada do suporte.

Dentre as aluminas, as de transição são as mais utilizadas como suporte catalítico e são obtidas a partir da desidratação parcial dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio. A natureza do tipo de

alumina obtido depende do hidróxido de origem (gibbsita, boehmita, bayerita e diasporo) e das condições de calcinação do mesmo. Qualquer que seja o hidróxido utilizado, sempre o último produto obtido pela desidratação é o corindon ( $\alpha$ -alumina).

A literatura [84] lista algumas propriedades da alumina que revelam características físicas e químicas que a tornam um suporte satisfatório. Em primeiro lugar ela é anfotérica o que significa que pode atuar como um ácido em um meio básico ou como uma base em um meio ácido. A alumina possui um alto ponto de fusão, levemente acima de  $2000^{\circ}\text{C}$ , que é também uma característica desejável para um suporte. O alto ponto de fusão identifica a alumina como um óxido refratário o que implica em excelentes características para separar um material catalítico finamente dividido, visto que como usualmente os componentes da fase ativa possuem menor ponto de fusão que o óxido de alumínio, fica evitada assim a aglomeração ou coalescência. Neste sentido, a alumina como suporte serve também como um estabilizador térmico.

Uma outra característica da alumina é que na forma de  $\alpha$ -alumina é um material extremamente duro. Consiste no material de dureza mais próxima do diamante e como resultado é muito estável sob alta temperatura, sob alta pressão e em condições fortemente abrasivas.

No caso específico de muitas reações de oxidação catalítica, a  $\alpha$ -alumina apresenta ainda a característica desejável de baixa área específica que impede efeitos de sobre oxidação do produto formado.

Desta forma, o suporte utilizado na preparação do catalisador foi  $\alpha$ -alumina de origem nacional, fabricada pela Indústria Cerâmica RVS Ltda, do tipo ES-98/BS, de forma esférica com diâmetro médio de 5,2 mm e área superficial de  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . A análise

química fornecida pelo fabricante é a seguinte:

Alumina ( $Al_2O_3$ )	97,0 - 98,0%
Sílica ( $SiO_2$ )	0,1 - 0,2%
Óxido de Magnésio ( $MgO$ )	1,0 - 1,3%
Óxido de Cálcio ( $CaO$ )	1,0 - 1,3%

Os métodos de preparação desenvolvidos (desde a lavagem do suporte à secagem do catalisador) são descritos a seguir. As etapas de calcinação e redução serão descritas no item 2.4.

### 2.2.2 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

a) *Método de Preparação I*- neste método o suporte foi lavado em solução de  $HCl$  0,1 M através de refluxo pelo período de 12 horas. Em seguida o suporte era lavado continuamente e refluxado com água destilada durante 4 horas. O suporte foi seco em estufa a  $78^\circ C$  por 2 horas. No processo de impregnação úmida os óxidos e sais foram adicionados em solução de  $HCl$  9,0 M (400 ml para impregnar 200 g de suporte), a mistura aquecida até a sua dissolução completa e o suporte adicionado para que através do aquecimento lento a solução fosse concentrando e o impregnando. Periodicamente uma partícula do suporte era retirada e quebrada para que fosse verificado o nível de impregnação e desta forma controlado o tempo de duração deste processo. Após a impregnação os suportes eram deixados envoltos em papel filtro dentro de um dessecador durante o período de 12 horas. Posteriormente o catalisador foi seco em estufa a  $78^\circ C$  por um período de 2 horas.

b) *Método de Preparação II*- alternativamente, foi testado outro método de impregnação com base na metodologia utilizada por

*Bielanski & Inglot* [66]. Neste método de impregnação, o suporte foi inicialmente lavado através de refluxo durante 40 horas com solução de HCl 9,0 M. Após isto foi efetuada a lavagem seguidas vezes com água destilada e como o pH desta água de lavagem mantinha-se baixo, foi feito ainda um refluxo com água destilada durante 1 hora ( ao fim deste tempo o pH tornou-se neutro). Em seguida o suporte foi seco em estufa a 78°C por 3 horas. No processo de impregnação propriamente dito, os compostos da formulação do catalisador foram adicionados a 200 ml de HCl 9,0 M e a mistura aquecida até a dissolução completa. Depois de dissolvida, a solução foi deixada evaporar até reduzir o volume a 70 ml tendo em seguida sido acrescentado à mesma 20 ml de álcool etílico PA e 100 g de suporte. Através do aquecimento gradual a solução foi concentrando e impregnando no suporte durante o período de 10 horas. Os suportes já impregnados ficaram envoltos em papel de filtro, dentro de um dessecador, por um período de 12 horas e posteriormente secos em estufa a 110°C por 1 hora.

c) *Método de Preparação III*- relativamente ao suporte, foi ainda utilizado um procedimento específico de tratamento para a redução da área específica, que consistiu do refluxo em solução de HCl 9,0 M pelo período de 40 horas seguindo-se de várias lavagens com água destilada. Quando o pH da água de lavagem ficava próximo de 5, o suporte foi refluxado com água destilada durante 16 horas e seco em estufa a 78°C por 2 horas. Posteriormente era feita a redução da área específica através da calcinação, em forno mufla a 800°C por 8 horas, resultando uma área de 2,35 m<sup>2</sup>/g. O processo de impregnação do suporte por via úmida era o mesmo descrito no Método de Preparação I.

## 2.3 - TIPOS DE CATALISADORES PREPARADOS

Foram preparados vários catalisadores cuja formulação básica era  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5$  com as razões molares  $MoO_3:V_2O_5$  e  $P_2O_5:V_2O_5$  de 1:3 e 1:21,7 respectivamente. A Tabela 2.1 apresenta a formulação básica do catalisador BM (V-Mo-P).

COMPOSTO QUIMICO	PESO (g)	PESO REAL (g) DESCONTANDO IMPUREZAS	RAZÃO MOLAR
$V_2O_5$	20,0156	19,9155	1:1
$MoO_3$	5,2800	5,2536	1:3
$P_2O_5$	0,7241	0,7096	1:21,7

Tabela 2.1 - Formulação básica do catalisador BM para a impregnação de 200 g do suporte

Sobre esta formulação foram preparadas séries de catalisadores com o objetivo de estudar separadamente o efeito de alguns promotores, elementos do grupo VIII e V. Desta forma, a esta composição básica de V-Mo-P, foi adicionado níquel na forma de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  em quantidades que variavam de 0,5 a 2,0% em peso na mistura de compostos. Para o estudo do cobalto, adicionou-se  $Co_2O_3$  em quantidades entre 1,0 e 9,0% em peso e para o antimônio foi preparada uma série com  $Sb_2O_3$  entre 1,0 e 7,0%, tendo-se obtido três séries de catalisadores, série níquel, série antimônio e série cobalto cujas características são mostradas nas tabelas a seguir.

COMPOSTO QUÍMICO		$V_2O_5$	$MoO_3$	$P_2O_5$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$
CATALISADOR					
BMNI05	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,1308
	%	76,5348	20,1908	2,7694	0,5000
BMNI10	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,2628
	%	76,1555	20,0894	2,7551	1,0000
BMNI15	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,3963
	%	75,7708	19,9879	2,7411	1,5000
BMNI20	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,5311
	%	75,3863	19,8865	2,7272	2,0000

Tabela 2.2 - Composição da mistura de precursores para os catalisadores da série Níquel

COMPOSTO QUÍMICO		$V_2O_5$	$MoO_3$	$P_2O_5$	$Co_2O_3$
CATALISADOR					
BMCO10	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,2628
	%	76,1555	20,0894	2,7551	1,0000
BMCO30	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,8048
	%	74,6169	19,6835	2,6964	3,0000
BMCO50	g	20,0156	5,2800	0,7241	1,3694
	%	73,0787	19,2777	2,6436	5,0000
BMCO70	g	20,0156	5,2800	0,7241	1,9584
	%	71,5401	18,8719	2,5880	7,0000
BMCO90	g	20,0156	5,2800	0,7241	2,5734
	%	70,0015	18,4660	2,5325	9,0000

Tabela 2.3 - Composição da mistura de precursores para os catalisadores da série Cobalto



COMPOSTO QUÍMICO		$V_2O_5$	$MoO_3$	$P_2O_5$	$Sb_2O_3$
CATALISADOR					
BMSB10	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,2628
	%	76,1555	20,0894	2,7551	1,0000
BMSB30	g	20,0156	5,2800	0,7241	0,8048
	%	74,6169	19,6835	2,6964	3,0000
BMSB50	g	20,0156	5,2800	0,7241	1,3694
	%	73,0787	19,2777	2,6436	5,0000
BMSB70	g	20,0156	5,2800	0,7241	1,9584
	%	71,5401	18,8719	2,5880	7,0000

Tabela 2.4 - Composição da mistura de precursores para os catalisadores da série Antimônio

Com o objetivo de ser avaliado o efeito sinérgico destes promotores foram ainda preparados catalisadores com o cruzamento dos teores ótimos de cada série. Preparou-se então um catalisador que continha a formulação básica indicada na Tabela 2.1 adicionando-se a esta, a massa do composto de cada promotor correspondente à contida no catalisador de melhor desempenho de cada série. Desta forma foi avaliado um catalisador com o efeito cruzado do níquel e do cobalto, o BMNICO.

A Tabela 2.5 indica a formulação dos precursores para a formação da massa ativa do BMNICO.

No Anexo A estão listados os reagentes utilizados com seus respectivos graus de pureza e fabricantes.

COMPOSTO QUIMICO	PESO (g)	PESO REAL (g) DESCONTANDO IMPUREZAS	RAZÃO MOLAR
$V_2O_5$	20,0156	19,9155	1:1
$MoO_3$	5,2800	5,2536	1:3
$P_2O_5$	0,7241	0,7096	1:21,7
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,3963	0,3923	1:73,5
$Co_2O_3$	1,9584	1,9580	1:9,3

Tabela 2.5 - Formulação básica do BMNICO para a impregnação de 200 g de suporte

## 2.4 - ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

A ativação do catalisador compreendeu as etapas de calcinação e redução realizadas no próprio reator com a mesma carga que seria utilizada em cada teste catalítico.

### 2.4.1 - OXIDAÇÃO

Segundo *Satterfield* [3] a calcinação (oxidação) possui vários objetivos, entre eles eliminar materiais estranhos tais como aglutinantes e lubrificantes bem como cátions e ânions voláteis e instáveis que tenham sido previamente introduzidos, porém não desejados no catalisador final. Outro importante objetivo da calcinação é a redução à forma óxida dos elementos da fase ativa, antes de proceder a redução. Para catalisadores formados de uma mistura de óxidos é necessária uma elevação substancial da temperatura no sentido de promover a mistura e a difusão das

espécies individuais para formar o composto desejado ou a fase cristalina.

A elevação significativa de temperatura é também oportuna na medida em que aumenta a resistência da partícula através de uma sinterização incipiente.

Desta forma, o catalisador foi inicialmente oxidado com ar no próprio reator, elevando-se a temperatura lentamente por um período de 3 horas até 500°C. Durante este período, o catalisador era aquecido na presença de uma corrente de ar com uma vazão de 1,8 l/min. A taxa de aquecimento adotada foi de 50°C a cada 15 minutos na primeira meia hora e de 40°C a cada 15 minutos nas duas horas e meia restantes.

#### 2.4.2 - REDUÇÃO

Dentro do processo de preparação do catalisador a redução é normalmente o último estágio e visa a ativação do catalisador através da redução do óxido de metal à forma metálica ou apenas a redução do estado de oxidação de determinados íons metálicos. No caso específico do catalisador suportado para a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico o objetivo da redução é decrescer o estado de oxidação de parte dos íons vanádio a fim de se obter a relação ideal entre os íons  $V^{+4}$  e  $V^{+5}$ .

Normalmente, o meio redutor é o hidrogênio ou o hidrogênio diluído com nitrogênio. No caso específico desta reação de oxidação do benzeno, como o objetivo era a redução parcial do nível de oxidação dos íons vanádio, foi suficiente a utilização de uma corrente de ar saturada de benzeno. A temperatura utilizada foi de 450°C [83] que consistia numa temperatura intermediária da

faixa utilizada para a reação.

Sendo assim, a redução ocorria durante 7 horas a 450°C com ar saturado de benzeno a uma concentração de  $1,77 \times 10^{-2}$  moles  $C_6H_6/l$ .

## 2.5 - APARELHAGEM EXPERIMENTAL

### 2.5.1 - DESCRIÇÃO GERAL DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

O equipamento experimental para estudar a oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico foi projetado observando uma série de fatores para garantir a validade dos dados experimentais. A obtenção de dados cinéticos em condições isotérmicas trabalhando-se com reações de alta exotermicidade, pressupõe cuidados no dimensionamento e operação do reator, além do que a análise dos gases efluentes exige uma boa precisão. acrescenta-se a isto, a particularidade do anidrido maleico que, com o ponto de ebulição de 202,5 °C, exige um controle rigoroso de temperatura em todas as linhas subsequentes ao leito catalítico. No Anexo B estão listadas as propriedades físicas do benzeno e do anidrido maleico.

O esquema experimental proposto para este trabalho é descrito a seguir, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 2.2.1. Um compressor-aspirador (C) que opera sem óleo alimenta uma coluna de sílica gel (CS) para a retirada da umidade do ar. Desta coluna o fluxo de ar é bifurcado para dois rotâmetros R1 e R2, todos eles munidos de válvulas controladoras de vazão. O fluxo de ar da linha L1 segue para os frascos saturadores de benzeno (S) que estão contidos em um banho termostático (BT) com controle de temperatura e destes saturadores vai para o reator através da linha L3 que

encontra a L2 , oriunda do rotâmetro R2, com ar puro para a diluição. Uma câmara de isolamento contendo uma resistência elétrica (CI) fica colocada sobre o banho termostático para evitar a condensação do benzeno entre a saída dos saturadores e a linha aquecida. A linha L4 alimenta o reator com a composição desejada. O reator (RE) está contido em um forno (FO) munido de um controlador proporcional-integral de temperatura (CT). Os gases efluentes do reator seguem pela linha L5 para análise no cromatógrafo sendo que uma parte desta corrente é desviada para a descarga na atmosfera através da linha L6. As linhas entre os saturadores e o reator e entre este e o cromatógrafo devem ser mantidas aquecidas com mantas aquecedoras, reguladas através de transformadores/variadores de voltagem, para evitar a condensação de reagentes e produtos de reação respectivamente. A temperatura dessas linhas assim como a temperatura do reator é registrada por um indicador de temperatura (IT). Um manômetro de mercúrio (M1) mede a pressão efetiva na linha L3 e outro (M2) registra a pressão na entrada do reator.

Para a análise dos gases oriundos do reator, um cromatógrafo (CR) é acoplado em linha à aparelhagem experimental. Este cromatógrafo é munido de dois detetores, um de ionização de chama para a análise do benzeno, anidrido maleico e intermediários da reação e um de condutividade térmica para a análise de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os cromatogramas integrados são registrados por um integrador/registrator (IR) ligado ao cromatógrafo.

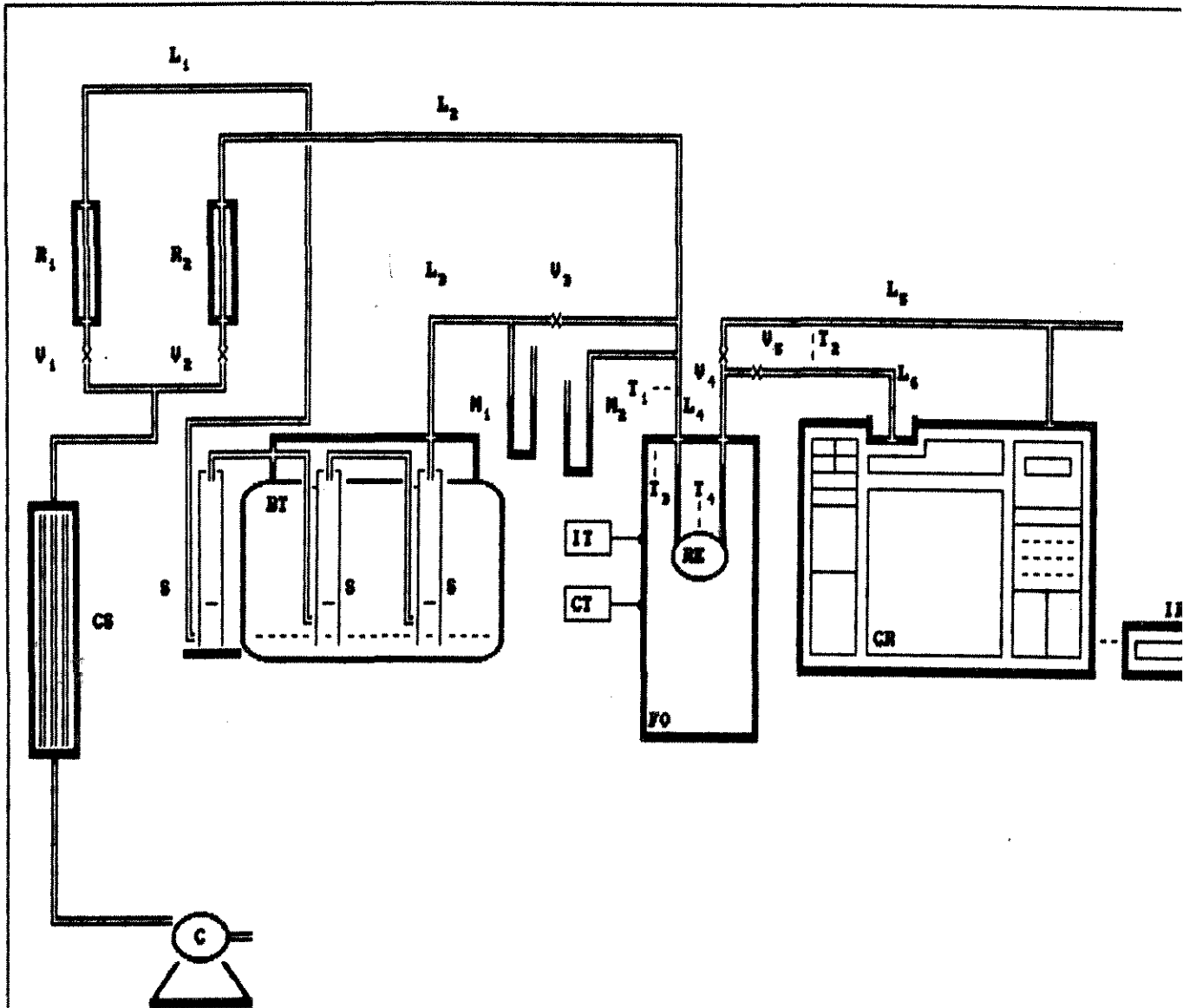


FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático da aparelhagem experimental

- |    |                              |               |                            |
|----|------------------------------|---------------|----------------------------|
| BT | - Banho termostático         | II            | - Indicador de temperatura |
| C  | - Compressor                 | $L_1$ a $L_6$ | - Linhas de transporte     |
| CI | - Câmara de isolamento       | $M_1$ e $M_2$ | - Manômetros               |
| CR | - Cromatógrafo               | RE            | - Reator                   |
| CS | - Coluna de sílica           | $R_1$ e $R_2$ | - Rotômetros               |
| CT | - Controlador de temperatura | S             | - Saturadores              |
| FO | - Forno                      | $T_1$ a $T_4$ | - Termopares               |
| IR | - Integrador e registrador   | $V_1$ a $V_4$ | - válvulas agulhas         |

## 2.5.2 - ALIMENTAÇÃO DOS REAGENTES

Vários métodos tem sido propostos [83] para a formação de uma corrente altamente diluída de hidrocarboneto em ar. Neste trabalho, foi adotada a saturação de uma corrente de ar, a qual seria posteriormente diluída, utilizando o borbulhamento através de frascos saturadores com controle rigoroso de temperatura.

O sistema era formado de quatro frascos munidos de um disco sinterizado, localizado na parte inferior do mesmo e disposto transversalmente em toda seção, para um melhor borbulhamento do ar no benzeno. Destes frascos, dois ficavam à temperatura ambiente para uma pré-saturação e os outros dois foram colocados em um banho termostático. Após a saída do último saturador a linha já seguia envolta por fitas de aquecimento para evitar a condensação. No entanto, um problema verificado foi a presença de um ponto frio pelo qual a corrente saturada passava entre a saída do banho e o início da linha aquecida, em razão de não ser possível o contato das fitas aquecedoras com a superfície líquida do banho. Para sanar este problema, construiu-se uma câmara aquecida, colocada por sobre o banho, na qual foi instalada uma resistência elétrica controlada por um variador de voltagem. Consequentemente, as condições entre o banho e a linha eram mantidas isotérmicas e assim havia a garantia da ausência de condensação.

A esta corrente saturada de benzeno era adicionado ar puro, para a diluição até a concentração desejada de 1% molar.

As vazões tanto do ar de diluição quanto do ar que passava através dos saturadores eram medidas com rotâmetros controlados por válvulas agulha.

### 2.5.3 - REATOR

Experimentos objetivando estudos cinéticos relativos a catalisadores suportados, com as mesmas dimensões dos industriais, de reações catalíticas heterogêneas são geralmente desenvolvidos em reatores do tipo tubular. No caso específico deste trabalho em que um dos objetivos finais foi a modelagem de reatores industriais tubulares não isotérmicos, o tipo de reator mais recomendável para ser utilizado seria sem dúvida o tubular.

Nestes estudos cinéticos uma série de procedimentos devem ser adotados para que a interpretação dos resultados se torne o mais simples possível. Em princípio, o fluxo no reator deve ser ordenado e com velocidade uniforme ou seja do tipo empistonado. Isto requer que o fluxo possua uma velocidade suficientemente alta e que sejam evitados canais preferenciais o que pode ser obtido com uma razão significativa do diâmetro do reator para o da partícula. Por outro lado, uma dificuldade que se põe na determinação de dados cinéticos para reações altamente exotérmicas é a obtenção de condições isotérmicas no reator o que exige um diâmetro de tubo suficientemente pequeno para evitar gradientes radiais de temperatura e concentração. Segundo *Froment* [85], quando o efeito de calor na reação é pronunciado, como no caso de reações altamente exotérmicas, é provavelmente mais importante evitar gradientes radiais de temperatura utilizando uma pequena razão do diâmetro reator/partícula do que tentar excluir completamente os efeitos de canais preferenciais.

Desta forma, partindo-se destas considerações e da importância de trabalhar-se com o catalisador com as mesmas dimensões do industrial, optou-se por um reator com diâmetro que garantisse as



condições isotérmicas, contendo uma fileira de partículas de catalisador.

O reator utilizado foi de alumínio com 3/8" de diâmetro nominal e 1/4" (6,35 mm) de diâmetro interno. Como uma única fileira de partículas de 5,2 mm de diâmetro médio era disposta no interior do reator e como a vazão da mistura gasosa reacional era elevada, ficou evidenciado que os efeitos turbulentos permitiam considerar um comportamento empistonado. O desenho do reator é apresentado na Figura 2.3.

O comprimento do reator utilizado na maior parte dos experimentos foi de 90 cm. Para os testes de diluição do leito catalítico foi usado um reator de 136 cm de comprimento.

O alumínio foi escolhido como material de construção do reator porque mostrou-se cataliticamente inerte para a reação.

A carga do reator foi de 30g o que representava aproximadamente 155 partículas de catalisador. Conseqüentemente, trabalhou-se com um reator integral ao qual estão associadas grandes conversões, o que permitiu a utilização dos métodos analíticos de rotina.

Para uma maior confiabilidade dos dados cinéticos obtidos foi necessário verificar a faixa de trabalho das variáveis de operação na qual os efeitos difusivos externos e internos foram minimizados. Com este objetivo, foram realizados experimentos com duas cargas diferentes de catalisador (20g e 30g), para que fosse observado se a um dado tempo espacial modificado haveria ou não valores idênticos para a conversão. A Figura 2.4 apresenta os resultados destes testes para as temperaturas de 440°C, 470°C e 500°C, observando-se a inexistência de efeitos difusivos externos, nas tres temperaturas, para tempos espaciais modificados menores que 700 g h/mol. Para valores acima de 700 g h/mol foi constatado

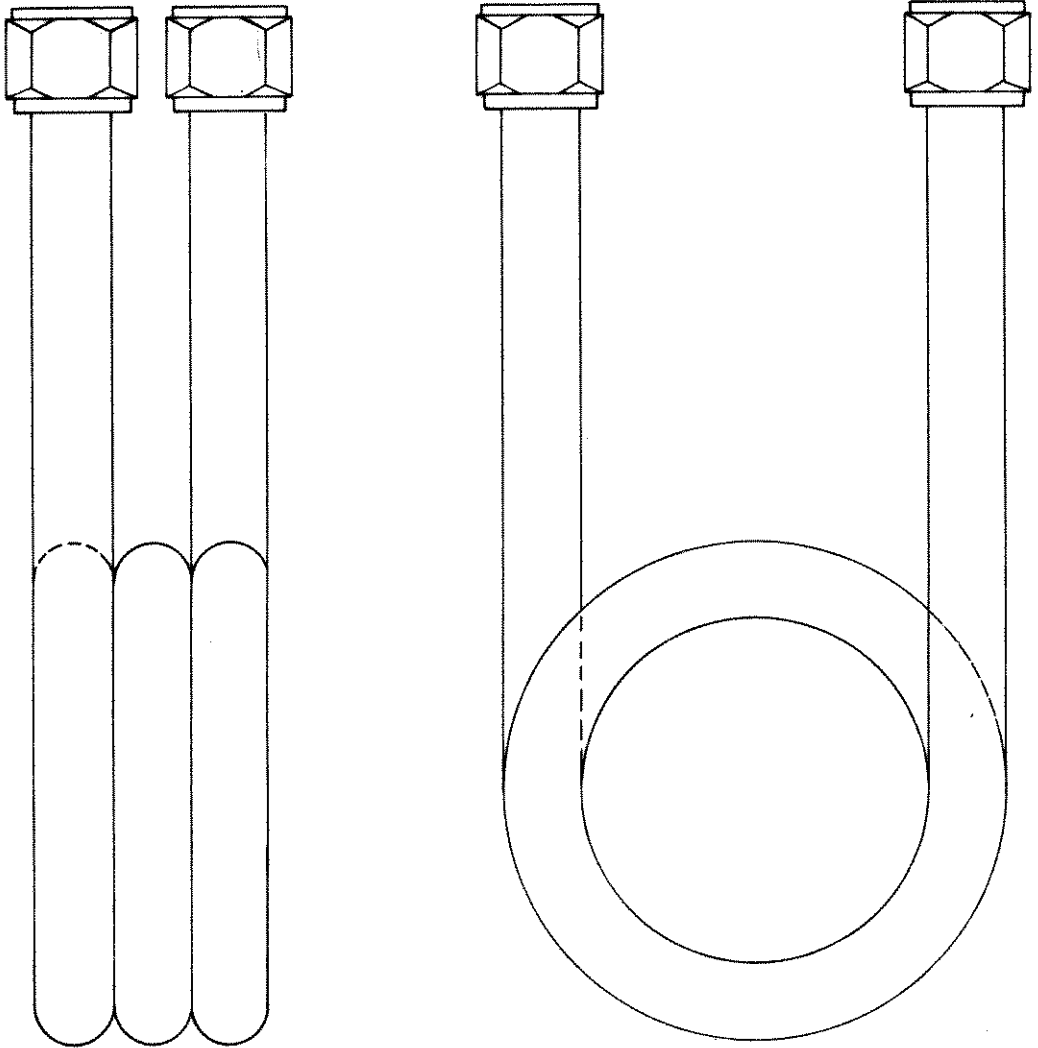


Figura 2.3 - Desenho do reator tubular utilizado nos testes catalíticos

o efeito difusivo para a temperatura de 440°C, mas este efeito diminuía à medida que a temperatura aumentava, deixando de existir à 500°C. Ou seja, na temperatura de 500°C não foi verificada a difusão no filme gasoso como etapa limitante para toda a faixa de tempo espacial modificado.

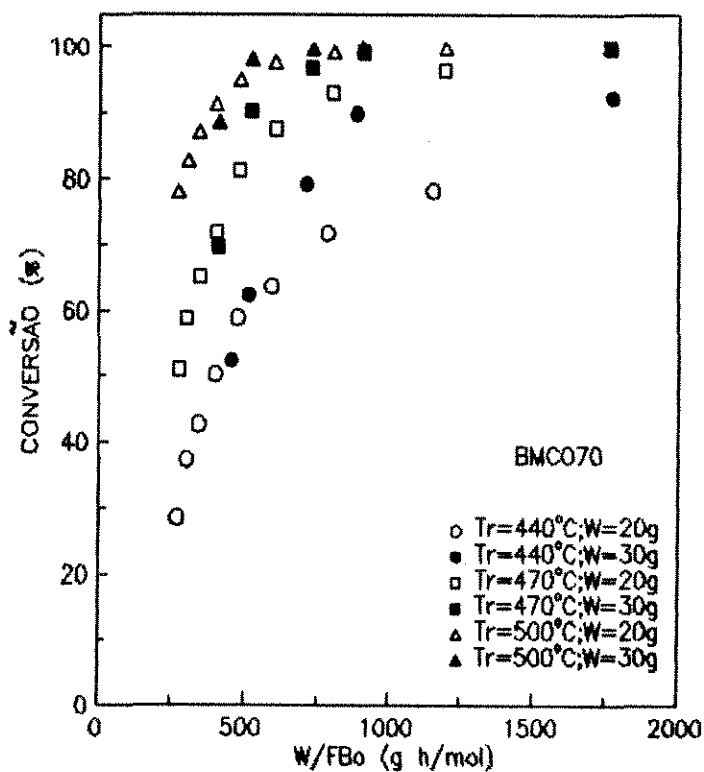


Figura 2.4 - Comparação da conversão em experimentos com diferentes cargas de catalisador

Relativamente aos efeitos difusivos internos a verificação da existência destes efeitos é normalmente bem mais complexa.

A influência da difusão interna em processos catalíticos heterogêneos é classicamente avaliada pelo módulo de Thiele,  $\phi$ , que

pode ser representado pela seguinte forma [86]:

$$\phi^2 = \frac{k_0 R^2 c_0^{n-1}}{D_e} = \frac{R^2}{D_e} \frac{1}{1/(k_0 c_0^{n-1})} \quad (2.1)$$

onde:  $c_0$  → concentração do reagente na película gasosa

$D_e$  → difusividade efetiva

$k_0$  → constante da taxa de reação

$n$  → ordem da reação

$R$  → raio da partícula

O grupo  $1/(k_0 c_0^{n-1})$  representa o tempo característico para a reação e o grupo  $R^2/D_e$  é o tempo característico para a difusão. Desta forma, o módulo de Thiele ao quadrado representa a razão de dois tempos característicos: difusão para reação.

A estimativa do módulo de Thiele é complexa pois envolve a determinação da difusividade efetiva. Em sistemas gasosos, a contribuição do volume dos poros no transporte de massa não depende somente da difusividade molecular, mas também da difusividade de Knudsen que muitas vezes representa a maior contribuição.

A fórmula de Chapman-Enskog [87] para estimar o coeficiente de difusão molecular para gases não polares indica uma proporcionalidade direta entre este coeficiente de difusão e  $(T)^{3/2}$  e o coeficiente de difusão de Knudsen, para misturas reagentes de comportamento ideal, apresenta uma proporcionalidade direta com a raiz quadrada da temperatura absoluta,  $(T)^{1/2}$ , o que garante uma elevação destes coeficientes com  $T$  na faixa de temperatura utilizada experimentalmente, refletindo também em maiores valores para a difusividade efetiva.

Outro aspecto a considerar é que o suporte de catalisador utilizado nesta pesquisa foi  $\alpha$ -alumina de baixa área específica e

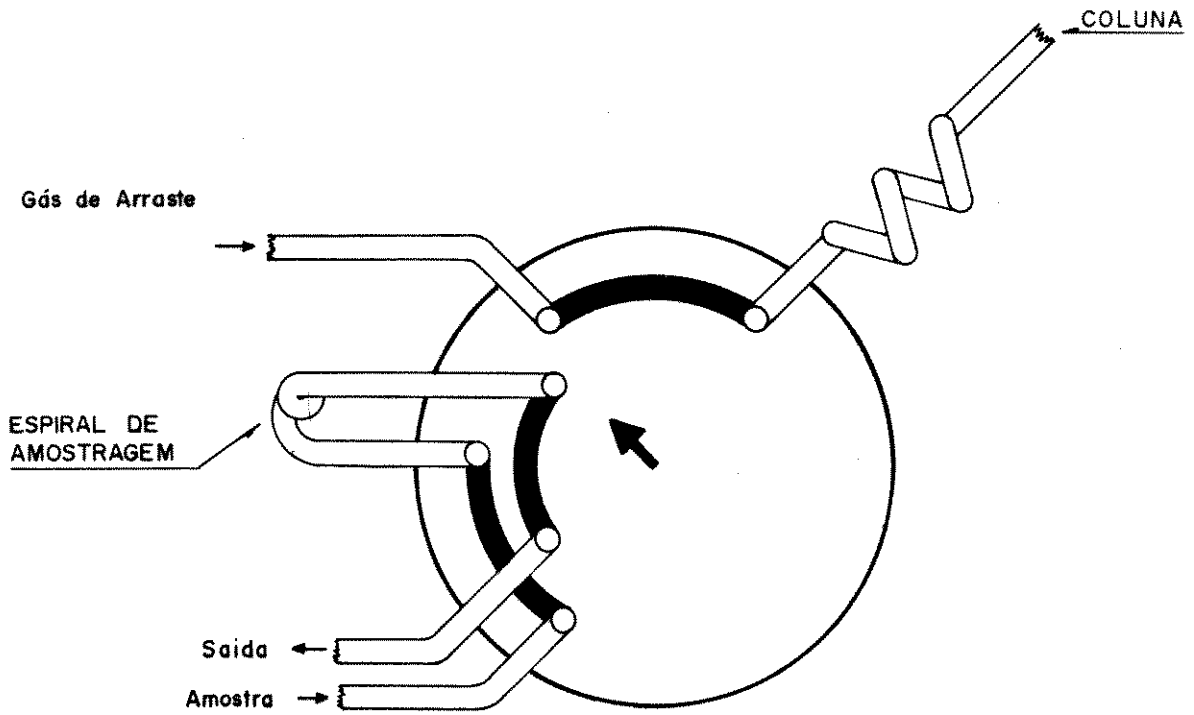
em materiais com esta característica os efeitos de difusão intrapartícula são minimizados.

Estes aspectos levam à conclusão que nas condições de trabalho adotadas a difusão é muito rápida, seu tempo característico é pequeno e o módulo de Thiele também é pequeno.

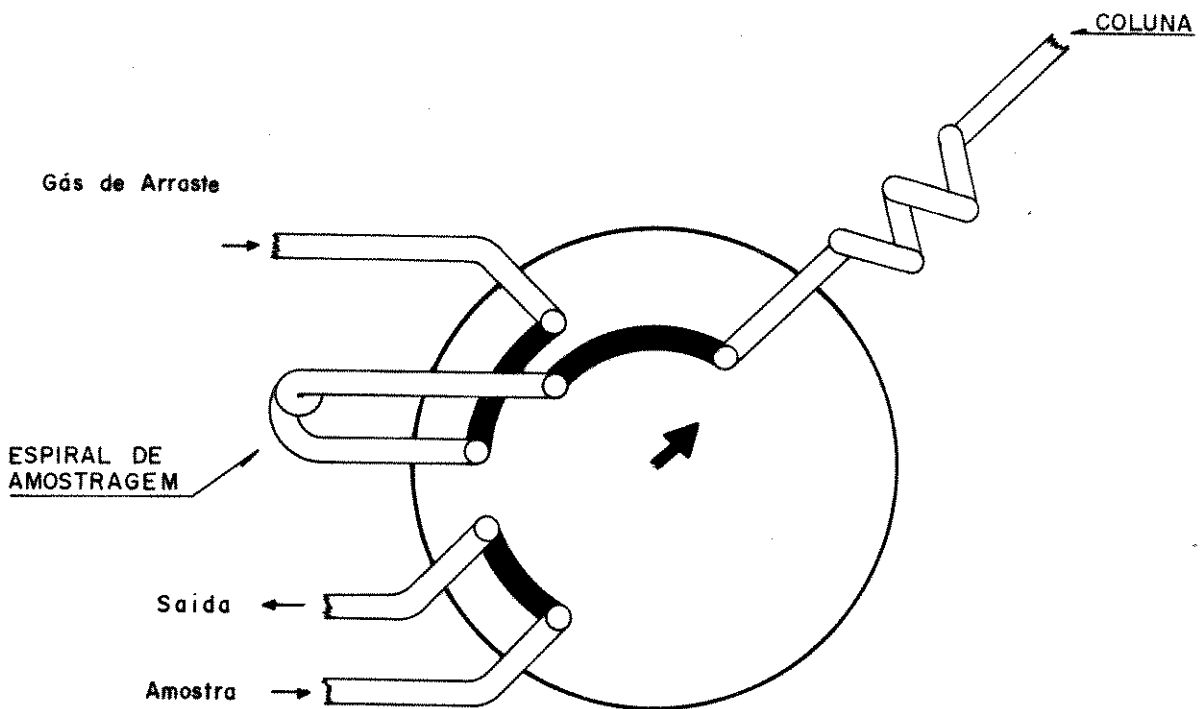
O ensaio clássico para a verificação da difusão intrapartícula que relaciona a conversão com o inverso do diâmetro da partícula,  $1/D$ , não foi realizado em decorrência da definição de se avaliar os catalisadores com as mesmas dimensões dos utilizados industrialmente.

#### 2.5.4 - EQUIPAMENTO ANALÍTICO

A mistura reacional efluente do reator foi analisada em um cromatógrafo de fase gasosa Van Den com tecnologia Hewlett Packard, modelo 5890, munido de dois detetores FID e TCD e acoplado a um integrador/registrator modelo VDC 3390A, também Van Den e com tecnologia Hewlett Packard. O cromatógrafo era ligado diretamente à linha experimental. Os hidrocarbonetos foram analisados no detetor de ionização de chama sendo a injeção da amostra feita através de válvula aquecida de seis vias cujo diagrama esquemático é mostrado na Figura 2.5. A coluna cromatográfica utilizada era empacotada com 10% de OV 101 sobre Chromosorb W, tipo AW-DMCS 80/100, com 10' de comprimento e 1/8" de diâmetro nominal. O gas de arraste foi o  $H_2$  U.P. na vazão de 30 ml/min sendo ainda utilizado no detetor o ar sintético U.P. para a chama com 400 ml/min, o  $N_2$  U.P. como gas auxiliar para a estabilização da chama com 30 ml/min e ainda o  $H_2$  U.P. para complementar a vazão com 10 ml/min, todos os gases fornecidos pela



a) POSIÇÃO DE COLETA DA AMOSTRA



b) POSIÇÃO DE INJEÇÃO

Figura 2.5 - Diagrama esquemático da valvula de seis vias

Oxigênio do Nordeste Ltda.

O suprimento destes gases para o cromatógrafo era controlado por valvulas redutoras de pressão tanto na cabeça dos cilindros como em um painel junto ao cromatógrafo. Estas valvulas redutoras situadas no painel mantinham o suprimento dos gases com as seguintes pressões:

H<sub>2</sub> de arraste - 4,9 bar

H<sub>2</sub> complementar - 0,2 bar

N<sub>2</sub> - 3,9 bar

ar sintético - 2,9 bar

Para que não houvesse superposição dos picos relativos ao benzeno e ao anidrido maleico no cromatograma, foi necessário trabalhar com uma programação de temperatura. Como o ponto de ebulição do anidrido maleico é de 202,5°C e o do benzeno é de 80,1°C foi possível com uma programação que iniciava em 100°C e em 3 minutos atingia 210°C obter-se tempos de retenção suficientemente distintos para a perfeita separação dos picos. O integrador foi programado de modo que a integração fosse feita sempre em relação à linha de base para evitar resíduos decorrentes da cauda dos picos. A Figura 2.6 apresenta um cromatograma típico de uma análise realizada no detetor de ionização de chama (DIC).

A quantidade de óxidos de carbono produzidos na reação era obtida por balanço de carbono. Eventualmente, o detetor de condutividade térmica foi ligado para ter-se o percentual de CO e CO<sub>2</sub> separadamente. Este procedimento não foi sistemático porque demandava muito tempo adicional de análise o que não justificava o procedimento visto que o interesse imediato se relacionava somente com o total de óxidos de carbono formado.

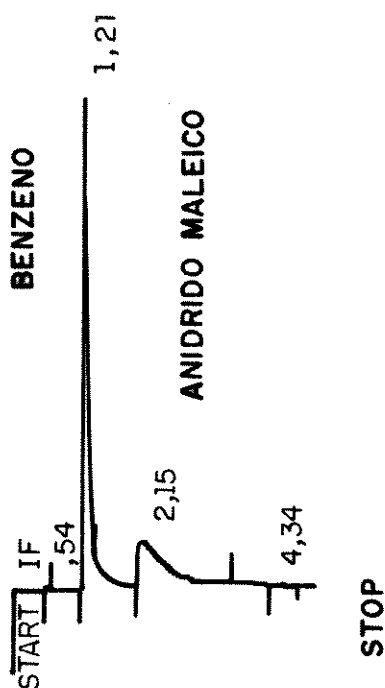


Figura 2.6 - Cromatograma de uma análise do benzeno e do anidrido maleico no DIC

### 2.5.5 - CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO ANALÍTICO

A calibração da resposta do detetor de ionização de chama para o benzeno foi feita sem a presença do catalisador, com toda a linha e o reator mantidos a  $100^{\circ}\text{C}$  para garantir a ausência de efeitos de condensação. Desta forma, conhecendo-se a vazão, temperatura e pressão do ar através dos saturadores assim como do ar de diluição, foi possível vincular a área do pico indicada no registrador com a concentração molar do benzeno. No caso do anidrido maleico, que é sólido à temperatura ambiente e cujo ponto de fusão fica na faixa de  $57-60^{\circ}\text{C}$ , o sistema foi modificado



utilizando-se um saturador envolto em fita aquecedora para atingir temperaturas onde a pressão de vapor permitia atingir as concentrações desejadas. Toda a linha era mantida à temperatura de 210°C para evitar efeitos de condensação do anidrido maleico.

Estas calibrações foram periodicamente repetidas dadas as alterações da coluna cromatográfica com o tempo, em razão da alta retenção do anidrido maleico. Apesar do condicionamento frequente da coluna cromatográfica utilizando temperaturas elevadas, pequenas quantidades do anidrido maleico são adsorvidos de uma forma irreversível. A Figura 2.7 apresenta curvas típicas de calibração para o benzeno e o anidrido maleico.

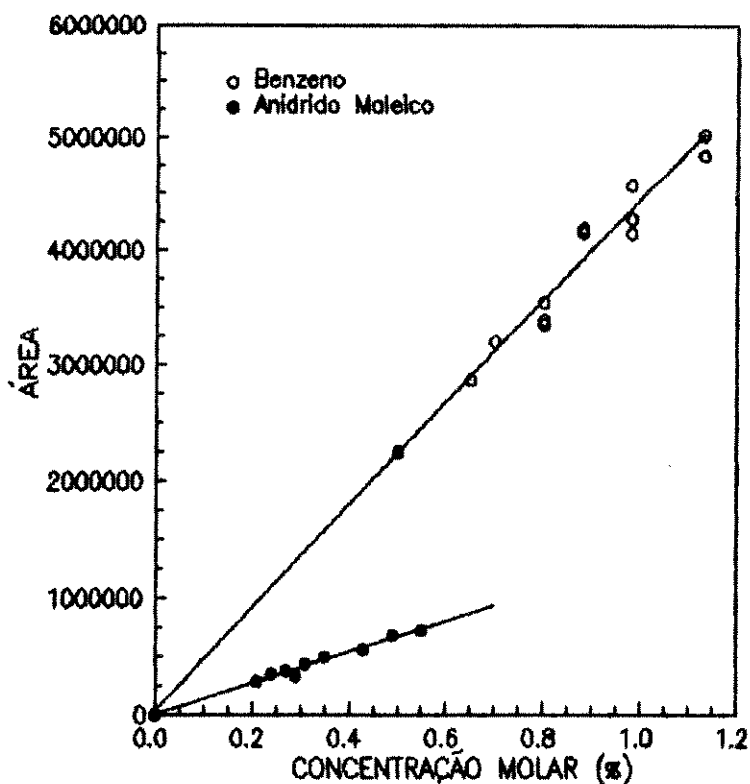


Figura 2.7 - Curvas de calibração do cromatógrafo para o benzeno e o anidrido maleico

## 2.5.6 - DESCRIÇÃO DOS DEMAIS EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

As unidades básicas da montagem experimental são o reator e o equipamento analítico, já descritos anteriormente. A função e utilidade dos demais equipamentos e acessórios dentro da montagem assim como a marca e o fabricante são descritos a seguir.

### BT - Banho Termostático

O banho termostático tinha por objetivo manter os frascos saturadores com a temperatura desejada para a vaporização do benzeno. Estes saturadores ficavam imersos em água aquecida sendo na maior parte dos experimentos a temperatura utilizada de 52,7°C a qual possibilitava atingir a concentração desejada na faixa de vazões adotadas.

Especificação: Fabricante - FANEM

Modelo - UNITEMP

Precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

### C - Compressor-Aspirador

Utilizado para a formação da corrente de ar atmosférico a ser enviada para os frascos saturadores e para a linha de diluição.

Especificação: Fabricante - Dia Pump

Modelo - C

Capacidade máxima de pressão - 2 kPa

### CI - Câmara de Isolamento

Cobertura de madeira revestida internamente de isopor e

colocada por sobre o banho termostático, na qual foi instalada uma resistência elétrica com o objetivo de manter a mesma temperatura entre o banho e a parte superior dos saturadores assim como evitar o ponto frio entre a superfície da água e o início do aquecimento da linha.

#### CS - Coluna de Sílica

Tubo em acrílico com 100 cm de comprimento e 5,3 cm de diâmetro externo totalmente cheio de sílica gel para a desumidificação do ar. Nas extremidades do tubo encontram-se dois anéis de aço com rosca externa sobre os quais eram rosqueadas as tampas de vedação munidas dos pontos de conexão das mangueiras de entrada e saída do ar.

A utilização do ar seco se faz necessária para evitar a formação de uma superfície hidroxilada que pode contribuir para a diminuição da taxa de redução do catalisador e da taxa da reação, assim como evitar a formação de determinados intermediários e subprodutos como por exemplo a benzoquinona.

#### FO - Forno Elétrico

Forno elétrico tipo mufla de forma cilíndrica e com paredes de material refratário onde fica inserido o reator. Medidas da temperatura junto à parede interna do forno e no centro do reator indicavam uma excelente isothermicidade do equipamento. O aquecimento do forno é acionado por uma chave eletrônica liga-desliga de marca Birtric fabricada pela Hartmann & Braum do Brasil, montada com relé auxiliar de contato duplo para operar com correntes de até 15 A.

### CT - Controlador de Temperatura

Controlador de temperatura PI responsável pelo ajuste da temperatura do forno e munido de um termopar do tipo J.

Especificação: Fabricante - ENGRO S.A.

Modelo - Série 6000

### IT - Indicador de Temperatura

Indicador digital de temperatura com 8 canais, responsável pelo indicação da temperatura nas linhas e no reator.

Especificação: Fabricante - IOPE

Modelo - SP - G20 C8

Precisão  $\pm 1^{\circ}\text{C}$

### L0 a L7 - Linhas de Transporte

As linhas de transporte que compõe o sistema tem por objetivo principal conduzir os reagentes até o reator e os produtos de reação até o cromatógrafo. A maior parte das linhas são em aço inox com 1/8" de diâmetro nominal. Na entrada do cromatógrafo o diâmetro da linha foi reduzido para 1/16" que é a bitola de todo o sistema interno do cromatógrafo, desde as válvulas de injeção até a saída. Para evitar efeitos de condensação do benzeno e garantir a composição de alimentação do reator, utilizaram-se fitas de aquecimento envolvendo toda a linha de transporte dos saturadores ao reator. Deste até o cromatógrafo foi necessário um aquecimento mais intenso em razão da temperatura de ebulição do anidrido maleico ser de  $202,5^{\circ}\text{C}$ . Desta forma, toda a linha após o reator foi envolvida de uma resistência miçangueada a qual por sua vez foi revestida de fibra cerâmica para um melhor isolamento térmico. Tanto as fitas de aquecimento quanto a resistência são controladas

por transformadores/variadores de voltagem do tipo VME-213, com saída de 0 a 130 V, fabricados pela STP-Sociedade Técnica Paulista Ltda.

#### M1 e M2 - Manômetros

Manômetros diferenciais em U utilizando mercúrio como fluido manométrico.

#### R1 e R2 - Rotâmetros

As vazões do ar de arraste do benzeno e do ar de diluição foram medidas por dois rotâmetros com faixas de medição correspondentes a 0 - 0,3 l/min (R1) e a 0 - 3,0 l/min (R2), respectivamente.

Especificação: Fabricante - OMEL

Precisão - 0,005 l/min (R1)

0,05 l/min (R2)

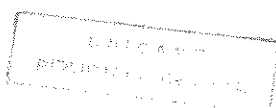
#### S - Saturadores

Os saturadores utilizados são confeccionados em vidro PIREX com uma capacidade para 500 ml. Uma placa de vidro sinterizada disposta transversalmente na base de cada saturador é responsável pela boa distribuição do ar.

## 2.6 - METODOLOGIA

A metodologia de trabalho consistia basicamente das etapas que serão descritas a seguir.

O catalisador foi inicialmente ativado conforme a metodologia descrita no item 2.4.



Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 380°C, 410°C, 440°C, 470°C e 500°C e para cada temperatura foram utilizadas cinco diferentes vazões de alimentação ar/benzeno, fixando-se no entanto a concentração molar do benzeno em 1%. No caso dos experimentos visando a estimativa de parâmetros cinéticos, oito diferentes vazões de alimentação foram usadas para cada temperatura.

Durante os experimentos foram realizadas as seguintes medidas: temperatura do banho termostático (TB), temperaturas nas linhas de alimentação e saída do reator (TL1 e TL2), temperatura do reator (TR), temperatura do forno (TF), temperatura do forno do cromatógrafo (TC), temperatura do detetor de ionização de chama (TIC), temperatura do injetor do cromatógrafo (TI), pressão do ar nos rotâmetros (PR1 e PR2), pressão na entrada do reator (PE), vazão de ar nos saturadores (QAB) e vazão do ar de diluição (QD).

A partir destas informações e dos cromatogramas resultantes das análises foram calculadas as concentrações dos reagentes e produtos, o tempo espacial modificado, a conversão do benzeno e a seletividade a anidrido maleico.

A conversão do benzeno e a seletividade a anidrido maleico foram calculadas da seguinte forma [64]:

$$\text{conversão do benzeno} = \frac{[B_0] - [B]}{[B_0]} \times 100\% \quad (2.2)$$

$$\text{seletividade} = \frac{[AM]}{[B_0] - [B]} \times 100\% \quad (2.3)$$

onde [B<sub>0</sub>], [B] e [AM] representam a concentração do benzeno (percentagem molar) na mistura de alimentação do reator e a concentração do benzeno e do anidrido maleico na mistura efluente

do reator, respectivamente.

## CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 3.1 - INTRODUÇÃO

A caracterização físico-química dos catalisadores utilizados é muito importante no sentido de possibilitar a interpretação do comportamento dos mesmos. O entendimento de propriedades tais como atividade, seletividade e estabilidade pode ser feito à luz das características físicas e químicas dos catalisadores.

Devido às limitações de equipamento foram realizadas apenas caracterizações nos catalisadores que permitiram determinar: a composição química (absorção atômica, microsonda eletrônica e espectroscopia fotoeletrônica), a natureza e estrutura dos compostos químicos (difração de raios X), a dispersão dos elementos na estrutura (mapeamento de metais na microsonda eletrônica) e a área específica (método B.E.T.).

### 3.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química foi estudada através de análises de absorção atômica, de microsonda eletrônica e de espectroscopia fotoeletrônica.

#### 3.2.1 - ABSORÇÃO ATÔMICA

As análises de absorção atômica nos catalisadores BMNICO, BMNICO-AR, BMSB50 e BMSB50-AR foram realizadas no



espectrofotômetro de absorção atômica, marca Perkin-Elmer, modelo 603, acoplado com chama, forno de grafite e geração de hidretos. O objetivo principal destas análises foi o de comparar o nível de impregnação dos catalisadores em suporte de área normal e reduzida. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1. Observa-se que o fósforo não foi analisado por limitações técnicas do equipamento.

AMOSTRAS	V (%)	Mo (%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Sb (ppm)	V/Mo
BMNICO	3,24	0,81	262	4519	-	4,00
BMNICO-AR	3,37	1,01	238	4366	-	3,34
BMSB50	2,11	0,71	-	-	1610	2,97
BMSB50-AR	2,60	0,78	-	-	2503	3,33

Tabela 3.1 - Análise química por absorção atômica dos catalisadores BMNICO, BMNICO-AR, BMSB50 e BMSB50-AR.

A Tabela 3.2 apresenta a composição química relativamente aos elementos V, Mo, Ni, Co e Sb na mistura de precursores que formavam a solução que seria adicionada ao suporte para a impregnação.

AMOSTRAS	V (%)	Mo (%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Sb (ppm)	V/Mo
BMNICO						
BMNICO-AR	4,88	1,53	384	6097	-	3,19
BMSB50						
BMSB50-AR	4,91	1,54	-	-	6025	3,19

Tabela 3.2 - Composição química da mistura de precursores e suporte para a impregnação.

A partir da comparação das Tabelas 3.1 e 3.2 chega-se às seguintes relações entre elementos impregnados e adicionados.

$$\text{BMSB50: } \frac{\% \text{ V Impregnado}}{\% \text{ V Adicionado}} = 0,43 \text{ a } 0,53$$

$$\frac{\% \text{ Mo Impregnado}}{\% \text{ Mo Adicionado}} = 0,46 \text{ a } 0,51$$

$$\text{BMNICO: } \frac{\% \text{ V Impregnado}}{\% \text{ V Adicionado}} = 0,66 \text{ a } 0,69$$

$$\frac{\% \text{ Mo Impregnado}}{\% \text{ Mo Adicionado}} = 0,53 \text{ a } 0,66$$

Destas relações observa-se que apenas 40 a 70% do vanádio e do molibdênio adicionado à solução mãe de impregnação foi efetivamente impregnado nos catalisadores. Estes valores que à primeira vista podem parecer baixos, são na realidade valores médios visto que as análises de absorção atômica foram realizadas com uma mistura oriunda da moagem de toda a partícula do catalisador. Como o suporte utilizado foi de baixa área específica, certamente que a impregnação não foi uniforme ao longo do raio, devendo ter sido mais intensa na superfície que no interior da partícula. Esta desuniformidade de impregnação ao longo do raio foi confirmada pelas análises pontuais e de mapeamento dos elementos na microsonda eletrônica. Um aspecto importante a ser considerado é que a razão atômica média V/Mo nos catalisadores está próxima à de impregnação.

A Tabela 3.1 indica também uma maior impregnação da fase ativa nos suportes de área específica reduzida, o que sugere ter havido na calcinação do suporte uma possível perda de área sem perda de volume dos poros, decorrente da formação de macroporos.

### 3.2.2 - MICROSONDA ELETRÔNICA

As análises pontuais foram conduzidas na microsonda eletrônica CAMECA SX50, munida de um canhão de elétrons que permite a emissão de um feixe eletrônico com tensão de 1 a 50 kV e uma corrente de 1 a 1000 nA sobre um filamento de tungstênio, sendo todo este conjunto mantido em um vácuo obtido por duas bombas mecânicas, uma de difusão e uma iônica, para atingir o valor de  $10^{-7}$  Pa. A sonda é constituída por quatro espectrômetros WDS (análise por dispersão de comprimento de onda) munidos com cristais de camadas múltiplas quais sejam: dois cristais de TAP (ftalato ácido de tálio,  $C_8H_5O_4TI$ ), dois cristais de PET (pentaeritrol,  $C_5H_{12}O_6$ ), um cristal de LIF (fluoreto de lítio) e um cristal de PC2 (estearato de chumbo,  $((C_{18}H_{35}O_2)_2Pb)$ ).

O conjunto analógico é constituído de um contador preenchido por um gás cuja composição volumétrica é Argônio + 10% de Metano, que por sua vez está integrado a um sistema numérico que permite seu tratamento de forma binária através de um computador PDP11 da Digital que tem como sistema operacional o RSX11M. Todo o sistema é gerenciado por uma série de programas em linguagem FORTRAN, que podem fornecer várias opções de análises pontuais quantitativas. Nos catalisadores testados foram realizadas análises dos elementos P, Si, Al, Ni, Co, V, Sb e Mo expressas em concentração em peso e em concentração atômica. Uma análise típica da microsonda eletrônica é apresentada no Anexo C. Além do sistema de espectrometria WDS a sonda é munida também de um espectrômetro EDS que analisa por seleção de energia, marca KEVEX, acoplado ao sistema, o que permite a obtenção dos espectros. O Anexo D apresenta um espectro obtido na microsonda eletrônica.

Para as análises foi utilizada tanto a emissão de elétrons secundários como de elétrons retrodifundidos para a obtenção das imagens eletrônicas fixadas em fotografia através do sistema POLAROID.

A análise pontual não destrutiva na microsonda foi realizada com o corpo de prova formado por meias partículas de catalisador ou seja, as esferas cortadas ao meio. O procedimento de preparação do corpo de prova consistiu basicamente em fixação das esferas inteiras em suporte de acrílico, esmerilhamento e polimento para a obtenção das calotas esféricas de altura igual ao raio da partícula,  $R_p$ , e metalização da superfície polida com carbono.

A análise pontual investigou a composição da fase ativa em pontos desde a borda (próximos à superfície) até o centro do catalisador. A Tabela 3.3 apresenta os resultados das análises pontuais para os catalisadores da série cobalto, especificamente o BMCO30 e o BMCO70.

SÉRIE BMCO		$(V/Mo)_{ps}$	$(V/Mo)_{at}$	$(Mo/Co)_{at}$	$(V/Co)_{at}$
B M C O 3 0	BORDA	3,2-4,8	6,0-9,0	1,0-1,5	7,0-11,0
	POSIÇÃO INTERMEDIÁRIA	14,9-17,0	28,0-32,0	1,2-1,5	36,8-42,7
	CENTRO	22,3	42,0	0,5-1,0	21,0-42,0
B M C O 7 0	BORDA	1,7-2,4	4,0-4,5	1,4	3,7-6,2
	POSIÇÃO INTERMEDIÁRIA	1,7-5,1	3,2-9,7	0,2-3,0	2,2-13,0
	CENTRO	0,8-7,8	1,5-14,4	0,5-2,0	1,6-6,7

Tabela 3.3 - Análises pontuais da microsonda eletrônica em catalisadores da série BMCO.

A partir da análise dos resultados observa-se que o BMCO30

apresentou na borda uma relação atômica V/Mo entre 6 e 9 (igual ou superior à de impregnação enquanto no BMO70 a relação atômica V/Mo indicou valores entre 4 e 4,54, abaixo da relação de impregnação. Estes resultados sugerem que na superfície do catalisador mais seletivo, o BMO70, tenha se dado a formação mais efetiva das fases identificadas na análise de raios X, mais notadamente os óxidos mistos de V e Mo.

Pelas análises da concentração em peso dos elementos químicos impregnados, verifica-se que existe uma queda dos teores absolutos destes elementos da periferia para o centro do catalisador no entanto, paralelamente se observa um aumento significativo das relações atômicas V/Mo e V/Co. Este resultado indica uma taxa de difusão do vanádio possivelmente maior que a do molibdênio e do cobalto, fazendo com que o vanádio migre mais intensamente e o cobalto e o molibdênio menos. Segundo *Bielanski et al.* [61] esta segregação dos elementos entre o interior e a superfície do catalisador tem correlação com a atmosfera à qual o catalisador foi submetido, se oxidante ou redutora. Outra hipótese a ser considerada é que boa parte do cobalto e do molibdênio esteja alojada na superfície, formando determinados óxidos mistos.

Já o BMO70 mostrou uma estrutura mais homogênea com menor disparidade nas relações atômicas entre a borda e o centro do catalisador.

Na série antimônio (Tabela 3.4), de maneira similar à série cobalto, o catalisador mais seletivo, o BMSB50, apresentou menores relações atômicas V/Mo e uma distribuição mais homogênea da fase ativa na partícula, quando comparado com o BMSB70.

A Tabela 3.4 apresenta também as análises pontuais para o catalisador BMSB50 usado. Dos resultados destas análises é

verificado que da mesma forma que no BMSB50 novo, o teor do vanádio e do molibdênio é bem maior na borda (como confirmado nas Figuras 3.11 e 3.12 do mapeamento) no entanto, a razão V/Mo no catalisador usado apresenta menor variação ao longo do raio da partícula que no catalisador novo. As condições em que foi realizada a reação, com altas temperaturas e atmosfera contendo excesso de oxigênio (concentração molar do benzeno de 1%), certamente contribuíram para a redispersão das espécies da fase ativa. A queda da relação atômica V/Mo na região intermediária e no centro do catalisador BMSB50 usado é evidente pelos resultados da Tabela 3.4 no entanto, é observada uma elevação da razão V/Mo na borda deste catalisador. Isto sugere que na oxidação, a incorporação do oxigênio na rede é acompanhada da difusão de cátions do interior para a superfície. Esta segregação dos elementos V e Mo foi comprovada por *Bielanski et al.* [61].

SÉRIE BMSB		(V/Mo) <sub>ps</sub>	(V/Mo) <sub>at</sub>	(Sb/P) <sub>at</sub>	
B M S B 5 0	N O V O	BORDA	1,2-2,7	2,2-5,2	1,4-3,0
		POSICÃO INTERMEDIÁRIA	2,0-4,2	3,7-7,8	0,9-1,4
		CENTRO	2,2-4,8	4,1-9,1	0,9-2,0
B M S B 5 0	U S A D O	BORDA	1,6-3,2	3,1-6,1	0,1-1,0
		POSICÃO INTERMEDIÁRIA	1,6-2,3	3,0-4,2	0,1
		CENTRO	1,0-2,4	1,9-4,4	0,1
B M S B 7 0	N O V O	BORDA	4,6	8,6	3,9
		POSICÃO INTERMEDIÁRIA	1,0-3,6	2,0-6,8	1,2-3,1
		CENTRO	1,7-22,9	3,1-44,1	0,6-3,3

Tabela 3.4 - Análises pontuais da microsonda eletrônica em catalisadores da série BMSB.

Outro aspecto a ser observado é que no BMSB50-U (usado) os teores do antimônio são muito baixos tanto na posição intermediária como no centro do catalisador, aumentando um pouco na região da borda. Esta constatação indica que o antimônio migrou em sua maior parte para a superfície formando possivelmente algum óxido misto como o  $Sb_2Mo_{10}O_{31}$  sugerido na difração de raios X. Vale ressaltar que, dada as características do corpo de prova, as análises não foram realizadas propriamente na superfície e sim na região interna vizinha, que tem sido denominada neste capítulo de borda.

Relativamente ainda à Tabela 3.4, as análises pontuais na borda do catalisador BMSB50-U constatarem relações atômicas  $V/Mo$  iguais ou menores à de impregnação o que indica não só a presença da solução sólida do  $MoO_3$  no  $V_2O_5$  assim como fases formadas por óxidos mistos.

Todos estes resultados levam a concluir que nos catalisadores mais seletivos os promotores tiveram uma atuação, do ponto de vista químico, de possibilitar a formação de fases e permitir a impregnação mais homogênea.

### 3.2.3 - ANÁLISE XPS - ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA

As análises de espectroscopia fotoeletrônica foram conduzidas em um espectrômetro ESCA-36 da McPherson Co. Durante o experimento, a pressão base na câmara permaneceu com um valor de  $10^{-7}$  Torr e a excitação usada foi Al  $K\alpha$  (1486,6 eV). As energias de ligação foram calibradas a partir do valor 74,5 eV para Al 2p ( $Al_2O_3$ ) e 284,6 eV para C 1s adventício.

As concentrações foram obtidas calculando-se as áreas sob as

linhas experimentais e corrigindo pela seção de choque de fotoionização do nível em questão, pelo livre caminho médio dos elétrons e pela transmissão do espectrômetro.

Foram analisadas quatro amostras, o BMSB50-N e o BMSB50-U (superfície externa) e o BMSB50-N e o BMSB50-U (partícula do catalisador quebrado, para a análise interna). No apêndice D encontra-se o espectro de uma das análises.

As razões atômicas de alguns elementos, determinadas a partir dos resultados das análises, são apresentadas na Tabela 3.5. O antimônio e o fósforo não foram analisados em razão dos teores estarem abaixo do limite de detecção.

AMOSTRAS	RAZÕES ATÔMICAS ( $\pm$ 20%)			
	V/Mo	Al/V	OI/V	OII/V
BMSB50-N (INT.)	4,17	3,05	7,64	3,40
BMSB50-N (EXT.)	5,00	-	3,05	1,70
BMSB50-U (INT.)	4,17	5,40	10,50	3,55
BMSB50-U (EXT.)	1,61	1,04	3,50	5,90

Tabela 3.5 - Razões atômicas determinadas pelas análises de XPS

Algumas considerações podem ser feitas quando estes resultados são analisados.

Em primeiro lugar, a razão V/Mo permanece constante em todas as amostras com exceção da parte externa do catalisador BMSB50-U na qual a razão diminui. Este resultado é contrário aos das análises da microsonda eletrônica que indicaram para o BMSB50-U uma maior relação atômica V/Mo próximo à superfície do catalisador. Esta discordância é compreensível na medida que na análise XPS foi realizada somente uma varredura exploratória havendo a necessidade de um pouco mais de detalhamento para detetar as estruturas



satélites.

É observado também que a linha do oxigênio é complexa, havendo pelo menos dois tipos de oxigênio: O<sub>I</sub>, de maior energia de ligação, provavelmente associado ao Al e O<sub>II</sub>, de menor energia, correspondendo aos óxidos dos elementos da fase ativa.

Foi constatado que as amostras do catalisador já utilizadas tem linha de carbono bastante larga (ver espectro no Anexo E) o que sugere a possibilidade de formação de coque.

### 3.3 - IDENTIFICAÇÃO DA NATUREZA DOS COMPOSTOS QUÍMICOS:

#### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A identificação das possíveis fases formadas na massa ativa do catalisador foi feita através da difração de raios X.

As análises de difração de raios X foram realizadas pelo método do pó em um aparelho de difração de raios X RIGAKU GEIGERFLEX, com radiações de Cu K $\alpha_1$ , monocromador de carbono e detetor de cintilação.

O método do pó utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  que incide sobre uma amostra constituída de grande número de cristalitos, cuja orientação é aleatória [87]. Para um ângulo de incidência  $\theta$  são identificados os cristais que estão na posição de Bragg para uma dada família de planos hkl ou seja, para uma determinada incidência  $\theta$  são registrados picos cujas intensidades correspondem às distâncias interplanares expressas pela lei de Bragg,

$$n \lambda = 2 d(hkl) \text{ sen } \theta \quad (3.1)$$

onde: n - número inteiro de comprimento de onda

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação

$d$  - distância entre os planos inter reticulares

$hkl$  - índices de Miller, da família de planos  $hkl$

O aparelho de difração no qual as análises foram realizadas possui fonte de cobre com radiação  $K\alpha_1$  tendo os valores  $n=1$  e  $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ , de modo que a forma da lei de Bragg utilizada foi:

$$d = \frac{1,54051 \text{ \AA}}{2 \text{ sen } \theta} \quad (3.2)$$

Nestas análises verificou-se que a  $\alpha$ -alumina utilizada como suporte é bem cristalina o que dificultou a identificação da fase ativa que teve seus pequenos picos mascarados, em parte, pelos picos bem definidos da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como pode ser visto no difratograma apresentado no Anexo F. Diante disto, a identificação das fases presentes nos catalisadores novos (não utilizados) ficou um pouco prejudicada em razão da intensidade dos picos em muitos casos estar próxima do nível dos ruídos do difratograma. Já para os catalisadores utilizados, os quais passaram por altas temperaturas (até  $500^\circ\text{C}$ ), o maior nível de cristalização da fase ativa possibilitou uma identificação mais segura dos compostos químicos.

A Tabela 3.6 apresenta as fases identificadas pela análise de raios X.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 3.6 é observado que os catalisadores mais ativos e/ou seletivos apresentaram um maior número de fases formadas por óxidos mistos de elementos de transição e de elementos do grupo V que formam a fase ativa.

CATALISADOR	FASE	d(Å )	I/I <sub>1</sub>	d(Å )	I/I <sub>1</sub>	d(Å )	I/I <sub>1</sub>
BM	MoV <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4,12	100	3,56	100	1,81	100
BMNI15 usado	Mo <sub>6</sub> V <sub>8</sub> O <sub>40</sub>	4,12	100	2,06	60	3,56	50
BMCO70 usado	Mo <sub>6</sub> V <sub>8</sub> O <sub>40</sub>	4,12	100	2,06	60	3,56	50
	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,44	100	4,33	90	4,07	40
BMNICO usado	Mo <sub>6</sub> V <sub>8</sub> O <sub>40</sub>	4,12	100	2,06	60	2,70	40
	MoV <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4,12	100	3,56	100	3,23	60
BMSB50 usado	Mo <sub>6</sub> V <sub>8</sub> O <sub>40</sub>	4,12	100	2,06	60	3,56	60
	β-VOPO <sub>4</sub>	3,07	100	3,40	100	4,60	80
	V <sub>6</sub> (P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ) <sub>3</sub>	4,45	100	3,76	100	3,51	100

Tabela 3.6 - Resultados das análises de difração de raios X

Onde:

d é a distância interplanar e

I/I<sub>1</sub> a intensidade relativa do pico

Vários autores [9,56,58,60,61,62] apontam para a formação de compostos intermediários de vanádio e molibdênio, mais intensamente o Mo<sub>6</sub>V<sub>8</sub>O<sub>40</sub>. *Dmuchovsky et al.* [9], trabalhando com catalisadores V-Mo suportados registraram, além do Mo<sub>6</sub>V<sub>8</sub>O<sub>40</sub>, também o Mo<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>25</sub>.

Neste trabalho, não foi detetado o Mo<sub>6</sub>V<sub>8</sub>O<sub>40</sub> nos catalisadores novos (não utilizados) oriundos da impregnação em meio redutor seguida da secagem. A presença da fase Mo<sub>6</sub>V<sub>8</sub>O<sub>40</sub> só foi identificada com segurança nos catalisadores utilizados, que passaram pelo processo de oxidação e redução parcial no próprio reator. Este fato pode ser explicado à luz dos experimentos de *Najbar & Niziol* [62] que utilizando a análise de raios X verificaram a formação do composto intermediário no processo de oxidação e que a quantidade deste intermediário diminuía

sensivelmente no estágio inicial da redução, porém reaparecia no prolongamento deste processo. Segundo *Bielanski et al.* [61], no curso da oxidação a concentração do molibdênio nas camadas internas dos cristais torna-se muito maior que o limite de solubilidade do  $\text{MoO}_3$  no  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ocorrendo uma conseqüente formação do  $\text{Mo}_8\text{V}_8\text{O}_{40}$ .

A presença destes óxidos mistos deve de alguma forma estar associada à melhoria das propriedades catalíticas. A literatura [60] reporta que quando o  $\text{MoO}_3$  e/ou o composto intermediário  $\text{Mo}_8\text{V}_8\text{O}_{40}$  são fases predominantes, o oxigênio da rede é muito menos instável que nas amostras formadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro ou solução sólida de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{V}_2\text{O}_5$ . No entanto, os mesmos autores relatam que para a concentração molar de 30,8% de  $\text{MoO}_3$  é observada uma instabilidade intermediária do oxigênio associada a propriedades catalíticas ótimas. Como na reação de oxidação catalítica do benzeno o produto desejado, anidrido maleico, facilmente se oxida a  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , é necessário que a rede de  $\text{V}_2\text{O}_5$  tenha uma capacidade moderada de doar oxigênio para que a reação de sobre oxidação não seja favorecida. Desta forma, provavelmente os óxidos mistos tenham a capacidade de contribuir para a instabilidade desejada na rede.

Da análise dos difratogramas outras fases são ainda sugeridas porém com a precisão limitada do experimento as mesmas não podem ser identificadas com segurança. Dentre estas possíveis fases destacam-se alguns óxidos mistos como por exemplo o  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (BMNI15), o  $\text{CoV}_2\text{O}_8$  (BMCO70), o  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$  (BMNICO), o  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$  (BMSB50) e alguns óxidos de vanádio com este elemento no estado de oxidação reduzido.

Dos resultados apresentados na Tabela 3.6 observa-se ainda que aparece no catalisador BMSB50, além do  $\text{Mo}_8\text{V}_8\text{O}_{40}$  e do  $\beta\text{-VOPO}_4$ , uma

outra fase, o  $V_4(P_4O_{12})_3$ , de identificação bem nítida no difratograma, na qual o vanádio possui um baixo estado de oxidação  $V^{+3}$  e possivelmente, a alta seletividade deste catalisador deve estar ligada ao nível de oxidação da superfície conforme postulado por *Cavani et al.* [18].

Vários óxidos mistos identificados nos difratogramas não são referidos na literatura como fases destes catalisadores. Observa-se que a maior parte das pesquisas neste sentido foram realizadas com catalisadores de  $V_2O_5-MoO_3$  não suportados e não dopados, o que justifica em parte a inexistência de trabalhos anteriores que apresentem resultados similares.

### 3.4 - DISPERSÃO DOS ELEMENTOS NA ESTRUTURA:

#### MICROSONDA ELETRÔNICA

Na microsonda eletrônica CAMECA SX50, foi também realizado o mapeamento de alguns elementos químicos da fase ativa visando analisar a dispersão dos mesmos na estrutura do catalisador.

A varredura das áreas com o objetivo de se identificar os pontos de maior intensidade de emissão de onda, que correspondem por sua vez aos sítios onde estão localizados os elementos químicos, foi obtida através da fixação do cristal do espectrômetro na posição sobre o círculo de focalização correspondente ao elemento desejado e fazendo incidir o raio com variação de tempo de contagem para cada elemento. As imagens do mapeamento foram também fixadas em fotografias através do sistema POLAROID.

A área de varredura adotada foi de  $78,58\mu$  de altura por  $105,7\mu$

de largura, tomada sempre próxima à borda da partícula.

Estas análises foram realizadas com o objetivo de, através do mapeamento, verificar a influência do tipo de promotor e de sua concentração na dispersão dos elementos e da possível correlação com a atividade/seletividade.

O objetivo principal nesta análise da dispersão dos elementos foi mapear o catalisador mais seletivo, o BMSB50, e comparar o resultado com o mapeamento de outro da série antimônio, menos seletivo, o BMSB70.

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam o mapeamento dos elementos vanádio, molibdênio e antimônio respectivamente para o catalisador BMSB70. Para cada elemento químico foi utilizada a tensão do filamento adequada para obter-se o nível de excitação desejado.

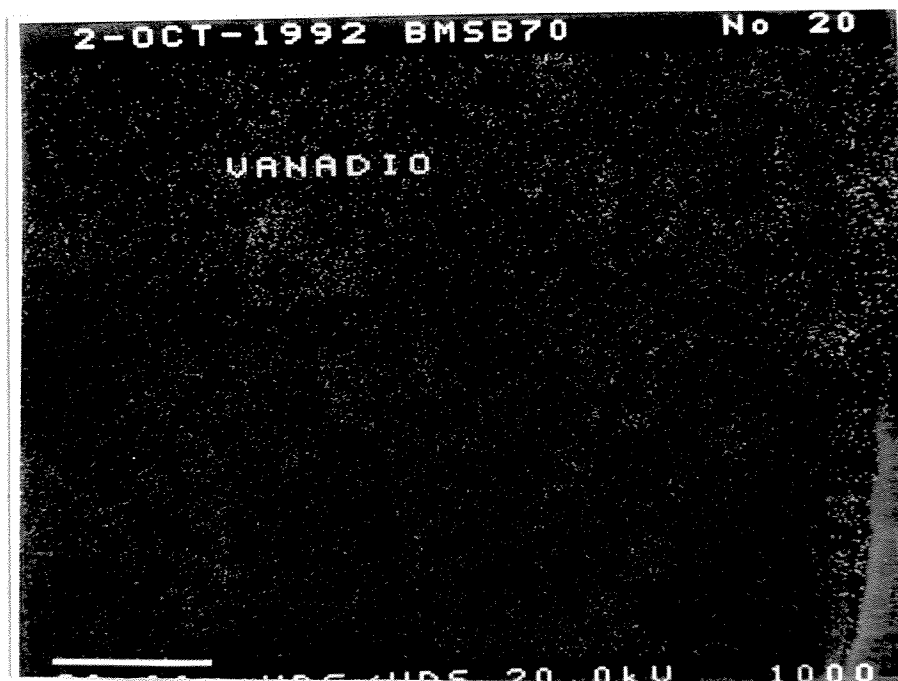


Figura 3.1 - Mapeamento do vanádio no catalisador BMSB70 novo

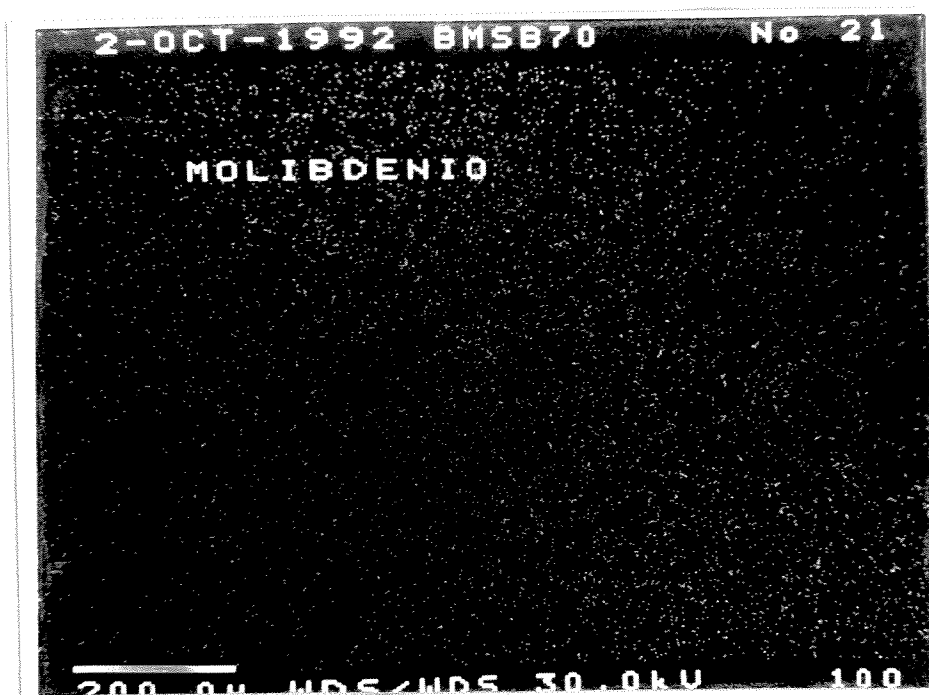


Figura 3.2 - Mapeamento do molibdênio no catalisador BMSB70 novo

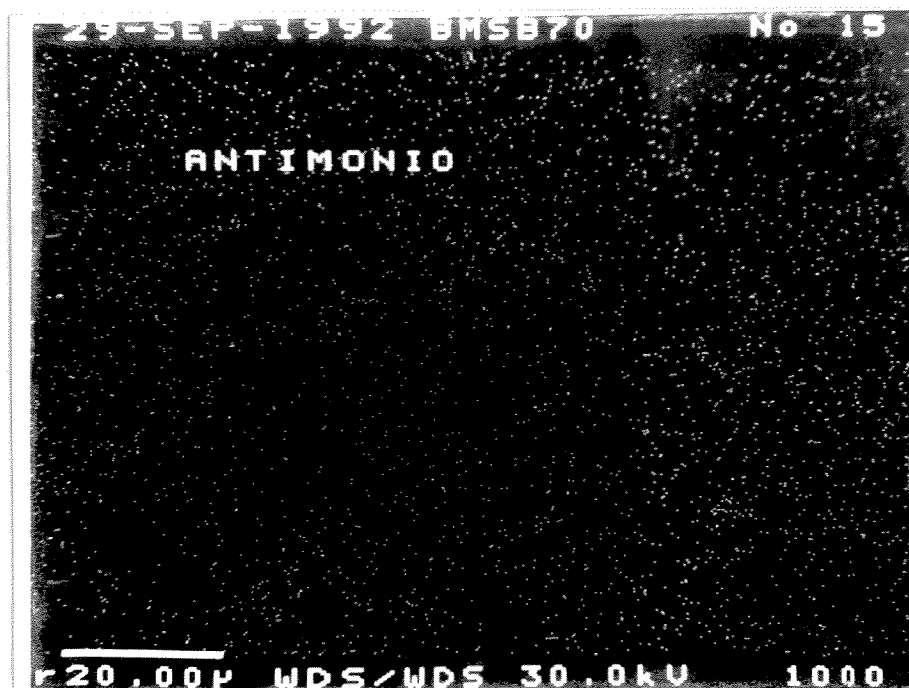


Figura 3.3 - Mapeamento do antimônio no catalisador BMSB70 novo

O mapeamento do BMSB50 está apresentado nas Figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9. Note-se que foram realizados dois mapeamentos do vanádio, um com a tensão de 20 kV (condições iguais às do BMSB70) e outro com 30 kV que permitiu uma detecção maior do vanádio.

Comparando-se a Figura 3.1 com as Figuras 3.4 e 3.5 observa-se que o catalisador BMSB50 apresentou uma dispersão do vanádio mais homogênea que a do BMSB70. No catalisador BMSB50 novo a distribuição do molibdênio mostrou-se homogênea em sua maior parte (Figura 3.6) no entanto, foi localizada uma área de alta concentração de molibdênio (Figura 3.7), possivelmente um precursor de alguma fase ou alguma desuniformidade na impregnação.

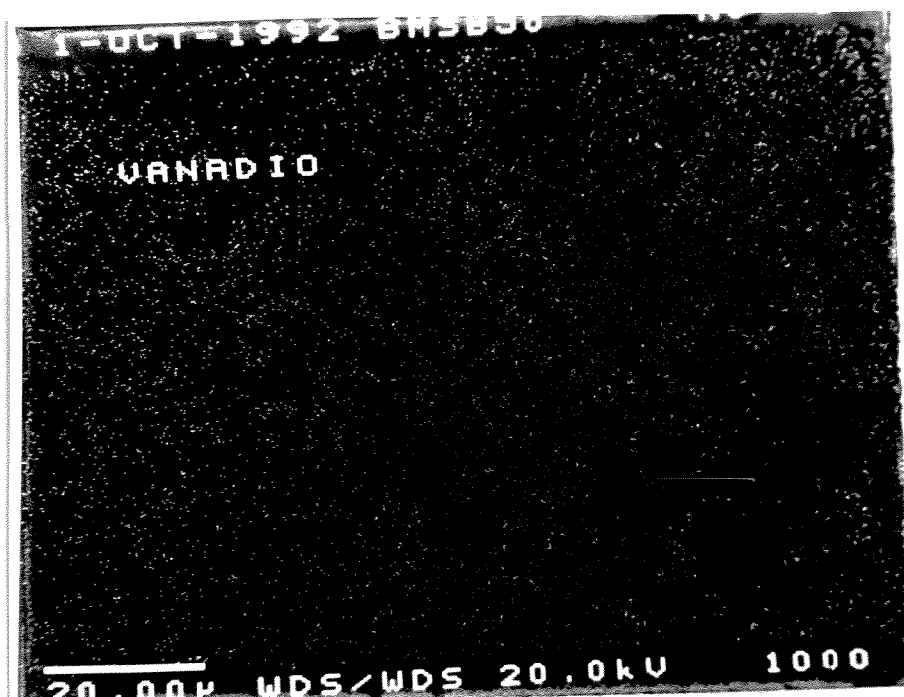


Figura 3.4 - Mapeamento do vanádio no catalisador BMSB50 novo - tensão no filamento: 20kV



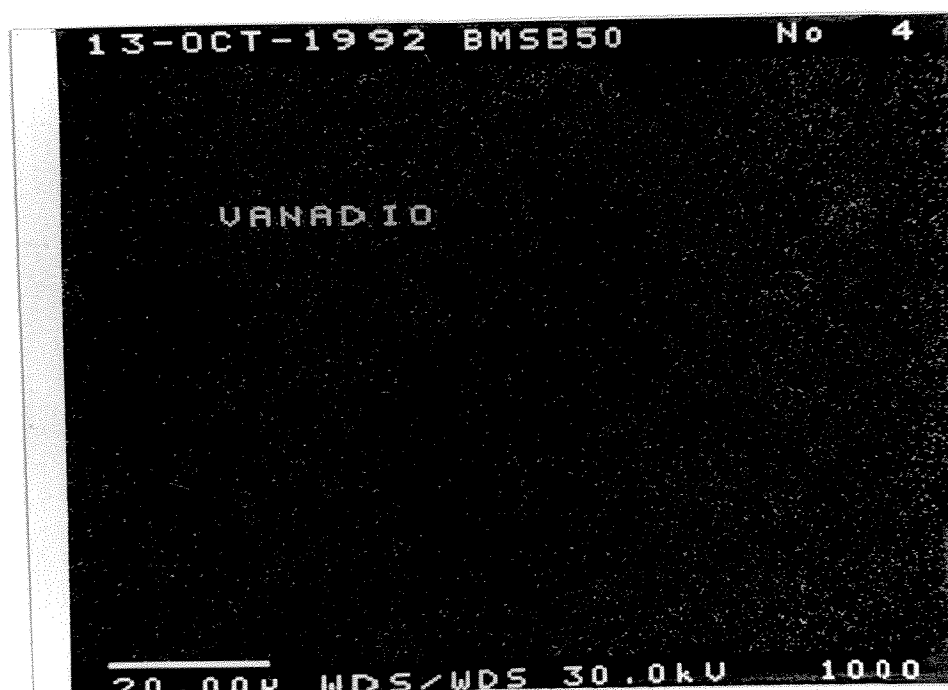


Figura 3.5 - Mapeamento do vanádio no catalisador BMSB50 novo - tensão no filamento: 30kV

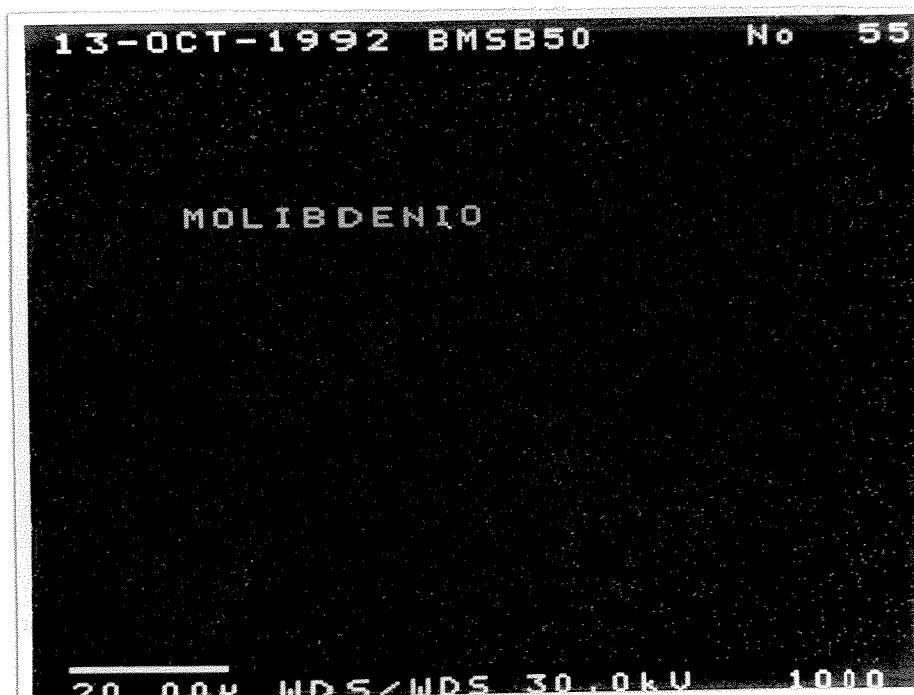


Figura 3.6 - Mapeamento do molibdênio no catalisador BMSB50 novo

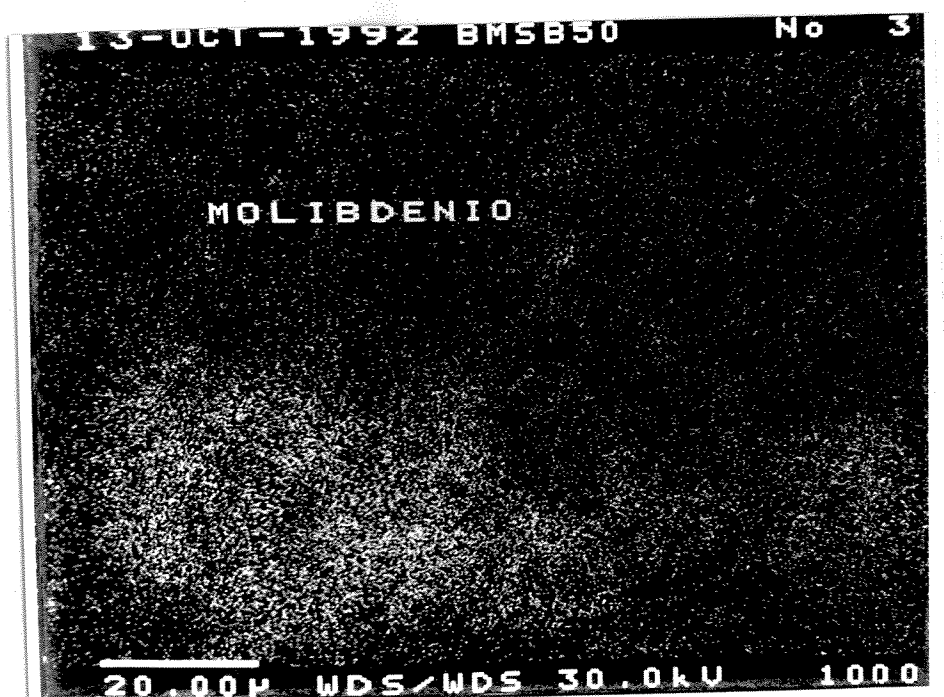


Figura 3.7 - Mapeamento do molibdênio no catalisador BMSB50 novo

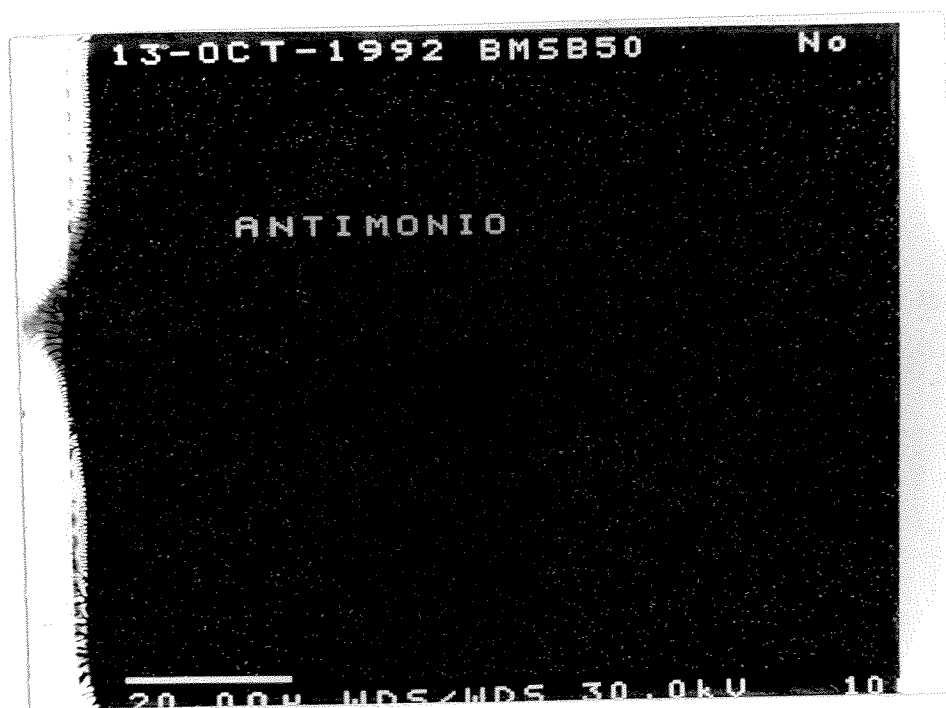


Figura 3.8 - Mapeamento do antimônio no catalisador BMSB50 novo



Figura 3.9 - Mapeamento do fósforo no catalisador BMSB50 novo

Foi realizado também um mapeamento no catalisador BMSB50-U (usado) utilizando uma maior varredura (área de  $422,9 \mu$  por  $317,2 \mu$ ) com o objetivo de investigar a concentração de cátions na borda do catalisador. A Figura 3.10 apresenta a fotografia eletrônica da área varrida vendo-se o contorno de parte da borda limitado pelo suporte de acrílico. O mapeamento do vanádio e do molibdênio apresentado nas Figuras 3.11 e 3.12 indicam a alta concentração dos cátions na borda, principalmente a do vanádio como já indicado pelas análises quantitativas pontuais do catalisador BMSB50-U.

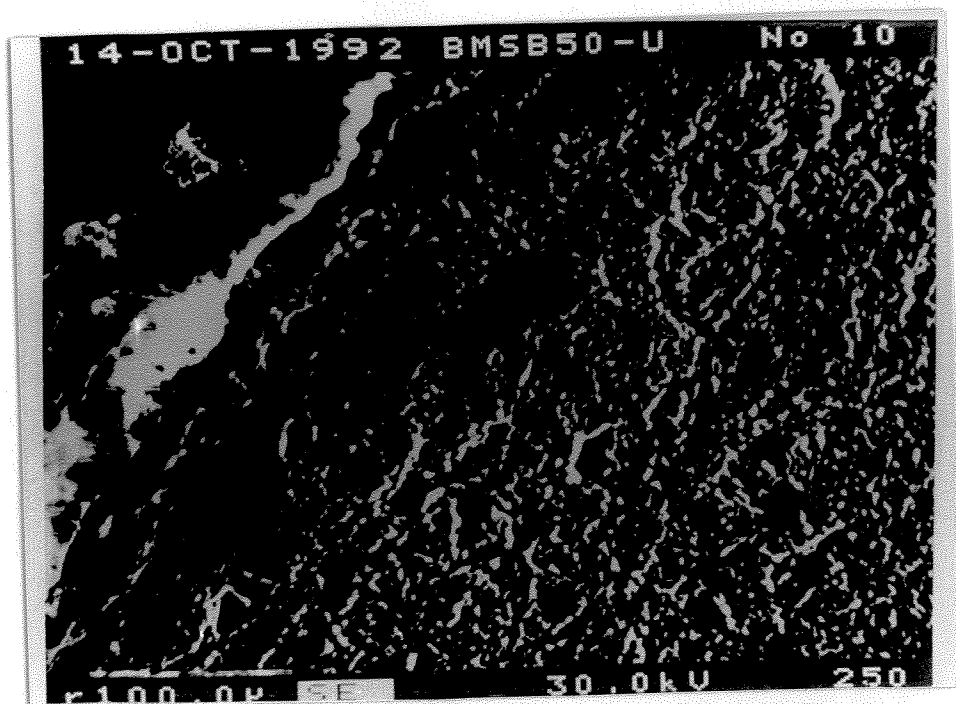


Figura 3.10 - Fotografia eletrônica da área varrida no mapeamento do catalisador BMSB50-U

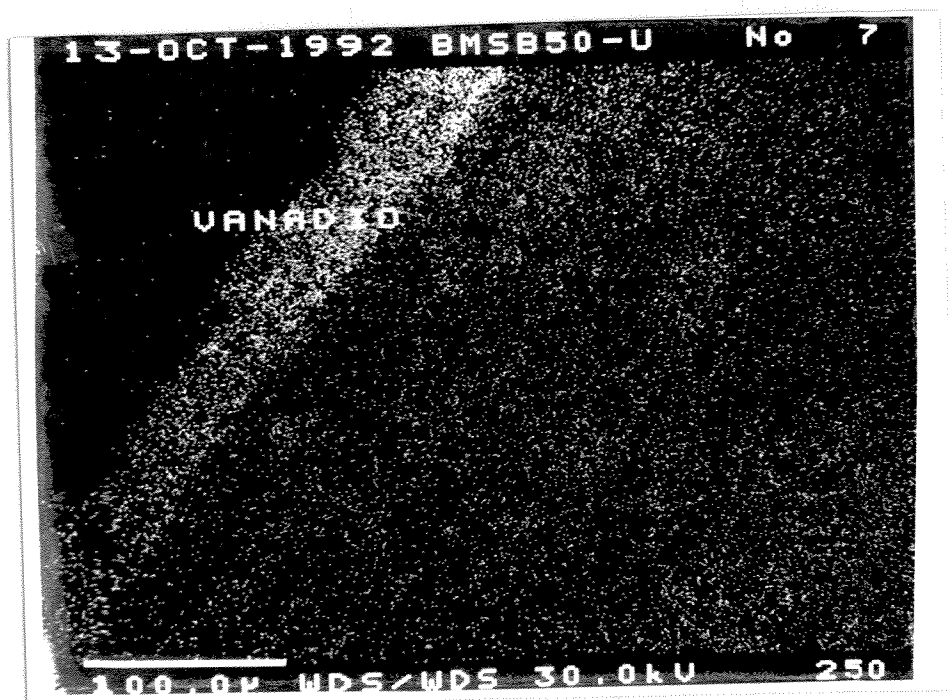


Figura 3.11 - Mapeamento do vanádio no catalisador BMSB50-U

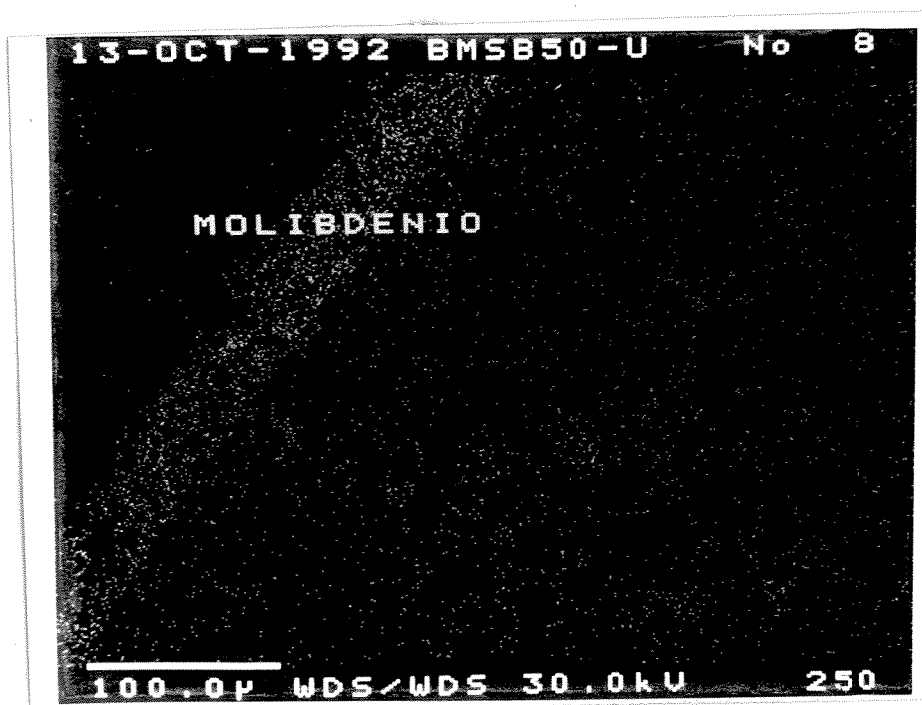


Figura 3.12 - Mapeamento do molibdênio no catalisador BMSB50-U

### 3.5 - ÁREA ESPECÍFICA: MÉTODO B.E.T.

A área específica dos catalisadores foi determinada em um aparelho medidor de área superficial CG 2000.

As condições iniciais da mistura  $\text{He}/\text{N}_2$  utilizadas foram:

pressão na referência - 3 atm

vazão na referência - 100 ml/min

pressão análise - 0,8 atm

vazão análise - 300 ml/min

A análise foi precedida de uma limpeza da amostra durante 20 min a  $350^\circ\text{C}$ , com uma vazão de  $\text{N}_2$  de 40 ml/min.

Os resultados das análises indicaram as seguintes áreas

específicas:

suporte lavado -  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$

suporte lavado e calcinado -  $2,35 \text{ m}^2/\text{g}$

### 3.6 - CONCLUSÕES

A análise dos resultados dos testes de caracterização levam a concluir que nos catalisadores mais seletivos os promotores tiveram uma atuação, do ponto de vista químico, de possibilitar a formação de fases e permitir a impregnação mais homogênea da fase ativa. Os promotores devem portanto atuar estabilizando a dispersão das fases cataliticamente ativas.

Pode-se também concluir que a microsonda eletrônica é um equipamento de grandes recursos para ser utilizado na caracterização de catalisadores suportados fornecendo informações qualitativas e quantitativas da composição da fase ativa através da partícula.

A análise de difração de raios-X para catalisadores suportados em  $\alpha$ -alumina apresenta uma precisão limitada em decorrência do alto grau de cristalinidade deste suporte mascarar possíveis fases cristalinas. No entanto, algumas fases foram identificadas com segurança permitindo uma interpretação coerente dos resultados encontrados para a atividade/seletividade dos catalisadores.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 - INTRODUÇÃO

O procedimento de medidas adotadas para a obtenção dos dados experimentais foi descrito no Capítulo 2. Após cada corrida estes dados eram tratados no sentido de calcular: a concentração da mistura de alimentação do reator (as variáveis eram controladas para que a concentração molar do benzeno fosse sempre 1%), a concentração da mistura reacional que sai do reator, o tempo espacial modificado, a conversão e a seletividade.

Todos os dados experimentais estão listados no Anexo G, na forma de tabelas.

Estes resultados permitiram também o cálculo de outros parâmetros tais como a constante da reação de desaparecimento do benzeno e a energia de ativação aparente desta reação.

Com base em todos estes dados é desenvolvida a análise que se segue.

### 4.2 - FORMULAÇÃO DO CATALISADOR

#### 4.2.1 - INFLUÊNCIA DO TEOR EM NÍQUEL

Dos resultados da seletividade para toda a série níquel foi constatado que de um modo geral a adição do níquel promoveu um aumento da seletividade na produção do anidrido maleico, efeito bem visível para o reator nas temperaturas de 380°C, 410°C e 440°C. Para as temperaturas de 470°C e 500°C, este efeito não foi

tão uniforme ou seja, à temperatura de 470°C o catalisador com 0,5% de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (BMNI05) apresentou menor seletividade que o catalisador BM (formulação base de V-Mo-P) e à temperatura de 500°C os catalisadores com 0,5% e 1,0% de sulfato de níquel foram menos seletivos que o BM. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados da seletividade para os diversos catalisadores como uma função do tempo espacial modificado, para o reator à temperatura de 440°C e 470°C respectivamente.

Na maioria dos experimentos o maior valor da seletividade ocorria para altos tempos espaciais e à medida em que este tempo era reduzido a seletividade diminuía. Esta redução da seletividade com o tempo espacial modificado não era no entanto contínua, havendo sempre um aumento para valores do tempo espacial entre 600 e 800 g h/mol para em seguida voltar a cair com a diminuição do tempo espacial. Este comportamento observado deve-se ao efeito de sobre oxidação do anidrido maleico a CO e CO<sub>2</sub>. À medida em que diminui o tempo de contato entre o reagente e o catalisador diminui também a conversão (Figura 4.3) mas a taxa de sobre oxidação do anidrido maleico fica também menor. Este efeito, para um dado tempo espacial, pode compensar a queda da conversão resultando em um aumento da seletividade.

Analisando-se a energia de ativação calculada a partir dos dados experimentais obtidos com os catalisadores da série níquel observa-se que a adição deste promotor provocou uma redução na energia de ativação aparente da reação. Enquanto o catalisador BM (V-Mo-P sem a adição de promotores) apresentou uma energia de ativação aparente de 15986 cal/mol o catalisador BMNI15 e o BMNI20 tem para a energia de ativação aparente os valores de 14725 cal/mol e 9720 cal/mol respectivamente.



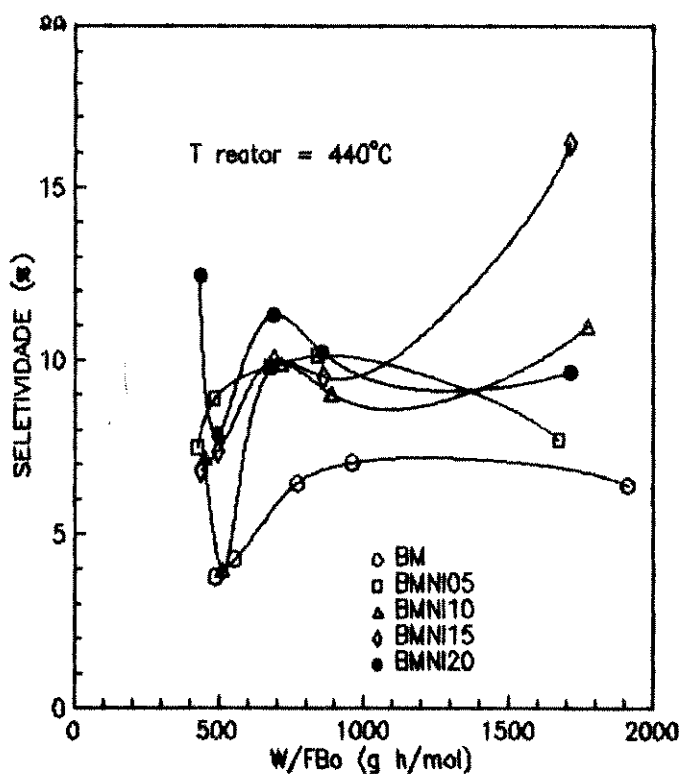


Figura 4.1 - Seletividade em função do tempo espacial modificado para a série níquel

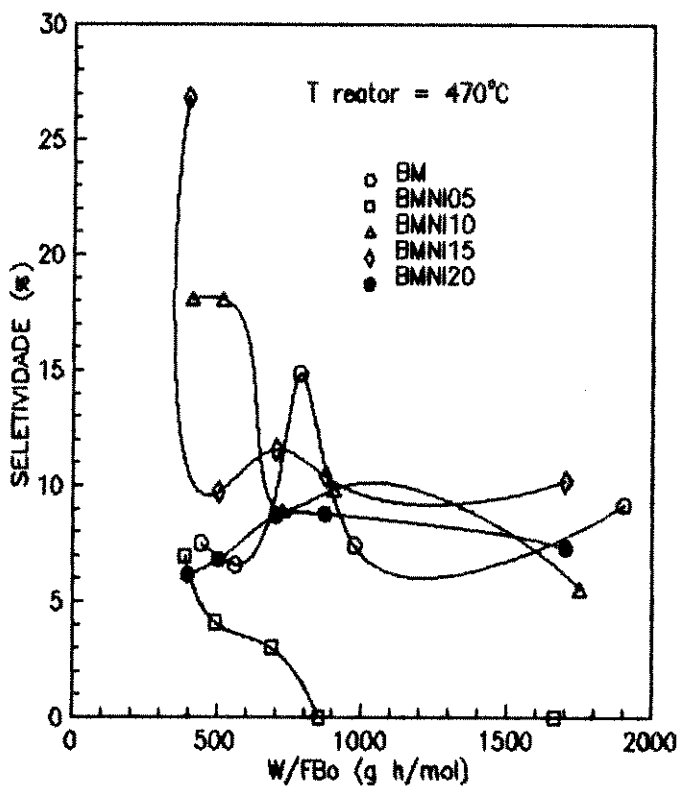


Figura 4.2 - Seletividade em função do tempo espacial modificado para a série níquel

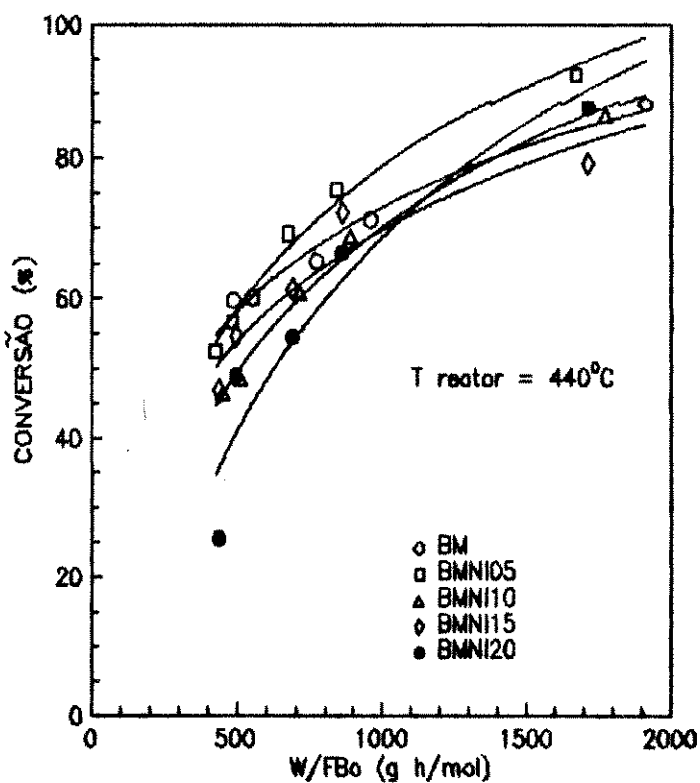


Figura 4.3 - Conversão em função do tempo espacial modificado para a série níquel

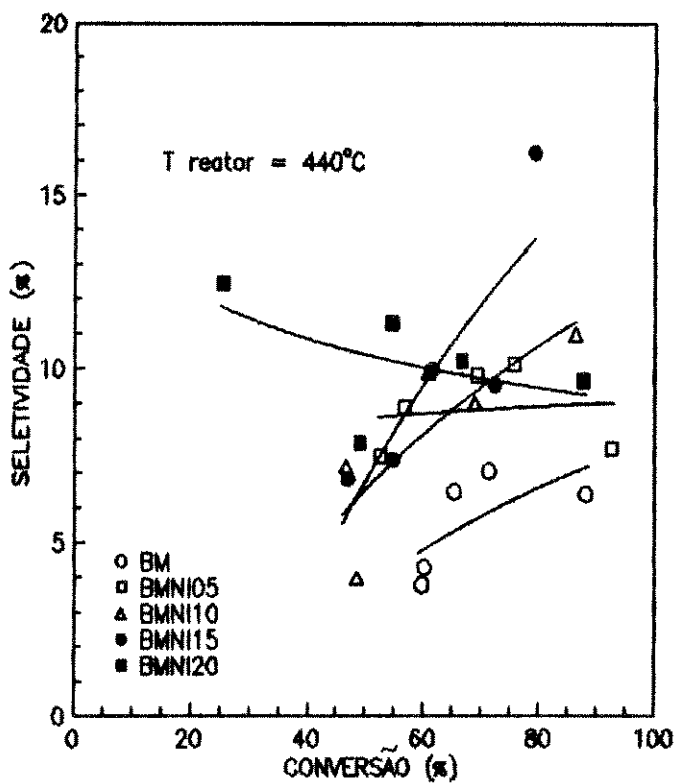


Figura 4.4 - Seletividade em função da conversão para a série níquel

O gráfico de seletividade em função da conversão à temperatura do reator de 440°C (Figura 4.4) indica um melhor desempenho para os catalisadores BMNI15 e BMNI20. O BMNI15 atingiu os maiores valores de seletividade tanto à temperatura de 440°C quanto de 470°C como indicado nas Figuras 4.1 e 4.2, enquanto o BMNI20 apresentou um comportamento mais uniforme e com conversões mais baixas (Figuras 4.3 e 4.4).

Destes resultados pode-se concluir que o níquel é um promotor que contribui para o aumento da seletividade paralelamente à diminuição da conversão, o que sugere um favorecimento da reação de conversão do benzeno a anidrido maleico. Verificou-se que para determinadas condições de reação, a adição do níquel ao catalisador base (V-Mo-P) chegou a triplicar a seletividade (Figura 4.2) no entanto, estes valores atingidos ainda são baixos.

#### 4.2.2 - INFLUÊNCIA DO TEOR EM COBALTO

Para a série de catalisadores V-Mo-P dopados com cobalto foi observado a partir dos dados experimentais que de uma forma geral, a adição do cobalto provocou um aumento da seletividade do catalisador.

A partir da análise das Figuras 4.5 e 4.6 com dados de seletividade em função da conversão, pode ser verificado que os catalisadores com 7,0 e 9,0% de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  na massa ativa apresentaram melhores desempenhos. Estes dois catalisadores mostraram além do aumento da seletividade, aumento também da atividade visto que houve elevação da conversão para os mesmos valores do tempo espacial modificado (Figura 4.7).

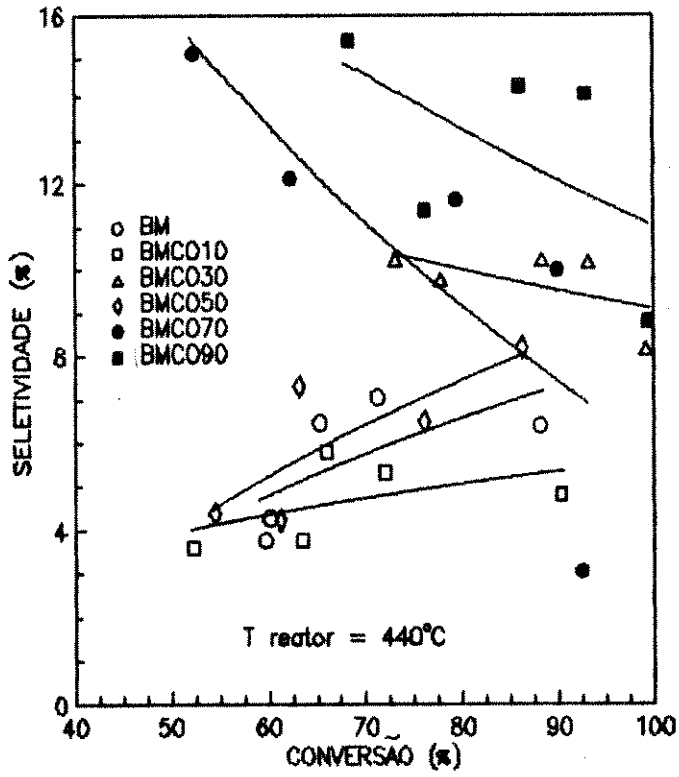


Figura 4.5 - Seletividade em função da conversão para a série cobalto

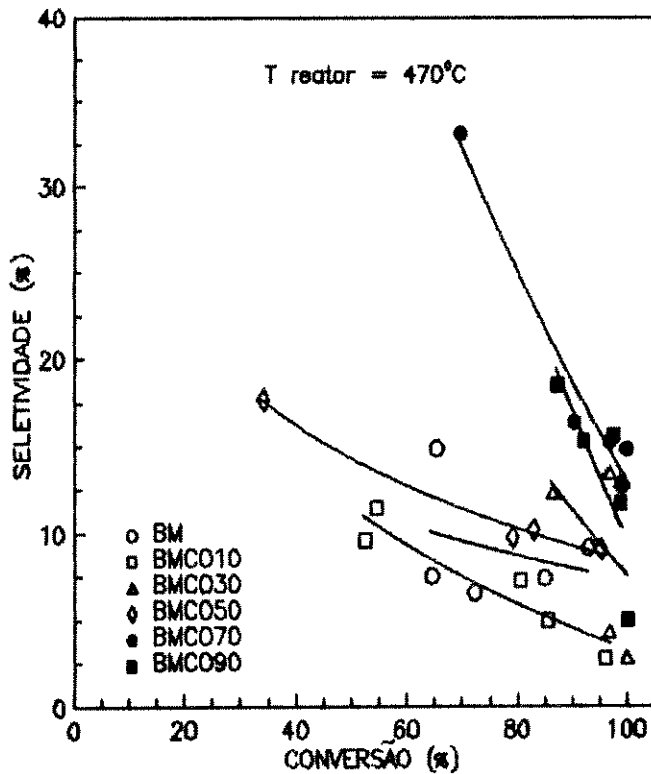
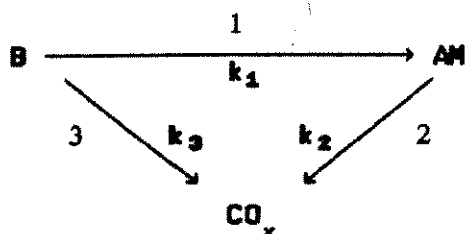


Figura 4.6 - Seletividade em função da conversão para a série cobalto

A Tabela 4.1 indica que para os catalisadores de melhor desempenho da série cobalto, o BMCO70 e o BMCO90, houve um aumento simultâneo da energia de ativação aparente da reação com o  $k$  de desaparecimento do benzeno que compreende o  $k_1+k_3$  segundo o seguinte esquema triangular:



B - benzeno  
AM - anidrido maleico  
CO<sub>x</sub> - óxidos de carbono

CATALISADOR	E <sub>a</sub> cal/mol	k <sub>470</sub> mol/g h atm	k <sub>470</sub> mol/g h atm
BM	15986	0,120	0,147
BMCO70	24568	0,168	0,375
BMCO90	25216	0,245	0,440

Tabela 4.1 - Valores da energia de ativação aparente e da constante da taxa de reação.

A Tabela 4.1 indica também significativa elevação da energia de ativação aparente para os catalisadores mais seletivos que são o BMCO70 e o BMCO90 o que permite a suposição de que a contribuição da energia de ativação da reação 1 aumentou bruscamente. Simultaneamente deve ter ocorrido também um aumento da contribuição da reação 3, mas não tão intenso quanto da reação 1 visto que a elevação da conversão implicou também em maiores valores de seletividade.

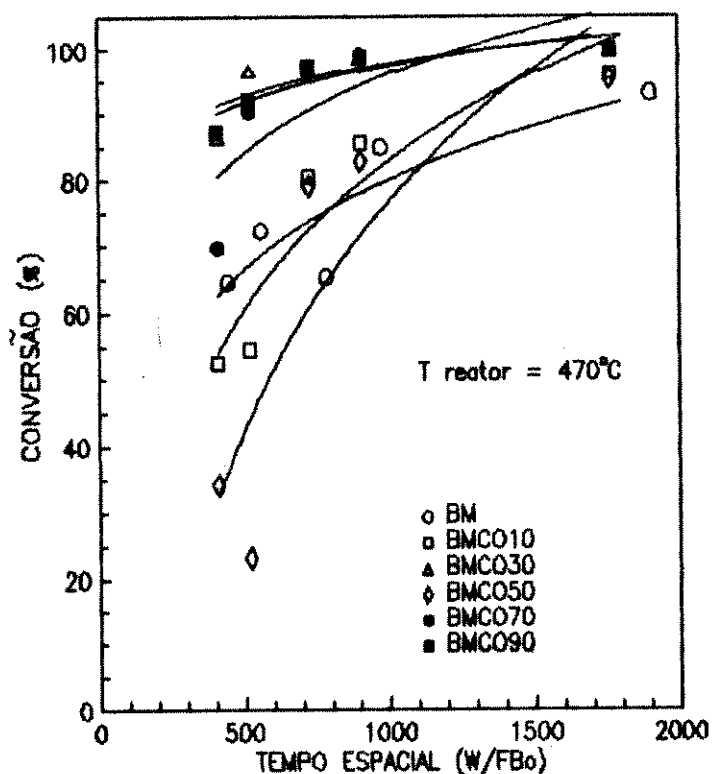


Figura 4.7 - Conversão em função do tempo espacial modificado para a série cobalto

Dentre os catalisadores da série cobalto o BMCO70, com 7% de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  na fase ativa, mostrou-se o de melhor desempenho, apresentando inclusive o ponto máximo de seletividade para a temperatura do reator de 470°C.

A literatura reporta somente referências de trabalhos que estudaram a adição de cobalto a catalisadores não suportados [75,76]. *Kripylo et al.* [76] observaram que a adição do cobalto modifica a atividade mas não a seletividade, resultados estes discordantes em parte dos obtidos no presente trabalho, com catalisadores suportados, que constatou também a modificação da seletividade como uma consequência da adição do  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

A partir das análises da microsonda eletrônica (Capítulo 3) foi observado que o catalisador BMCO70 apresentou uma estrutura homogênea da fase ativa. Isto sugere uma melhor distribuição dos

sítios oxidantes junto aos sítios de adsorção do hidrocarboneto, como postulado por *Cavani et al.* [18]. Outro aspecto a considerar é que o cobalto deve contribuir para uma menor estabilidade do oxigênio da rede visto o aumento da conversão, resultante da atuação extremamente oxidante dos sítios. Provavelmente a fase  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , identificada nas análises de difração de raios X, tenha alguma relação com este efeito.

#### 4.2.3 - INFLUÊNCIA DO TEOR EM ANTIMÔNIO

Dos resultados de seletividade e conversão para a série de catalisadores **V-Mo-P** dopados com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Figura 4.8) observa-se que o catalisador preparado a partir de uma solução contendo 5% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , BMSB50, apresentou-se bem mais seletivo que os demais, comparando-se os resultados às mesmas conversões. Outro aspecto importante é que o BMSB50, para o mesmo peso do catalisador e o mesmo tempo espacial, apresentou conversões mais baixas que aquelas obtidas com os outros catalisadores da série antimônio. Foi observado ainda um aumento da seletividade com a temperatura até 470°C voltando a seletividade a cair para temperaturas acima deste valor em razão do efeito de sobre oxidação do anidrido maleico ficar mais acentuado nestas condições.

Estes resultados acima descritos não podem ser comparados com os de *Tufan & Akgerman* [30] visto que estudaram o efeito da dopagem com o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  em catalisadores **V-Mo-P** suportados, para concentrações na faixa de 7,7% a 13,3% em peso na massa ativa. Como no entanto o melhor desempenho entre os catalisadores foi observado por estes autores [30] para a menor concentração testada

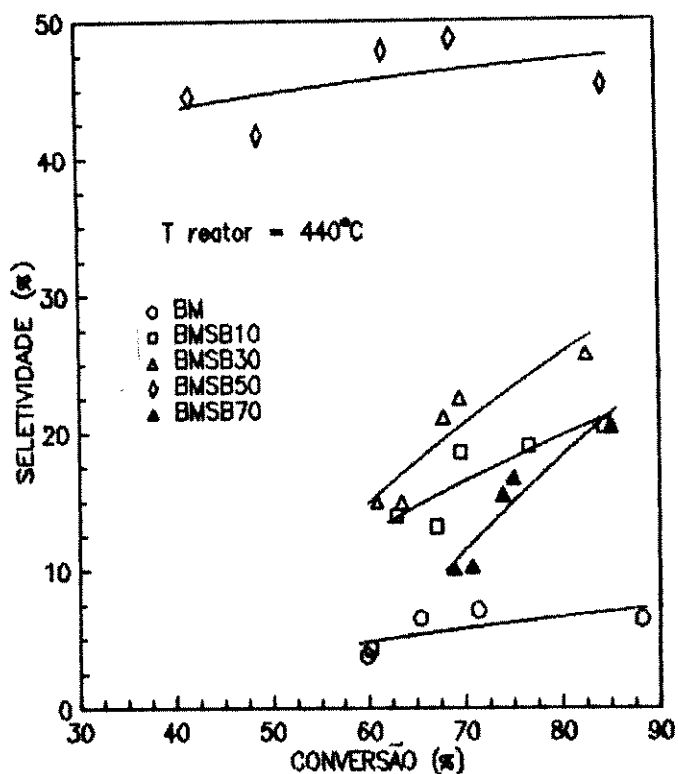


Figura 4.8 - Seletividade em função da conversão para a série antimônio

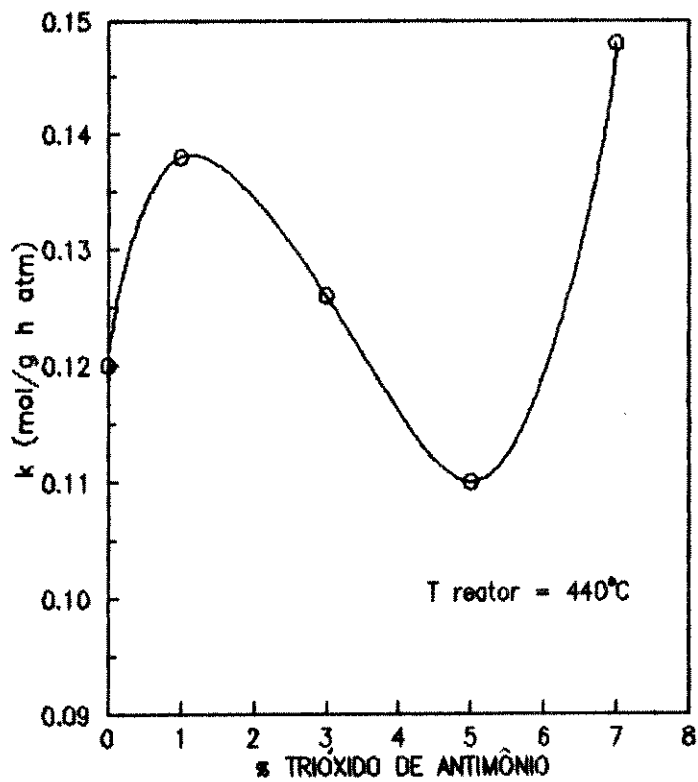


Figura 4.9 - Constante da taxa de reação para a série antimônio



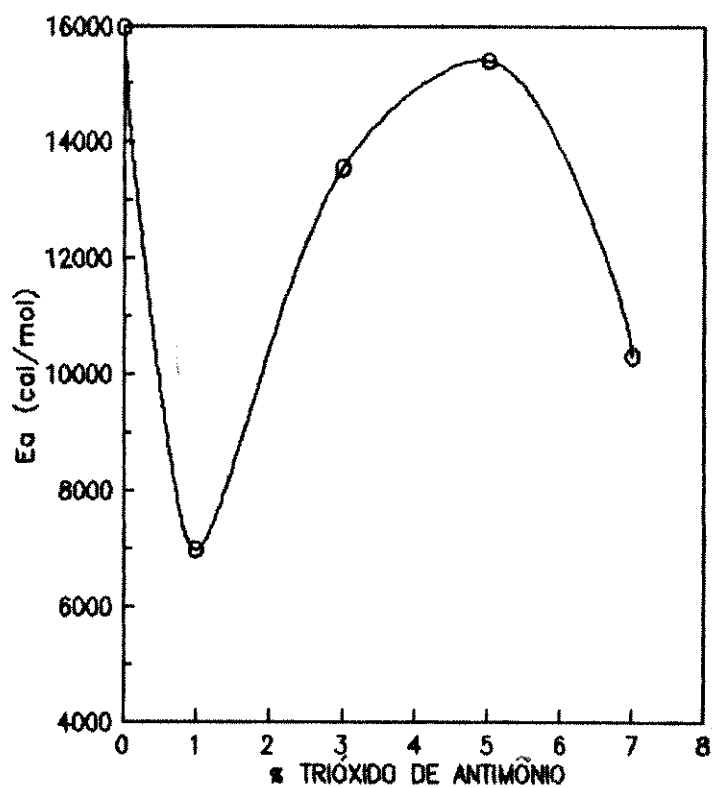


Figura 4.10 - Energia de ativação aparente para a série antimônio

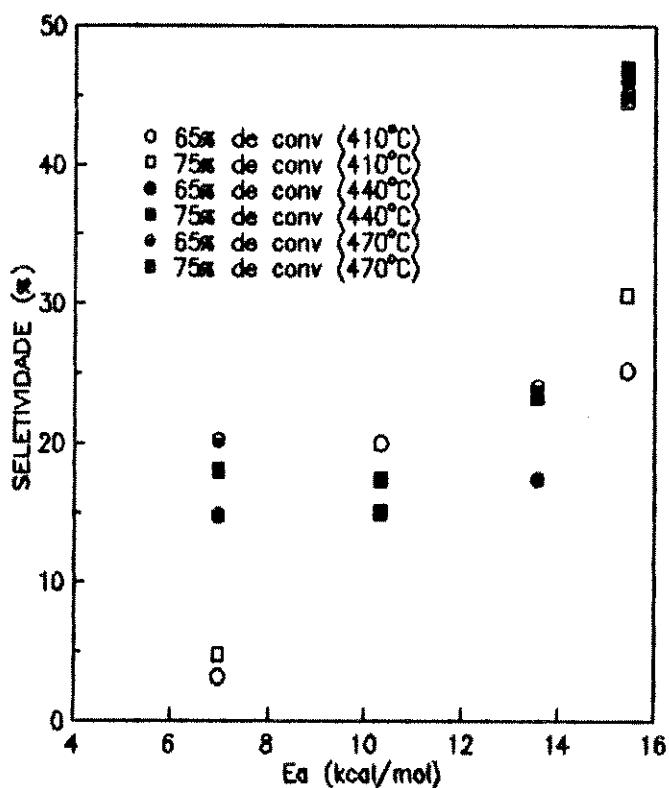


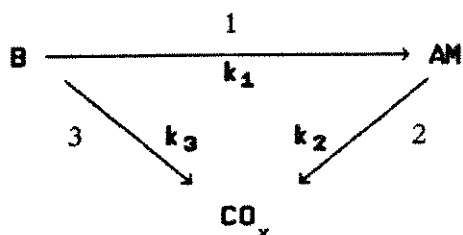
Figura 4.11 - Seletividade em função da energia de ativação para a série antimônio

(7,7% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), cabe a suposição que o teor ótimo esteja abaixo deste valor o que reforça os resultados obtidos no presente trabalho.

Analisando a Figura 4.9 observa-se que a constante da velocidade de desaparecimento do benzeno para a temperatura do reator de  $440^\circ\text{C}$  ( $k_{440}$ ), quando graficada em função do teor de trióxido de antimônio apresenta um menor valor para o BMSB50. Já para a energia de ativação aparente o comportamento é oposto, atingindo um valor máximo para o BMSB50, conforme indicado na Figura 4.10. O catalisador BM, não dopado com antimônio, apresentou energia de ativação aparente maior que todos que tiveram a adição de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Este resultado indica que o antimônio atuando como promotor em catalisadores V-Mo-P, provoca modificações na superfície ativa do catalisador que implicam na redução da energia de ativação paralelamente ao significativo aumento da seletividade.

Quando as Figuras 4.8 e 4.10 são analisadas simultaneamente, verifica-se que para a série antimônio, ou seja para os catalisadores V-Mo-P que tiveram a adição do antimônio, existe uma correlação entre seletividade e energia de ativação aparente das reações de desaparecimento do benzeno.

Todos estes fatos podem ser melhor interpretados pela análise do esquema triangular da reação:



B - benzeno  
AM - anidrido maleico  
 $\text{CO}_x$  - óxidos de carbono

Considerando que as energias de ativação das reações 1 e 3 mantêm uma mesma relação em todos os catalisadores deve haver uma correlação entre a seletividade  $S_0$  (seletividade a uma conversão de aproximadamente 0) com a energia de ativação aparente de desaparecimento do benzeno. Desta forma, se a energia de ativação da reação 1 for maior que a energia de ativação da reação 3, a seletividade  $S_0$  relativamente à produção do anidrido maleico deverá aumentar com a elevação da energia de ativação aparente de desaparecimento do benzeno e esta dependência pode ser linear se as reações 1 e 3 são de mesma ordem e em caso contrário não linear. Este trabalho foi realizado em reator integral ao qual estão associadas altas conversões e nestas condições não é possível determinar  $S_0$ . No entanto, considerando que a constante de velocidade da reação 2 é pequena em comparação com a da reação 1 pode-se concluir que a seletividade para maiores valores de conversão do benzeno não é muito diferente daquela à conversão zero. A Figura 4.11 indica a existência de uma correlação, com um pequeno desvio da linearidade, entre a energia de ativação aparente e a seletividade o que sugere que a energia de ativação da reação 1 (oxidação do benzeno a anidrido maleico) é maior que a da reação 3 (queima direta do benzeno a óxidos de carbono). Esta conclusão é reforçada pela análise das Figuras 4.8 e 4.12 que mostram uma elevação da seletividade com o aumento da conversão e da temperatura. Uma exceção é encontrada na temperatura de 500°C que apresenta um decréscimo da seletividade com a conversão e a temperatura. Nestas condições, os efeitos de sobre oxidação são mais pronunciados o que indica que a reação 2, de oxidação do anidrido maleico a CO e CO<sub>2</sub>, passa a ser mais significativa.

A Figura 4.13 mostra ainda a variação da conversão do benzeno

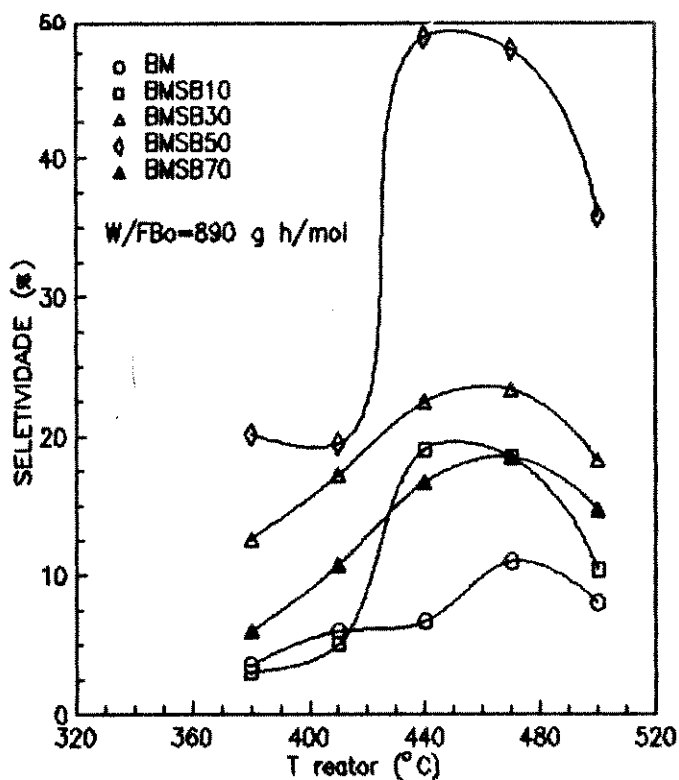


Figura 4.12 - Seletividade em função da temperatura do reator para a série antimônio

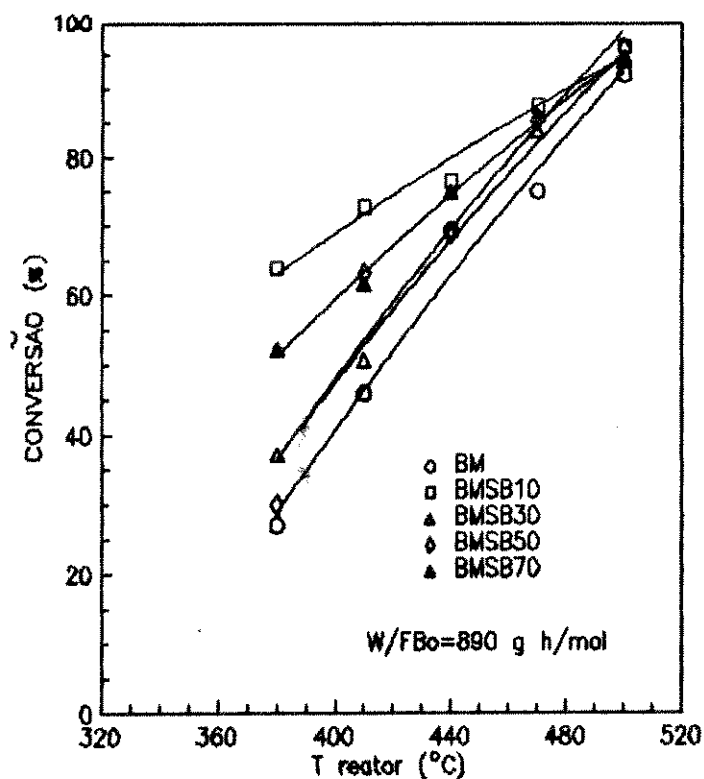


Figura 4.13 - Conversão em função da temperatura do reator para a série antimônio

com a temperatura do reator para o tempo espacial modificado de 890 g h/gmol.

O antimônio mostrou-se o promotor de melhor desempenho entre todos avaliados, produzindo o incremento significativo da seletividade com a diminuição da conversão. A análise cinética demonstrou uma relação entre a seletividade e a energia de ativação das reações de desaparecimento do benzeno. Estes resultados levam a crer que o antimônio exerce um controle químico sobre os sítios oxidantes de modo que os mesmos atuem seletivamente na produção do anidrido maleico. Este controle pode estar relacionado com a distribuição adequada de sítios oxidantes junto aos de adsorção do hidrocarboneto que por sua vez pode estar relacionada com as fases identificadas nas análises de difração de raios X. *Cavani et al.* [18] sugerem que os íons  $V^{+4}$  são responsáveis pela ativação da molécula de hidrocarboneto para formar o intermediário [B] enquanto os centros oxidantes são as espécies  $V^{+5}$ , responsáveis pela inserção do oxigênio no intermediário para formar o produto desejado, que nesta reação é o anidrido maleico. Apesar dos resultados de *Bielanski & Inglot* [66] e de *Inglot* [74] sobre a pouca influência do nível de redução sobre a atividade/seletividade nos catalisadores suportados, considerações serão feitas neste sentido em razão de algumas evidências experimentais.

As análises de difração de raios X identificaram no catalisador BMSB50 usado as fases  $Mo_8V_9O_{40}$ ,  $\beta\text{-VOPO}_4$  e  $V_4(P_4O_{12})_3$ . De acordo com a literatura [9] o óxido  $Mo_8V_9O_{40}$  possui 1/9 do total de vanádio como  $V^{+4}$  ou seja, a maior parte do vanádio se encontra como o íon  $V^{+5}$ . Por outro lado, a fase  $\beta\text{-VOPO}_4$  apresenta o vanádio em estado de oxidação +5 e a fase  $V_4(P_4O_{12})_3$  apresenta o  $V^{+3}$ .

Possivelmente, os íons  $V^{+3}$  estejam também atuando como centros de ativação do hidrocarboneto e todas as fases identificadas estejam fornecendo conjuntamente uma razão ótima  $V^{+5}/V_{total}$  que resulta em um incremento substancial da seletividade.

De acordo com *Najbar et al.* [67], para catalisadores suportados a presença da fase  $V_2Mo_2O_8$  está associada a altas atividades e seletividades e o antimônio deve atuar como agente de dispersão das fases cataliticamente ativas.

Desta forma, o bom desempenho do antimônio como promotor está associado então à sua atuação química de promover a distribuição homogênea da massa ativa no suporte e de formar fases que fornecem a relação adequada  $V^{+5}/V_{total}$  a qual otimiza a razão seletividade/atividade.

#### 4.2.4 - EFEITO SINERGÉTICO NÍQUEL - COBALTO

Após ter sido determinada a melhor composição do catalisador promovido com níquel e com cobalto separadamente, foi preparado um outro catalisador que além da composição básica V-Mo-P possuía Ni e Co simultaneamente para fins de estudo do efeito cruzado destes promotores.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15 indicam que o efeito sinérgico Ni-Co, conduziu a maiores seletividades comparando-se com os catalisadores que continham os promotores separadamente ou seja, o BMNI15 e o BMCO70. O efeito cruzado Ni-Co resultou também em aumento da atividade visto que o BMNICO apresentou valores de conversão superiores aos do BMNI15 e BMCO70, conforme indicado na Figura 4.16.

Estes resultados indicam que o sinergismo Ni-Co concorreu tanto para o favorecimento da reação de conversão do benzeno a anidrido maleico quanto da reação de queima direta do benzeno e de sobre oxidação do anidrido maleico. Isto fica evidenciado pela queda da seletividade com o aumento do tempo espacial modificado, uma vez que na Figura 4.14 os pontos de maior conversão correspondem aos de maior tempo de contato. A análise de difração de raios X identificou no catalisador BMNICO usado as seguintes fases:  $\text{Mo}_8\text{V}_9\text{O}_{40}$  (8/9 do vanádio como  $\text{V}^{+5}$ ) e  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  (todo o vanádio como  $\text{V}^{+5}$ ). Como consequência, deve existir um grande número de centros oxidantes dado o alto nível de  $\text{V}^{+5}$  o que leva a uma atuação fortemente oxidante do catalisador.

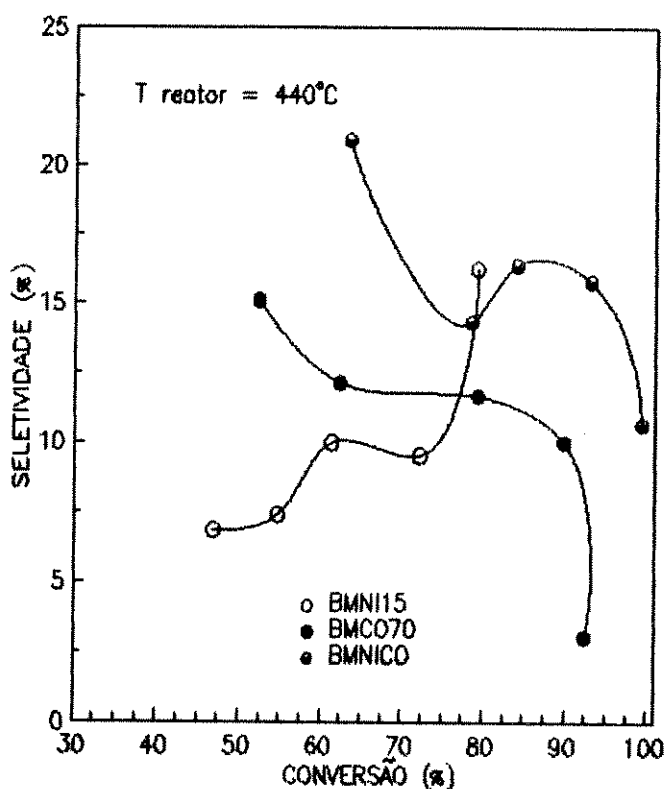


Figura 4.14 - Seletividade em função da conversão

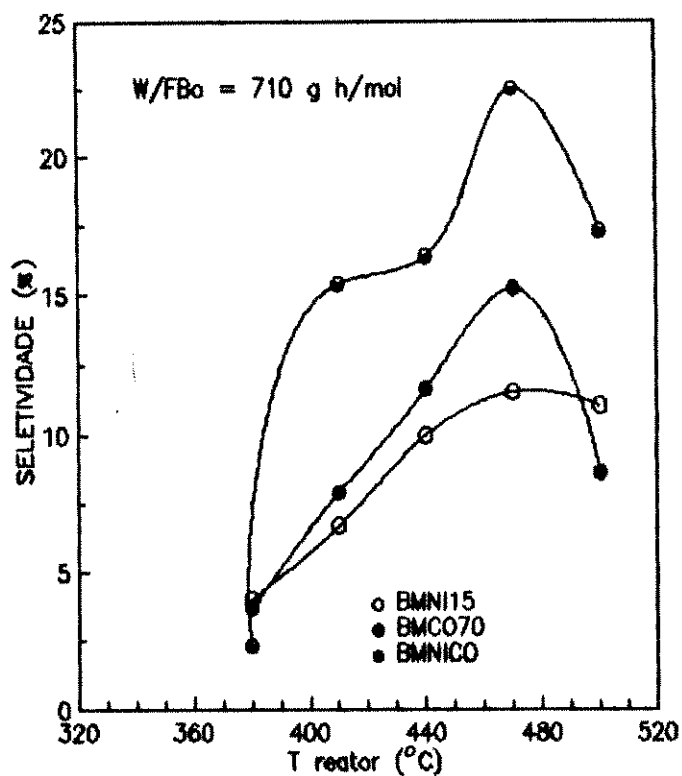


Figura 4.15 - Seletividade em função da temperatura do reator

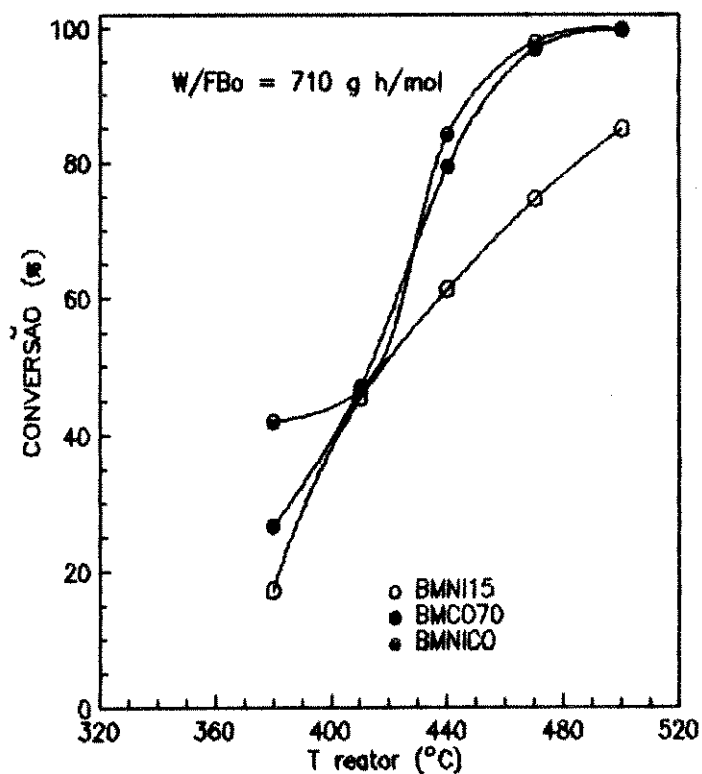


Figura 4.16 - Conversão em função da temperatura do reator



#### 4.3 - ANÁLISE DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O método de preparação do catalisador desenvolvido neste estudo, consistiu em um trabalho cuidadoso que envolveu uma série de testes para uma melhor otimização de todas as etapas da impregnação.

Alternativamente, foi testado outro método de impregnação em via úmida com base em metodologia citada na literatura, desenvolvida por *Bielanski & Inglot* [66].

Desta forma, usando a mesma composição da fase ativa utilizada na preparação do catalisador BMNI15 pelo Método de Impregnação I, foi preparado um outro catalisador com base na sistemática do Método de Impregnação II, já descrito no Capítulo 2.

Os resultados de seletividade e conversão em função da temperatura do reator indicam que o Método de Preparação II comparativamente ao Método I tornou o catalisador mais ativo (Figura 4.17) e mais seletivo às temperaturas de 380°C e 410°C no entanto com menor seletividade às temperaturas de 440°C, 470°C e 500°C (Figura 4.18).

Analisando comparativamente os processos de impregnação I e II, observa-se que a etapa que mostra maiores diferenças na metodologia de preparação consiste na lavagem do suporte. Enquanto no Método I o suporte era refluxado com HCl 0,1M pelo período de 12 horas, no Método II a lavagem era conduzida através de refluxo durante 40 horas com solução de HCl 9,0M. Conseqüentemente, o contato com uma solução de ácido clorídrico de molaridade mais elevada durante um maior tempo, pode ter levado a uma melhor eliminação das impurezas do suporte, tendo como resultado final uma maior impregnação da fase ativa. Em decorrência desta impregnação mais efetiva, o catalisador preparado pelo Método II

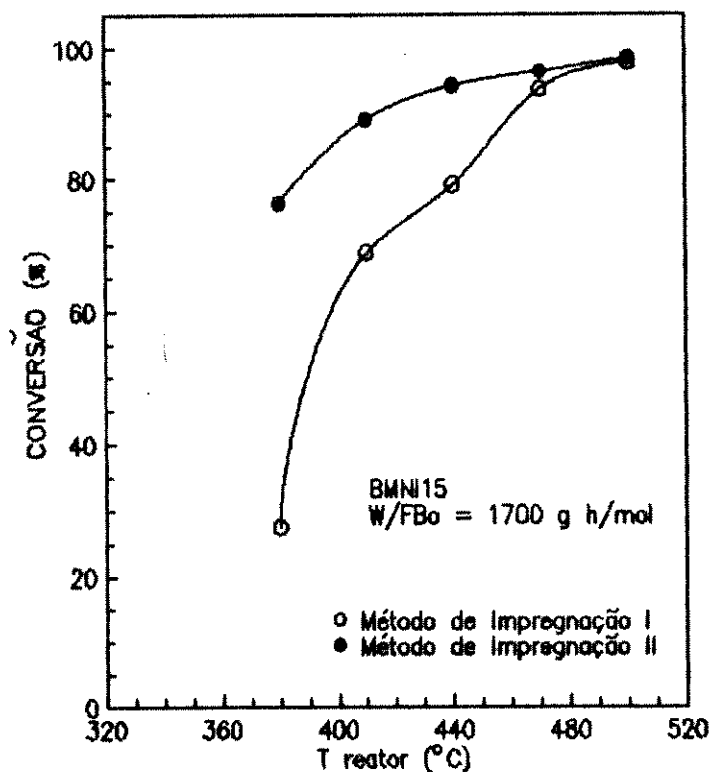


Figura 4.17 - Conversão em função da temperatura do reator - comparação dos métodos de impregnação

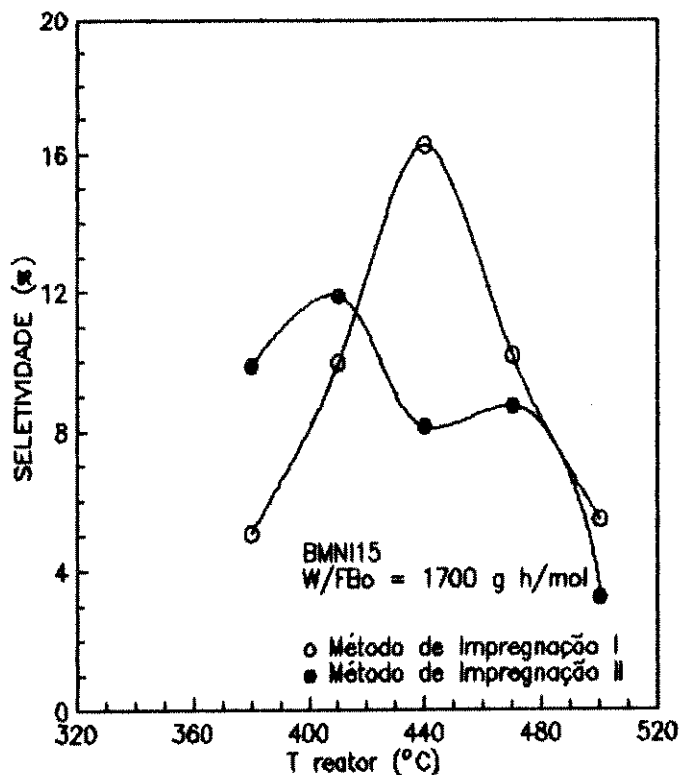


Figura 4.18 - Seletividade em função da temperatura do reator - comparação dos métodos de impregnação

pode ter apresentado maior número de centros ativos o que resultou em aumento da conversão para todas as temperaturas e aumento da seletividade para baixas temperaturas do reator nas quais o efeito de sobre oxidação é minimizado. Com o reator a temperaturas mais altas houve queda da seletividade em razão do efeito de sobre oxidação do anidrido maleico tornar-se mais intenso nestas condições.

#### 4.4 - EFEITOS DE VARIAÇÕES NO PROCESSO DE ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

##### 4.4.1 - EFEITO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO

O processo de ativação do catalisador, conforme descrito no Capítulo 2, consiste de um período inicial de oxidação seguido de um período de redução durante 7 horas.

A literatura refere-se à dependência da seletividade com a concentração de  $V^{+4}$  no catalisador. Segundo *Bielanski & Inglot* [64], para catalisadores não suportados a temperaturas nas quais 50% do benzeno é convertido, a seletividade aumenta inicialmente com a concentração de  $V^{+4}$ , atinge um máximo para depois decrescer. Isto sugere a existência de uma relação ótima  $V^{+4}/V^{+5}$  que maximiza a seletividade. Esta dependência da seletividade com o nível de redução do catalisador foi intensamente abordada por *Cavani et al.* [18]. Por outro lado, segundo *Bielanski & Inglot* [66] e *Inglot* [74], para catalisadores suportados o nível de redução do vanádio não influencia muito a atividade catalítica.

Neste trabalho, após o período de ativação foram iniciados os testes, partindo-se da temperatura mais baixa de 380°C, passando

pelas intermediárias e indo até a maior temperatura avaliada que foi de 500°C. Neste procedimento, para cada temperatura e vazão foram feitas várias análises até que, no cromatograma, as áreas relativas ao benzeno e ao anidrido maleico ficassem constantes.

Com o objetivo de melhor testar o tempo para a estabilização do catalisador, após a corrida normal com o BMNI15, retornou-se às temperaturas de 380°C, 410°C e 440°C para a realização de novas análises e comparação dos resultados.

Para estas análises repetidas posteriormente, os dados experimentais indicam um aumento significativo da seletividade para as temperaturas de 380°C e 410°C e uma pequena redução da seletividade para a temperatura de 440°C (Figura 4.19). A conversão não sofreu mudanças significativas mostrando-se após a estabilização um pouco maior nas temperaturas de 380°C e 440°C e um pouco menor a 410°C.

Destes resultados, o que se pode concluir é que no processo de ativação, o período da redução conduz a um nível muito alto de  $V^{+4}$ , fazendo com que o catalisador seja pouco ativo e seletivo. Posteriormente, durante o experimento propriamente dito, com uma corrente de benzeno diluída em ar na concentração molar de 1%, uma parte do  $V^{+4}$  é oxidado a  $V^{+5}$  o que permite a elevação da conversão e da seletividade. No entanto, esta reoxidação de parte do vanádio na superfície ativa do catalisador passa a ser mais rápida e efetiva a temperaturas acima de 440°C. Daí porque os resultados da seletividade a 440°C terem ficado praticamente inalterados, havendo somente uma pouca diminuição o que pode ser atribuído a uma pequena desativação do catalisador ou mesmo à própria margem de erro da determinação experimental.

Resumindo, o catalisador com alto grau de redução apresenta

baixa seletividade e conversão e só consegue atingir o equilíbrio desejado entre  $V^{+4}$  e  $V^{+5}$  após ser submetido à mistura benzeno/ar a temperaturas acima de  $440^{\circ}\text{C}$ . Estas conclusões indicam que nos catalisadores suportados o nível de redução tem relação com a sua atividade/seletividade. Não é possível avaliar até que ponto estes resultados são concordantes ou discordantes dos da literatura [66,74] em razão de não terem sido feitas análises para a determinação do nível de  $V^{+4}$  ao longo do processo de estabilização.

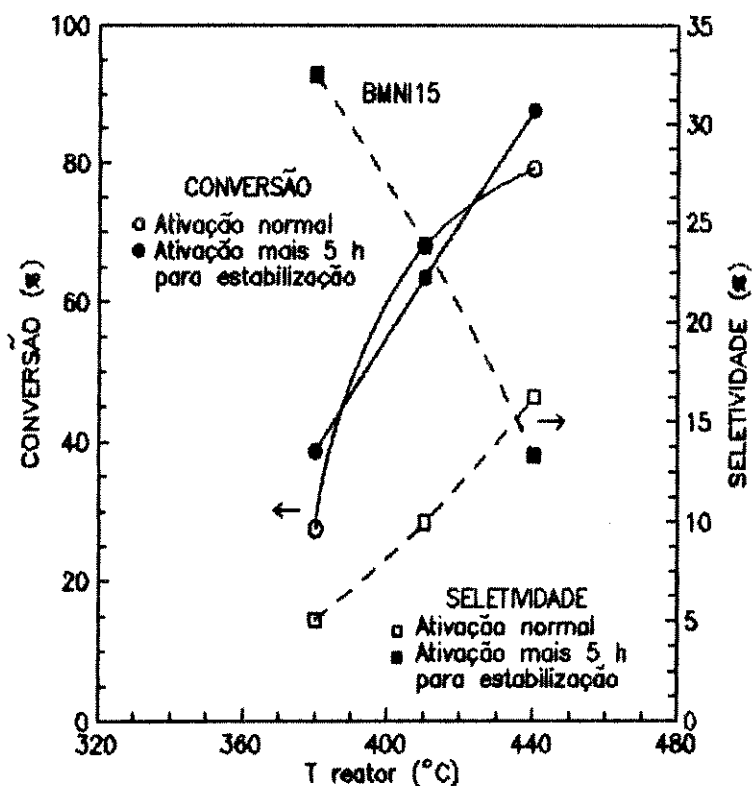


Figura 4.19 - Dados de conversão e seletividade em função da temperatura do reator - variações na ativação

## 4.4.2 - EFEITO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO

Dentro ainda dos testes relativos a alterações no processo de ativação do catalisador, foi estudada a influência da extensão do tempo de oxidação por mais uma hora a 500°C. Neste período, foi mantida a vazão de ar a 1,8 l/min e após o mesmo, houve a redução durante 7 horas. Em princípio, o objetivo de testar este aumento do tempo de oxidação foi verificar a possibilidade de alguma mudança estrutural favorável ao desempenho do catalisador, como por exemplo a redução da área específica.

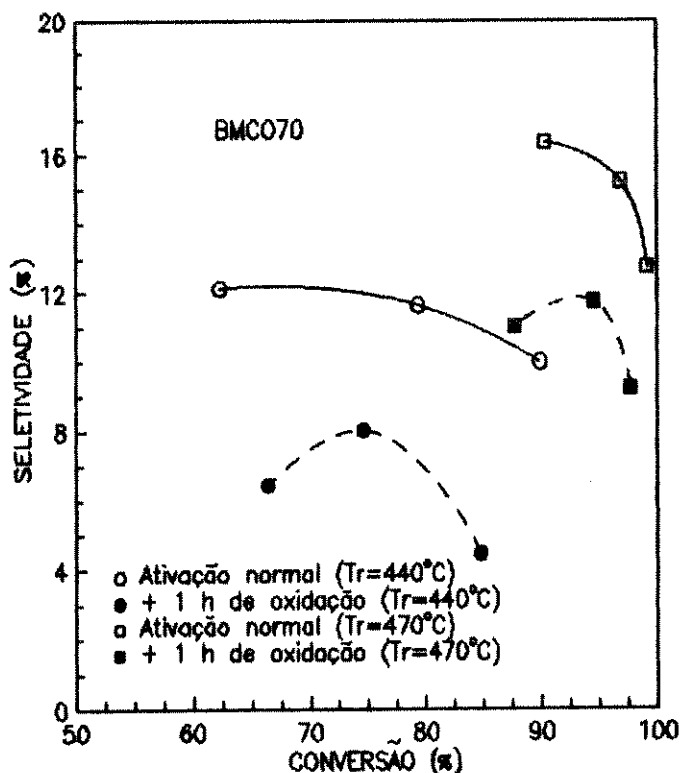


Figura 4.20 - Seletividade em função da conversão - variação no tempo de oxidação

Os testes foram conduzidos com o BMO70 e para cada temperatura do reator avaliada a conversão e a seletividade para três diferentes valores do tempo espacial modificado. Os valores foram comparados com aqueles obtidos com o BMO70 em uma outra corrida com o processo de ativação normal.

A Figura 4.20 apresenta os dados obtidos para o BMO70 ativado normalmente e para o mesmo catalisador tendo mais uma hora de oxidação no processo de ativação, para as temperaturas do reator de 440°C e 470°C. Estes resultados indicam que com a extensão da oxidação houve uma redução tanto da seletividade quanto da conversão demonstrando que nenhuma mudança estrutural favorável ocorreu com o catalisador, havendo sim uma possível desativação do mesmo.

#### 4.5 - EFEITO DA DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

Os testes para verificação da influência da diluição do leito catalítico na formação dos produtos da reação foram realizados com o catalisador BMO70.

Utilizou-se um reator de 136 cm de comprimento contendo 20 g de catalisador diluído com suportes de  $\alpha$ -alumina na proporção de 1:1. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com o mesmo peso de catalisador não diluído, em reator de 90 cm, testado para as mesmas condições de temperatura do reator e de vazão e concentração de alimentação do benzeno.

Os resultados mostram uma queda acentuada na concentração molar de anidrido maleico na mistura efluente do reator, quando o catalisador é diluído com suporte não impregnado (Figura 4.21).

Observa-se ainda que esta diferença de concentração entre o leito com e sem diluição aumenta para maiores valores de temperatura do reator (Figura 4.21). Como os efeitos de sobre oxidação do anidrido maleico podem confundir a análise dos resultados, é importante observar as alterações no consumo do reagente quando são feitas modificações nas condições do leito catalítico.

Analisando os dados de conversão do benzeno (Figura 4.22) é constatada uma diminuição da conversão com a diluição do leito. A diferença destes valores de conversão entre leitos com e sem diluição é muito pequena nas temperaturas de 410°C e 500°C e mais significativa nas temperaturas de 440°C e 470°C. Estes resultados são indicativos de que na oxidação do benzeno não ocorre a associação do processo homogêneo junto ao heterogêneo, relativamente à cinética de desaparecimento do benzeno, visto a redução da conversão verificada experimentalmente com a diluição do leito. Por outro lado, a sobre oxidação do anidrido maleico foi favorecida a altas temperaturas, dada a significativa redução na concentração do maleico produzido, não compatível com a pequena redução da conversão. Estes fatos são indicativos de que para a temperatura de 500°C ocorreu a associação de efeitos homogêneos aos heterogêneos na cinética de desaparecimento do anidrido maleico.

Estes resultados são contrários aos de *Brown & Trimm* [48] no entanto totalmente de acordo com os de *Ramirez & Calderbank* [14].



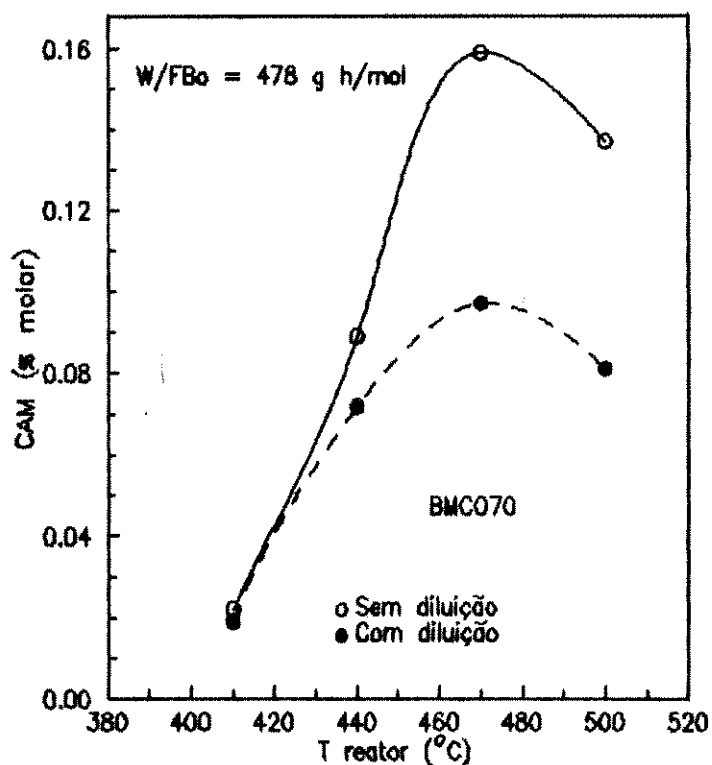


Figura 4.21 - Dados para a concentração molar do anidrido maleico variando a temperatura do reator - leito com e sem diluição

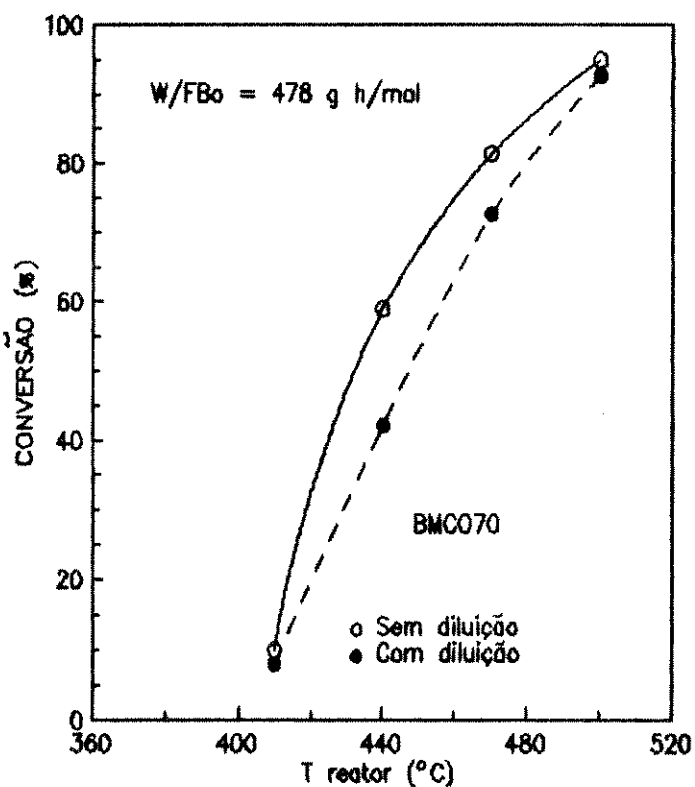


Figura 4.22 - Dados da conversão do benzeno variando a temperatura do reator - leito com e sem diluição

## 4.6 - EFEITO DA REDUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA DO CATALISADOR

### 4.6.1 - CATALISADOR COM OS PROMOTORES NÍQUEL E COBALTO

Na reação de oxidação catalítica do benzeno, o principal produto da reação é o anidrido maleico que, em função das condições da reação, facilmente se queima a CO e CO<sub>2</sub>. Neste aspecto, um dos parâmetros mais relevantes consiste na área específica do catalisador.

Neste trabalho, os suportes de  $\alpha$ -alumina após lavados e secos pelo Método de Impregnação I apresentavam uma área específica, determinada através de BET, de 4,5 m<sup>2</sup>/g. A literatura no entanto, refere-se a valores de 1,0 m<sup>2</sup>/g ou menores, para minimizar os efeitos de sobre oxidação do anidrido maleico.

A redução da área específica do suporte foi realizada em forno mufla tubular, através da exposição das partículas à temperatura de 800°C durante um período de 8 horas, resultando uma área específica final de 2,35 m<sup>2</sup>/g.

Para a impregnação do catalisador neste suporte, foi escolhida a formulação referente a avaliação do efeito sinérgico Ni-Co ou seja a do BMNICO. Após preparado, o catalisador foi submetido aos testes experimentais com exatamente as mesmas condições dos testes com o BMNICO em área não reduzida.

Alguns resultados estão apresentados nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Um aumento significativo de seletividade foi verificado na temperatura de 440°C conforme indicado na Figura 4.23. Observando o comportamento da conversão com a temperatura, para um dado tempo espacial modificado, é verificada uma queda da conversão para o catalisador de área superficial reduzida (Figura 4.24) enquanto

para a seletividade, a Figura 4.25 indica um aumento significativo com a temperatura. Nestes dados de seletividade em função da temperatura (Figura 4.25) observa-se que as maiores diferenças de seletividade entre o BMNICO-AR e o BMNICO são encontradas nas temperaturas intermediárias ou seja, a 440°C e 470°C. Nas temperaturas mais baixas o ganho de seletividade com a área reduzida é pequeno porque estas temperaturas não favorecem a queima do maleico. Na temperatura de 500°C o efeito da sobre oxidação é muito acentuado de modo que a redução da área superficial apesar de causar um ganho significativo de seletividade, aproximadamente o dobro, não apresentou valores tão favoráveis quanto a 470°C.

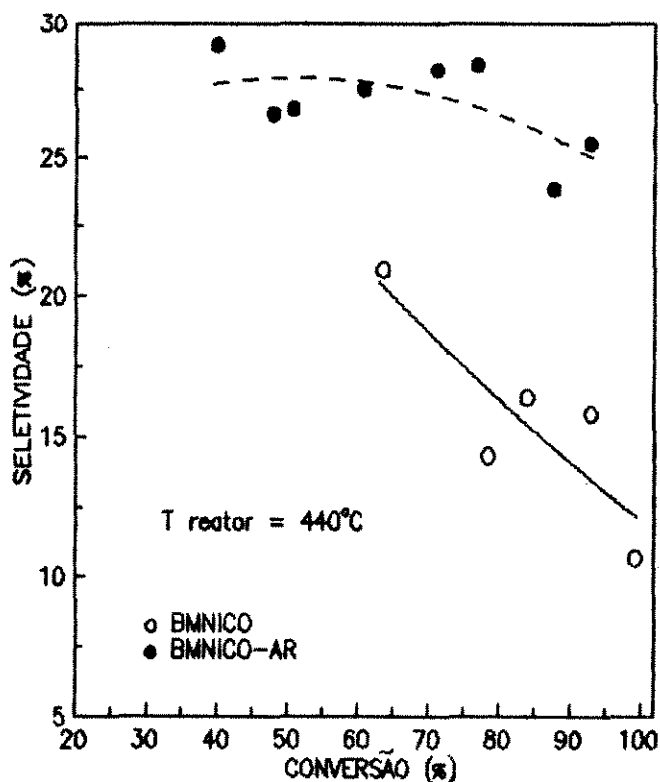


Figura 4.23 - Seletividade em função da conversão  
- catalisadores BMNICO e BMNICO-AR

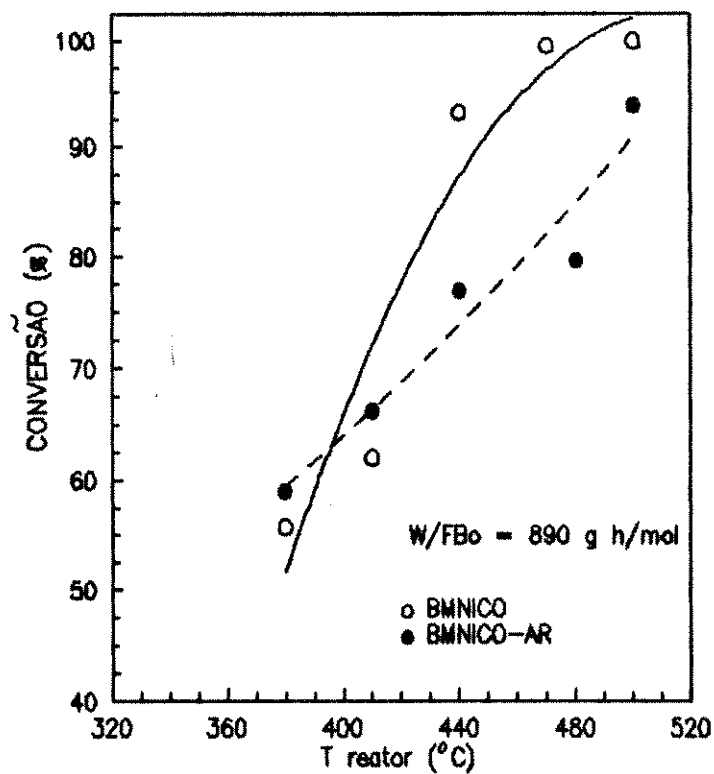


Figura 4.24 - Dados de conversão variando a temperatura do reator - catalisadores BMNICO e BMNICO-AR

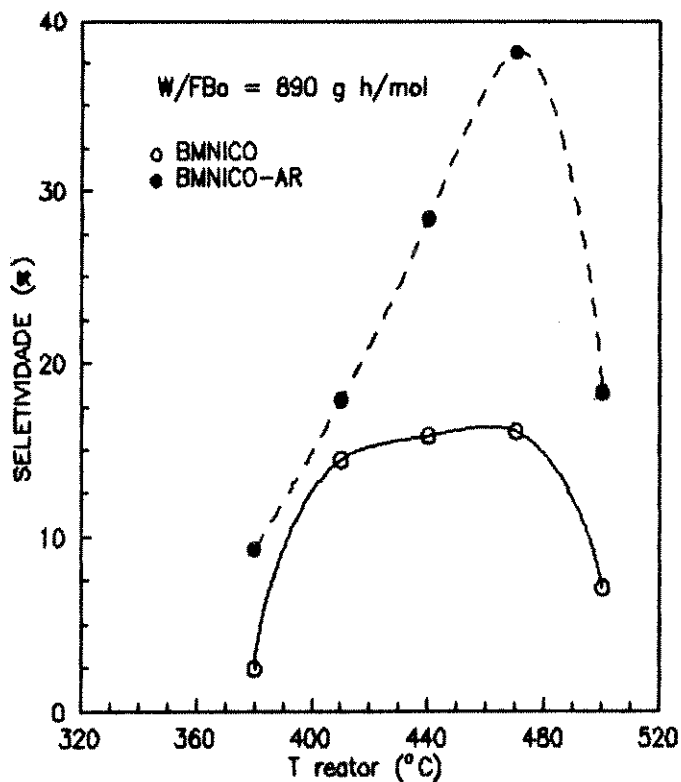


Figura 4.25 - Dados de seletividade variando a temperatura do reator - catalisadores BMNICO e BMNICO-AR

No sub ítem 4.2.4 foi visto que o sinergismo entre o níquel e o cobalto provocou um aumento da seletividade paralelamente ao aumento da conversão (Figura 4.14), resultando no incremento da reação de conversão do benzeno a anidrido maleico e no favorecimento também da reação de queima direta do benzeno e de sobre oxidação do anidrido maleico.

De acordo com a análise do Capítulo 3, a diminuição da área específica provavelmente levou à formação de macroporos com um conseqüente prejuízo na distribuição dos centros ativos, o que pode conduzir à diminuição da velocidade de conversão do benzeno a maleico mas também da reação de queima direta do benzeno e de sobre oxidação do anidrido maleico. Estas suposições estão de acordo com os resultados da Figura 4.23 que mostra para o BMNICO-AR o aumento da seletividade acompanhado da diminuição da conversão.

#### 4.6.2 - CATALISADOR COM O PROMOTOR ANTIMÔNIO

Com o antimônio o resultado foi oposto ao do catalisador níquel-cobalto impregnado em suporte de área reduzida. O promotor antimônio favorece fortemente a reação de conversão do benzeno a anidrido maleico, de modo que a constante de velocidade das reações de queima direta do benzeno e de sobre oxidação do maleico são pequenas em comparação com a da reação principal. Desta forma, o catalisador BMSB50 quando preparado sobre o suporte de área reduzida, o qual deve apresentar macroporos e menor número de centros ativos, mostra decréscimo da conversão do benzeno e da seletividade a anidrido maleico (Figura 4.26). Conseqüentemente, o desempenho do catalisador BMSB50-AR é inferior ao do BMSB50.

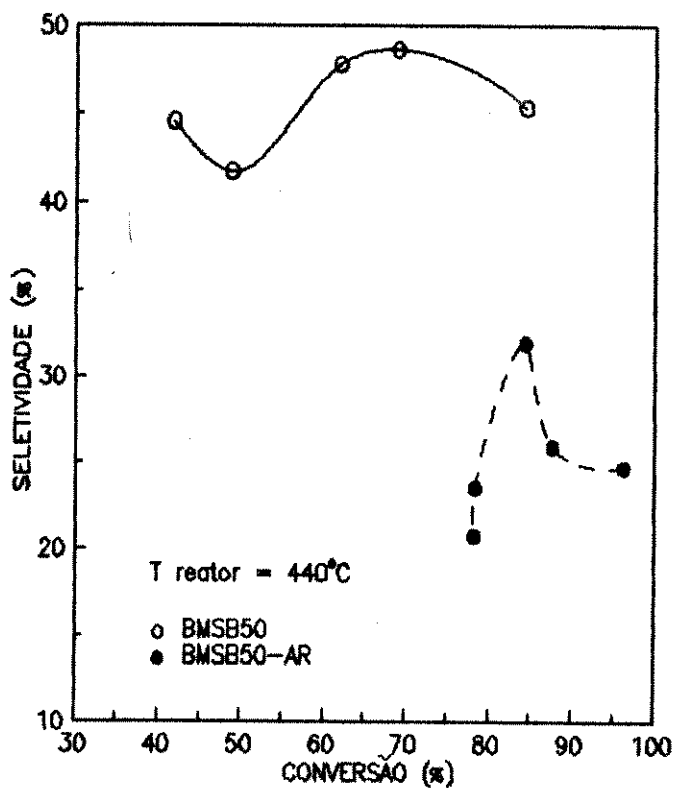


Figura 4.26 - Seletividade em função da conversão catalisadores BMSB50 e BMSB50-AR

#### 4.7 - CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais conduz às conclusões que se seguem.

O níquel é um promotor que contribui para o aumento da seletividade paralelamente à diminuição da conversão. Como o aumento da seletividade foi mais significativo nas temperaturas de 380°C, 410°C e 440°C o níquel é um promotor mais adequado para ser adicionado a catalisadores utilizados em processos desenvolvidos

nas temperaturas mais baixas da faixa reativa. Os maiores valores de seletividade foram atingidos no BMNI15, catalisador com 1,5% de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionado à mistura de precursores para formar a fase ativa.

A adição do cobalto incrementa simultaneamente a seletividade e a atividade sendo o catalisador BMCO70, com 7% de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  na fase ativa, o que apresenta melhor desempenho. O ponto máximo de seletividade para o BMCO70, ocorreu na temperatura do reator de  $470^\circ\text{C}$ .

O antimônio mostrou ser o promotor de melhor desempenho, dentre os avaliados, com o aumento significativo da seletividade paralelamente à diminuição da atividade. Os melhores resultados foram atingidos pelo BMSB50 (5% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  adicionado à mistura de precursores). A análise cinética dos resultados experimentais indica que o antimônio exerce um controle químico sobre os sítios oxidantes de modo que os mesmos atuam seletivamente na produção do anidrido maleico.

Os testes para a avaliação do efeito sinérgico Ni-Co indicaram que os catalisadores dopados com Ni e Co simultaneamente conduzem a maiores atividades e seletividades que aqueles que contém níquel (BMNI15) e cobalto (BMCO70) separadamente.

Relativamente ao método de preparação do catalisador foi observado que a etapa de lavagem do suporte pode interferir no nível de impregnação do catalisador.

A observação dos efeitos decorrentes de variações no processo de ativação do catalisador indicou que o tempo de estabilização interfere na relação  $v^{+4}/v^{+5}$  e conseqüentemente na atividade/seletividade do mesmo.

A extensão do tempo de oxidação, por mais uma hora a  $500^\circ\text{C}$ , no

processo de ativação do catalisador não resultou em nenhuma mudança estrutural favorável havendo sim uma desativação do catalisador.

Os experimentos desenvolvidos com o objetivo de verificar a influência da diluição do leito catalítico no esquema de reações em série e paralelo indicaram que relativamente à cinética de desaparecimento do benzeno não ocorre a associação do processo homogêneo junto ao heterogêneo no entanto, relativamente à cinética de desaparecimento do anidrido maleico esta associação ocorre de forma bem significativa a altas temperaturas do reator.

A impregnação da formulação dos catalisadores BMNICO (níquel-cobalto) e BMSB50 (5% de  $Sb_2O_3$ ) em suporte de área específica reduzida conduziu a resultados distintos. Para o BMNICO foi observado um aumento da seletividade com a diminuição da conversão enquanto para o BMSB50 houve decréscimo da seletividade e da conversão simultaneamente. Estes resultados levam à conclusão que a redução da área específica causou uma alteração na distribuição dos centros ativos favorecendo somente a seletividade dos catalisadores com características fortemente oxidantes.



## CAPÍTULO 5 - ANÁLISE CINÉTICA E MODELO DA REAÇÃO

### 5.1 - INTRODUÇÃO

As correlações que permitem estimar a taxa da reação são de extrema importância para os processos de engenharia das reações químicas. Quando se dispõe de um modelo para uma reação específica é possível prever o desempenho de um reator e a sua resposta às variações das condições operacionais. O estudo detalhado da cinética de uma determinada reação é o caminho para o entendimento do seu mecanismo. A partir do mecanismo é possível então atingir o objetivo maior que é o modelo matemático que represente satisfatoriamente os dados experimentais.

Para uma reação catalítica em que um fluido na fase gasosa reage com um catalisador poroso, muitas etapas podem em princípio ocorrer. Para que a reação aconteça, é necessário que haja transporte do reagente no seio do fluido para a superfície do catalisador, seguido da difusão através dos poros para atingir os sítios cataliticamente ativos. Nestes sítios, a reação tem lugar entre os reagentes quimissorvidos ou entre um quimissorvido e o outro na fase gasosa ou ainda fisicamente adsorvido. Após a reação os produtos são dessorvidos, passam por um processo de difusão através dos poros para atingir a superfície do catalisador e finalmente, desta superfície externa até o seio do fluido.

Normalmente uma ou mais destas etapas é limitante e este conhecimento é fundamental para chegar-se ao verdadeiro mecanismo e ao modelo da reação.

Um modelo completo de uma reação catalítica heterogênea conduz

normalmente a uma formulação complexa com vários parâmetros para serem ajustados com os dados experimentais. Esta é uma tarefa difícil visto que complexos esquemas com reações em série e paralelo conduzem geralmente a modelos com um número grande de parâmetros, resultando em dificuldade no ajuste. Por outro lado, quando uma reação ocorre por um complexo mecanismo, seu comportamento pode às vezes ser convenientemente descrito por correlações empíricas.

No caso específico da oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, a literatura tem demonstrado que a reação é quimicamente controlada [7,12]. Desta forma, neste trabalho serão utilizadas tanto as correlações empíricas quanto o modelo matemático baseado no mecanismo de Mars & van Krevelen [20] extendido para as reações em série e em paralelo.

Os dados experimentais foram obtidos em condições isotérmicas em reator tubular integral ao qual estão associadas altas conversões e a seguir é descrita a metodologia usada de análise cinética.

## 5.2 - METODOLOGIA DA ANÁLISE CINÉTICA

Em uma investigação cinética não é conhecida, em princípio, a etapa controladora da reação assim como, a forma da equação da taxa e o modelo de reação. Também não é conhecido o valor do coeficiente  $k$  da taxa e dos coeficientes de adsorção  $K_1$  ou em outras palavras os parâmetros do modelo. Com base nos resultados experimentais é possível então realizar o estudo cinético, que consiste principalmente da discriminação do modelo e da estimativa

de parâmetros.

Os reatores tubulares podem operar de uma forma diferencial, quando a conversão fracional é muito baixa, e de uma forma integral, para altas conversões fracionais [85]. No reator integral a quantidade de catalisador  $W$  é compatível com o fluxo de alimentação  $FA_0$  do componente de referência A. Uma larga faixa de conversões  $x_A$  pode ser coberta pela variação da razão  $W/FA_0$ .

A análise cinética dos dados obtidos em um reator integral pode ser feita tanto pelo método diferencial como pelo integral.

O método diferencial de análise utiliza as taxas de reação que são obtidas pela diferenciação gráfica ou numérica dos dados de conversão e tempo espacial modificado.

Partindo-se da equação da continuidade para o componente de referência A no reator tem-se:

$$FA_0 dx_A = (-r_A) dW \quad (5.1)$$

onde  $(-r_A)$  é a taxa da reação relativa ao reagente A.

A taxa da reação é então obtida pela derivação dos dados da conversão em função do tempo espacial modificado ou seja:

$$(-r_A) = \frac{dx_A}{d(W/FA_0)} \quad (5.2)$$

Segundo *Froment & Hosten* [88] o cálculo das derivadas dos dados experimentais é notadamente uma conduta que leva a erros pequenos no entanto, as características da distribuição do erro sobre a variável dependente derivada são completamente desconhecidos. Desta forma o caminho mais apropriado de análise de dados deve usar os dados como obtidos. Partindo-se da equação da continuidade 5.1, chega-se à forma integrada a seguir:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_{\alpha_{A0}}^{\alpha_{A1}} \frac{d\alpha_A}{(-r_A)} \quad (5.3)$$

A integração analítica da equação da taxa em condições de pressão e temperatura constantes conduz a expressões do tipo:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = f(\alpha, k, K_1, K_2, \dots) \quad (5.4)$$

As equações do tipo da (5.4) são geralmente complexas visto que pode ser verificada uma dependência não muito simples com qualquer dos parâmetros intrínsecos.

Para se avaliar o modelo, ou possíveis modelos, da reação é necessário proceder a estimativa de parâmetros. Nesta estimativa, o critério de minimização dos resíduos pode ser baseado no tempo espacial modificado,

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{W}{F_{A_{0i}}} - \frac{\bar{W}}{F_{A_{0i}}} \right)^2 \longrightarrow \text{Min} \quad (5.5)$$

ou ainda na conversão

$$\sum_{i=1}^N \left( \alpha_{A1} - \bar{\alpha}_{A1} \right)^2 \longrightarrow \text{Min} \quad (5.6)$$

Nas expressões 5.5 e 5.6 os resíduos são representados pela diferença entre valores experimentais e valores previstos pelo modelo.

Se o critério de minimização 5.5 é utilizado, a regressão envolvida pode ser linear ou não linear, em função da expressão 5.4 ser ou não linear nos grupos de parâmetros.

Quando a minimização é feita segundo o critério apresentado na expressão 5.6, a regressão é sempre não linear visto que a equação é implícita em  $\alpha$ .

No item 5.3 está apresentada a análise cinética utilizando diretamente as correlações empíricas. O item 5.4 aborda a estimativa de parâmetros, sendo posteriormente descrita a análise cinética através do ajuste de um modelo algébrico não linear.

### 5.3 - CORRELAÇÕES EMPÍRICAS

Como abordado na introdução deste capítulo, um mecanismo complexo de reação pode às vezes ser adequadamente descrito por correlações empíricas. Desta forma, neste item é procedida uma análise cinética acompanhada da determinação dos parâmetros, a partir de correlações empíricas da literatura.

Os experimentos foram conduzidos com a alimentação do benzeno a uma concentração molar de 1%. Desta forma a reação procedia com excesso de oxigênio de modo que as variações na pressão parcial do oxigênio durante a reação são desprezíveis, podendo ser assumido que a taxa da reação é independente da concentração do oxigênio, hipótese esta suportada por *Ioffe & Lyubarskii* [2] para concentrações do oxigênio acima de  $4 \times 10^{-3}$  moles/litro.

A Figura 5.1 indica os dados de conversão em função do tempo espacial modificado para o catalisador BMSB50. A diferenciação numérica dos dados integrais é apresentada na Figura 5.2,

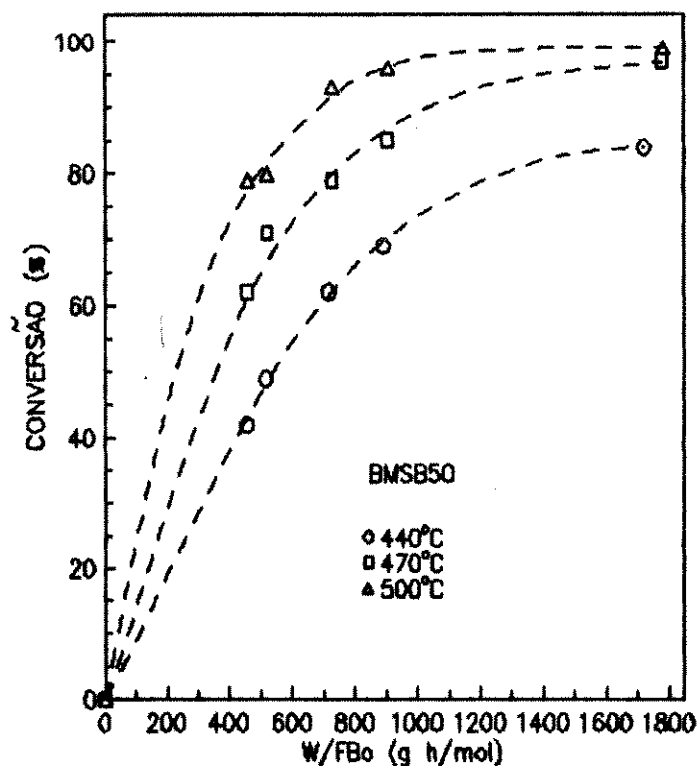


Figura 5.1 - Dados de conversão em função do tempo espacial modificado para o catalisador BMSB50.

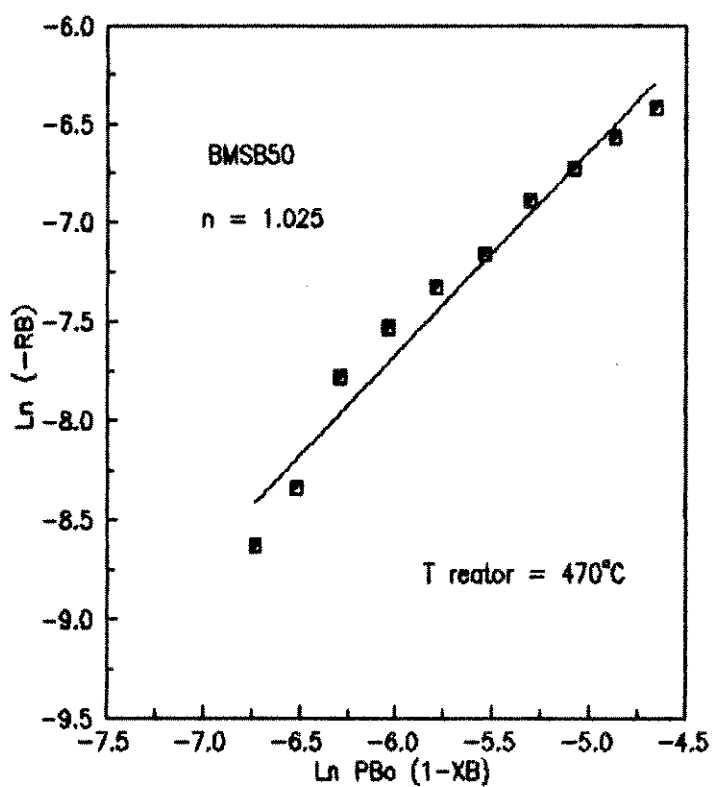
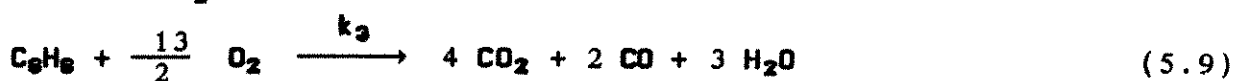
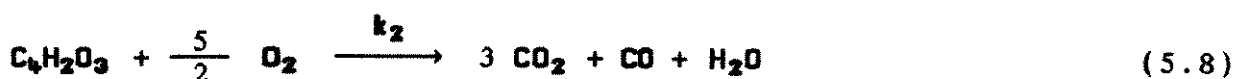


Figura 5.2 - Gráfico para o cálculo da ordem aparente da reação. Catalisador BMSB50.  $T \text{ reator} = 470^\circ\text{C}$ .

sugerindo uma expressão de primeira ordem para a taxa de desaparecimento do benzeno, resultado este plenamente de acordo com a literatura [7,9,12,14].

Alguns autores [7,9] tem sugerido o seguinte esquema cinético para a sequência de reações envolvidas na oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico.



Resultando então nas seguintes equações diferenciais para as taxas de desaparecimento de reagentes e formação de produtos.

$$-\frac{dP_B}{dt} = (k_1 + k_3) P_B \quad (5.10)$$

$$\frac{dP_{AM}}{dt} = k_1 P_B - k_2 P_{AM} \quad (5.11)$$

$$\frac{dP_{CO}}{dt} = (k_1 + 2 k_3) P_B + k_2 P_{AM} \quad (5.12)$$

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = (k_1 + 4 k_3) P_B + 3 k_2 P_{AM} \quad (5.13)$$

$$\text{onde } t = P_{B_0} (W/F_{B_0}) \quad (5.14)$$

Resolvendo as equações acima resulta:

$$P_B = P_{B_0} e^{-(k_1+k_3)t} \quad (5.15)$$

$$P_{AM} = \frac{k_1 P_{B_0}}{k_2 - (k_1 + k_3)} \left[ e^{-(k_1+k_3)t} - e^{-k_2 t} \right] \quad (5.16)$$

$$P_{CO_2} = \frac{P_{B_0}}{k_1 + k_3} \left[ -k_1 - 2k_3 - \frac{k_1 k_2}{k_2 - (k_1+k_3)} \right] \left[ e^{-(k_1+k_3)t} - 1 \right] \\ + \frac{k_1 P_{B_0}}{k_2 - (k_1+k_3)} \left[ e^{-k_2 t} - 1 \right] \quad (5.17)$$

$$P_{CO_2} = \frac{P_{B_0}}{k_1 + k_3} \left[ -k_1 - 4k_3 - \frac{3k_1 k_2}{k_2 - (k_1+k_3)} \right] \left[ e^{-(k_1+k_3)t} - 1 \right] \\ + \frac{3k_1 P_{B_0}}{k_2 - (k_1+k_3)} \left[ e^{-k_2 t} - 1 \right] \quad (5.18)$$

Os valores de  $(k_1 + k_3)$  são encontrados pelos dados de conversão em função do tempo espacial modificado.

Multiplicando-se ambos os membros da Eq. 5.16 pelo termo:

$$1 / P_{B_0} \left[ e^{-(k_1+k_3)t} - e^{-k_2 t} \right],$$

chega-se à forma mais adequada escrita abaixo.

$$P_{AM} / P_{B_0} \left[ e^{-(k_1+k_3)t} - e^{-k_2 t} \right] = k_1 / \left[ k_2 - (k_1 + k_3) \right] \quad (5.19)$$

Desta forma, com dois valores experimentais de  $P_{AM}/P_{B_0}$  e seus respectivos tempos espaciais é possível determinar  $k_2$  e  $k_1$ .



Os dados do BMSB50 foram tratados segundo a sistemática descrita acima.

Os valores encontrados são listados na Tabela 5.1.

	A (mol/g h atm)	Ea (cal/mol)
$k_1$	6530,28	16228,81
$k_2$	9,15	8000,02
$k_3$	790,28	13910,40

Tabela 5.1 - Valores para os parâmetros da equação de Arrhenius - Catalisador BMSB50

A Figura 5.3 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais de  $P_{AM}/P_{Bo}$  e  $P_B/P_{Bo}$  e os calculados através das

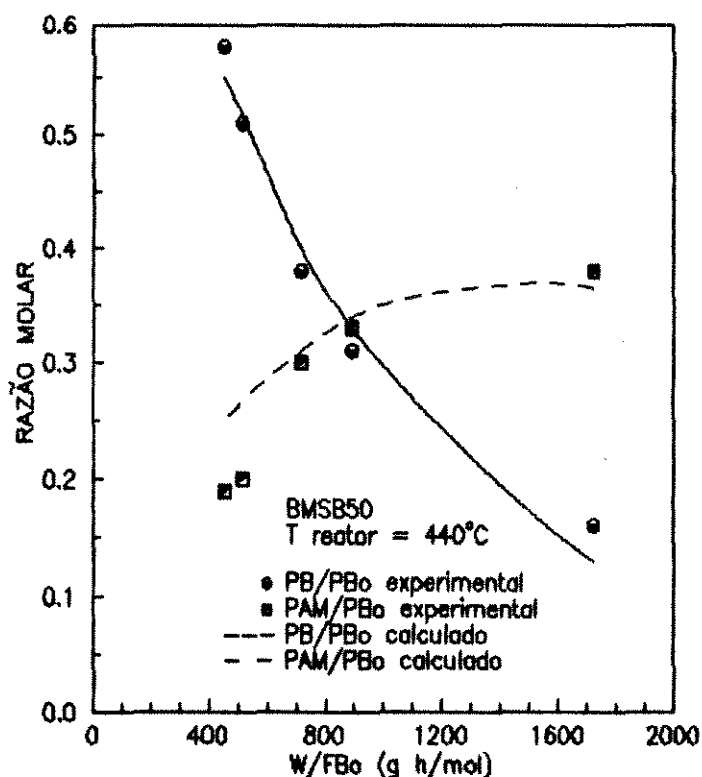


Figura 5.3 - Comparação entre dados experimentais e calculados com as correlações empíricas. Catalisador BMSB50.

equações empíricas com os parâmetros cinéticos estimados. É verificada uma concordância muito boa observando-se somente um pequeno desvio nos valores  $P_{AM}/P_{Bo}$  para baixos tempos espaciais modificados (400 a 600 g h/mol) o que sugere alguma interferência de efeitos difusivos internos nestas condições.

#### 5.4 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM MODELOS ALGÉBRICOS NÃO LINEARES

O problema que se apresenta é estimar parâmetros não conhecidos de um modelo do sistema a partir de medidas experimentais susceptíveis de erro.

Desta forma, para se obter o melhor ajuste de uma equação para o conjunto de dados experimentais o qual inclui um erro aleatório normalmente distribuído é necessário se utilizar a equação que minimiza as discrepâncias entre as predições do modelo e os valores medidos,

$$\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y}_i)^2,$$

onde são realizados N experimentos com resultados  $Y_i$  e valores preditos pelo modelo  $\bar{Y}_i$ .

Considerando um processo no qual a variável dependente Y é relacionada com a variável independente X e os parâmetros não conhecidos K de acordo com a seguinte expressão:

$$Y = f(X, K) \quad (5.20)$$

São realizados N experimentos nos quais, para um valor

conhecido de X, é medido Y. As medidas de Y poderão conter erros experimentais aleatórios de modo que para dados de cada experimento [89] tem-se:

$$Y_i = f(X_i, K) + \xi_i \quad (5.21)$$

com  $i = 1, 2, \dots, N$

e  $\xi_i$  - erro experimental não observado para o experimento  $i$

Deseja-se determinar o vetor de parâmetros K de modo que haja uma concordância satisfatória entre as predições do modelo e os dados experimentais.

Então o critério de mínimos quadrados para a estimativa de parâmetros estabelece que:

$$S(K) = \sum_{i=1}^N [Y_i - f(X_i, K)]^2 \xrightarrow{K} \text{Min} \quad (5.21)$$

onde  $S(K)$  é uma função da matriz dos resíduos a ser minimizada, chamada de função objetivo.

Para a minimização da função objetivo é necessário buscar o método mais adequado. Segundo *Himmelblau* [90] são duas as categorias básicas dos métodos para minimizar a soma dos quadrados dos resíduos:

- a) o procedimento usando derivadas,
- b) o procedimento sem o uso de derivadas ou método de busca.

Os métodos da primeira categoria baseiam-se na expansão em série de Taylor da função a ser estudada, envolvendo na maior parte dos casos a primeira derivada e em alguns, também a segunda derivada. Já os métodos da segunda categoria buscam o mínimo da função objetivo através da determinação da direção de minimização por

avaliações sucessivas da função objetivo.

Segundo *Rodrigues* [91] os métodos da primeira categoria são preferidos aos métodos da segunda por apresentarem convergência mais rápida no entanto, para funções que apresentam um número elevado de parâmetros, existe a dificuldade associada ao cálculo analítico das derivadas.

Dentre os métodos propostos na literatura para a primeira categoria destaca-se o método de Newton-Gauss.

#### 5.4.1 - MÉTODO DE NEWTON-GAUSS

A técnica de Newton-Gauss [92] é baseada na linearização da equação do modelo através do desenvolvimento em série de Taylor em torno de uma estimativa inicial  $K_0$  para  $K$ , desprezando todas as derivadas parciais de ordem igual ou maior que 2.

Considerando a equação de regressão linear multivariável com  $M$  parâmetros desconhecidos  $K$ , tem-se:

$$\bar{Y} = f ( X_1, X_2, \dots, X_q; \bar{K}_1, \bar{K}_2, \dots, \bar{K}_M ) \quad (5.23)$$

onde são utilizados  $N$  pontos experimentais para  $Y_i$  e sendo  $X_{1,i}$  a variável independente com  $i=1,2,\dots,N$  e  $l=1,2,\dots,Q$ .

Expandindo  $Y_i$  em série de Taylor em torno dos coeficientes do modelo e considerando somente os termos lineares resulta:

$$\begin{aligned} \bar{Y}_i = \bar{Y}_i^* + \left( \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial K_1} \right)^* \Delta K_1 + \left( \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial K_2} \right)^* \Delta K_2 + \dots \\ \dots + \left( \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial K_M} \right)^* \Delta K_M \end{aligned} \quad (5.24)$$

onde  $\Delta K_j = [ K_j - K_j^* ]$ ,  $j = 1, 2, \dots, M$ ,

e o asterisco indica quantidades avaliadas na última iteração.

A função a ser minimizada é:

$$S(K) = \sum_{i=1}^N \left( Y_i - f(X_i, K) \right)^2 = \sum_{i=1}^N \left( Y_i - \bar{Y}_i \right)^2 \quad (5.25)$$

O modelo linearizado é substituído dentro da função objetivo sendo as equações geradas pelas derivadas parciais da função objetivo em relação aos parâmetros e estas equações igualadas a zero, ou seja:

$$\frac{\partial S(K)}{\partial K_j} = 0, \text{ com } j = 1, 2, \dots, M \quad (5.26)$$

Desta forma, a solução do método é dada pela avaliação repetitiva da expressão:

$$(\underline{K}^T \underline{K}) \underline{\Delta K} = \underline{K}^T (\underline{Y} - \underline{\bar{Y}}^*) \quad (5.27)$$

onde  $\underline{K}$  é a matriz das derivadas parciais expressa para cada ponto experimental  $i$  da forma,

$$\underline{K}_i = \left( K_{i,j} \right) = \left( \frac{\partial f(X_{i,j}, K)}{\partial K_j} \right) \quad (5.28)$$

e  $\underline{K}^T$  é a transposta da matriz  $\underline{K}$ .

Segundo *Kuester & Mize* [92] o método de Newton-Gauss mostra-se eficiente quando se dispõe de boas estimativas iniciais para os parâmetros não conhecidos.

*Seinfeld* [92] referindo-se a estudos anteriores da literatura classifica como o algoritmo mais eficiente aquele gerado pelo método de Newton-Gauss. Em oposição a estes resultados *Froment* [85] vê falhas neste método visto que a linearização da função objetivo através do truncamento da série de Taylor após o termo linear, pode conduzir a valores de  $\Delta K$  suficientemente grandes para que o método torne-se instável. Para contornar este problema *Marquardt* [93] introduziu uma modificação neste método de forma a condicionar a direção de minimização, evitando a instabilidade.

#### 5.4.2 - MÉTODO DE MARQUARDT

O procedimento de *Marquardt* [93] é uma extensão do método de Newton-Gauss que permite a convergência com fracas estimativas iniciais para os parâmetros desconhecidos. No método é utilizada uma função objetivo de mínimos quadrados no entanto, as equações de Newton-Gauss são modificadas através da introdução de um fator  $\lambda$ , um multiplicador de Lagrange, que é continuamente adaptado e controla simultaneamente a direção e o comprimento de cada iteração.

A expressão a ser avaliada repetitivamente no método de *Marquardt* torna-se então:

$$[ \underline{K}^T \underline{K} + \lambda \underline{I} ] \Delta \underline{K} = \underline{K}^T [ \underline{Y} - \underline{\bar{Y}}^* ] \quad (5.29)$$

onde  $\underline{I}$  é a matriz identidade.

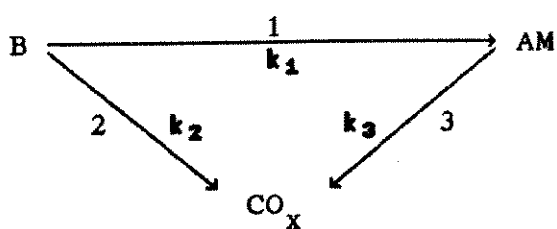
O procedimento de *Marquardt* apresenta características do método do passo descendente ( $\lambda \rightarrow + \infty$ ) e do Gauss-Newton ( $\lambda = 0$ ). O método do passo descendente apresenta boa convergência para fracas

estimativas iniciais dos parâmetros no entanto é lento no tocante ao tempo de processamento. Por outro lado, o método de Gauss-Newton converge rapidamente quando são utilizadas boas estimativas iniciais. Como consequência, o valor inicial de  $\lambda$  é grande e vai tendendo a zero à medida que a otimização começa a ser atingida.

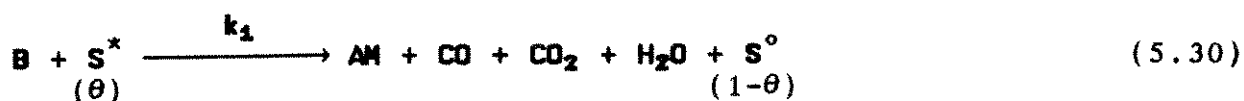
#### 5.4.3 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS PARA O MODELO DE MARS E VAN KREVELEN

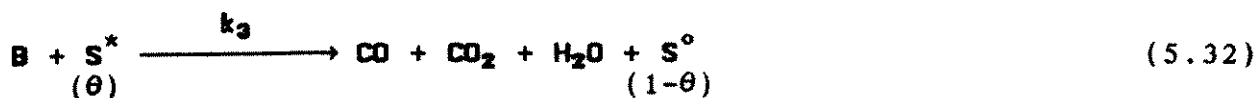
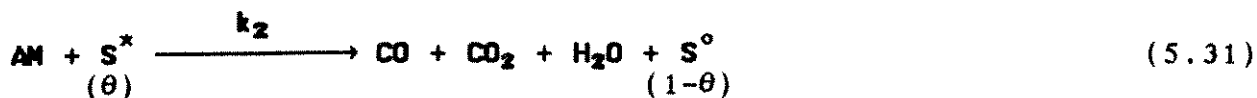
O modelo de oxidação redução proposto por *Mars & van Krevelen* [20] está descrito no sub-ítem 1.3.1 do Capítulo 1. O objetivo, neste capítulo, é estender este modelo para o esquema triangular de reações em série e paralelo da oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico e estimar todos os parâmetros utilizando o método de Marquardt.

De acordo com o modelo de Mars e van Krevelen para o esquema triangular abaixo,



podem ser escritas as seguintes equações de oxidação para cada hidrocarboneto em um sítio ativo:





e a equação de reoxidação do catalisador,



onde  $\theta$  é a fração da superfície do catalisador que contém sítios ativos.

A taxa de reação do hidrocarboneto para cada etapa do esquema triangular é dada por,

$$r_1 = k_1 P_B \theta \quad (5.34)$$

$$r_2 = k_2 P_{AM} \theta \quad (5.35)$$

$$r_3 = k_3 P_B \theta \quad (5.36)$$

e a taxa de oxidação da superfície por

$$r_s = k P_{O_2} (1-\theta), \quad (5.37)$$

onde  $P_B$ ,  $P_{AM}$  e  $P_{O_2}$  são as pressões parciais do benzeno, anidrido maleico e oxigênio, respectivamente.

No equilíbrio, a soma das taxas de oxidação dos hidrocarbonetos é igual à taxa de reoxidação do catalisador, de modo que,

$$r_s = \beta_1 r_1 + \beta_2 r_2 + \beta_3 r_3, \quad (5.38)$$



onde  $\beta$  é o número de moléculas de oxigênio necessárias para a oxidação de uma molécula de hidrocarboneto.

Substituindo as equações 5.34 a 5.37 na equação 5.38 chega-se à seguinte expressão:

$$\theta = \frac{k P_{O_2}}{\beta_1 k_1 P_B + \beta_2 k_2 P_{AM} + \beta_3 k_3 P_B + k P_{O_2}} \quad (5.39)$$

Considerando que

$$r_B = k_1 P_B \theta + k_3 P_B \theta = (k_1 + k_3) P_B \theta \quad (5.40)$$

e substituindo nesta equação o valor de  $\theta$  resulta:

$$r_B = \frac{k (k_1 + k_3) P_{O_2} P_B}{\beta_1 k_1 P_B + \beta_2 k_2 P_{AM} + \beta_3 k_3 P_B + k P_{O_2}} \quad (5.41)$$

Mas,

$$r_B = \frac{d\epsilon_B}{d(W/FB_o)} \quad (5.42)$$

onde  $\epsilon_B$  é a conversão fracional, ou seja :

$$\epsilon_B = \frac{N_{B_o} - N_B}{N_{B_o}} = \frac{P_{B_o} - P_B}{P_{B_o}} \quad (5.43)$$

com,  $N_{B_o}$  e  $N_B$  sendo o número de moles do benzeno na alimentação e na mistura efluente do reator,

e  $P_{B_o}$  e  $P_B$  sendo a pressão parcial do benzeno na alimentação e na mistura efluente do reator.

Então:

$$d\epsilon_B = \frac{-dP_B}{P_{B_o}} \quad (5.44)$$

Inserindo as equações 5.42 e 5.44 em 5.41 obtém-se a equação do modelo na forma diferencial escrita a seguir:

$$\begin{aligned}
 -d\left(\frac{W}{FB_0}\right) &= \frac{\beta_1 k_1}{k(k_1+k_3) P_{O_2} P_{B_0}} dP_B + \frac{\beta_2 k_2 P_{AM}}{k(k_1+k_3) P_{O_2} P_{B_0}} \frac{dP_B}{P_B} \\
 &+ \frac{\beta_3 k_3}{k(k_1+k_3) P_{O_2} P_{B_0}} dP_B + \frac{k}{k(k_1+k_3) P_{B_0}} \frac{dP_B}{P_B} \dots
 \end{aligned}$$

.....(5.45)

Integrando a equação 5.45 ao longo do reator e utilizando como limites de integração as condições de entrada e saída do mesmo, resulta a expressão final do modelo:

$$\begin{aligned}
 \frac{W}{FB_0} &= \frac{\beta_1 k_1}{k(k_1+k_3) P_{O_2}} \alpha_B + \frac{\beta_3 k_3}{k(k_1+k_3) P_{O_2}} \alpha_B \\
 &- \frac{\beta_2 k_2 P_{AM}}{k(k_1+k_3) P_{O_2} P_{B_0}} \ln(1-\alpha_B) - \frac{1}{(k_1+k_3) P_{B_0}} \ln(1-\alpha_B) \dots
 \end{aligned}$$

.....(5.46)

Pela estequiometria das reações  $\beta$  assume os seguintes valores:

$$\beta_1 = 4, \beta_2 = 2,5 \text{ e } \beta_3 = 6,5$$

Fazendo com que a equação 5.46 torne-se

$$\frac{W}{FB_o} = \frac{4 k_1}{k (k_1+k_3) P_{O_2}} \alpha_B + \frac{6,5 k_3}{k (k_1+k_3) P_{O_2}} \alpha_B - \frac{2,5 k_2 P_{AM}}{k (k_1+k_3) P_{O_2} P_{Bo}} \ln (1-\alpha_B) - \frac{1}{(k_1+k_3) P_{Bo}} \ln (1-\alpha_B) \dots \dots \dots (5.47)$$

O ajuste dos parâmetros desconhecidos,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k$ , foi obtido com a utilização do algoritmo BSOLVE (92), baseado no método de Marquardt, adaptado para o modelo em questão.

Os experimentos visando a estimativa de parâmetros foram realizados com 20 g do catalisador BMCO70, nas temperaturas de 410°C, 440°C, 470°C e 500°C.

Os valores ajustados para os parâmetros são apresentados na Tabela 5.2.

	A (mol/g h atm)	Ea (cal/mol)
$k_1$	712,29	13484,58
$k_2$	14,01	7806,85
$k_3$	755,00	12263,47
$k$	30,75	7551,38

Tabela 5.2 - Valores ajustados para os parâmetros do modelo redox de Mars & van Krevelen - catalisador BMCO70

A Figura 5.4 apresenta a comparação entre os dados experimentais ( $\%$  em função de  $W/FB_0$ ) e os calculados através do modelo de Mars e van Krevelen com os parâmetros ajustados. É observado que na temperatura de  $470^\circ\text{C}$  se verifica a melhor concordância entre os dados experimentais e a previsão do modelo. Toda reação catalítica possui uma faixa de temperatura que favorece a sua atividade e para temperaturas acima ou abaixo desta faixa a reação não ocorre (conversão zero) ou então ocorre com conversões muito baixas. O cobalto, quando utilizado como promotor no catalisador para a reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico, apresenta a característica de atingir altas

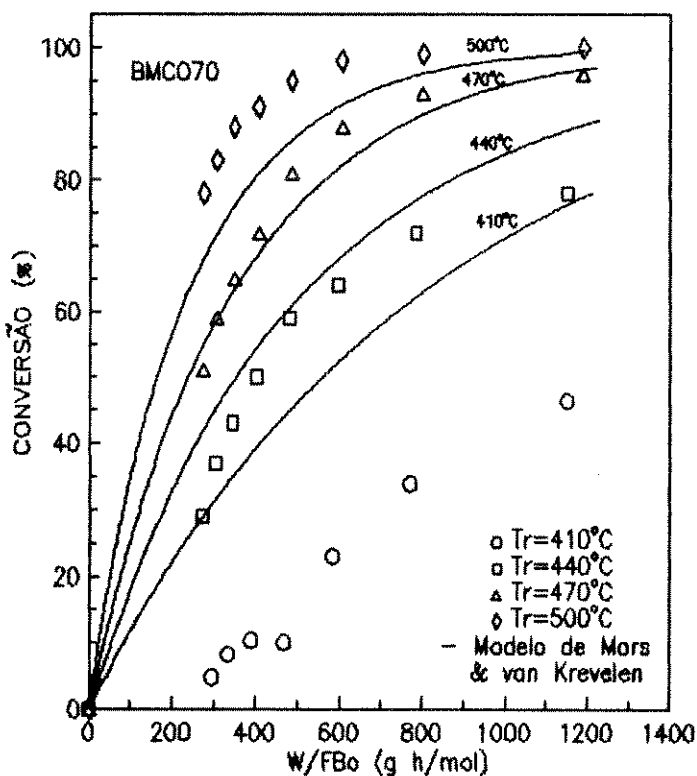


Figura 5.4 - Comparação entre dados experimentais e calculados utilizando o modelo de Mars & van Krevelen.

atividades catalíticas para as maiores temperaturas dentro da faixa de reação, como demonstrado na Figura 5.5. Desta forma, os parâmetros ajustados apresentam sua região de confiabilidade  $\geq 90\%$ , para temperaturas entre  $440^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$ . Outra possibilidade é que na temperatura de  $410^{\circ}\text{C}$  o mecanismo da reação não seja inteiramente representado pelo modelo de Mars e van Krevelen havendo a necessidade de inserir constantes que permitam a previsão dos efeitos difusivos. Esta última hipótese é baseada nos resultados apresentados na Figura 2.4, Capítulo 2, que indica a influência crescente da difusão no filme gasoso com o decréscimo da temperatura do reator.

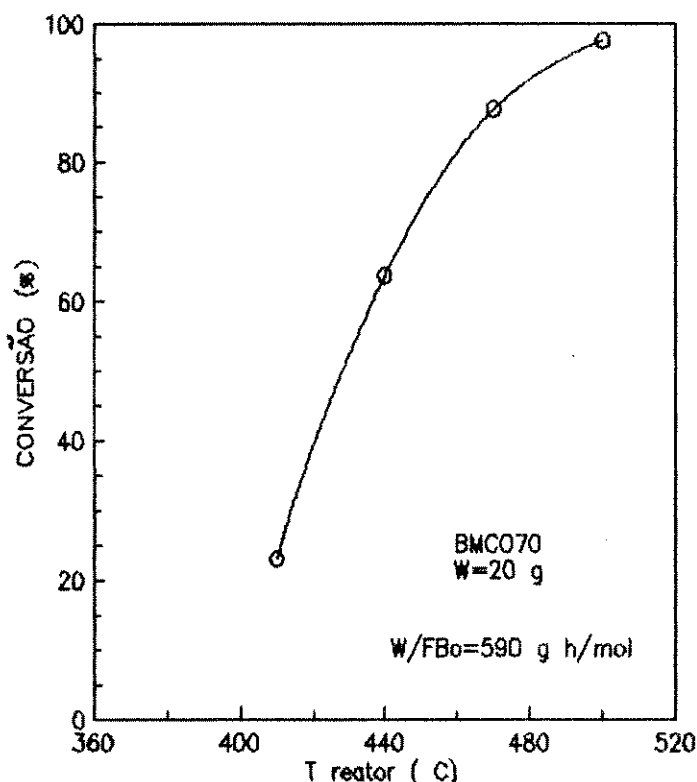


Figura 5.5 - Conversão fracional em função da temperatura do reator. Catalisador BMCO70.

## 5.5 - CONCLUSÕES

A análise cinética demonstrou que um mecanismo complexo de reação pode ser adequadamente descrito por correlações empíricas. Os parâmetros cinéticos determinados para o BMSB50 (5% em peso de  $Sb_2O_3$  na massa ativa) permitiram uma boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados através das correlações empíricas.

A ordem aparente determinada a partir dos dados experimentais para a reação de desaparecimento do benzeno ( $1^a$  ordem) está de acordo com as referências da literatura.

Os parâmetros cinéticos do modelo de oxidação redução de Mars e van Krevelen, estimados para o catalisador BMCO70 utilizando-se o método de Marquardt, mostraram-se confiáveis para temperaturas entre  $440^\circ C$  e  $500^\circ C$ .

Pode-se concluir que o modelo de Mars e van Krevelen mostra-se adequado para descrever cinéticas de reações nas quais os catalisadores tem uma ação fortemente oxidativa.

## CAPÍTULO 6 - MODELAGEM MATEMÁTICA

### 6.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O desenvolvimento de um modelo matemático para reatores de leito fixo é conduzido por dois aspectos conflitantes, precisão e praticidade. A precisão induz à inclusão no modelo de relações matemáticas que descrevam de forma completa todos os aspectos do sistema de reação no entanto, este tratamento pode levar a um conjunto de equações de solução extremamente difícil e que apresenta poucas informações adicionais úteis. Por outro lado, com o objetivo de realizar uma modelagem matemática, pode-se desprezar alguns aspectos que em princípio apresentem menor importância. Desta forma, uma prática normal é estabelecer um modelo inicial, o mais simples possível, que possa futuramente ser estendido para uma forma mais complexa. A evolução do modelo matemático objetiva um melhor ajuste entre as suas previsões e os resultados experimentais obtidos em planta piloto.

Para reatores tubulares catalíticos, não isotérmicos, fixado um conjunto de parâmetros de projeto é necessário prever o comportamento do reator. De uma forma geral, os parâmetros que comandam o desempenho do reator para um dado sistema de reação catalítica são:

- a) parâmetros operacionais- composição e vazão da alimentação, pressão, temperatura do sistema de refrigeração;
- b) parâmetros de transporte - coeficientes de transferência de calor e massa;
- c) parâmetros cinéticos - constantes da taxa, energia de

ativação.

Os parâmetros operacionais são bem definidos e disponíveis experimentalmente. Os parâmetros cinéticos e de transporte por outro lado, não são fáceis de determinar.

Para reatores em escala piloto ou industrial, não isotérmicos, é muito difícil obter os parâmetros cinéticos livres da influência dos parâmetros de transporte. Por esta razão é necessária a determinação dos dados cinéticos em laboratório, mantendo-se as condições isotérmicas.

Objetivando prever o comportamento do reator catalítico de leito fixo é necessário formular um modelo matemático que descreva, simultaneamente, os aspectos de transferência de calor, transferência de massa e reação química no sistema.

Foi desenvolvido um modelo bidimensional obtido pela aplicação de um balanço diferencial de calor e massa sobre um elemento do reator e estabelecido na forma de equações diferenciais. Este modelo foi simplificado para a forma unidimensional e embora simples, no âmbito desta tese foi possível permitir a comparação entre os perfis de temperatura experimentais com os obtidos da simulação com os parâmetros cinéticos determinados.

## 6.2 - ESTRUTURA DO MODELO

Para a definição do modelo foi considerada uma reação irreversível de primeira ordem ocorrendo em um reator catalítico de leito fixo. Foi ainda adotado um modelo pseudo-homogêneo no qual não se faz distinção entre as condições da fase gasosa e da fase sólida.



Para a realização dos balanços de massa e calor foi estabelecido um elemento infinitesimal de volume de seção transversal anular, considerando simetria axial e perfil plano de velocidade (escoamento pistão). O elemento de volume é indicado na Figura 6.1.

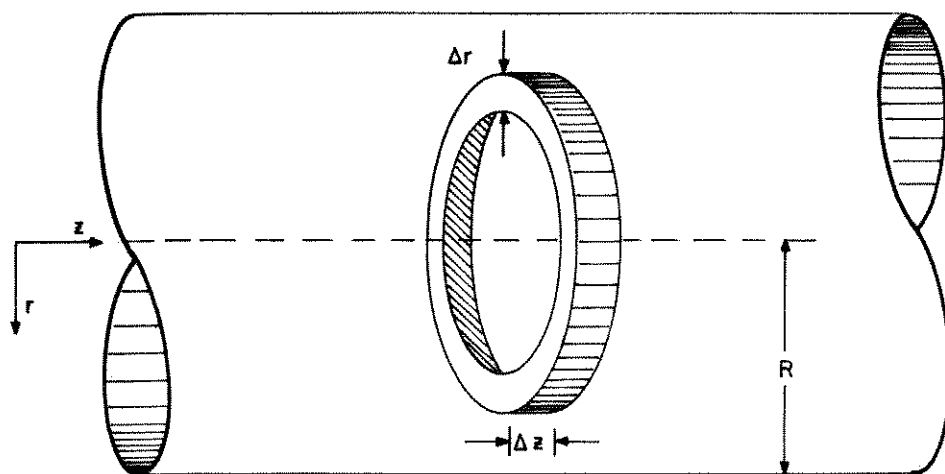


Figura 6.1 - Elemento de volume  $2\pi r \cdot \Delta r \cdot \Delta z$

As suposições feitas na forma mais geral do balanço são: transporte axial de calor e massa por convecção, transporte axial e radial de calor e massa por difusão e geração (ou consumo) de calor e massa por reação química. Além destas, foi ainda feita a consideração de regime estacionário no qual a soma algébrica dos termos do balanço é igual a zero.

Para a formulação do modelo geral bidimensional foram escritos os balanços, avaliando os termos em  $(r+\Delta r)$  e  $(z+\Delta z)$  em torno dos

pontos  $r$  e  $z$  respectivamente e desprezando os infinitésimos de segunda ordem resulta:

*i* - equação do balanço de massa

$$k_{e_{mr}} \left[ \left( \frac{\partial^2 P_A}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial P_A}{\partial r} \right) \right] + k_{e_{mz}} \left( \frac{\partial^2 P_A}{\partial z^2} \right) - \frac{G}{M P_T} \left( \frac{\partial P_A}{\partial z} \right) = \rho_B (1-\epsilon) \mathfrak{R} (P_A, T) \quad (6.1)$$

*ii* - equação do balanço de calor

$$k_{e_{cr}} \left[ \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + k_{e_{ca}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - G C_P \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \rho_B (1-\epsilon) (-\Delta H) \mathfrak{R} (P_A, T) \quad (6.2)$$

onde  $\mathfrak{R}(P_A, T)$  é uma função da taxa de reação que para reações irreversíveis de primeira ordem é definida da seguinte forma:

$$\mathfrak{R} ( P_A, T ) = A e^{(-E_a/RT)} P_A \quad (6.3)$$

Como foi dito no início deste capítulo o objetivo deste trabalho é estabelecer um modelo inicial, o mais simples possível, que possa evoluir para formas de maior complexidade. Desta

maneira, foi proposta a aproximação unidimensional resultado de simplificações do modelo bidimensional desenvolvido anteriormente. Para tanto, considera-se que toda a resistência para a transferência de calor fica em um filme localizado junto à parede, utilizando-se assim valores médios de concentração e temperatura na seção transversal do reator. Uma outra simplificação introduzida neste modelo é que os termos de dispersão axial são negligenciáveis.

Desta forma, as condições de contorno [94] que devem ser adotadas para a solução das equações são:

$$z = 0 ; \quad P_A = P_{ent} , \quad T = T_{ent} = T_w \quad \text{para } 0 \leq r \leq R \quad (6.4)$$

$$r = 0 ; \quad \left( \frac{\partial P_A}{\partial r} \right) = 0 , \quad \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (6.5)$$

$$r = R ; \quad \left( \frac{\partial P_A}{\partial r} \right) = 0 , \quad - k_{e_{cr}} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = h_w (T - T_w) \quad (6.6)$$

De acordo com as suposições assumidas resultam as seguintes equações para o modelo unidimensional:

$$\frac{d P_A}{d z} = - \frac{M P_T \rho_B}{G} (1-\varepsilon) \mathfrak{R} (P_A, T) \quad (6.7)$$

$$\frac{d T}{d z} = \frac{\rho_B (-\Delta H)}{G C_p} (1-\varepsilon) \mathfrak{R} (P_A, T) - \frac{h_w}{G C_p R_t} (T - T_w) \quad (6.8)$$

Como é feita a consideração que toda a resistência à transferência de calor fica em um filme localizado junto à parede, o coeficiente global de transferência de calor pode ser

correlacionado com as resistências em série à transferência de calor, pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{U} = R_o \left( \frac{1}{R_o h_{w_o}} + \frac{1}{k_p} \ln \frac{R_1}{R_o} + \frac{1}{R_1 h_{w_1}} \right) \quad (6.9)$$

onde,

$h_{w_o}$  e  $h_{w_1}$  → coeficiente de transferência de calor na interface sólido-fluido da parede interna e externa do reator,

$k_p$  → condutividade térmica na parede do reator,

$R_o$  e  $R_1$  → raio interno e externo do reator.

Ao serem feitas as seguintes aproximações:

$$h_{w_o} = h_{w_1} = h_w \text{ e } R_o = R_1, \text{ resulta}$$

$$h_w = 2 U \quad (6.10)$$

Substituindo a equação 6.10 em 6.8 e fazendo  $R_t = D_t/2$  chega-se à equação:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_B (-\Delta H)}{G C_P} (1-\epsilon) \mathfrak{R}(P_A, T) - \frac{4 U}{G C_P D_t} (T - T_w) \quad (6.11)$$

As equações 6.7 e 6.11 quando aplicadas ao esquema triangular de reações em série e paralelo da oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico fornece as tres seguintes equações do modelo:

$$\frac{dP_B}{dz} = - \frac{\mu P_T \rho_B}{G} (1-\epsilon) \mathfrak{R}_B(P_B, T) \quad (6.12)$$

$$\frac{dP_{AM}}{dz} = - \frac{\mu P_T \rho_B}{G} (1-\epsilon) \mathfrak{R}_{AM}(P_{AM}, T) \quad (6.13)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_B}{G C_P} (1-\epsilon) \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_i) \mathcal{R}_i (P_i, T) - \frac{4 U}{G C_P D_t} (T - T_w) \quad (6.14)$$

### 6.3 - RESOLUÇÃO DO MODELO

A integração das equações de massa e calor do modelo unidimensional pode ser realizada através dos métodos de integração numérica convencionais. O método numérico utilizado foi o Runge-Kutta-Gill [95] dada a sua exatidão e a vantagem de poder ser iniciado sem a ajuda de outros métodos.

O modelo foi aplicado para um reator catalítico de 80 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,54 cm. Os parâmetros cinéticos utilizados no modelo foram os dados relativos ao catalisador BMCO70 (modelo de Mars & van Krevelen) e os relativos ao catalisador BMSB50 (correlações empíricas) de modo que foram feitas duas simulações referentes a cada um destes catalisadores. Os valores das constantes e propriedades físico-químicas assim como dos parâmetros geométricos e cinéticos utilizados na simulação, estão listados no Anexo H. A listagem do programa para a modelagem do reator está apresentada no Anexo I.

A Figura 6.2 apresenta os perfis de temperatura obtidos para a simulação do reator com o catalisador BMCO70 e o BMSB50 utilizando dois valores distintos para o coeficiente global de transferência de calor  $U$ . Foram utilizados os valores do coeficiente global de transferência calor  $U$  estimados por Ramirez & Calderbank [14] para reator catalítico de igual geometria, no qual ocorria a mesma reação de oxidação do benzeno.

É observado que os perfis de temperatura (Figura 6.2)

apresentam um comportamento típico dos verificados para reações altamente exotérmicas, como mostrado na referência [14], com a temperatura máxima ocorrendo na primeira terça parte do reator. A literatura [14] apresenta perfis experimentais de temperatura obtidos em reator tubular piloto, sendo estes resultados oriundos da ação de catalisadores com características distintas dos utilizados neste trabalho. A Figura 6.3 apresenta um destes perfis. É importante observar que os perfis de temperatura medidos por *Ramirez & Calderbank* [14] apresentam um ponto de máximo bem menor que os calculados pelo modelo. Segundo estes autores, é razoável supor que as altas temperaturas preditas na modelagem ocorrem de fato no início da operação do reator, porém causam uma considerável redução da atividade catalítica o que implica na atenuação da temperatura máxima do perfil experimental observado em estado estacionário.

Na Figura 6.2 pode-se também observar que a utilização, na modelagem, dos parâmetros cinéticos do catalisador BMSB50 conduziu a picos de temperatura bem menores que os calculados com os parâmetros do BMCO70. Este fato é justificável em razão do BMSB50 ser um catalisador mais seletivo, que desfavorece tanto a reação de sobre oxidação do anidrido maleico ( $\Delta H = -186303$  cal/mol) como a queima direta do benzeno a óxidos de carbono ( $\Delta H = -514975$  cal/mol). Outro aspecto que pode ainda ser observado na Figura 6.2 é a significativa influência do coeficiente global de transferência de calor  $U$  no desempenho do reator. Esta influência é bem visível na Figura 6.4 e na Figura 6.5.

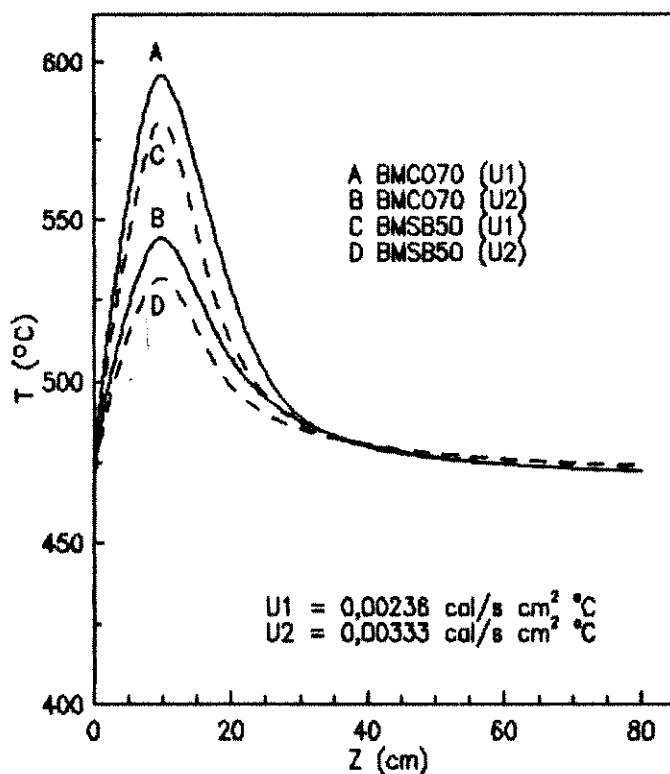


Figura 6.2 - Perfis de temperatura obtidos da simulação do reator - catalisadores BMC070 e BMSB50

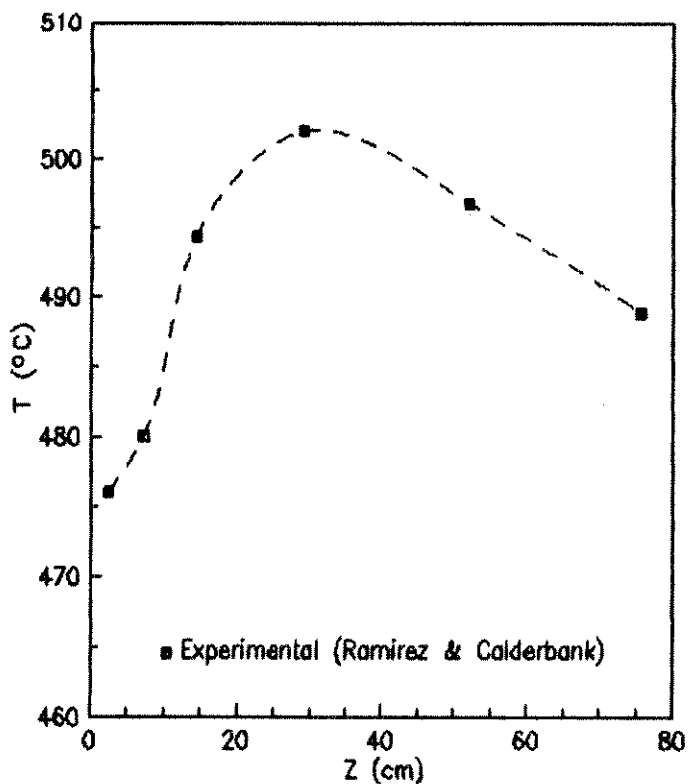


Figura 6.3 - Perfil de temperatura em reator tubular determinado experimentalmente por Ramirez & Calderbank [14]

A Figura 6.4 apresenta os perfis de pressão parcial do benzeno e do anidrido maleico ao longo do reator, previstos na modelagem utilizando os dados cinéticos ajustados para o catalisador BMO70. Esta Figura mostra claramente o efeito acentuado da sobre oxidação do anidrido maleico, traduzido na forma do perfil que apresenta um máximo na pressão deste produto no primeiro terço do reator e depois decresce ao longo do comprimento do mesmo.

Nos perfis da Figura 6.5 este efeito de sobre oxidação permanece no entanto, de uma forma bem menos acentuada visto que o catalisador BMSB50 é muito mais seletivo que o BMO70. Como consequência, a modelagem do reator utilizando os dados cinéticos do catalisador BMSB50 apresenta maiores teores do anidrido maleico formado e uma sobre oxidação de muito menor intensidade.

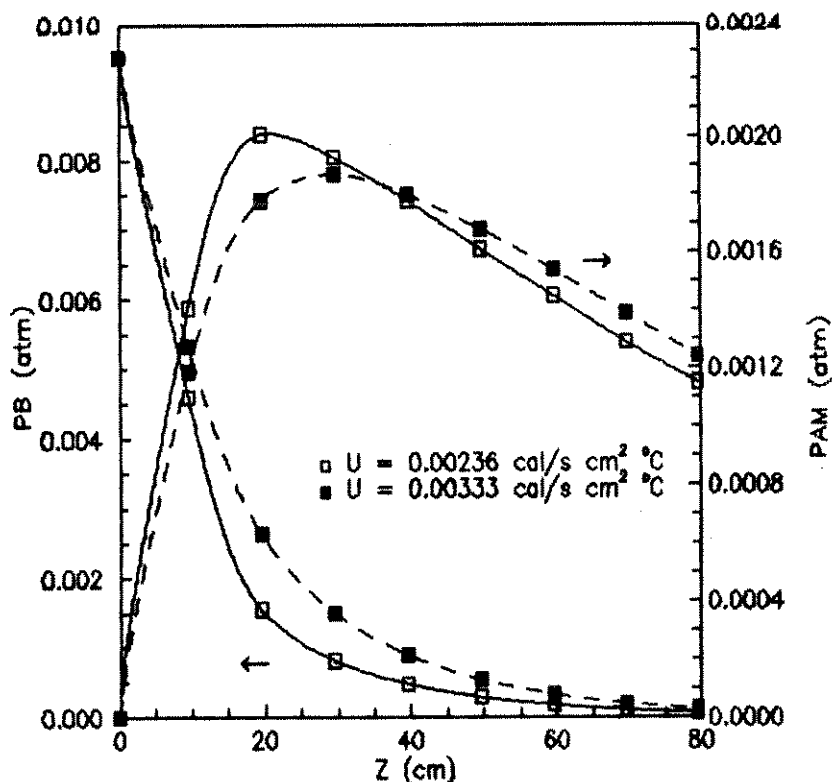


Figura 6.4 - Perfis de pressão do benzeno e do anidrido maleico - catalisador BMO70



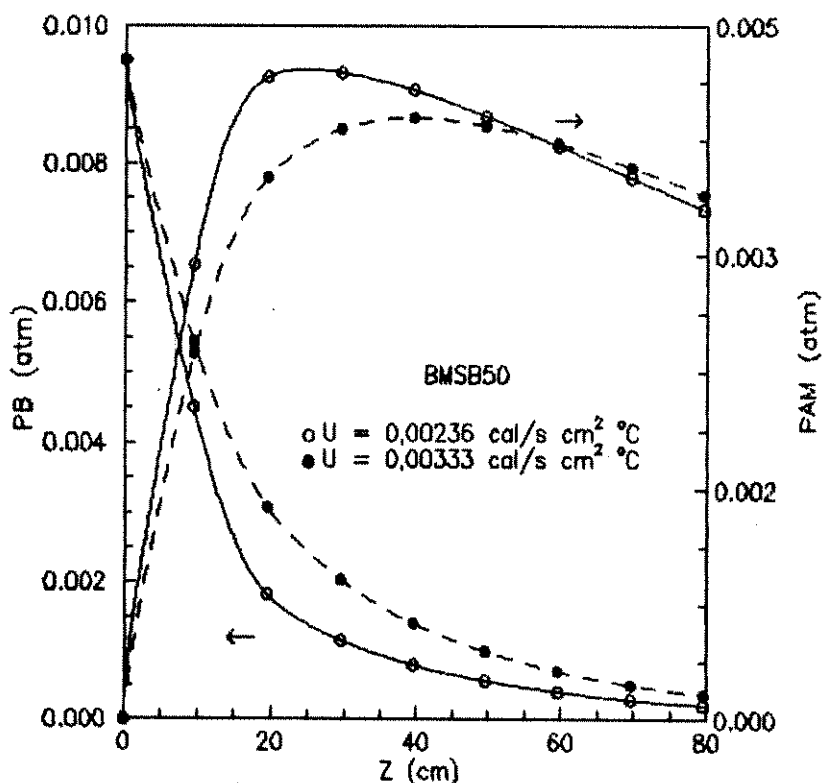


Figura 6.5 - Perfis de pressão do benzeno e do anidrido maleico - catalisador - BMSB50

#### 6.4 - CONCLUSÕES

O modelo unidimensional pseudo-homogêneo utilizado na modelagem matemática do reator para a reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, apesar de encerrar algumas simplificações, descreve de forma satisfatória os perfis de temperatura e pressão ao longo do reator.

Os dados cinéticos utilizados nas modelagens são relativos ao esquema triangular de reações em série e em paralelo de modo que fica visível nos perfis de concentração o efeito da sobre oxidação do anidrido maleico que ocasiona, após um ponto de máximo, a

redução da concentração ao longo do reator. Este efeito é bem menos acentuado no BMSB50, que é um catalisador menos ativo e mais seletivo que o BMCO70.

A influência do coeficiente global de transferência de calor  $U$  nos perfis de temperatura e pressão indica ser este um parâmetro importante a ser observado no controle e otimização dos reatores catalíticos de reações altamente exotérmicas.

Dados os bons resultados da simulação utilizando os dados cinéticos obtidos, o que se confirma através da comparação com perfis de planta piloto, pode-se afirmar que estes dados cinéticos e a metodologia utilizada para a sua obtenção, são confiáveis para o projeto de reatores catalíticos.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de catalisadores suportados para a reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico, utilizando suporte nacional. Para a avaliação destes catalisadores foi montada uma linha experimental buscando atender os requisitos de operação do sistema de reação. A linha experimental mostrou-se confiável e com facilidade operacional.

A seguir são apresentadas as principais conclusões tiradas do desenvolvimento do trabalho sobre oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico.

O níquel é um promotor que contribui para o aumento da seletividade paralelamente à diminuição da conversão, o que sugere um favorecimento da reação de conversão do benzeno a anidrido maleico. O aumento da seletividade foi mais visível nas temperaturas de 380°C, 410°C e 440°C indicando ser o níquel um promotor mais adequado para ser adicionado a catalisadores utilizados em processos desenvolvidos nas temperaturas mais baixas da faixa reativa. Os maiores valores de seletividade foram atingidos nos experimentos com o BMNI15, catalisador com 1,5% de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionado à mistura de precursores para formar a fase ativa.

A adição do cobalto indica que este promotor atua incrementando simultaneamente a atividade e a seletividade. Dentre os catalisadores da série cobalto o BMCO70, com 7% de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  na fase ativa, mostrou-se o de melhor desempenho, apresentando o ponto máximo de seletividade para a temperatura do reator de 470°C. As

análises da microsonda eletrônica indicaram que o catalisador BMO70 apresentou uma estrutura homogênea da fase ativa o que sugere uma melhor distribuição dos sítios oxidantes junto aos sítios de adsorção do hidrocarboneto. O incremento da conversão faz crer que o cobalto contribua para uma menor estabilidade do oxigênio da rede. A fase  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , identificada nas análises de difração de raios X, tem possivelmente alguma relação com este efeito característico do cobalto.

O antimônio, dentre os promotores avaliados, mostrou-se o de melhor desempenho com o aumento significativo da seletividade paralelamente à diminuição da atividade. Para os catalisadores da série os melhores resultados foram apresentados pelo catalisador BMSB50, com 5% em peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  adicionado a mistura de precursores para formar a fase ativa. É observada uma correlação entre a energia de ativação aparente e a seletividade sugerindo que a energia de ativação da reação de oxidação do benzeno a anidrido maleico seja maior que a da reação de queima direta do benzeno a óxidos de carbono. Estes resultados levam a crer que o antimônio exerce um controle químico sobre os sítios oxidantes de modo que os mesmos atuem seletivamente na produção do anidrido maleico. As análises de microsonda eletrônica e difração de raios X mostraram que o bom desempenho do antimônio como promotor está associado então à sua atuação química de promover a distribuição homogênea da massa ativa no suporte e de formar fases que fornecem a relação adequada  $V^{+5}/V_{\text{total}}$  a qual otimiza a razão seletividade/atividade.

Os testes para a avaliação do efeito sinérgico Ni-Co indicaram que os catalisadores dopados com Ni e Co simultaneamente conduzem a maiores atividades e seletividades que aqueles que

contém níquel (BMNI15) e cobalto (BMCO70) separadamente. Estes resultados são um indicio de que o sinergismo Ni-Co concorre tanto para o favorecimento da reação de conversão do benzeno a anidrido maleico quanto da reação de queima direta do benzeno e de sobre oxidação do anidrido maleico. As análises de difração de raios X identificaram fases que apresentam uma predominância do vanádio no estado de oxidação +5 o que é um indicio da existência de um grande número de centros oxidantes, justificando assim a atuação fortemente oxidante do catalisador.

Relativamente ao método de preparação do catalisador foi observado que a etapa de lavagem do suporte pode interferir no nível de impregnação do catalisador.

A observação dos efeitos de variações no processo de ativação do catalisador indicou que o tempo de estabilização interfere diretamente na atividade/seletividade do mesmo. Após o período de redução onde se atinge um nível muito alto de  $V^{+4}$  o catalisador é pouco ativo e seletivo no entanto, nas condições do experimento, parte do vanádio  $V^{+4}$  é oxidado a  $V^{+5}$  o que permite a elevação da conversão e da seletividade. Foi constatado que esta reoxidação parcial do vanádio na superfície ativa do catalisador é muito mais rápida e efetiva a temperaturas acima de  $440^{\circ}C$ .

Os testes relativos ao efeito do tempo de oxidação no processo de ativação do catalisador mostraram que a extensão do tempo de oxidação por mais uma hora a  $500^{\circ}C$  não resultou em nenhuma mudança estrutural favorável havendo sim uma desativação do catalisador.

Os experimentos desenvolvidos com o objetivo de verificar a influência da diluição do leito catalítico no esquema de reações em série e paralelo indicaram que relativamente à cinética de desaparecimento do benzeno não ocorre a associação do processo

homogêneo junto ao heterogêneo no entanto, relativamente à cinética de desaparecimento do anidrido maleico esta associação ocorre de forma bem significativa a altas temperaturas do reator.

A impregnação da formulação do catalisador BMNICO, níquel-cobalto, em suporte de área específica reduzida conduziu ao aumento da seletividade com a diminuição da conversão. Este resultado levou à conclusão de que a diminuição da área específica com a formação de macroporos resulta em prejuízo na distribuição dos centros ativos reduzindo a ação fortemente oxidante apresentada pelo catalisador dopado com Ni e Co simultaneamente. Já para a formulação do BMSB50, que favoreceu fortemente a reação de conversão do benzeno a anidrido maleico, a redução da área específica do suporte conduz ao decréscimo da seletividade e da conversão, como consequência da modificação na distribuição dos centros ativos.

No tocante à análise cinética é concluído que um mecanismo complexo de reação pode ser adequadamente descrito por correlações empíricas. Os parâmetros cinéticos determinados para o BMSB50 permitiram uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados através das correlações empíricas.

A reação de desaparecimento do benzeno mostrou-se ser de 1ª ordem (calculada a partir dos dados experimentais).

Os parâmetros do modelo de oxidação redução proposto por Mars e van Krevelen foram estimados para o catalisador BMC070, utilizando-se o método de Marquardt. Os parâmetros ajustados apresentam sua região de confiabilidade na previsão de dados cinéticos para temperaturas entre 440°C e 500°C. Pode-se concluir que o modelo de Mars e van Krevelen é mais adequado para descrever cinéticas de reações de oxidação às quais estão associadas altas

conversões ou seja, onde os catalisadores tem uma ação fortemente oxidativa.

Conclui-se que o modelo unidimensional pseudo homogêneo utilizado na modelagem matemática do reator para a reação de oxidação catalítica do benzeno a anidrido maleico, apesar de encerrar algumas simplificações, descreve de forma satisfatória os perfis de temperatura e pressão ao longo do reator.

Os dados cinéticos obtidos são confiáveis para modelar um reator industrial na medida em que foram encontrados resultados compatíveis com o que ocorre na prática.

O coeficiente de transferência de calor  $U$  influencia sensivelmente nos perfis de temperatura e pressão sendo um parâmetro importante a ser observado no controle e otimização dos reatores catalíticos de reações altamente exotérmicas.

No tocante a futuros trabalhos algumas sugestões são relacionadas a seguir.

Com o objetivo de aumentar a seletividade do catalisador sugere-se o estudo sistemático da influência do outros promotores, notadamente a prata que tem sua ação descrita na literatura [79,80].

Sugere-se também um estudo mais detalhado da influência da área específica do suporte na atividade/seletividade do catalisador com a determinação do volume dos poros para caracterizar melhor a distribuição dos centros ativos.

Outras rotas para a obtenção do anidrido maleico devem ser exploradas como aquelas a partir dos compostos  $C_4$ . Como todas as pesquisas neste sentido só apontam para a formação da fase ativa em catalisadores não suportados é necessário desenvolver linhas de investigação objetivando a obtenção de catalisadores suportados

para atender principalmente às exigências de resistência das partículas em processos de leito fluidizado.

Sugere-se ainda que sejam testados modelos matemáticos onde sejam inseridas gradativamente considerações que o tornem mais descritivos das situações práticas, até chegar ao modelo mais completo, o bidimensional com dispersão axial e radial de calor e massa. Os perfis de concentração e temperatura oriundos dos diversos modelos devem ser comparados entre si e com os perfis obtidos experimentalmente em reator piloto. Neste sentido, fica também a sugestão de que seja desenvolvido um modelo matemático que permita a simulação dinâmica do reator, prevendo a perda de atividade do catalisador. Deste modo, seria possível um estudo comparativo com o trabalho de *Ramirez & Calderbank* [14] o qual explica os perfis atenuados de temperatura obtidos experimentalmente como uma consequência da rápida desativação causada pelas altas temperaturas iniciais do processo da reação.



**ANEXO A**  
**ESPECIFICAÇÃO DOS REAGENTES**

## A1 - Reagentes utilizados nas padronizações.

REAGENTE	PUREZA (%)	FORNECEDOR
Benzeno ( $C_6H_6$ )	99,50	Merck
Anidrido Maleico ( $C_4H_2O_3$ )	99,00	Riedel - de Haën

## A2 - Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

REAGENTE	PUREZA (%)	FORNECEDOR
Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ )	99,50	Riedel - de Haën
Trióxido de Molibdênio ( $MoO_3$ )	99,50	Merck
Pentóxido de Fósforo ( $P_2O_5$ )	98,00	Merck
Trióxido de Cobalto ( $Co_2O_3$ )	99,98	Riedel - de Haën
Sulfato de níquel hexa- hidratado ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ )	99,00	Riedel - de Haën
Trióxido de Antimônio ( $Sb_2O_3$ )	99,00	GPR - General Purpose Reagent
Ácido Clorídrico (HCl)	36,50 - 38,00	Química Moderna

**ANEXO B**  
**PROPRIEDADES FÍSICAS**  
**DO BENZENO E DO ANIDRIDO MALEICO**

B1 - Propriedades físicas do benzeno ( $C_6H_6$ )

Pêso molecular 78,11 g/mol

Temperatura normal de ebulição

a 760 mmHg 80,10°C

Temperatura de solidificação

a 760 mmHg 5,50°C

Propriedades críticas

$T_c$  288,50°C

$P_c$  47,70 atm

Condutividade térmica

T (°C) ( $10^{-4}$  kcal/m h °C)

0 77

50 111

100 153

200 246

Calor latente de vaporização

a 25°C 103,57 cal/g

Densidade relativa

a 20°C 0,879

B2 - Propriedades físicas do anidrido maleico ( $C_4H_2O_3$ )

Pêso molecular	98,06 g/mol
Temperatura de fusão a 760 mmHg	52,50°C
Temperatura de ebulição a 760 mmHg	202,5°C
Calor de fusão	2,75 kcal/mol
Calor de hidratação	8,33 kcal/mol
Calor de vaporização	10,50 kcal/mol
Ponto de fulgor	116°C

ANEXO C  
ANÁLISE DA MICROSOND  
ELETRÔNICA

## C1 - Análise da microsonda para o catalisador BMCO70

Point N: 23 X= 14354 Y= -25460 Z= 93 NLETDIF  
 BMCO70, FASE ATIVA, BORDA

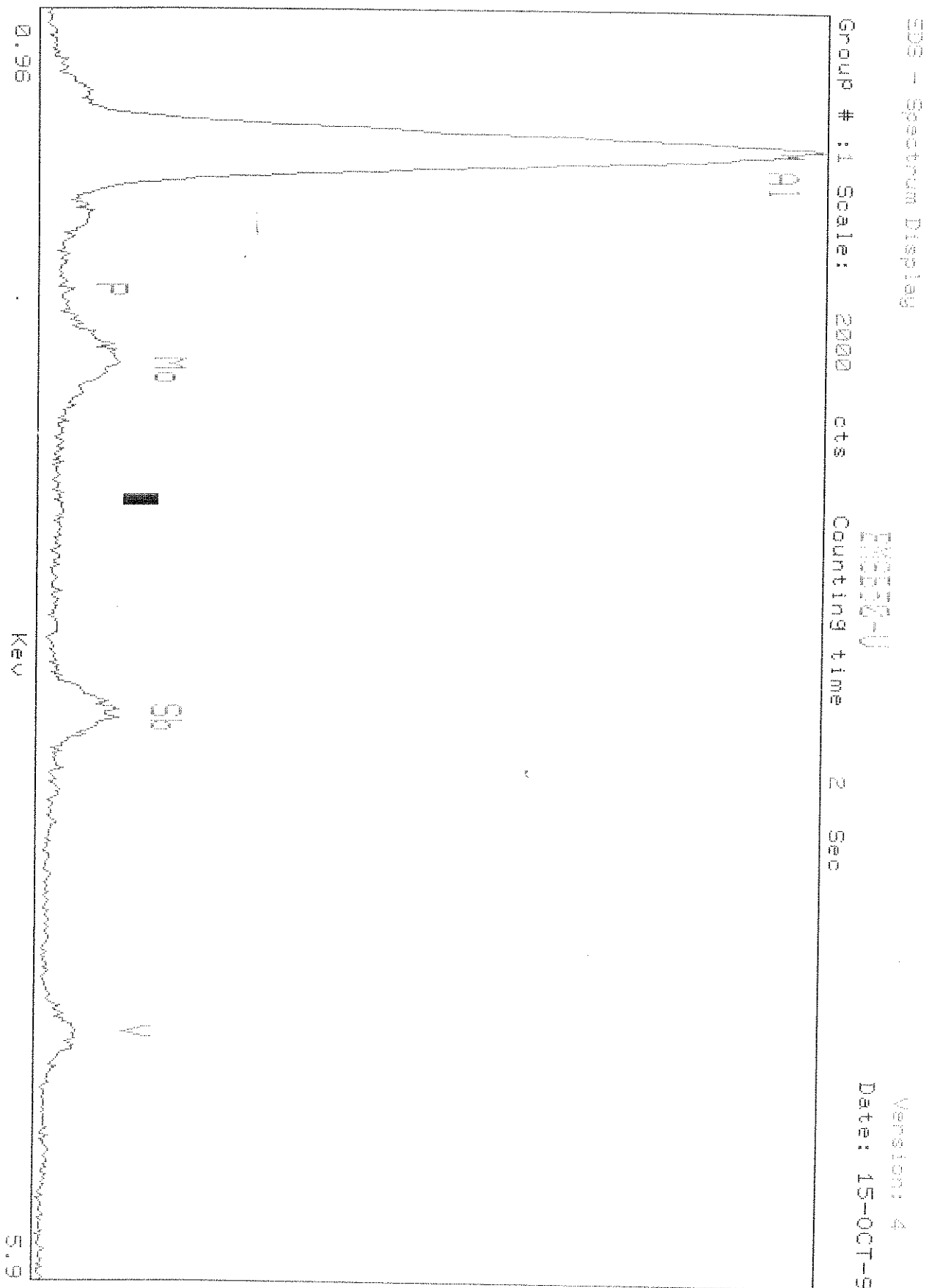
ELT.	PEAK POS.	PEAK (C/S)	BACKGR. (C/S)	I.X./I.STD.	K.RATIO	SIG/K	BEAM
							20.
P	24008	103.63	59.41	0.00732	0.00732	3.2	
Si	27737	339.89	22.26	0.02507	0.00600	1.3	
Al	32449	12537.37	51.96	1.95403	0.22238	0.7	
Ni	41158	6.3	7.00	0.00000	0.00000	12.6	
Co	44418	47.51	5.90	0.00897	0.00897	4.6	
V	62178	92.93	2.20	0.02775	0.02775	3.3	
Sb	39288	10.80	10.10	0.00009	0.00009	9.6	
Mo	61813	64.31	4.10	0.01998	0.01998	4.0	

ELEMENT	K I.X./I.STD	K.RATIO	WT % CONCEN.	NORMALIZED ATOM. C	COMPOUND CONCEN.
P :	0.0073	0.0015	0.166	0.18	
Si :	0.0251	0.0060	0.732	0.88	
Al :	1.9540	0.2224	24.658	30.85	
Ni :	0.0000	0.0000	0.000	0.00	
Co :	0.0090	0.0090	1.036	0.59	
V :	0.0278	0.0278	3.290	2.18	
Sb :	0.0001	0.0001	0.014	0.00	
Mo :	0.0200	0.0200	2.381	0.84	
O			67.724	64.48	BY DIFFERENCE

**ANEXO D**  
**ESPECTRO DA MICROSONDA**  
**ELETRÔNICA**

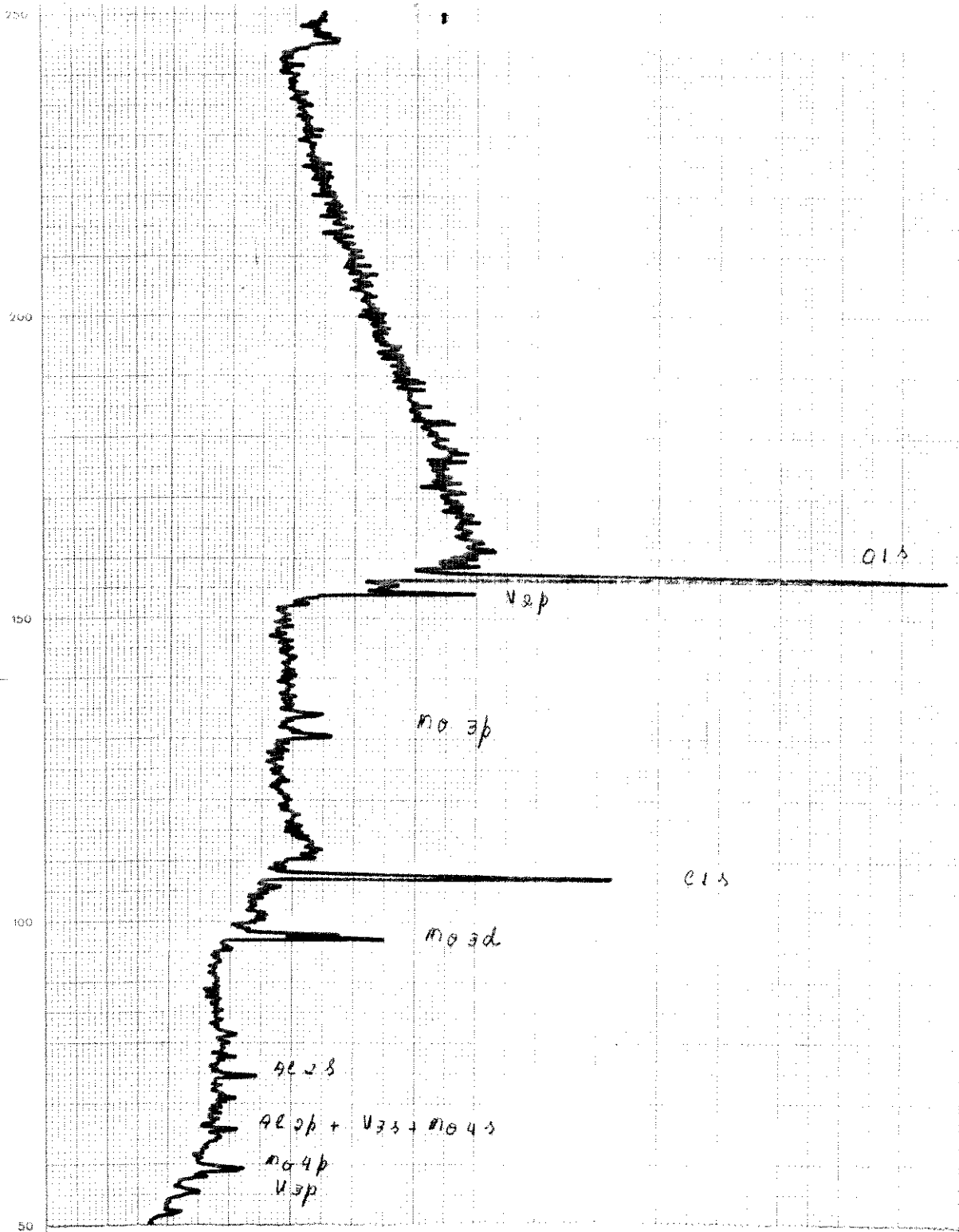


D1 - Espectro de uma análise pontual da microsonda eletrônica.



ANEXO E  
ESPECTRO DE ANÁLISE  
XPS

E1 - Espectro de uma análise XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica)

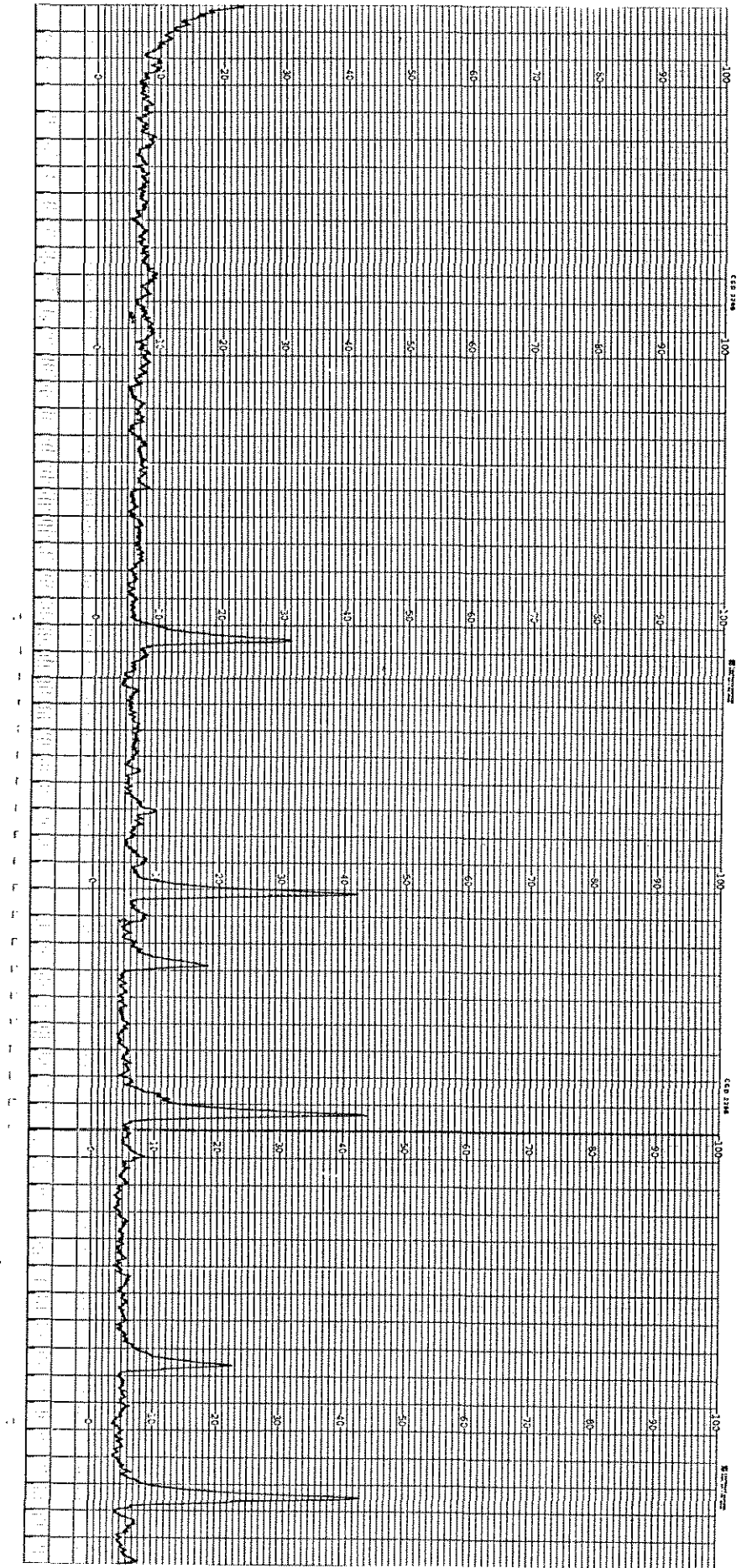


67

GRP	7	V-EXTERNAL	27/8/92-7
NP	1001	IEE	1000.0000
IKR	406.0000	DE	1.0000
FE	1436.0000	ADE	1.0000
S=N	2	DT	2.000
F1	612		
2	75		
3	2364		

**ANEXO F**  
**DIFRATOGRAMA**

F1 - Difratoograma de uma análise do catalisador BMSB50 usado.



**ANEXO G**  
**RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS**

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1870	35,46	6,12
	936	34,29	3,22
	752	18,99	4,36
	538	26,04	1,57
	476	23,74	1,21
410	1880	65,31	7,83
	943	53,11	6,14
	755	43,83	5,89
	541	45,62	3,07
	476	58,43	1,99
440	1910	88,08	6,39
	958	71,24	7,05
	770	65,29	6,46
	555	60,14	4,28
	489	59,72	3,78
470	1900	92,95	9,16
	973	84,94	7,40
	784	65,36	14,87
	563	72,26	6,58
	445	64,50	7,51
500	1900	98,86	5,16
	973	94,22	7,09
	784	90,43	8,90
	563	83,94	7,58
	445	74,73	8,99

Tabela G1 - Resultados experimentais para o catalisador BM  
(Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1640	39,92	7,04
	820	34,05	6,68
	657	25,80	5,65
	472	16,33	8,42
	417	18,73	3,67
410	1640	82,59	6,27
	820	63,33	5,87
	658	50,65	6,36
	472	50,29	4,44
	417	47,44	3,57
440	1670	92,64	7,72
	839	75,50	10,12
	675	69,21	9,80
	486	56,63	8,88
	429	52,45	7,49
470	1660	97,09	0
	853	88,76	0
	687	82,71	3,00
	493	71,61	4,09
	390	54,68	6,93
500	1660	99,28	0
	853	94,53	0
	687	88,75	2,65
	493	81,70	2,94
	390	63,77	7,34

Tabela G2 - Resultados experimentais para o catalisador BMNI05  
(Massa do catalisador = 30 g)



TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1730	60,23	7,41
	867	46,83	3,73
	694	38,06	4,22
	500	42,70	2,07
	441	39,25	0,92
410	1740	75,55	9,83
	867	51,94	10,00
	695	34,95	11,45
	498	39,42	4,28
	441	33,15	4,15
440	1770	86,20	10,97
	887	68,84	9,02
	713	60,84	9,87
	514	48,44	3,99
	453	46,44	7,20
470	1750	89,19	5,53
	901	77,42	9,82
	725	73,14	8,93
	521	44,09	18,08
	412	35,44	18,09
500	1750	98,83	0
	901	94,26	0
	725	84,90	3,48
	521	69,85	7,13
	412	58,85	7,25

Tabela G3 - Resultados experimentais para o catalisador BMNI10 (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1680	27,57	5,06
	841	34,48	3,57
	675	17,20	4,02
	483	37,08	1,40
	428	29,93	1,26
410	1680	68,85	9,96
	846	52,62	7,77
	678	45,45	6,70
	486	37,74	5,26
	428	33,30	4,09
440	1710	79,20	16,26
	860	72,22	9,51
	691	61,33	9,98
	498	54,69	7,38
	439	46,87	6,83
470	1700	93,66	10,17
	874	81,59	10,38
	704	74,60	11,54
	506	63,67	9,73
	399	26,29	26,82
500	1700	97,90	5,46
	874	95,32	5,65
	704	84,93	11,05
	506	77,44	9,76
	399	66,94	11,58

Tabela G4 - Resultados experimentais para o catalisador BMNI15 (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1670	58,61	13,95
	838	48,38	6,58
	673	39,34	6,85
	482	43,15	2,80
	426	41,11	2,59
410	1680	73,30	9,39
	844	55,32	7,10
	676	41,55	6,98
	484	38,08	3,81
	426	34,50	2,08
440	1710	87,44	9,65
	857	66,56	10,21
	689	54,49	11,29
	497	49,02	7,87
	438	25,52	12,45
470	1700	90,05	7,29
	871	78,99	8,77
	701	72,94	8,66
	504	69,66	6,79
	398	62,24	6,14
500	1700	97,24	6,62
	871	91,32	6,77
	701	82,84	15,03
	504	74,75	8,03
	398	68,01	8,27

Tabela G5 - Resultados experimentais para o catalisador BMNI20 (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1740	63,91	3,55
	870	52,37	1,96
	696	36,69	2,16
	500	38,20	0,95
	442	26,92	0,84
410	1740	78,57	5,02
	870	55,88	3,79
	697	40,49	4,50
	500	49,77	1,38
	442	43,48	1,86
440	1770	90,28	4,81
	890	71,99	5,32
	715	65,99	5,80
	515	63,44	3,78
	455	52,36	3,61
470	1760	96,12	2,78
	904	85,55	4,97
	728	80,52	7,27
	523	54,53	11,50
	413	52,47	9,61
500	1760	98,31	1,96
	904	94,65	3,96
	728	90,74	5,35
	523	59,33	14,28
	413	62,70	12,05

Tabela G6 - Resultados experimentais para o catalisador BMCO10 (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1740	83,41	4,23
	870	67,58	3,08
	696	62,01	3,33
	500	27,51	4,06
	442	31,00	2,41
410	1740	92,03	5,13
	870	80,93	6,72
	697	72,54	6,70
	500	58,19	4,66
	442	39,53	7,27
440	1770	99,15	8,15
	883	93,16	10,18
	711	88,25	10,22
	515	77,78	9,76
	455	73,14	10,24
470	1760	99,95	2,82
	904	98,66	12,97
	728	96,76	13,44
	523	96,65	4,30
	413	86,40	12,33
500	1790	99,99	0,92
	904	99,88	7,87
	728	99,31	12,36
	523	96,80	11,09
	413	87,26	25,00

Tabela G7 - Resultados experimentais para o catalisador BMCO30 (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1740	50,20	3,31
	870	40,21	1,77
	696	28,22	1,63
	500	30,64	0,66
	442	32,76	0,53
410	1740	71,56	4,96
	870	58,38	3,55
	697	44,48	3,16
	500	42,87	1,77
	442	44,38	1,28
440	1770	86,21	8,18
	883	76,02	6,50
	711	63,17	7,31
	515	61,25	4,24
	455	54,50	4,39
470	1760	95,18	9,07
	904	82,90	10,17
	728	79,12	9,78
	523	23,24	38,53
	413	34,18	17,67
500	1760	98,93	6,38
	904	93,08	10,39
	728	88,13	11,79
	523	81,70	8,21
	413	62,31	14,71

Tabela G8 - Resultados experimentais para o catalisador BMC050 (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1740	44,86	7,50
	870	34,51	3,92
	696	26,57	3,66
	500	13,09	3,37
	442	10,82	2,96
410	1740	81,15	8,92
	870	56,63	7,83
	697	47,09	7,92
	500	10,44	23,08
	442	33,24	4,93
440	1770	92,41	3,06
	883	89,87	9,99
	711	79,31	11,64
	515	62,35	12,13
	455	52,38	15,11
470	1760	99,91	14,80
	904	99,10	12,74
	728	96,80	15,23
	523	90,32	16,36
	413	69,73	33,10
500	1760	100,00	5,14
	904	99,95	5,71
	728	99,69	8,63
	523	98,12	16,14
	413	88,71	30,47

Tabela G9 - Resultados experimentais para o catalisador BMCO70  
(Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1740	41,61	5,06
	870	26,38	3,66
	696	19,47	3,44
	500	26,44	1,03
	442	10,84	1,98
410	1740	79,03	5,51
	870	63,61	6,01
	697	51,96	6,26
	500	46,59	4,91
	442	45,06	3,67
440	1770	99,32	8,79
	883	92,83	14,08
	715	86,01	14,27
	515	76,09	11,39
	455	68,42	15,41
470	1760	99,99	5,01
	904	98,77	11,72
	728	97,42	15,61
	523	92,06	15,31
	413	87,17	18,49
500	1760	100,00	3,22
	904	99,96	5,08
	728	99,73	12,23
	523	97,97	13,64
	413	95,17	17,59

Tabela G10 - Resultados experimentais para o catalisador BMC090 (Massa do catalisador = 30 g)



TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1740	64,54	5,24
	870	55,70	2,45
	696	41,97	2,31
	500	33,63	1,42
	442	38,81	1,19
410	1740	83,85	14,59
	870	62,02	14,42
	697	46,62	15,39
	500	45,19	8,47
	442	37,37	8,82
440	1770	99,33	10,66
	890	93,05	15,80
	715	84,05	16,38
	515	78,46	14,32
	455	63,47	20,93
470	1760	99,99	4,26
	904	99,51	16,05
	728	97,91	22,51
	523	93,75	20,05
	413	85,68	19,35
500	1760	100,00	3,70
	904	99,96	7,09
	728	99,74	17,31
	523	97,94	14,96
	413	94,92	19,77

Tabela G11 - Resultados experimentais para o catalisador BMNICO (Massa do catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1720	75,34	3,82
	873	63,88	3,04
	698	61,44	1,47
	500	64,21	1,21
	442	57,09	1,24
410	1720	84,52	5,79
	873	72,80	5,08
	698	67,41	5,22
	500	65,54	2,00
	442	68,19	2,52
440	1720	84,15	20,49
	891	76,53	19,08
	716	69,46	18,62
	516	66,95	13,14
	455	62,82	13,96
470	1780	96,35	11,52
	906	87,46	18,48
	727	83,92	19,48
	521	78,29	15,72
	459	69,64	18,49
500	1780	99,17	4,98
	906	96,14	10,38
	727	92,59	15,14
	521	84,77	18,67
	459	82,40	18,58

Tabela G12 - Resultados experimentais para o catalisador BMSB10 (Massa de catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1720	40,63	17,25
	873	37,18	12,60
	698	33,50	9,65
	500	36,99	5,95
	442	29,30	6,63
410	1720	54,86	29,88
	873	50,71	17,23
	698	43,90	15,56
	500	47,63	9,48
	442	46,40	6,52
440	1720	82,41	25,72
	891	69,35	22,48
	716	67,80	21,11
	516	63,36	14,93
	455	60,84	14,99
470	1780	94,40	20,27
	906	83,87	23,35
	727	75,86	26,86
	521	69,22	22,85
	459	63,40	22,41
500	1780	98,29	15,13
	906	94,05	18,28
	727	88,72	24,51
	521	82,37	22,35
	459	78,83	22,71

Tabela G13 - Resultados experimentais para o catalisador BMSB30 (Massa de catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1720	37,31	25,62
	873	29,88	20,15
	698	24,39	17,18
	500	28,96	5,39
	442	27,36	10,10
410	1720	73,07	29,74
	873	63,12	19,50
	698	55,37	18,87
	500	49,80	13,93
	442	41,98	16,29
440	1720	84,45	45,30
	891	69,00	48,65
	716	61,93	47,80
	516	48,90	41,72
	455	41,82	44,54
470	1780	96,53	39,30
	906	85,48	47,74
	727	78,56	48,44
	521	70,57	40,17
	459	62,11	45,71
500	1780	99,73	25,12
	906	95,78	35,83
	727	93,39	38,27
	521	79,63	49,64
	459	79,13	44,45

Tabela G14 - Resultados experimentais para o catalisador BMSB50 (Massa de catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1720	54,55	9,38
	873	52,25	5,99
	698	49,71	3,76
	500	52,12	1,90
	442	46,86	1,08
410	1720	64,46	20,48
	873	61,58	10,75
	698	56,82	8,74
	500	59,44	5,02
	442	58,54	2,88
440	1720	84,90	20,42
	891	74,94	16,70
	716	73,81	15,47
	516	70,55	10,25
	455	68,74	10,10
470	1780	94,89	16,40
	906	86,06	18,53
	727	79,82	20,84
	521	74,84	16,98
	459	70,58	16,04
500	1780	98,60	12,06
	906	94,58	14,69
	727	90,00	19,79
	521	84,86	17,60
	459	82,10	17,66

Tabela G15 - Resultados experimentais para o catalisador BMSB70 (Massa de catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
380	1720	66,97	16,25
	1150	53,10	17,74
	873	58,96	9,32
	698	50,13	9,59
	582	49,32	8,28
	500	49,39	6,07
	442	45,33	5,69
	397	44,39	6,04
410	1720	76,23	23,97
	1150	70,50	21,94
	873	66,20	17,87
	698	59,59	18,00
	582	57,70	14,68
	500	58,28	9,93
	442	53,09	11,17
	397	48,92	12,84
440	1720	92,84	25,49
	1180	87,74	23,84
	891	76,91	28,38
	716	71,29	28,20
	593	60,85	27,48
	516	50,64	26,74
	455	47,83	26,56
	407	39,99	28,17
470	1780	96,33	22,39
	1200	93,59	24,19
	906	79,64	38,08
	727	79,05	35,58
	607	71,04	31,64
	521	70,16	27,16
	459	63,85	29,06
	413	59,41	30,50
500	1780	99,38	6,71
	1200	97,00	14,17
	906	93,78	18,30
	727	88,93	25,80
	607	82,51	28,98
	521	80,84	15,36
	459	77,74	16,30
	413	76,03	16,28

Tabela G16 - Resultados experimentais para o catalisador BMNICO-AR (Massa de catalisador = 30 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
410	1150	46,28	12,30
	770	33,89	13,27
	582	23,11	13,69
	466	9,98	21,63
	388	10,37	16,07
	333	8,30	8,73
	295	4,82	14,45
	265	0	0
440	1150	78,33	15,46
	784	71,80	18,21
	594	63,74	17,59
	478	58,93	15,13
	400	50,22	14,63
	344	42,71	15,77
	303	37,38	17,36
	271	28,60	16,83
470	1190	96,40	8,86
	801	93,03	11,85
	604	87,58	16,40
	484	81,32	19,48
	405	72,02	19,37
	348	65,10	22,16
	306	58,87	24,17
	275	50,96	29,04
500	1190	99,80	3,30
	801	99,24	6,44
	604	97,64	10,44
	484	94,98	14,42
	405	91,31	15,74
	348	87,51	17,00
	306	82,97	21,79
	275	78,13	24,00

Tabela G17 - Resultados experimentais com o catalisador BMCO70 para a estimativa de parâmetros (Massa do catalisador = 20 g)

TEMPERATURA REATOR (°C)	TEMPO ESPACIAL MODIFICADO (g h/mol)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
410	1150	33,30	12,94
	582	22,25	11,25
	466	8,02	23,19
	333	5,88	9,11
	265	0	0
440	1150	71,04	10,22
	594	51,85	14,55
	478	42,11	17,04
	344	32,79	13,84
	271	12,98	26,03
470	1190	97,28	3,16
	604	73,31	17,15
	484	72,67	13,36
	348	60,73	13,75
	275	46,51	18,19
500	1190	99,95	0
	604	97,87	2,81
	484	92,62	8,69
	348	84,40	9,57
	275	75,73	12,96

Tabela G18 - Resultados experimentais com o catalisador BMSB70 para o estudo da diluição do leito

{ Massa de catalisador = 20 g  
 { Número de partículas = 95

{ Massa de suporte = 16,04 g  
 { Número de partículas = 95



ANEXO H  
CONSTANTES E PARÂMETROS  
UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO

H1 - Constantes físicas, propriedades físico-químicas, parâmetros geométricos e parâmetros cinéticos utilizados na simulação.

ESQUEMA DA REAÇÃO:



CALOR DE REAÇÃO:

$$\Delta H_1 = - 328672 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_2 = - 186303 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_3 = - 514975 \text{ cal/mol}$$

VELOCIDADE MÁSSICA DA MISTURA:

$$G = 200,903 \text{ g/s cm}^2$$

CAPACIDADE CALORÍFICA A PRESSÃO CONSTANTE:

$$C_p = 0,237 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

MASSA ESPECÍFICA DO BENZENO:

$$\rho_B = 2,893 \text{ g/cm}^3$$

POROSIDADE DO LEITO CATALÍTICO:

$$\epsilon = 0,57$$

CONSTANTE DOS GASES IDEAIS:

$$R = 1,9872 \text{ cal/mol K}$$

DIÂMETRO E ALTURA DO REATOR:

$$D_t = 2,54 \text{ cm} ; H_t = 80,0 \text{ cm}$$

PESO MOLECULAR MÉDIO DA MISTURA:

$$M = 29,0 \text{ g/mol}$$

COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR:

$$U = 0,00236 \text{ cal/s cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C e } U = 0,00333 \text{ cal/s cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

PARÂMETROS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR BMSB50:

$$A_1 = 6530,28 \text{ mol/g h atm} = 1,81 \text{ mol/g s atm}$$

$$A_2 = 9,15 \text{ mol/g h atm} = 2,54 \times 10^{-3} \text{ mol/g s atm}$$

$$A_3 = 790,28 \text{ mol/g h atm} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ mol/g s atm}$$

$$Ea_1 = 16228,81 \text{ cal/mol}$$

$$Ea_2 = 8000,02 \text{ cal/mol}$$

$$Ea_3 = 13910,40 \text{ cal/mol}$$

PARÂMETROS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR BMCO70:

$$A_1 = 712,29 \text{ mol/g h atm} = 1,98 \times 10^{-1} \text{ mol/g s atm}$$

$$A_2 = 14,01 \text{ mol/g h atm} = 3,89 \times 10^{-3} \text{ mol/g s atm}$$

$$A_3 = 755,00 \text{ mol/g h atm} = 2,10 \times 10^{-1} \text{ mol/g s atm}$$

$$A = 30,75 \text{ mol/g h atm} = 8,54 \times 10^{-3} \text{ mol/g s atm}$$

$$Ea_1 = 13484,58 \text{ cal/mol}$$

$$Ea_2 = 7806,85 \text{ cal/mol}$$

$$Ea_3 = 12263,47 \text{ cal/mol}$$

$$Ea = 7551,38 \text{ cal/mol} \quad (\text{reoxidação do catalisador})$$

**ANEXO I**  
**LISTAGEM DE PROGRAMA**

\$DEBUG

```

*****
*
*   PROGRAMA PARA MODELAGEM DE UM REATOR DE LEITO FIXO PARA A
*   REACAO DE OXIDACAO CATALITICA DO BENZENO A ANIDRIDO MALEICO
*   MODELO UNIDIMENSIONAL, PSEUDO-HOMOGENEO
*
*****
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DIMENSION Y(5)
  COMMON / BLOC1 / NR
  COMMON / BLOC2 / PMM,PT,ROC,G,VAZ,PO2
  COMMON / BLOC3 / CP,U,DT,ZF
  COMMON / BLOC4 / BETA1,BETA2,BETA3
  COMMON / BLOC5 / RG,TW
  COMMON / BLOC6 / AA(5),EA(5),DELH(5)
  OPEN(UNIT=10,FILE='MODEL.DAD',STATUS='OLD')
  READ(10,*)NE,NR,IIP
  WRITE(*,*) NE,NR,IIP
  READ(10,*) RG,ZF,DT,PT,TW,PASSO
  WRITE(*,*) RG,ZF,DT,PT,TW,PASSO
  READ(10,*) PMM,ROC,VAZ,G,PO2
  WRITE(*,*) PMM,ROC,VAZ,G,PO2
  READ(10,*) CP,U,BETA1,BETA2,BETA3
  WRITE(*,*) CP,U,BETA1,BETA2,BETA3
  READ(10,*) Y(1),Y(2),Y(3)
  WRITE(*,*) Y(1),Y(2),Y(3)
  DO 11 I=1,NR+1
  READ(10,*) AA(I),EA(I)
11 CONTINUE
  DO 33 I=1,NR
  READ(10,*) DELH(I)
33 CONTINUE
  WRITE(*,12)
12 FORMAT (1H,3X,'COMP',7X,'PBENZ',7X,'PAM',7X,'TEMP')
  Z0=0.
  K=1
  WRITE(*,14) Z0,Y(1),Y(2),Y(3)
14 FORMAT (1H,3X,F8.6,2X,F8.5,2X,F8.5,2X,F8.3)
20 CALL RKG (NE,PASSO,Z0,Y)
  K=K+1
  IF(K.EQ.IIP) WRITE(*,15) Z0,Y(1),Y(2),Y(3)
  IF(K.EQ.IIP) K=0
15 FORMAT (1H,3X,F8.6,2X,F8.5,2X,F8.5,2X,F8.3)
  IF(Z0.GE.ZF) GO TO 16
  IF((Z0+H).GT.ZF) PASSO=ZF-Z0
  GO TO 20
16 STOP
  END

```

```

*****
*
*   SUBROTINA FUNC
*
*****
  SUBROUTINE FUNC(X,F)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DIMENSION F(5),X(5),CKT(5)
  COMMON / BLOC1 / NR

```

```
COMMON / BLOC2 / PMM,PT,ROC,G,VAZ,PO2
COMMON / BLOC3 / CP,U,DT,ZF
COMMON / BLOC4 / BETA1,BETA2,BETA3
COMMON / BLOC5 / RG,TW
COMMON / BLOC6 / AA(5),EA(5),DELH(5)
ALF1 = (PMM*PT*ROC/G)*(1.-VAZ)
ALF2 = (ROC/(G*CP))*(1.-VAZ)
ALF3 = 4.*U/(G*CP*DT)
DO 25 I=1,NR+1
25 CKT(I) = AA(I)*DEXP(-(EA(I)/(RG*X(3))))
TETA = CKT(4)*PO2/(BETA1*CKT(1)*X(1) + BETA2*CKT(2)*X(2) +
$      BETA3*CKT(3)*X(1) + CKT(4)*PO2)
TAXA1 = CKT(1)*X(1)*TETA
TAXA2 = CKT(2)*X(2)*TETA
TAXA3 = CKT(3)*X(1)*TETA
TAXAB = (CKT(1) + CKT(3))*X(1)*TETA
TAXAM = (CKT(2)*X(2) - CKT(1)*X(1)) * TETA
SOMA = (-DELH(1)*TAXA1) + (-DELH(2)*TAXA2) + (-DELH(3)*TAXA3)
F(1) = -ALF1 * TAXAB
F(2) = -ALF1 * TAXAM
F(3) = ALF2*SOMA - ALF3*(X(3)-TW)
RETURN
END
```

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Weiss, J. M. e Downs, C. R., *Ind. Eng. Chem.*, 12, 228 (1920).
- 2 - Ioffe, I. I. e Lyubarskii, A. G., *Kinetika i Kataliz*, 3, 261 (1962).
- 3 - Satterfield, C. N., "*Heterogeneous Catalysis in Practice*", McGraw-Hill Book Company (1980).
- 4 - Margolis, L. Ya., *Adv. in Catal.*, 17, 429 (1963).
- 5 - Germain, J. E., "*Conversion Catalitica de Hidrocarburos*", Editorial Trillas (1980).
- 6 - Weiss, J. M., Downs, C. R. e Burns, R. M., *Ind. Eng. Chem.*, 15, 965 (1923).
- 7 - Vaidyanathan, K. e Doraiswamy, L. M., *Chem. Eng. Sci.*, 23, 537 (1968).
- 8 - Beydoun, A., Figueras, F. e Mourgues, L., *Bull. Soc. Chim. de France*, n<sup>o</sup> 3, 806 (1971).
- 9 - Dmuchovsky, B., Freerks, M. C., Pierron, E. D., Munch, R. H. e Zienty, F. B., *J. of Catalysis*, 4, 291 (1965).
- 10 - Farkas, A., *Hydrocarbon Processing*, 49, 121 (1970).
- 11 - Marek, L. F. e Hahn, D. A., citados por Margolis, L. Ya., *Adv. in Catal.*, 17, 429 (1963).
- 12 - Hammar, C. G. B., citado por *Chem. Abstr.*, 46, 8945d (1952).
- 13 - Pinchbeck, P. H., *Chem. Eng. Science*, 6, 105 (1957).
- 14 - Ramirez, J. F. e Calderbank, P. H., *The Chem. Eng. J.*, 14, 49 (1977).
- 15 - Trifiró, F. e Pasquon, I., *J. of Catalysis*, 12, 412 (1968).
- 16 - Weiss, F., Marion, J., Metzger, J. e Cognon, J. M., *Kinetika i Kataliz*, 14, 45 (1973).

- 17 - Bielański, A. e Inglot, A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 6, 83 (1977).
- 18 - Cavani, F., Centi, G., Trifiro, F. e Grasseli, R. K., *Catalysis Today*, 3, 185 (1988).
- 19 - Centi, G., Fornasari, G. e Trifiro, F., citados por Cavani, F., Centi, G., Trifiro, F. e Grasseli, R. K., *Catalysis Today*, 3, 185 (1988).
- 20 - Mars, P. e van Krevelen, D. W., citados por Gates, B. C., Katzer, J. R. e Schuit, G. C. A., "*Chemistry of Catalytic Processes*", McGraw-Hill Book Company, New York (1979).
- 21 - Juusola, J. A., Mann, R. F. e Downie, J., *J. of Catalysis*, 17, 106 (1970).
- 22 - Subramanian, P. e Murthy, M. S., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11, 242 (1972).
- 23 - Mann, R. S. e Dosi, M. K., *J. of Catalysis*, 28, 282 (1973).
- 24 - Subramanian, P. e Murthy, M. S., *Chem. Eng. Science*, 29, 25 (1974).
- 25 - Murthy, M. S. e Rajamani, K., *Chem. Eng. Science*, 29, 601 (1974).
- 26 - Mathur, B. C. e Viswanath, D. S., *J. of Catalysis*, 32, 1 (1974).
- 27 - Subramanian, P. e Murthy, M. S., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 13, 112 (1974).
- 28 - Gates, B. C., Katzer, J. R. e Schuit, G. C. A., "*Chemistry of Catalytic Processes*", McGraw-Hill Book Company, New York (1979).
- 29 - Sachtler, W. M. H. e de Boer, N. H., citados por Gates, B. C., Katzer, J. R. e Schuit, G. C. A., "*Chemistry of Catalytic*



*Processes*", McGraw-Hill Book Company, New York (1979).

- 30 - Tufan, G. e Akgerman, A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 604 (1981).
- 31 - Shelstad, K. A., Downie, J. e Graydon, W. F., *Can. J. Chem. Eng.*, 38, 102 (1960).
- 32 - Vrbaški, T., *J. Phys. Chem.*, 69, 3092 (1965).
- 33 - Hayashi, R., Hudgins, R. R. e Graydon, W. F., *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 41, 220 (1963).
- 34 - Jaswal, I. S., Mann, R. F., Juusola, J. A. e Downie, J., *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 47, 284 (1969).
- 35 - Cordova, V. R. e Gau, G., *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 61, 200 (1983).
- 36 - Cameron, W. C., Farkas, A. e Litz, L. M., *J. Phys. Chem.*, 54, 229 (1953).
- 37 - Keulks, G. W., *J. of Catalysis*, 19, 232 (1970).
- 38 - Khalif, V. A., Rozentuller, B. V., Aptekar, E. L., Spiridonov, K. N. e Krylov, O. V., *Kinetika i Kataliz*, 19, 1238 (1978).
- 39 - Blanchard, M., Louguet, G., Boreskov, G. K., Muzykantov, V. S. e Panov, G. I., *Bull. Soc. Chim. Franc.*, 3, 814 (1971).
- 40 - Avetisov, A. K., Gol'dshtein, N. D., Dulin, D. A., Mischenko, Yu. A. e Gel'bshtein, A. I., *J. of Catalysis*, 52, 1 (1978).
- 41 - Temkin, M. I., *Kinetika i Kataliz*, 13, 555 (1972).
- 42 - Broclawik, E., Haber, J. e Witko, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 26, 249 (1984).
- 43 - Ken, M. Ya., Shvets, V. A., e Kazanskii, V. B., citados por Trimm, D. L., "*Design of Industrial Catalysts*", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980).
- 44 - Shvets, V. A., Vorotynstev, V. M. e Kazanskii, V. B., citados por Trimm, D. L., "*Design of Industrial Catalysts*", Elsevier

Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980).

- 45 - Shvets, V. A. e Kazanskii, V. B., citados por Trimm, D. L., "Design of Industrial Catalysts", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980).
- 46 - Semenov, N. N., "Chemical Kinetics and Chain Reactions", Oxford University Press (1935).
- 47 - Daniel, C. e Keulks, G., *J. of Catalysis*, 24, 529 (1972).
- 48 - Brown, D. M. e Trimm, D. L., *Proc. Roy. Soc. London*, A326, 215 (1972).
- 49 - Seitz, F., *Adv. in Catal.*, 2, 1 (1950).
- 50 - Simard, G. L., Steger, J. F., Arnott, R. J. e Siegel, L. A., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1424 (1955).
- 51 - Vol'fson, V. Ya., Zhigailo, Ya. V., Totskaya, E. F. e Raksha, V. V., *Kinetika i Kataliz*, 6, 162 (1965).
- 52 - Schaefer, H., citado por Bielański, A., Piwowarczyk, J. e Poźniczek, J., *J. of Catalysis*, 113, 334 (1988).
- 53 - Bielański, A., Piwowarczyk, J. e Poźniczek, J., *J. of Catalysis*, 113, 334 (1988).
- 54 - Ioffe, I. I., Ezhkova, Z. I. e Lyubarskii, A. G., *Kinetika i Kataliz*, 3, 194 (1962).
- 55 - Butler, J. D. e Weston, B. G., *J. of Catalysis*, 2, 8 (1963).
- 56 - Bielański, A., Dyrek, K., Poźniczek, J. e Wenda, E., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 19, 507 (1971).
- 57 - Munch, R. H. e Pierron, E., *J. of Catalysis*, 3, 406 (1964).
- 58 - Bielański, A. e Najbar, M., *Polish Journal of Chemistry*, 52, 883 (1978).
- 59 - Bielański, A., Dyrek, K. e Kozłowska-Róg, A., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 20, 1055 (1972).
- 60 - Bielański, A. e Dziembaj, R., *Bulletin de L'Académie Polonaise*

- des Sciences*, 21, 547 (1973).
- 61 - Bielański, A., Camra, J. e Najbar, M., *J. of Catalysis*, 57, 326 (1979).
- 62 - Najbar, M. e Nizioł, S., *J. Solid State Chem.*, 26, 3 (1978).
- 63 - Ezhkova, Z. I., Ioffe, I. I., Kazanskii, V. B., Krylova, A. V., Liubarskii, A. G. e Margolis, L. Ya., *Kinetika i Kataliz*, 5, 861 (1964).
- 64 - Bielański, A. e Inglot, A., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 22, 773 (1974).
- 65 - Bielański, A. e Inglot, A., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 22, 785 (1974).
- 66 - Bielański, A. e Inglot, A., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 25, 713 (1977).
- 67 - Najbar, M., Bielański, A., Camra, J. e Bielańska, A., "Preparation of Catalysts IV", pág. 217-226, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdã, Holanda (1987).
- 68 - Mori, K., Inomata, M., Miyamoto, A. e Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, 87, 4560 (1983).
- 69 - Satsuma, A., Hattori, A., Mizutani, K., Furuta, A., Miyamoto, A., Hattori, T. e Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, 93, 1484 (1989).
- 70 - Bielański, A., Poźniczek, J. e Wenda, E. citados por *Chem. Abstr.*, 85, ref.167192F (1976).
- 71 - Patente (Polônia) citada por *Chem. Abstr.*, 86, ref. 61023G (1977).
- 72 - Patente (Japão) citada por *Chem. Abstr.*, 87, ref. 44798S (1977).
- 73 - Bielański, A., Poźniczek, J. e Wenda, E., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 24, 147 (1976).

- 74 - Inglot, A., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 27, 155 (1979).
- 75 - Bielański, A., Poźniczek, J. e Wenda, E., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 24, 485 (1976).
- 76 - Kripylo, P., Ritter, D., Hahn, H., Spiess, H. e Krauk, P. citados por *Chem. Abstr.*, 94, ref. 145863J (1981).
- 77 - Satsuma, A., Hattori, A., Furuta, A., Miyamoto, A., Hattori, T. e Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, 92, 2275 (1988).
- 78 - Tufan, G. e Akgerman, A. citados por Tufan, G. e Akgerman, A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 604 (1981).
- 79 - Bielański, A., Poźniczek, J. e Wenda, E., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 24, 415 (1976).
- 80 - Bielański, A. e Poźniczek, J., *React. Catal. Lett.*, 33, 417 (1987).
- 81 - Bielański, A., Poźniczek, J. e Wenda, E., *Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences*, 24, 493 (1976).
- 82 - Bielański, A., Najbar, M., Chrzaszcz, J. e Wal, M., "Catalyst Deactivation", pág. 127-140, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdã, Holanda (1980).
- 83 - Ramirez, J. F., "The Catalytic Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride", Tese de Doutorado, Universidade de Edinburgh, Edinburgh, Reino Unido (1974).
- 84 - Stiles, A.B., "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworths Publishers, Boston (1987).
- 85 - Froment, G. F., *A I Ch E Journal*, 21, 1041 (1975).
- 86 - Finlayson, B.A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York (1980).
- 87 - Figueiredo, J. L. e Ribeiro, F. R., "Catálise Heterogênea", Fundação Calouste Gulbenkian (1989).

- 88 - Froment, G. F. e Hosten, L. H., "*Catalysis Science and Technology*", volume 2, Editado por John R. Anderson e Michel Boudart, Springer-Verlag, Berlim (1981).
- 89 - Seinfeld, J. H., *Ind. Eng. Chem.*, 62, 32 (1970).
- 90 - Himmelblau, D. M., "*Applied Nonlinear Programming*", McGraw-Hill Book Company, New York (1972).
- 91 - Rodrigues, M. T. M., *Cinética da Síntese da Amônia*, Tese de Mestrado, Unicamp, FEC, DEQ (1984).
- 92 - Kuester, J. L. e Mize, J. H., "*Optimization Techniques with Fortran*", McGraw-Hill Book Company, New York (1973).
- 93 - Marquadt, D. W., *Soc. Ind. Appl. Math. J.*, 11, 431 (1963).
- 94 - Hlavacek, V., *Ind. Eng. Chem.*, 62, 8 (1970).
- 95 - Carnahan, B., Luther, H. A. e Wilkes, J. O., "*Applied Numerical Methods*", John Wiley & Sons, New York (1969).