

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO EM
FASE LÍQUIDA: INFLUÊNCIA DA NATUREZA E DA
MORFOLOGIA DOS SUPORTES ALUMINA E
NIÓBIA NO DESEMPENHO DE CATALISADORES
DE RUTÊNIO

AUTORA: Michelle Fernanda Faita Rodrigues

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Maio de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

R628h Rodrigues, Michelle Fernanda Faita
Hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida:
influência da natureza e da morfologia dos suportes alumina
e nióbia no desempenho de catalisadores de rutênio /
Michelle Fernanda Faita Rodrigues.--Campinas, SP: [s.n.],
2008.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Rutênio. 2. Benzeno. 3. Alumina. 4. Cicloexeno. I.
Gomez Cobo, Antonio José. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Partial hydrogenation of benzene in liquid phase: influence
of nature and morphology of supports alumina and niobia
in ruthenium catalysts performance.

Palavras-chave em Inglês: Ruthenium, Benzene, Alumina, Cicloexeno.

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática.

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Joelmir Augusto Costa Dias, Maura Hebling Jordão e
Charlles Rubber De Almeida Abreu.

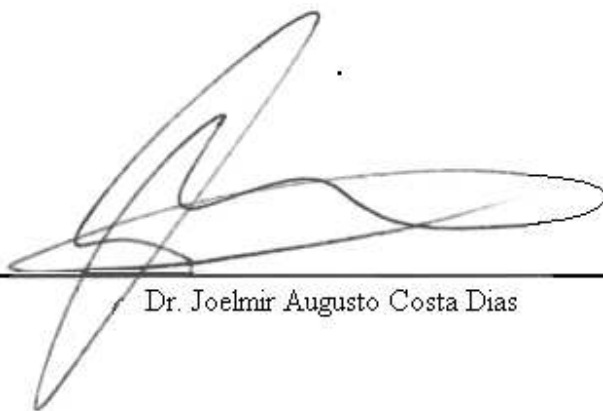
Data da defesa: 28/5/2008.

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química.

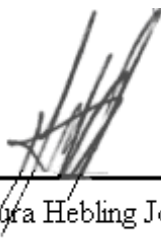
Dissertação de Mestrado defendida por Michelle Fernanda Faita Rodrigues e aprovada, em 28 de maio de 2008, pela banca constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo



Dr. Joelnir Augusto Costa Dias



Dra. Maura Hebling Jordão



Prof. Dr. Charles Rubber De Almeida Abreu

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química “HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO EM FASE LÍQUIDA: INFLUÊNCIA DA NATUREZA E DA MORFOLOGIA DOS SUPORTES ALUMINA E NIÓBIA NO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE RUTÊNIO” defendida por Michelle Fernanda Faita Rodrigues e aprovada, em 28 de maio de 2008.



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Orientador

Aos meus pais Clarice Maristela e Ademir Faita, e ao meu marido Alessandro Pinto Rodrigues por todo amor, carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir a conclusão deste trabalho e por toda a força nos momentos solitários e difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio José Gómez Cobo, pela oportunidade de aprendizado e pelo incentivo.

À minha família e esposo por todo o apoio nas horas difíceis.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, e aos colegas do Laboratório de Uso Comum por todo o auxílio.

Aos amigos e colegas da turma de mestrado.

Aos tantos companheiros e amigos que muito me ajudaram direta ou indiretamente durante o período e conclusão do curso.

Aos amigos da “República Babel” que foram minha família durante o desenvolvimento do trabalho.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

“Esforça-te e tem bom ânimo; porque o Senhor Teu
Deus é contigo, por onde quer que andares”.

Josué 1:9

RESUMO

No presente trabalho, tem-se por objetivo estudar os efeitos da morfologia do suporte, notadamente do diâmetro da partícula e da área específica, sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ destinados à reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

Para tanto, catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ foram preparados através de impregnação incipiente, a partir de uma solução aquosa do precursor RuCl₃.xH₂O, empregando-se os respectivos suportes com granulometrias e áreas específicas diversas. Após impregnação, os sólidos foram secos a 358 K, por um período de cerca de 24 h. A seguir, os sólidos foram submetidos a um tratamento de redução direta sob H₂, à temperatura de 573 K.

Os sólidos obtidos foram caracterizados através das técnicas Mastersizer-Distribuição do Tamanho de Partícula, Difração de Raios-X, Adsorção de N₂ (método B.E.T.), Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios-X e Redução à Temperatura Programada. Os desempenhos catalíticos foram avaliados na reação de hidrogenação do benzeno, empregando-se um reator Parr do tipo “slurry”. A reação foi conduzida sob pressão constante de 5,0 MPa de H₂ e à temperatura de 373 K, em meio reacional trifásico contendo água.

Para as condições empregadas neste estudo, os resultados obtidos mostram que praticamente não há influência da natureza dos suportes Al₂O₃ e Nb₂O₅ sobre a seletividade de cicloexeno. No entanto, o aumento do diâmetro de partícula ou da área específica do suporte diminui o rendimento do produto desejado.

ABSTRACT

The principal aim of the present work is to study the effects of the morphology of supports, especially the particle diameter and the specific area on the performance of catalytic Ru/Al₂O₃ and Ru/Nb₂O₅ for partial hydrogenation reaction of benzene in liquid phase.

Therefore, Ru/Al₂O₃ and Ru/Nb₂O₅ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation, from an aqueous solution of RuCl₃.xH₂O chlorinated precursor, using supports with several granulometries and specific areas. After impregnation, the solids were dried at 358 K, for a period of 24 h. Then the solid underwent a treatment to direct reduce under H₂, at the temperature of 573 K.

The solid results were characterized by technical Mastersizer-Particle size Analysis, Diffraction of X-rays, adsorption of N₂ (BET method), Electronic Scanning Microscopy and Temperature Programmed Reduction (TPR). The performances were evaluated in the catalytic reaction of benzene hydrogenation, using a reactor Parr of the "slurry". The reaction was conducted under constant pressure of 5.0 MPa of H₂ and a temperature of 373 K, in a three-phase reactional medium with water.

For the conditions employed in this study, the results show that virtually no influence the nature of the Al₂O₃ and Nb₂O₅ supports on the cyclohexene selectivity. However, the increase in the diameter of particle or the specific area of support decreases the yield of the desired product.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	<i>iii</i>
Lista de tabelas	<i>vi</i>
Introdução	<i>01</i>
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	<i>04</i>
1.1 – Características da Reação	<i>04</i>
1.2 – Importância Industrial e Ambiental	<i>05</i>
1.2.1 – Produção de Nylon	<i>06</i>
1.3 – Os Catalisadores	<i>09</i>
1.4 – A Influência da Natureza do Suporte	<i>12</i>
1.5 – A Natureza dos Sais Precusores de Rutênio	<i>14</i>
1.6 – Influência do Tratamento Térmico dos Catalisadores de Rutênio	<i>15</i>
1.7 – Natureza do Meio Reacional	<i>19</i>
1.7.1 - Papel da Água	<i>20</i>
1.7.2 – A Presença de Aditivos	<i>23</i>
1.7.3 – A Presença de Solventes	<i>27</i>
1.8 – Influência das Condições da Reação	<i>27</i>
1.8.1 – Pressão de Hidrogênio	<i>27</i>
1.8.2 – Taxa de Agitação	<i>29</i>
1.8.3 – Temperatura de Reação	<i>29</i>
1.8.4 – Massa do Catalisador	<i>30</i>
Capítulo 2 – Técnicas Experimentais	<i>31</i>
2.1 – Preparação dos Catalisadores	<i>31</i>
2.1.1 – Tratamento dos Suportes	<i>32</i>
2.1.2 – Impregnação dos Suportes e Tratamento Térmico dos Catalisadores	<i>33</i>
2.2 - Caracterizações dos Catalisadores	<i>34</i>
2.2.1 – Distribuição do Tamanho de Partícula	<i>35</i>
2.2.2 – Difração de Raios-X (DRX)	<i>35</i>
2.2.3 – A Adsorção de N ₂ (Método B.E.T.)	<i>36</i>
2.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X (MEV+EDX)	<i>38</i>
2.2.5 - Redução à Temperatura Programada (RTP)	<i>39</i>
2.3 – Testes Catalíticos	<i>41</i>
2.4 – Determinação da Taxa Inicial de Reação	<i>43</i>
2.5 – Cálculo da Seletividade e do Rendimento de Cicloexeno	<i>45</i>

Capítulo 3 – Resultados Experimentais	48
3.1. - Estudo da Morfologia dos Sólidos	48
3.1.1. - Distribuição do Tamanho de Partícula	48
3.1.2 – Identificação de Fases nos Suportes	55
3.1.3 – Determinação da Área Específica dos Sólidos	60
3.2 – Estudo da Composição dos Catalisadores	61
3.3 – Estudo da Formação das Fases Ativas (RTP)	62
3.3.1 – Efeito do Diâmetro Médio de Partícula Sobre a Redução de Rutênio	62
3.3.2 - Efeito da Área Específica sobre a Redução de Rutênio	64
3.3.3 - Efeito da Natureza do Suporte Sobre a Redução de Rutênio	68
3.4 – Desempenho Catalítico na Hidrogenação do Benzeno	71
3.4.1 – Efeito do Diâmetro de Partícula sobre o Rendimento de Cicloexeno	71
3.4.2 – Efeito da Área Superficial Específica sobre o Rendimento de Cicloexeno	73
3.4.3 – Efeito da Natureza do Suporte sobre o Rendimento de Cicloexeno	75
3.4.4 - Efeitos sobre o Rendimento Máximo e a Atividade Catalítica	78
Conclusões e Sugestões	81
Referências Bibliográficas	84
Anexos	89
Anexo A: Análise Granulométrica	89
Anexo B: Informações Fornecidas pela CBMM	94

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno.	4
Figura 1.2 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII.	5
Figura 1.3 – Rota para a produção do nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano.	7
Figura 1.4 – Rota para a produção do nylon através da hidrogenação catalítica do fenol.	8
Figura 1.5 – Rota para a produção do nylon através da reação de hidrogenação catalítica parcial do benzeno.	9
Figura 1.6 – Rota ecológica para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno.	9
Figura 1.7 – Seletividade de cicloexeno ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru.	14
Figura 1.8 – Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador Ru/CeO ₂ na reação de hidrogenação parcial do benzeno.	17
Figura 1.9 - Esquema para a formação do cicloexeno na presença de água.	20
Figura 1.10 - Solubilidade em água das espécies envolvidas na hidrogenação do benzeno.	21
Figura 1.11 - Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água.	22
Figura 1.12 – Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento em cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno.	23
Figura 1.13 – Influência da adição de TiCl ₃ ao meio reacional sobre o rendimento máximo de cicloexeno.	26
Figura 1.14 – Influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e rendimento de cicloexeno.	28
Figura 1.15 – Influência da temperatura de reação sobre o rendimento de cicloexeno.	30
Figura 2.1 – Efeito da temperatura sobre a área específica do pentóxido de nióbio HY-340.	32

Figura 2.2 - Esquema da instalação experimental para TPR.	40
Figura 2.3 – Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos.	42
Figura 2.4 – Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno.	44
Figura 3.1 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpP _p SpP.	50
Figura 3.2 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpP _S SpM.	51
Figura 3.3 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpM _S SpM.	52
Figura 3.4 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpG _S SpM..	52
Figura 3.5 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpP _S SpG.	53
Figura 3.6 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpM _S SpG.	54
Figura 3.7 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpG _S SpG.	54
Figura 3.8 – Distribuição de tamanho de partícula para Nb_2O_5 hidratado.	55
Figura 3.9 - Difratoograma de raios-x do suporte Al_2O_3 -dpP _p SpP.	56
Figura 3.10 - Difratoograma de raios-x do suporte Al_2O_3 -dpP _S SpM.	57
Figura 3.11 - Difratoograma de raios-x do suporte Al_2O_3 -dpP _S SpG.	58
Figura 3.12 - Difratoograma de raios-x Nb_2O_5 hidratado.	58
Figura 3.13 - Difratoograma de raios-x do suporte Nb_2O_5 -dpP _p SpM.	59
Figura 3.14 - Difratoograma de raios-x do suporte Nb_2O_5 -dpP _p SpP.	60
Figura 3.15 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/ Al_2O_3 com área específica média.	63
Figura 3.16 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/ Al_2O_3 com área específica grande.	64

Figura 3.17 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com diâmetro médio de partícula pequeno.	65
Figura 3.18 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com diâmetro de partícula médio.	66
Figura 3.19 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com diâmetro médio de partícula grande.	67
Figura 3.20 - Perfis de RTP para catalisadores de Nb ₂ O ₅ com diâmetro médio de partícula pequeno.	68
Figura 3.21 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/Nb ₂ O ₅ com diâmetro médio de partícula pequeno e área específica pequena.	69
Figura 3.22 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/Nb ₂ O ₅ com diâmetro médio de partícula pequeno e área específica média.	70
Figura 3.23 - Efeito do diâmetro médio de partícula para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com área específica média.	72
Figura 3.24 - Efeito do diâmetro médio de partícula para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com área específica grande.	73
Figura 3.25 - Efeito área específica para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com diâmetro médio de partícula pequeno.	73
Figura 3.26 - Efeito área específica para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com diâmetro médio de partícula médio.	74
Figura 3.27 - Efeito área específica para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ com diâmetro médio de partícula grande.	74
Figura 3.28 - Efeito área específica para catalisadores de nióbia com diâmetro médio de partícula pequeno.	75
Figura 3.29 - Efeito da natureza do suporte para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/Nb ₂ O ₅ com diâmetro médio de partícula pequeno e área específica pequena.	76
Figura 3.30 - Efeito da natureza do suporte para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/Nb ₂ O ₅ com diâmetro médio de partícula pequeno e área específica média.	76
Figura 3.31 - Efeito da morfologia sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/Nb ₂ O ₅ .	78

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Efeito dos sais precursores sobre o desempenho catalítico de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ , para uma conversão de 10% de benzeno.	15
Tabela 1.2 – Composição química de catalisadores Ru/CeO ₂ submetidos a tratamentos de ativação.	16
Tabela 1.3 – Rendimento máximo de cicloexeno (R _{máx}) com catalisadores de Ru na ausência e na presença de TiCl ₃ no meio reacional.	25
Tabela 2.1 – Áreas específicas, diâmetros de partícula nominais e nomenclatura dos catalisadores.	31
Tabela 2.2 – Estrutura calcinada do pentóxido de nióbio HY – 340 a várias temperaturas e analisadas por DRX.	33
Tabela 2.3 – Condições da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno.	42
Tabela 2.4 – Condições das Análises Cromatográficas.	43
Tabela 3.1 – Diâmetro de partícula nominal e experimental para os suportes.	49
Tabela 3.2 – Áreas específicas obtidos para suportes e catalisadores.	60
Tabela 3.3 – Composição química de catalisadores de Ru não reduzidos.	62
Tabela 3.4 – Consumo de H ₂ nos perfis de TPR dos catalisadores.	71
Tabela 3.5 – Desempenho catalítico na hidrogenação parcial do benzeno.	79

Introdução

A hidrogenação parcial de compostos aromáticos é uma reação química de interesse científico e industrial, notadamente por encontrar uma importante aplicação para a proteção ambiental. Face às severas restrições atuais quanto à presença de compostos aromáticos tóxicos em combustíveis derivados do petróleo, a hidrogenação parcial representa um tratamento alternativo promissor, sem perda significativa de octanagem (DIETZCH *et al.*, 2000). O benzeno, em particular, tem sido empregado como substrato em diversos estudos sobre esse assunto, uma vez que o cicloexeno formado também pode ser utilizado na síntese de diversos compostos orgânicos (SATO *et al.*, 1998).

Todos os metais classicamente empregados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, porém os catalisadores à base de rutênio têm recebido maior destaque, pois conduzem aos maiores rendimentos de cicloexeno (RYLANDER, 1985). A natureza dos sais precursores de rutênio também pode influenciar a atividade e a seletividade catalítica. Os catalisadores de rutênio preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos com relação aos precursores de rutênio não clorados, quando empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno (NUNES, 1990).

Sabe-se que para obter maiores rendimentos com os catalisadores de rutênio nessa reação, a presença de água no meio reacional é necessária. No caso da hidrogenação em fase líquida, é preciso que o catalisador tenha um caráter hidrofílico, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional.

Em 1992, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou suas pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida, através de uma colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia de Paulínia - SP. Assim, MERTZWEILLER *et al.* (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, do tipo de solvente (metilcicloexano, octanol e isopropanol) e das condições de reação na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, conduzida em meio reacional trifásico. Posteriormente, CARVALHO (1996) desenvolveu um estudo sobre a influência da presença de zinco em catalisadores Ru/Al₂O₃, no qual constatou que a

presença do aditivo, num determinado teor otimizado, aumenta o rendimento de cicloexeno. Por sua vez, MOURA (1998) estudou a influência dos suportes titânia e alumina. Os resultados mostraram que o catalisador Ru/TiO₂, reduzido a 473 K, apresentou um desempenho melhor que o do sistema Ru/Al₂O₃ preparado nas mesmas condições. Em seu trabalho sobre a influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores de Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂, SILVA (2000) observou um melhor desempenho do catalisador suportado em titânia e aditivado com Zn. ZONETTI (2003) investigou a influência das etapas de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂, e concluiu que a etapa de calcinação é prejudicial ao desempenho do catalisador. A seguir, MOURA (2004) estudou a influência da adição de Ti, Eu, Sm e Yb sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de rutênio suportados em Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ e La₂O₃, bem como no caso da adição de tais elementos ao meio reacional trifásico de hidrogenação parcial do benzeno. Os maiores rendimentos de cicloexeno foram obtidos com o catalisador aditivado com Ti e suportado em céria, com a presença de TiCl₃ no meio reacional. Paralelamente, NAVARRO (2004) estudou a influência da adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂, bem como ao meio reacional trifásico, empregando as mesmas condições que MOURA (2004). Na reação de hidrogenação parcial do benzeno, o sistema 5%Ru.1%Ti/CeO₂ levou aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno, qualquer que tenha sido o volume de solução de TiCl₃ adicionado ao meio reacional. Para todos os catalisadores estudados, os resultados evidenciaram a existência de uma quantidade ótima do aditivo TiCl₃ no meio reacional. Nesse trabalho, o rendimento máximo de cicloexeno atingiu o maior valor obtido no LDPC, até então, estando em torno de 24 % para uma conversão de benzeno de cerca de 50 %.

Recentemente, catalisadores suportados em nióbia (Nb₂O₅) têm sido testados em reações de hidrogenação (BRAYNER et al., 2000), com vantagens em relação à atividade e seletividade de catalisadores preparados a partir de outros suportes, tais como Al₂O₃ e TiO₂. Entretanto, estudos sobre catalisadores de Ru/Nb₂O₅ ainda são relativamente escassos, sendo principalmente voltados para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch [KUNIMORI et al. (1994), HIRAMOTO et al. (1993) e UTAKA et al. (2003)]. Catalisadores de rutênio suportados em Al₂O₃ (220 m²/g) e Nb₂O₅ (15 m²/g) também foram estudados por GASPAR et al. (2004), objetivando hidrogenar parcialmente o benzeno em fase líquida. Os autores concluíram que as maiores seletividades de cicloexeno foram observadas com os

catalisadores de Ru/Nb₂O₅. No entanto, a grande diferença entre os valores das áreas específicas dos suportes empregados (220 m²/g para Al₂O₃ e 15 m²/g para Nb₂O₅) pode ter influenciado o desempenho dos catalisadores estudados.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito da morfologia dos suportes sobre o desempenho de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅, destinados à hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Para tanto, catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ foram preparados a partir dos respectivos suportes, com áreas específicas e granulometrias diversas, de modo a obter uma fração mássica de metal de 5%. A preparação foi realizada através do método de impregnação a seco, a partir do precursor clorado RuCl₃.xH₂O, empregando-se o tratamento térmico de redução a 573 K.

Os sólidos obtidos foram caracterizados através das técnicas de Distribuição do tamanho de partícula, Difração de Raios-X, Adsorção de N₂ (método B.E.T.), Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X, bem como por meio de Redução à Temperatura Programada. Os desempenhos dos catalisadores preparados foram avaliados nas reações de hidrogenação parcial do benzeno, empregando-se um reator Parr do tipo "slurry". Todas as reações foram conduzidas à pressão constante de hidrogênio de 5 Mpa e à temperatura de 373 K, em meio reacional trifásico contendo água.

A seguir, o Capítulo I apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto, de modo a ressaltar aspectos importantes da reação de hidrogenação parcial do benzeno.. Por sua vez, o Capítulo II apresenta uma descrição dos métodos experimentais empregados para a realização do estudo, notadamente no que se refere às técnicas de caracterização física e química dos suportes e dos catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ preparados, assim como das condições reacionais adotadas para a hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno. O Capítulo III trás os resultados experimentais obtidos através das caracterizações e dos testes catalíticos, com as discussões pertinentes, tendo-se, por fim no as conclusões elaboradas e algumas sugestões para estudos futuros sobre o tema.

Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

1.1 – Características da Reação

A reação de hidrogenação do benzeno é uma reação sucessiva exotérmica, favorável termodinamicamente à produção de cicloexano (CARVALHO, 1996). A Figura 1.1 apresenta os valores de entalpia e energia de Gibbs de reação. Pode-se constatar por esses valores que a obtenção do produto intermediário, cicloexeno, é amplamente desfavorável. Contudo, pesquisas recentes têm levado a rendimentos de cicloexeno significativos, apesar de não poder evitar a formação de cicloexano em grandes quantidades. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário, é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados.

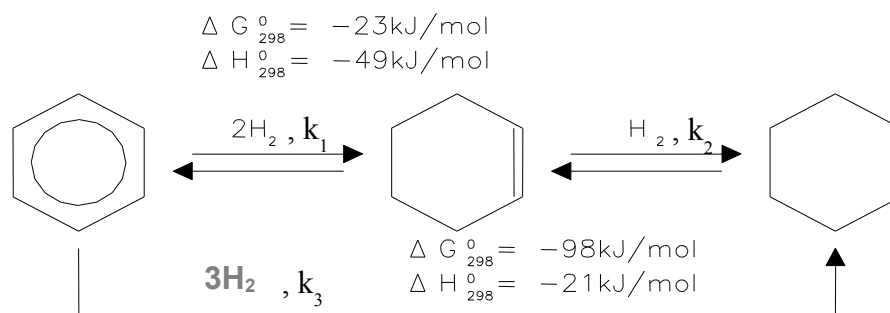


Figura 1.1 – Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (CARVALHO, 1996).

O mecanismo mais aceito para a hidrogenação catalítica do benzeno, mostrado na Figura 1.2, é baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para hidrogenações catalíticas, no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir ou sofrer dessorção para o meio. Tal mecanismo permite uma melhor visualização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos de cicloexeno, a despeito das limitações termodinâmicas. Nessas condições, pode-se considerar que uma seletividade de cicloexeno mais elevada somente pode ser esperada quando o intermediário estiver fracamente ligado à superfície do catalisador, ocorrendo sua dessorção antes de sua hidrogenação a cicloexano. De acordo com este mecanismo, o cicloexeno é o primeiro produto de reação com efetiva chance de dessorver para a fase fluida, uma vez que o cicloexadieno não é um produto estável na

superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito superior à sua taxa de dessorção.

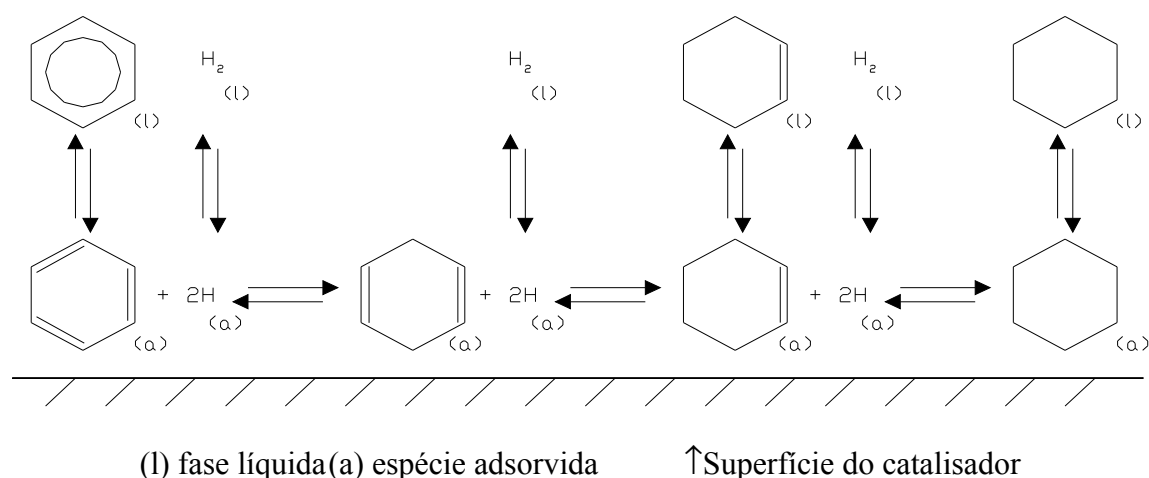


Figura 1.2 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII (STRUIJK et al, 1992).

1.2 – Importância Industrial e Ambiental

A hidrogenação parcial do benzeno, para obtenção de cicloexeno, é uma reação química de grande interesse científico e industrial [ODENBRAND *et al.* (1981), STRUIJK *et al.* (1992 a e b), HRONEC *et al.* (1996) e RONCHIN *et al.* (2001)]. O cicloexeno, com sua dupla ligação de alta reatividade, é um atrativo químico industrial para a síntese de compostos orgânicos (HRONEC, et al.(1996)) e também material bruto para a produção de cicloexanona e cicloexanol, os quais são utilizados para a produção de poliamidas como o Nylon, além de seus derivados serem estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina [SETOYAMA et al. (1992), RICHARD et al. (1995), ASHIDA et al. (1999), RONCHIN (2001)].

Além de o cicloexeno ser um atrativo químico, esta reação é uma aplicação alternativa interessante para o benzeno, visto que severas restrições ambientais, impostas pela legislação, têm limitado a presença de aromáticos em combustíveis [DIETZSCH *et al.*, 2000]. No passado, o foco principal para a melhoria da qualidade de combustíveis como o óleo diesel concentrava-se no teor de enxofre, mas atualmente, outras propriedades, associadas às emissões e desempenho, também estão se tornando mais restritivas (DAUZACKER *et al.*, 2002). O teor alto de aromáticos no óleo diesel leva a queda da

qualidade do combustível e contribui para a formação de emissões indesejadas de gases exaustores. Devido aos riscos à saúde que estão associados a essas emissões, regulamentações ambientais regem a composição dos combustíveis, levando a limitação de aromáticos (STANISLAUS *et al*, 1994).

No Brasil, o óleo diesel é utilizado em larga escala nos transportes coletivos e de cargas, contribuindo para a poluição atmosférica. Um dos principais fatores para reduzir a poluição envolve a qualidade do combustível. Por este motivo o processo de hidrodesaromatização (HDA) tornou-se fundamental para que o produto final tenha qualidade de ignição e nível de emissões exigidos pelas futuras especificações (DAUZACKER *et al*, 2002).

O processo de HDA pode ser dividido em dois grupos: o moderado e o profundo. No primeiro caso, são utilizados catalisadores a base de Ni-Mo e Ni-W na forma sulfetada, suportados em alumina. Já o HDA profundo, quando a concentração de aromáticos no produto pode ficar abaixo de 5%, usualmente é realizado com catalisadores à base de metais nobres, que são suportados em zeólita, alumina ou sílica-alumina. Estes catalisadores são bem mais ativos que os primeiros, podendo operar em temperaturas entre 50 e 100 °C mais baixas. Isso, por sua vez, permite a utilização de pressões parciais de hidrogênio também menores (DAUZACKER *et al*, 2002).

1.2.1 – Produção de Nylon

O processo mais difundido industrialmente para a produção do nylon, parte da hidrogenação total do benzeno (Figura 1.3). O cicloexano obtido sofre uma oxidação catalítica, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, com rendimento entre 65 e 90%, mas para baixas conversões, da ordem de 5 a 12%. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) a mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do nylon 6. (ii) a mistura é desidrogenada com um catalisador de óxido de zinco, para obter cicloexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do nylon 6 (CHIN e LEE, 1988 apud CARVALHO, 1996).

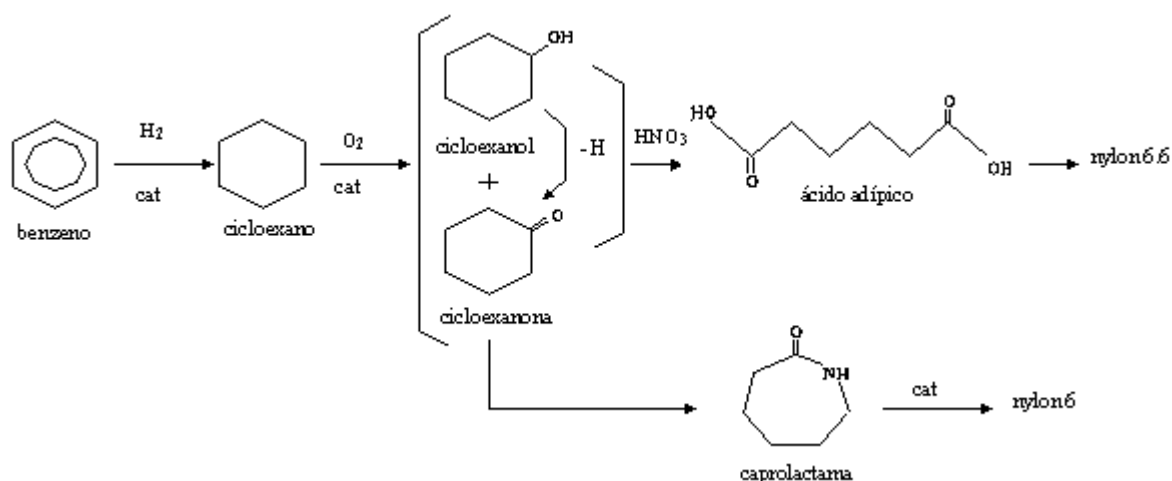


Figura 1.3 – Rota para a produção do nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano (CARVALHO, 1996).

O primeiro processo de produção de nylon 6 e também do nylon 6.6, foi a partir da hidrogenação do fenol (Figura 1.4), pelo qual se obtém diretamente cicloexanona em proporções desejadas, por meio da utilização de catalisadores adequados. Nesse caso, tipicamente, são empregados catalisadores à base de Ni, conteúdo Co, Cu ou Mn, suportados em alumina, ou ainda em ácido silícico, para a produção de cicloexanol, obtendo-se rendimentos de até 98%. A hidrogenação do fenol a cicloexanona pode ser realizada em fase vapor com uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru, Rb e Os, levando a rendimentos de 95 para 100% de conversão. A grande vantagem dessa rota industrial é a obtenção direta da cicloexanona, em proporções desejadas, caso se queira produzir a caprolactama para produção de nylon 6. No entanto, uma das principais desvantagens deste processo é o maior custo do fenol frente ao benzeno.

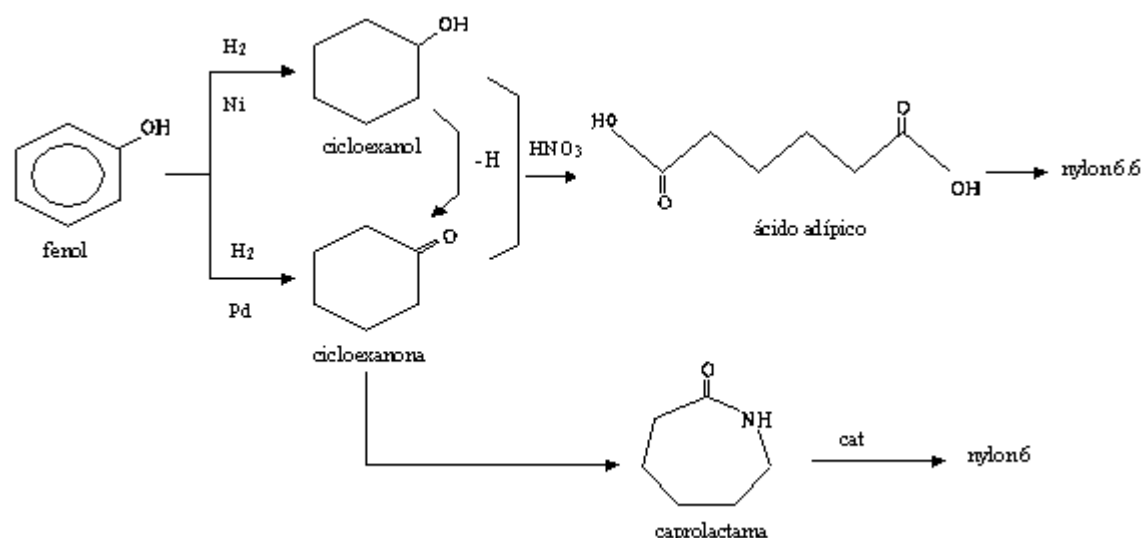


Figura 1.4 – Rota para a produção do nylon através da hidrogenação catalítica do fenol (CARVALHO, 1996).

Já o processo através da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno (Figura 1.5) não é muito utilizado industrialmente, mas reúne vantagens dos dois processos descritos anteriormente: matéria-prima mais barata e produção de cicloexanona em proporções desejadas. Nele, o cicloexanol é obtido facilmente pela hidratação catalítica do cicloexeno. Em seguida, tem-se uma desidrogenação a cicloexanona (para a produção do nylon 6) ou uma oxidação com o ácido nítrico (para a produção do nylon 6.6). No entanto, uma grande desvantagem desse processo, com relação aos anteriores, é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno, cuja separação é difícil e de custo elevado.

Cabe ressaltar que o ácido adípico é um produto químico importante utilizado na fabricação do nylon 6.6, que está presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus, partes de automóvel, etc. Sua produção mundial gira em torno de 2,2 milhões de toneladas ao ano e utiliza, em geral, ácido nítrico como agente oxidante, em uma de suas etapas. Esse processo industrial é responsável pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8% de todo o N₂O antropogênico, considerado um dos principais contribuintes para o efeito estufa e também para a destruição da camada de ozônio (CARVALHO, 1996).

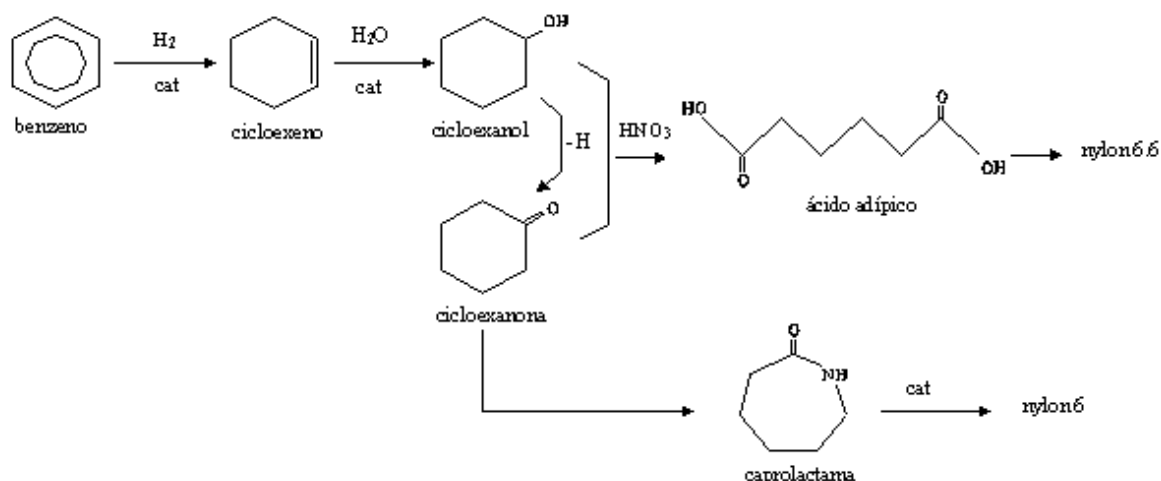


Figura 1.5 – Rota para a produção do nylon através da reação de hidrogenação catalítica parcial do benzeno (CARVALHO, 1996).

Pesquisadores da Universidade de Nagoya, situada no Japão, desenvolveram uma rota alternativa para a produção de ácido adípico, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida pela oxidação direta do cicloexeno obtido (Figura 1.6). Essa rota emprega condições de catálise de transferência de fase (CTF) e água oxigenada concentrada, como agente oxidante (SATO *et al.*, 1998). Tal processo apresenta alto rendimento, não gera resíduos tóxicos e utiliza condições mais brandas de temperatura. Os pesquisadores garantem que é um processo seguro, menos corrosivo e que pode ser empregado em larga escala sem maiores problemas operacionais.

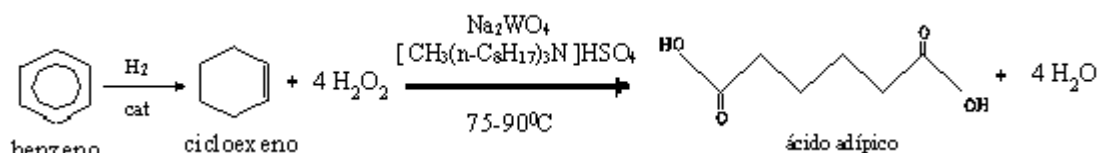


Figura 1.6 – Rota ecológica para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno (SATO *et al.*, 1998).

1.3 – Os Catalisadores

Os catalisadores são materiais que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente em uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

A reação de hidrogenação do benzeno praticamente não ocorre na ausência de catalisador. No equilíbrio termodinâmico, pode ser esperado apenas 0,1% de rendimento para o produto desejado na hidrogenação parcial do benzeno, o cicloexeno. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário, é necessária a aplicação de uma estratégia cinética com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados. Por isso, a escolha do catalisador adequado é de extrema importância para essa reação.

Todos os metais classicamente empregados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, mas as suas atividades para esta reação seguem a ordem Rh>Ru>>Pt>>Pd>Ni>Co [RYLANDER (1985) apud MOURA (1998)].

Os catalisadores utilizados na reação podem ser mássicos ou suportados. A maioria dos metais utilizados como catalisadores são: Ni, Pd, Pt e Ru (HRONEC *et al.*, 1996), sendo o rutênio o metal mais ativo, o que resulta em maior seletividade em cicloexeno [KLOSON *et al.* (1995 e 1997), MIZUKAMI E NIWA (1993), NAGAHARA *et al.* (1997), RONCHIN *et al.* (1999), STRUIJK *et al.* (1992)].

Conforme STRUIJK *et al.* (1992), o rutênio pode ser utilizado na forma de metal puro, como liga ou suportado. Os sais modificadores adicionados ao meio reacional provavelmente causam um envenenamento parcial, e ao mesmo tempo modificam a estrutura do catalisador, resultando assim em uma melhora na seletividade e no rendimento de cicloexeno. A presença de água é uma condição essencial. A reação tem sido desenvolvida em temperaturas moderadas, na faixa de 400 a 500 K e pressão de hidrogênio na faixa de 1,0 – 10 MPa.

Metais como o rutênio e cobre foram utilizados como catalisadores e promotores, respectivamente, na hidrogenação catalítica do benzeno em cicloexeno, por MIZUKAMI *et al.* (1993), sendo a presença da água condição necessária para a reação, como aditivo ao meio reacional ou solvente. A temperatura ótima da reação foi de 443-463 K e pressão de 5,9-7,8 MPa. Os catalisadores foram preparados via impregnação a seco e pelo método sol-gel. Os pesquisadores observaram que os catalisadores suportados apenas produziam efetivamente cicloexeno na presença de hidróxido de sódio, sulfato de ferro ou sulfato de cobalto no meio reacional, e que o catalisador precisava ser envenenado por aditivos corrosivos para formar o cicloexeno. No entanto, isso não ocorreu para sólidos preparados pelo método sol-gel, ativados com hidrogênio antes mesmo da calcinação. Foi atribuído o

desempenho do catalisador à menor capacidade de adsorção de hidrogênio, o que diminui a taxa de hidrogenação direta do cicloexano, bem como a adsorção de cicloexeno.

Em 1992, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou suas pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno, em colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia de Paulínia-SP. Assim, MERTZWEILLER *et al.* (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, do tipo de solvente (metilcicloexano, octanol e isopropanol) e das condições de reação na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, conduzida em meio reacional trifásico. Posteriormente, CARVALHO (1996) desenvolveu um estudo sobre a influência da presença de zinco em catalisadores Ru/Al₂O₃, no qual constatou que a presença do aditivo, num teor otimizado, pode elevar o rendimento de cicloexeno. Por sua vez, MOURA (1998) estudou a influência dos suportes titânia e alumina. Os resultados mostraram que o catalisador Ru/TiO₂, reduzido a 473K, apresentou um desempenho melhor que o do sistema Ru/Al₂O₃ preparado nas mesmas condições. Em seu trabalho sobre a influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores de Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂, SILVA (2000) observou um melhor desempenho do catalisador suportado em titânia e aditivado com Zn. ZONETTI (2003) investigou a influência das etapas de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂, e concluiu que a etapa de calcinação é prejudicial ao desempenho do catalisador. A seguir, MOURA (2004) testou a influência da adição de Ti, Eu, Sm e Yb sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de rutênio suportados em Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ e La₂O₃, bem como sobre o meio reacional trifásico de hidrogenação parcial do benzeno. Os maiores rendimentos de cicloexeno foram obtidos com o catalisador aditivado com Ti e suportado em céria, com a presença de TiCl₃ no meio reacional. Paralelamente, NAVARRO (2004) estudou a influência da adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂, bem como ao meio reacional trifásico, empregando as mesmas condições que MOURA (2004). Na reação de hidrogenação parcial do benzeno, o sistema Ru1%Ti/CeO₂ levou aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno para qualquer que seja o volume de solução de TiCl₃ adicionado ao meio reacional. Para todos os catalisadores estudados os resultados evidenciaram a existência de uma quantidade ótima do aditivo TiCl₃ no meio reacional. Nesse trabalho o rendimento máximo de cicloexeno foi o maior valor obtido no LDPC, até então, em torno de 24% para uma conversão de benzeno

de 50%.

1.4 – A Influência da Natureza do Suporte

Os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento de cicloexeno, foram obtidos através dos catalisadores mássicos de rutênio (SOEDE *et al.*, 1993). No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com presença de água. Nesse caso, o suporte, com caráter hidrofílico, pode ser importante para conseguir melhores desempenhos catalíticos, por razões expostas adiante.

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a promoção da área superficial específica do catalisador. O suporte ideal é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

As propriedades químicas dos catalisadores de rutênio podem ser modificadas quando esse metal é incorporado a diferentes suportes. Tais modificações podem ser atribuídas à interação entre o metal e o suporte, segundo TAUSTER *et al.* (1978).

HRONEC *et al.* (1996) pesquisaram o efeito do suporte sobre a seletividade de cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno. Para isso, catalisadores de rutênio suportados em carvão e em polímeros aniônicos foram preparados. As condições reacionais empregadas no estudo foram as seguintes: temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 1,5 MPa, 2 mL de benzeno, 0,75 mL de água e 200 mg de catalisador. Os resultados mostraram uma maior seletividade de cicloexeno com os catalisadores suportados em resinas aniônicas, em relação aos catalisadores suportados em carvão. Tal efeito pode ser explicado com base na hidrofiliabilidade do suporte em água, o que garante uma boa acessibilidade das partículas dispersas do metal no interior do suporte polimérico hidrofílico.

GASPAR *et al.* (2004) empregaram catalisadores de rutênio suportados em Al_2O_3

(220 m²/g) e Nb₂O₅ (15 m²/g) na hidrogenação parcial do benzeno. Os suportes foram previamente calcinados a 873 K e, após a impregnação, os catalisadores foram calcinados a 773 K durante 4 horas. As reações foram conduzidas em um reator Parr, à temperatura de 423 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa e com 100 mL de benzeno. A maior seletividade de cicloexeno foi obtida com o catalisador Ru/Nb₂O₅. No entanto, o suporte Nb₂O₅ possui uma menor área específica, o que pode influenciar a dessorção do cicloexeno formado.

Segundo GASPAR *et al.* (2004), a interação rutênio-suporte e a presença de cloreto nos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ afetam a atividade e a seletividade a cicloexeno na hidrogenação parcial seletiva de benzeno. O aumento da atividade com o aumento do teor do rutênio é provocado pela diminuição da interação rutênio-suporte, principalmente no catalisador Ru/Al₂O₃. As maiores seletividades a cicloexeno foram observadas com os catalisadores Ru/Nb₂O₅, mostrando-se uma boa alternativa aos catalisadores preparados com os suportes atuais (Al₂O₃ e SiO₂).

A Figura 1.7 apresenta a seletividade a cicloexeno ao longo do teste catalítico. Todas as amostras apresentaram máxima seletividade no início da reação (10 min.), quando a conversão era menor, diminuindo em seguida (GASPAR *et al.* (2004)). Este comportamento também foi observado por MAZZIERI *et al.* (2003). Nos dois grupos de catalisadores estudados, com 0,6 e 2% rutênio, a seletividade foi maior nas amostras suportadas em Nb₂O₅. A Figura 1.7 mostra a seletividade a cicloexeno ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio.

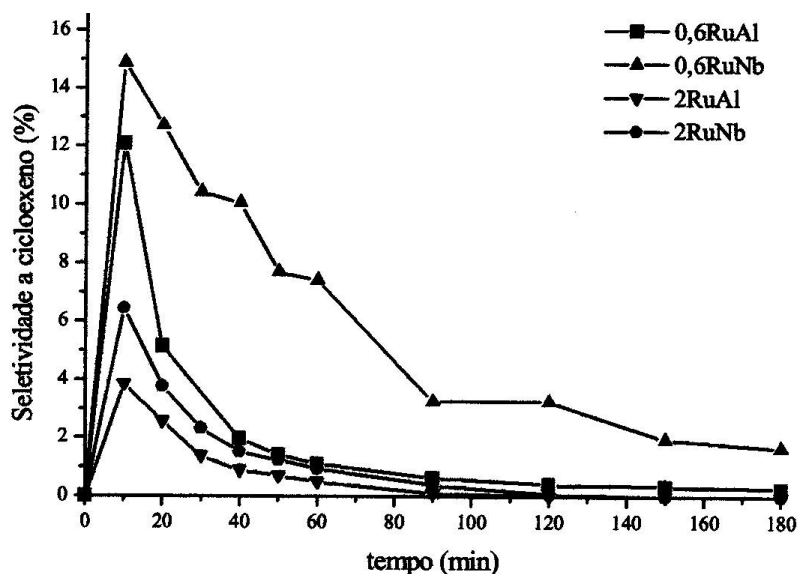


Figura 1.7 – Seletividade de cicloexeno ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru (GASPAR, 2004).

1.5 – A Natureza dos Sais Precusores de Rutênio

O sal precursor, mesmo após ser submetido a etapas de calcinação e ativação do catalisador, pode deixar contaminantes sobre o sólido, os quais poderão influenciar desempenho catalítico. Em particular, os íons cloreto, remanescentes de precursores clorados, podem influenciar dispersão metálica e quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador (NUNES *et al.* 1990).

De uma forma geral, catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos, com relação aos respectivos precursores não clorados, no caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno. MILONE *et al.* (1996) estudaram três diferentes sais precursores de rutênio empregados na preparação de catalisadores de Ru/Al₂O₃ para a hidrogenação do benzeno. Os autores observaram que a seletividade de cicloexeno depende do precursor usado na preparação do catalisador (Tabela 1.1). Os catalisadores preparados a partir de RuCl₃ são mais seletivos do que os catalisadores preparados a partir de Ru(acac)₃ ou Ru(NO)(NO₃)₃. Os autores concluíram que o melhor desempenho catalítico pode ser devido à presença do cloro residual na superfície do catalisador.

Tabela 1.1 - Efeito dos sais precursores sobre o desempenho catalítico de catalisadores de Ru/Al₂O₃, para uma conversão de 10% de benzeno (MILONE et al, 1996).

Precursor	Fração mássica de Ru (%)	Seletividade de C ₆ H ₁₀ (%)
RuCl ₃	1	15
RuCl ₃	2	16
RuCl ₃	4	17
RuCl ₃	10	18
Ru(acac) ₃	1	10
Ru(acac) ₃	2,5	8
Ru(acac) ₃	4	11
Ru(NO)(NO ₃) ₃	1	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	2,5	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	4	7

1.6 – Influência do Tratamento Térmico dos Catalisadores de Rutênio

Após impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Para isso, normalmente é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação), que são fundamentalmente de dois tipos: calcinação e/ou redução. Normalmente, a etapa de calcinação é anterior à de redução, tendo como principal objetivo fixar a estrutura do precursor. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é frequentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa.

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério, empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar, à temperatura de 473 K ou 673 K, e/ou reduzidos a 523 K, 773 K e 1023 K sob atmosfera de H₂. Os resultados da análise química realizada através de EDX (Tabela 1.2) revelaram que a fração mássica de cloro no catalisador diminui significativamente quando os sólidos são submetidos a tratamentos de ativação.

Tabela 1.2 – Composição química de catalisadores Ru/CeO₂ submetidos a tratamentos de ativação (ZONETTI, 2003).

Sólido	Frações Mássicas (%)			
	O	Ce	Cl	Ru
NCNR	13	81	2,6	3,5
NCR500	16	78	1,0	5,5
C400NR	19	74	0,7	6,0

NCNR = sólido não calcinado e não reduzido

NCR500 = sólido não calcinado e reduzido a 773 K

C400NR = sólido calcinado a 673 K e não reduzido

A reação de hidrogenação do benzeno foi conduzida à temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, com 200 mg de massa de catalisador e uma taxa de agitação de 1.500 rpm. A autora concluiu que a etapa de calcinação, seguida ou não de redução, é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂. Por sua vez, a redução direta a 773 K conduz a catalisadores mais ativos, bem como a maiores rendimentos de cicloexeno ao longo de toda reação (Figura 1.8 - Catalisador NC500R), com relação ao catalisador calcinado a 673 K e reduzido a 773 K (Figura 1.8 - catalisador 400C500R).

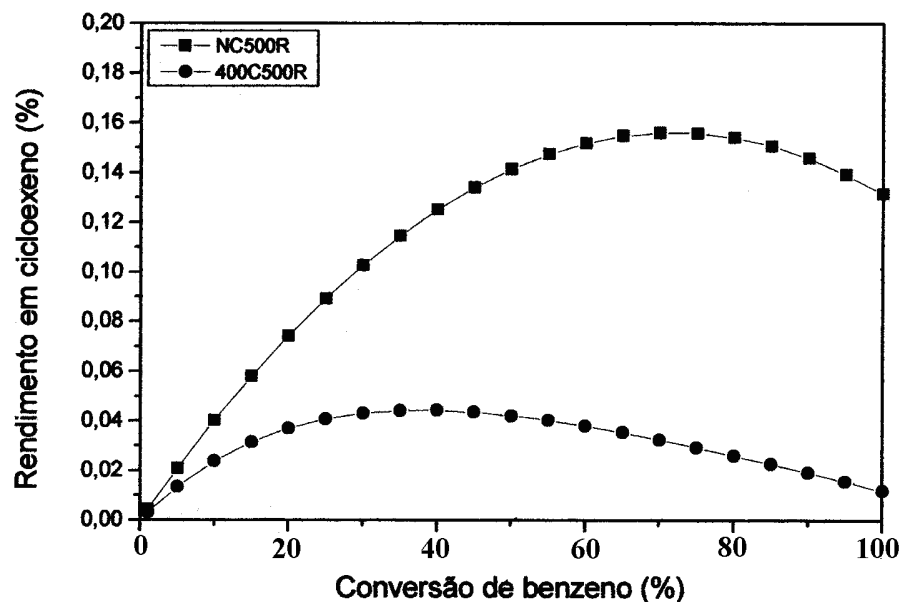


Figura 1.8 – Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador Ru/CeO₂ na reação de hidrogenação parcial do benzeno (ZONETTI, 2003).

O procedimento de ativação tem um forte efeito na atividade de catalisadores de rutênio preparados a partir de precursores clorados (KOOPMAN *et. al.* 1981). Catalisadores de Ru/SiO₂, obtidos a partir da redução direta de RuCl₃/SiO₂, apresentaram um aumento na atividade, para a reação de hidrogenação do benzeno na fase líquida, com o aumento da temperatura de redução (663 K a 963 K). Entretanto, para catalisadores Ru/SiO₂ preparados a partir de uma calcinação a 673 K, seguida de redução do RuCl₃/SiO₂ a diferentes temperaturas (573 K a 973 K), a atividade mostrou-se independente da temperatura de redução empregada. Resultados de adsorção e dessorção com H₂ e de difração de raios X indicam que não só a dispersão do metal, mas também a superfície ativa do metal aumentam com a temperatura de redução, para os catalisadores obtidos a partir da redução direta do RuCl₃/SiO₂ (KOOPMAN *et. al.* 1981). Esse comportamento foi explicado com base em uma provável remoção progressiva de impurezas da superfície dos catalisadores, provavelmente o cloro.

A influência do cloro sobre o comportamento de redução foi estudada em catalisadores de rutênio suportado em Al₂O₃ e SiO₂ (JINXIANG *et. al.* 1988). Os

catalisadores foram preparados por impregnação a seco dos suportes com uma solução aquosa de RuCl_3 , e posteriormente calcinados a 753 K durante 4 horas. Para estudar o potencial de redutibilidade, os catalisadores preparados foram submetidos a repetidos ciclos de redução-oxidação-redução, com um aumento progressivo da temperatura de oxidação em cada ciclo (473 K a 753 K). Resultados de uma análise térmica diferencial mostraram que as áreas dos picos, durante a fase de redução, aumentaram com a temperatura de oxidação. Segundo os autores, os repetidos ciclos de oxidação e redução podem ter eliminado parte do cloro residual dos catalisadores, tornando-os mais suscetíveis à redução.

NUNES *et. al.* (1990) estudaram a eliminação de cloreto, após as etapas de preparação de catalisadores de rutênio suportados em sílica, preparados com diferentes precursores clorados (RuCl_3 e H_2RuCl_6). Os autores observaram que o composto precursor tem grande influência sobre a descloração, sendo que para o precursor H_2RuCl_6 se tem uma maior facilidade de descloração do catalisador do que para os preparados com RuCl_3 . Entretanto, quando se introduz a etapa de calcinação no sistema, não se observa diferença na percentagem de descloração das amostras preparadas com os diferentes precursores. O desempenho catalítico dos catalisadores Ru/SiO_2 foi avaliado através da reação de hidrogenólise do cicloexano, a qual apresentou uma energia de ativação sensivelmente menor para o catalisador com menor grau de eliminação de cloro do que aquele com descloração total. Segundo os autores, tais resultados indicam que pode haver algum efeito do cloro sobre o estado eletrônico do rutênio.

As propriedades físico-químicas, bem como a seletividade na hidrogenação parcial do benzeno, foram estudadas para catalisadores de $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, preparados com o precursor RuCl_3 e submetidos a diferentes procedimentos de ativação, envolvendo as etapas seguintes: calcinação a 773 K, redução a 673 K e lavagem com solução aquosa de 10% de NH_4OH (MAZZIERI *et. al.* 2003). Resultados de TPR, XPS, FTIR e quimissorção de H_2 revelaram que não há diferença significativa no teor de cloro quando os catalisadores calcinados são submetidos ou não à etapa de redução. Porém, quando os catalisadores calcinados são lavados com a solução de NH_4OH e posteriormente reduzidos, há uma redução significativa no teor de cloro com relação aos catalisadores submetidos à calcinação e redução. Testes reacionais mostraram que um alto teor de cloro no catalisador propicia uma maior seletividade de cicloexeno e uma baixa atividade catalítica. O mesmo desempenho reacional foi obtido por GASPAR *et. al.* (2004) para catalisadores de

Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅, com diferentes teores metálicos e preparados por impregnação a seco com RuCl₃.H₂O.

Diversas hipóteses têm sido citadas para explicar o efeito positivo da presença de cloro no aumento da seletividade de cicloexeno, relacionadas a seguir (MILONE et al, 1996):

✓ A presença de cloro residual pode modificar o estado eletrônico dos sítios ativos de rutênio, favorecendo a formação de espécies Ru^(δ+), o que evitaria a hidrogenação direta de benzeno a cicloexano.

✓ Os íons de cloro podem ocupar os sítios de rutênio com mais alta energia, restando os sítios onde a dessorção de cicloexeno seria mais fácil.

✓ Os íons de cloro podem aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, por interação com o hidrogênio da água, o que favoreceria a formação da camada de água sobre o catalisador e, conseqüentemente, melhoraria a produção de cicloexeno.

1.7 – Natureza do Meio Reacional

O meio reacional utilizado para a hidrogenação parcial do benzeno, em geral, é o meio trifásico. O meio é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida contendo substâncias orgânicas (benzeno, solventes e produto da reação), água e aditivos inorgânicos, e uma fase sólida (catalisador).

Segundo JOHNSON E NOWACK (1975), a adição da água no meio reacional pode aumentar o rendimento de cicloexeno. De acordo com STRUIJK *et al.* (1992), a adição da água no meio reacional aumenta de modo significativo o grau de complexidade do sistema, pois há duas fases líquidas, e a transferência de massa é fortemente afetada, uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para então reagirem sobre os sítios ativos.

1.7.1 - Papel da Água

A presença de água no meio reacional é condição necessária para a obtenção de altos rendimentos em cicloexeno, através da hidrogenação catalítica do benzeno. Desde 1975, após a publicação do trabalho de JOHNSON e NOWACK, inúmeros trabalhos têm ratificado tal condição. Com a adição de água, o grau de complexidade do sistema aumenta de modo significativo: têm-se duas fases líquidas e a transferência de massa é fortemente afetada (Fig. 1.9), uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve as partículas de catalisador (Figura 1.9.a), para então reagirem sobre os sítios ativos (Figura 1.9.b-e).

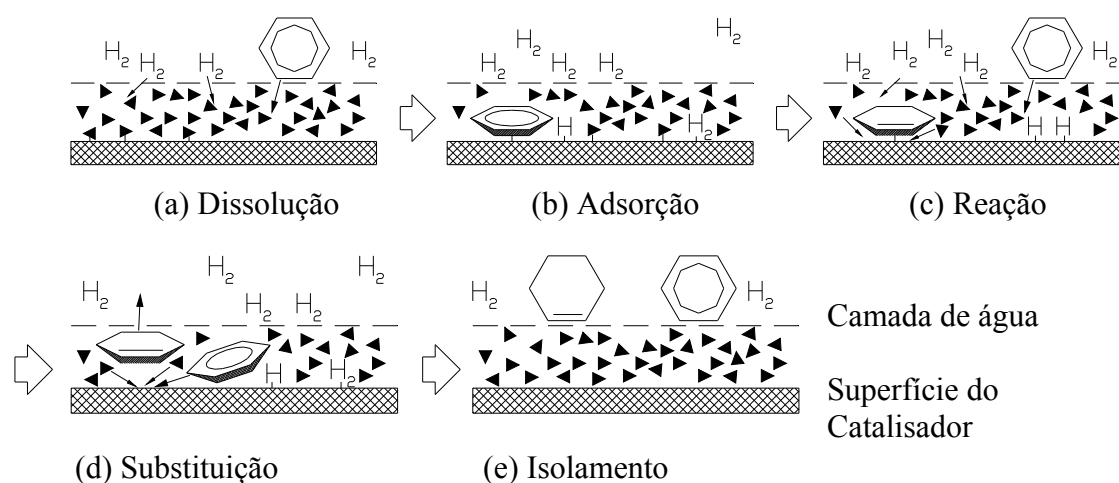


Figura 1.9 - Esquema para a formação do cicloexeno na presença de água (MIZUKAMI *et al.* (1993)).

Alguns mecanismos físicos e químicos têm sido propostos para explicar o forte aumento na seletividade em cicloexeno com a presença de água no meio reacional. Dentre os fatores físicos, está a menor solubilidade do cicloexeno em água frente ao benzeno (Figura 1.10), o que leva a uma diminuição da quantidade de cicloexeno nas proximidades da superfície do catalisador, com conseqüências diretas nas taxas de produção e consumo do intermediário. Altas temperaturas e pressões, da ordem de 170-190 °C e 6,0-8,0 MPa, respectivamente, são condições ótimas para a produção de cicloexeno, e também para favorecer o aumento da concentração relativa de benzeno na camada aquosa (MIZUKAMI *et al.* (1993)).

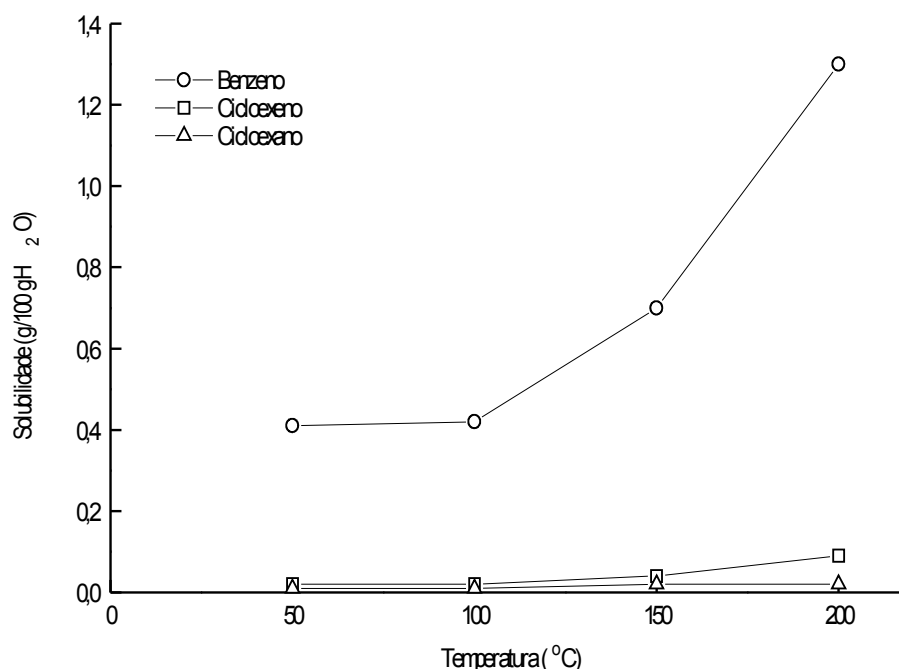


Figura 1.10 - Solubilidade em água das espécies envolvidas na hidrogenação do benzeno (MIZUKAMI *et al.* (1993)).

Desta forma, o papel principal da água é o de expelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador, evitando, assim, sua hidrogenação indesejada a cicloexano (MIZUKAMI *et al.* (1993), STRUIJK *et al.* (1992)). Do ponto de vista químico, ZHANABAEV *et al.* (1991) afirmam que o papel da água em meio reacional envolve a estabilização de duas espécies de rutênio, Ru^0 e $\text{Ru}^{\delta+}$, através da interação oxidativa entre a água e o rutênio metálico em meio redutor. Nos ensaios a 298 K, os autores obtiveram um aumento de seletividade de zero, na ausência de água, para 16% com a introdução de benzeno saturado com água. Os bons resultados de seletividade em cicloexeno não foram atribuídos a nenhum tipo de efeito ligante da água com o rutênio, mas à interação de forças na superfície do metal, que podem expelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador.

Uma consequência direta do papel da água é que, para obter alta seletividade em cicloexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno como também para evitar a sua adsorção (Figura 1.11). Para tanto, é importante o caráter hidrofílico do catalisador, por si

só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional. Assim, procura-se utilizar suportes hidrofílicos para o rutênio, bem como tamanhos reduzidos de partículas, de modo a facilitar o envolvimento do catalisador pela água. Da mesma forma, são importantes a proporção volumétrica entre a água e o meio orgânico e a adição de sais promotores que façam a "ponte" entre o catalisador e o meio aquoso.

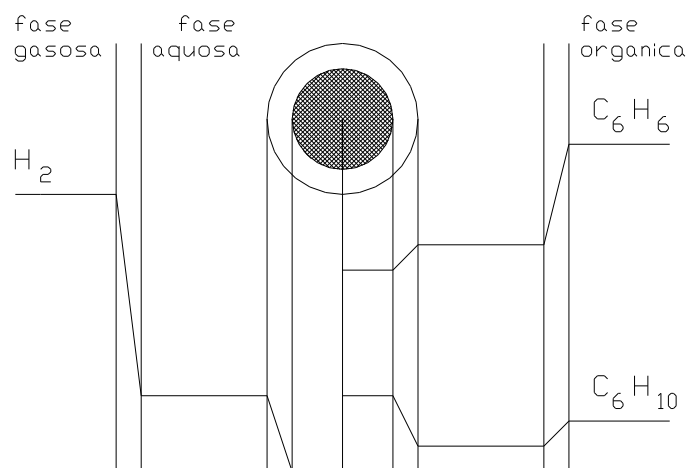


Figura 1.11 - Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água (STRUIJK et al. (1992)).

Como um exemplo evidente do efeito da água, pode-se citar o trabalho de MOURA (1998), no qual catalisadores à base de Rutênio suportados em Al_2O_3 e TiO_2 foram submetidos a ensaios de hidrogenação parcial do benzeno com e sem adição de água no meio reacional (Figura 1.12). Nele pode-se observar que a presença da água altera de modo marcante a conversão na qual o rendimento máximo é atingido. Tal alteração é associada à existência de um regime de transferência de massa do cicloexeno formado, que inibe o retorno deste produto para a superfície do catalisador, de caráter hidrofílico, acumulando-se na fase orgânica. Desta forma, podem-se explicar, também, os rendimentos em cicloexeno significativamente maiores que zero para uma conversão total (100%), observados somente na presença de água.

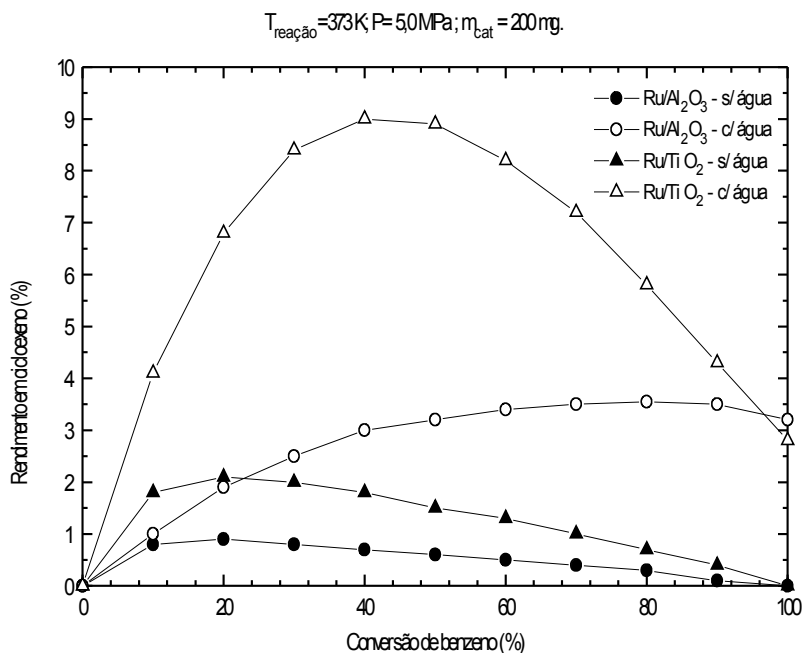


Figura 1.12 – Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento em cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA 1998).

1.7.2 – A Presença de Aditivos

Apesar da presença da água ser necessária para a obtenção de elevados rendimentos de cicloexeno, a adição de sais e outros modificadores da reação é uma condição extremamente importante, a fim de aumentar a seletividade e rendimento desse intermediário. Desta forma, a presença de aditivos no meio reacional, tais como sais metálicos [STRUIJK *et al.* (1992b), NAGAHARA *et al.* (1997), LIU *et al.* (1999), ROCHIN E TONIOLO (2001), WANG *et al.* (2004)], NaOH [DRINKARD (1972), ODEBRAND E LUNDIN (1980), ROCHIN E TONIOLO (2001)] ou compostos contendo hidroxila [HARTOG (1968), NAGAHARA E KOHISHI (1986), ROCHIN E TONIOLO (2001), SPINACÉ E VAZ (2003)] e sais lantanídeos (MOURA, 2004), podem ter um papel importante na reação.

A adição de sais de metal ao meio reacional da hidrogenação do benzeno geralmente leva a um aumento na seletividade com uma diminuição da taxa de reação (STRUIJK *et al.*, 1992b, ZHANABAEV *et al.*, 1991). A queda na taxa de reação deve estar relacionada com a adsorção específica de cátions dos sais, e à sua capacidade de remover o hidrogênio quimissorvido da superfície do catalisador. O ânion do sal, no entanto, tem um

efeito muito mais pronunciado na seletividade do catalisador do que o próprio cátion. Por exemplo, a adição dos sais KCl, KBr e KI, leva a rendimentos em cicloexeno de 20, 14 e 3,0%, respectivamente, enquanto que com a adição de íons Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+ (com ânion Cl^-), o rendimento máximo permanece constante em torno de 20%. Isto acontece, provavelmente, devido à estabilidade que os cátions alcalinos alcançam quando hidratados, compensando sua carga positiva com o par de elétrons disponíveis do oxigênio da molécula de água (ZHANABAEV *et al.*, 1991).

Para esclarecer as funções dos sais na hidrogenação do benzeno em presença de água, STRUIJK *et al.* (1992b) estudaram um grande número de compostos de diferentes graus de adsorção em rutênio. Alguns sais de metais, como o sulfato de cobre (II), o cloreto de estanho (II) e o nitrato de chumbo (II), funcionam como fortes venenos do catalisador. Esses íons metálicos possuem potenciais de redução fracamente negativos, ou mesmo positivo no caso do cobre, sofrendo redução no meio reacional e se depositando sobre a superfície do catalisador, o que conduz a um completo bloqueio dos sítios ativos do rutênio, dependendo do grau de adsorção do íon metálico pelo rutênio. Por exemplo, a adsorção do cádmio pelo rutênio é tão forte que, mesmo em concentrações muito baixas, praticamente todo o metal é adsorvido na superfície do catalisador. O Fe, por sua vez, pode ser aplicado numa faixa de concentração mais ampla, uma vez que sua adsorção no rutênio é fraca. Os autores citam os sais de zinco, ferro, cobalto e níquel como sendo os mais adequados.

Sais de zinco, tais como ZnSO_4 , fazem com que as partículas dos catalisadores passem de hidrofóbicas para hidrofílicas, aumentando a seletividade em cicloexeno. Com a camada da água estagnada existente, há um aumento na retardação difusional, resultando em rendimentos de até 60% [ICHIHASHI E YOSHIOKA (1985-1987), MATSUNAGA E FUKUHARA (1987), NAGAHARA *et al.* (1997), WANG *et al.* (2004)].

Recentemente, MOURA (2004) realizou estudos utilizando o TiCl_3 como aditivo no meio reacional de hidrogenação do benzeno. As reações foram realizadas à temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, tendo-se 25 mL de benzeno, 30 mL de água e 200 mg de massa de catalisador. A Tabela 1.3 apresenta os resultados obtidos com catalisadores de Ru preparados com diferentes suportes.

Tabela 1.3 – Rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) com catalisadores de Ru na ausência e na presença de TiCl_3 no meio reacional (MOURA, 2004).

Catalisador	Fração mássica de cloro residual (%)	$R_{\text{máx}}$ (%)	
		Sem TiCl_3	Com TiCl_3
Ru/ Al_2O_3	1,6	4,7	7,6
Ru/ TiO_2	1,7	3,7	12
Ru/ La_2O_3	1,9	1,0	4,3
Ru/ CeO_2	1,6	1,1	14

Os resultados revelam um aumento marcante do rendimento de cicloexeno com a adição de TiCl_3 ao meio reacional. O autor sugere que esses resultados são devidos à influência da adição de TiCl_3 sobre a taxa de adsorção do cicloexeno, que seria diminuída com relação à taxa de dessorção do produto desejado. Além do TiCl_3 , o autor também estudou o efeito dos compostos SmCl_3 , EuCl_3 e YbCl_3 , enquanto presentes no meio reacional como aditivos. Os resultados mostraram que o aditivo TiCl_3 leva a rendimentos de cicloexeno significativamente maiores que com os aditivos lantanídeos.

NAVARRO (2004), empregando as mesmas condições reacionais que MOURA (2004) estudou a influência da adição de diferentes quantidades de uma solução 19% em TiCl_3 no meio reacional da hidrogenação do benzeno.

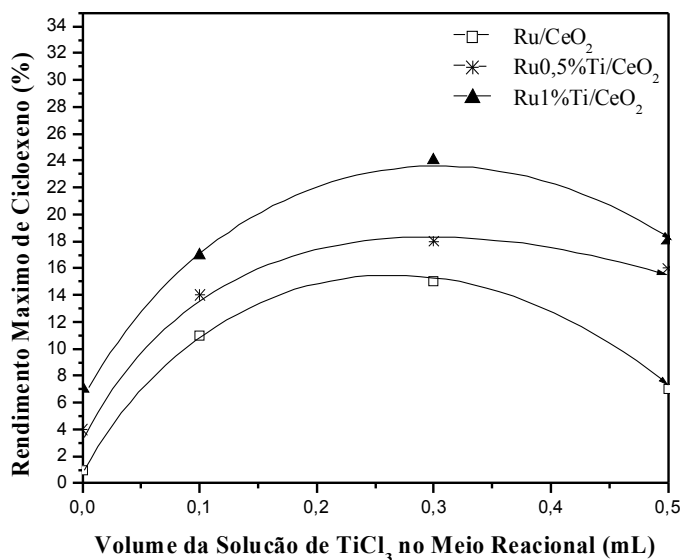


Figura 1.13 – Influência da adição de TiCl_3 ao meio reacional sobre o rendimento máximo de cicloexeno (NAVARRO, 2004).

Pela Figura 1.13, observa-se claramente que o catalisador $\text{Ru1\%Ti/CeO}_2$ levou aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno para qualquer que seja o volume do aditivo TiCl_3 no meio reacional. Para todos os catalisadores estudados, os resultados evidenciam a existência de uma quantidade ótima do aditivo Ti no meio reacional, correspondente a um volume de 0,3 mL da solução de TiCl_3 empregada. O aumento do rendimento máximo de cicloexeno, observado para a adição de até 0,3 mL de solução de TiCl_3 ao meio reacional, foi explicado considerando a possibilidade de transferência de Ti desde o meio reacional para a superfície do catalisador, promovendo a interação Ru-Ti e/ou aumentando a hidrofilicidade do catalisador, ou ainda aumentando o teor de cloro no mesmo. Por outro lado, a diminuição do rendimento máximo de cicloexeno, observada para a adição de volumes de solução de TiCl_3 superiores a 0,3 mL, foi interpretada com base num possível recobrimento dos sítios ativos pelo Ti e/ou pelos íons cloreto, oriundos do meio reacional, onde essas espécies se encontrariam em grande excesso.

Pelo exposto, a função primária do sal adicionado ao meio reacional parece ser a de aumentar a hidrofilicidade do catalisador, o que está diretamente relacionado com o

aumento da camada de água que envolve a superfície do mesmo. Existem, ainda, algumas indicações de que a função secundária da adição de sais ao meio reacional seria a de moderar a atividade intrínseca do catalisador de rutênio, talvez pelo recobrimento dos sítios mais ativos.

1.7.3 – A Presença de Solventes

Diversos trabalhos descrevem sistemas reacionais sem a presença de solventes orgânicos, mas alguns estudos utilizam solventes, principalmente álcoois e hidrocarbonetos, os quais, quando incorporados ao meio reacional, podem melhorar a seletividade de cicloexeno.

De acordo com AUGUSTINE (1996), a utilização de solventes em um meio reacional, quando possível, pode ser uma forma de controlar o tipo de substrato a reagir e a sua quantidade em solução. Além disso, os solventes podem desempenhar um papel importante na competição pelos sítios ativos da superfície catalítica, na modificação da intensidade das forças de adsorção e também na seleção de agrupamento químico a ser atacado.

MERTZWEILLER *et al.* (1993) estudaram a influência de três solventes distintos (isopropanol, octanol e metilcicloexano) no meio reacional de hidrogenação parcial do benzeno. Os autores concluíram que o efeito do solvente sobre a seletividade e a taxa de reação depende da natureza do suporte utilizado no catalisador de Ru. O solvente metilcicloexano se mostrou superior aos álcoois isopropanol e octanol, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/carvão.

1.8 – Influência das Condições da Reação

As características do meio reacional trifásico podem ser alteradas, principalmente através da manipulação de determinadas variáveis fundamentais, relatadas a seguir.

1.8.1 – Pressão de Hidrogênio

Segundo ODENBRAND *et al.* (1981), a pressão de hidrogênio afeta diretamente tanto a taxa de reação quanto o rendimento máximo de cicloexeno na hidrogenação

catalítica do benzeno. Os estudos foram conduzidos à temperatura de 317 K com uma massa de 0,25 g de RuCl_3 hidratado e na presença de água no meio reacional, sem adição de sais promotores. Na Figura 1.14 é ilustrada a influência da pressão de hidrogênio sobre o comportamento do sistema reacional, onde são observados pontos máximos para a taxa de reação e o rendimento de cicloexeno.

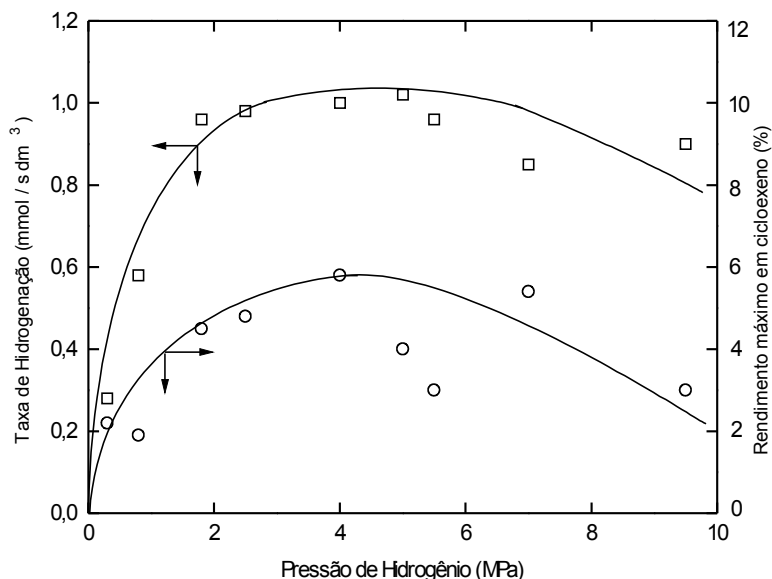


Figura 1.14 – Influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e rendimento de cicloexeno (ODENBRAND *et al.* (1981)).

Segundo os autores, o efeito sobre o rendimento máximo pode ser explicado com base no esquema reacional representado na Figura 1.1, onde uma molécula de benzeno pode reagir diretamente a cicloexano, sem que ocorram as etapas de dessorção e adsorção do cicloexeno, formado na superfície do catalisador. Considerando-se que as taxas para cada etapa i , do esquema reacional da Figura 1.1, sejam dadas por diferentes funções (r_i) da pressão de hidrogênio, P_{H_2} , podemos representar as expressões das taxas por:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2}^2 \quad (1.1)$$

$$r_2 = k_2 P_{\text{H}_2} \quad (1.2)$$

$$r_3 = k_3 P_{\text{H}_2}^3 \quad (1.3)$$

sendo que os k_i são constantes que independem da pressão.

A partir das equações 1.1, 1.2 e 1.3, podemos obter curvas tais como as representadas na Figura 1.14. De acordo com o modelo apresentado por ODENBRAND *et al.* (1981), a constante da etapa 3 (k_3), teria menor peso que as constantes das etapas 1 e 2, respectivamente, k_1 e k_2 , de tal forma que a etapa 3 só ocorreria de maneira expressiva para pressões superiores a 3 MPa, levando a uma diminuição na taxa de reação e do rendimento. A diminuição da taxa de reação ocorre, neste caso, porque a adsorção de hidrogênio passa a prevalecer em sítios de reação, provocando uma restrição na concentração de benzeno na superfície ativa do catalisador. Já a queda no rendimento ocorre em função da hidrogenação direta do benzeno a cicloexano, de acordo com o esquema reacional da Figura 1.1.

1.8.2 – Taxa de Agitação

A velocidade de agitação influencia o rendimento de cicloexeno e a velocidade da reação, uma vez que interfere nas etapas de transferência de massa que podem estar envolvidas no sistema reacional. A função primária da agitação é a de aumentar as áreas interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando dessa forma a taxa de transferência da massa do hidrogênio e do benzeno para a superfície do catalisador.

MERTZEILLER *et al.* (1993) sugerem que para uma taxa de agitação de 1.500 rpm evita-se a limitação à transferência de massa dos reagentes, observada quando a taxa foi inferior a 1.000 rpm, bem como a degradação do catalisador por atrito, que ocorre acima de 2.000 rpm.

1.8.3 – Temperatura de Reação

O efeito da temperatura de reação sobre a hidrogenação parcial do benzeno foi estudado por MERTZEILLER *et al.* (1993), onde a reação foi conduzida sob pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, empregando-se um catalisador de Ru/Al₂O₃. Conforme se pode observar na Figura 1.15, o rendimento de cicloexeno aumenta de 2 % para aproximadamente 6 %, com o aumento da temperatura de 373K para 453 K.

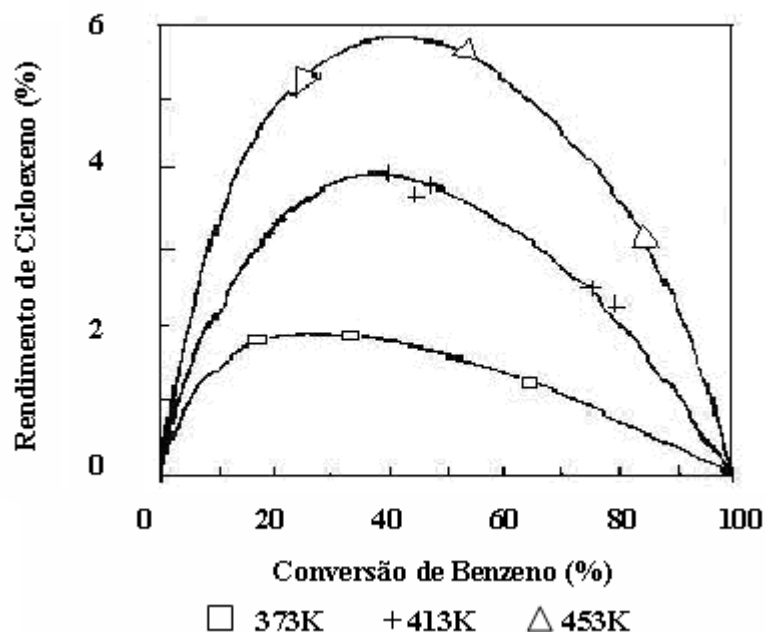


Figura 1.15 – Influência da temperatura de reação sobre o rendimento de cicloexeno (MERTZEILLER et al, 1993).

1.8.4 – Massa do Catalisador

A hidrogenação do benzeno é considerada uma reação insensível à estrutura do catalisador, ou seja, não depende do tamanho da partícula ou do seu plano cristalográfico (NAVARRO, 2004). Nessas condições, todos os átomos metálicos expostos são considerados sítios ativos, podendo-se, desta forma, esperar um aumento linear da taxa de reação em função do aumento da carga de rutênio no catalisador, em regime cinético. De fato, a grande maioria dos estudos mostra que, para a hidrogenação catalítica do benzeno em regime cinético, a taxa de reação aumenta linearmente com a massa de catalisador e também com a carga de rutênio no mesmo (ODENBRAND e LUNDIN, 1981).

Capítulo 2 – Técnicas Experimentais

A proposta do trabalho desenvolvido envolve fundamentalmente as etapas de preparação, caracterização e testes catalíticos na reação de hidrogenação parcial do benzeno dos catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ descritas a seguir.

2.1 – Preparação dos Catalisadores

Para efeito de comparação do desempenho dos suportes, foram utilizados para preparação dos mesmos dois tipos: o óxido de alumínio (Al₂O₃), ou alumina, e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), ou nióbia, ambos de origem comercial. A Tabela 2.1 apresenta as áreas específicas e diâmetros de partícula nominais de cada suporte utilizado, e a nomenclatura dos catalisadores preparados.

Tabela 2.1 - Áreas específicas, diâmetros de partícula nominais d e nomenclatura dos catalisadores.

Catalisadores	Suportes	Diâmetro médio de partícula (μm)	Área nominal específica (m ² /g)*
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _p SpP	Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar)	1	7,2
Ru/Al ₂ O ₃ -dpPSpM	Al ₂ O ₃ (213)	dp<37	90
Ru/Al ₂ O ₃ -dpMSpM		37<dp<53	
Ru/Al ₂ O ₃ -dpGSpM		dp>53	
Ru/Al ₂ O ₃ -dpPSpG	Al ₂ O ₃ (214)	dp<37	250
Ru/Al ₂ O ₃ -dpMSpG		37<dp<53	
Ru/Al ₂ O ₃ -dpGSpG		dp>53	
Ru/Nb ₂ O ₅ -dpP _p SpP	Nb ₂ O ₅ (HY-340)	dp<37	160
Ru/Nb ₂ O ₅ -dpP _p SpM			

dp = diâmetro médio de partícula; Sp = Área específica; P, P_p = muito pequeno, M e G = tamanhos pequeno, médio e grande.; *Áreas nominais fornecidas pelos fabricantes.

2.1.1 – Tratamento dos Suportes

Para os catalisadores suportados em alumina, foram utilizadas três aluminas diferentes, duas fornecidas pela Degussa e uma pela Alfa Aesar, com áreas específicas e diâmetros de partícula variados. As aluminas fornecidas pela Degussa, com granulometrias iniciais de 41,73 μm e 68,94 μm , foram peneiradas e separadas em 3 faixas de diâmetro de partícula: menor que 37 μm , entre 37 e 53 μm e maior que 53 μm .

O pentóxido de nióbio, a ser utilizado, é o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HY-340) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), originalmente com área específica de 160 m^2/g , e diâmetro médio de partícula menor que 37 μm . Este composto também é chamado de ácido nióbico, e apresenta características de um sólido ácido. Durante o tratamento térmico de calcinação, o ácido nióbico tem sua acidez controlada e sua área diminui com o aumento da temperatura de calcinação. A Figura 2.1 mostra a evolução da área específica com a temperatura, tendo-se 2 h de calcinação. Na temperatura de 300 $^\circ\text{C}$, o processo de desidratação é completado e, a 500 $^\circ\text{C}$ o sólido se torna quase neutro (Dados fornecidos pela CBMM). Esse tratamento é necessário para a obtenção de uma estrutura termicamente estável e também para a obtenção das áreas específicas desejadas.

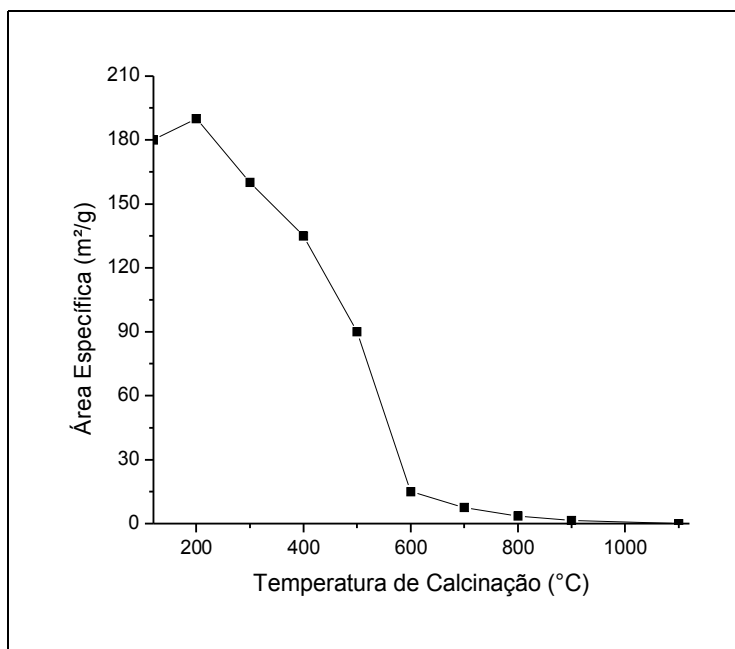


Figura 2.1 – Efeito da temperatura sobre a área específica do pentóxido de nióbio HY-340. (Fornecido pela CBMM, Anexo B)

Para o trabalho em estudo o ácido nióbico foi calcinado a 400°C e 650°C, em ar, com uma vazão de 50 mL/min, por 2 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, para a obtenção de áreas específicas próximas às áreas específicas das aluminas de 7,2 m²/g e 90 m²/g.

Uma análise de difração de raios-X do ácido nióbico relacionou a temperatura de calcinação com a estrutura do óxido, conforme mostrado na Tabela 2.2. Em torno de 500 °C encontra-se uma forma hexagonal pobremente cristalizada do Nb₂O₅, que se torna ortorrômbica a 700 °C e, a 1100 °C finalmente tem uma forma estrutural monoclinica (Dados fornecidos pela CBMM Anexo B).

Tabela 2.2 – Estrutura calcinada do pentóxido de nióbio HY – 340 a várias temperaturas e analisadas por DRX. (Fornecido pela CBMM, Anexo B)

Temperatura (°C)	Estrutura
120	Amorfa
200	Amorfa
300	Amorfa
400	Amorfa
500	Hexagonal
600	Hexagonal
700	Ortorrômbica
800	Ortorrômbica
900	Ortor./Monocl.
1100	Monoclinica

2.1.2 – Impregnação dos Suportes e Tratamento Térmico dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação a seco, de forma a se obter uma fração mássica de 5% de metal. A aplicação desta técnica é devida à sua característica fundamental de que a fase ativa depositada no suporte seja por ele retida, o que possibilita obter um teor metálico real muito próximo ao do valor desejado. Para impregnação dos suportes foi utilizado o sal precursor cloreto de rutênio III hidratado (RuCl₃.xH₂O) da Aldrich Chemical Co (99% p.a.).

As etapas da preparação de cada catalisador seguiram o seguinte roteiro comum: primeiramente o sal precursor de Ru, e os suportes sofreram secagem prévia a 120 °C por

24 horas. Uma solução aquosa de impregnação foi então preparada, de modo a obter uma fração nominal em massa de rutênio igual a 5% para todos os sólidos a serem preparados.

Em todos os casos, após a impregnação, o suporte foi deixado em repouso por 12 horas, à temperatura ambiente, permitindo, assim, que o sal precursor se difunda pelo interior dos poros do suporte. Em seguida, os sólidos obtidos foram submetidos a uma secagem em estufa, por cerca de 24 horas, a 358 K. Após esta secagem, o sólido se encontrou na forma de um agregado, que foi, então, submetido a uma desagregação em gral de ágata, de modo a se apresentar novamente sob a forma de pó. Por último, uma alíquota dos sólidos foi submetida ao tratamento térmico de redução direta a 573 K, com o intuito de obter o elemento ativo na forma metálica, capaz de realizar a sua função hidrogenante/desidrogenante, e eliminar parte do cloro oriundo do precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, empregado na preparação dos catalisadores. A etapa de redução foi realizada sob fluxo constante de 40 mL/min de uma mistura contendo 2% H_2/N_2 , a uma taxa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 573 K, permanecendo o catalisador a essa temperatura de redução durante 180 minutos.

Os catalisadores foram submetidos apenas ao tratamento térmico de redução, uma vez que, segundo os resultados obtidos por ZONETTI (2003), catalisadores de Ru/CeO_2 que não sofreram calcinação, levam a rendimentos de cicloexeno significativamente maiores do que os calcinados.

2.2 - Caracterizações dos Catalisadores

A caracterização possui um papel fundamental para conhecer melhor o catalisador, pois define as características físico-químicas do mesmo.

As técnicas de caracterização utilizadas foram:

- Mastersizer: Distribuição do tamanho de partícula;
- Difração de Raios X (DRX);
- Técnica de adsorção de N_2 (método B.E.T.);
- Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X (MEV+EDX);
- Redução à Temperatura Programada (RTP).

A seguir, é descrito o procedimento de cada análise de caracterização que foi empregada no presente estudo.

2.2.1 – Mastersizer: Distribuição do tamanho de partícula

As distribuições de tamanho de partícula dos suportes foram realizadas em dispersão por via úmida no equipamento Mastersizer (analisador do tamanho de partículas por difração a laser) de marca Malvern, com faixa de detecção de 0,05 a 900 μm , do laboratório de uso comum (LUC), da FEQ-UNICAMP.

O Mastersizer utiliza a Teoria de Mie para a análise de tamanho de partícula. O modelo de Mie considera que as partículas são esféricas e que não são opacas, desta forma leva em conta a difração e difusão da luz da partícula e do meio. Para utilizar este modelo é necessário conhecer o complexo índice de refração (m) da amostra e do meio, este considera o índice de refração real das amostras e o imaginário, o qual representa a absorção. ($m = a + ib$, onde a : real, b : imaginário). Devido à importância deste modelo, a Malvern criou um algoritmo que permite o usuário conseguir os resultados utilizando a teoria de Mie levando em conta este índice.

2.2.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX está baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno determinou-se a relação entre a radiação utilizada, com o comprimento de onda λ , e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com a distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam à relação Bragg:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}(\theta)$$

onde: d = distância interplanar ($\text{\AA}$);

θ = ângulo de incidência do feixe;

n = número de comprimento de ondas;

λ = comprimento de onda ($\text{\AA}$).

Com esta equação, pode-se conhecer a distância entre os planos de cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, identificando as fases do sólido.

Na análise por DRX, faz-se uma varredura de uma amostra do material, por uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe monocromático de raios-X. Os feixes, em ângulos onde a difração é construtiva, são detectados e os resultados são fornecidos em um difratograma, mostrando a intensidade do sinal difratado pela amostra em função do ângulo de incidência de raios-X. Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina. O limite de detecção do método é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos. As informações fornecidas pelo DRX são da totalidade da amostra, e não apenas da superfície.

As principais análises que podem ser realizadas pelo DRX são:

- a) Determinação dos arranjos atômicos;
- b) Identificação de compostos;
- c) Análise quantitativa de fase;
- d) Determinação do tamanho dos grãos cristalitos;
- e) Orientação cristalina;
- f) Deformação;
- g) Falha de empilhamento.

Utilizou-se nesse estudo, para análise de identificação de fases dos sólidos, o equipamento DRX Miniflex da marca Rigaku, com tubo de raio-X de cobalto, tensão de operação de 635 V, velocidade de varredura de 2,00 °/min, valores angulares (2θ) de 3 – 90 e varredura contínua.

2.2.3 – Adsorção de N₂ (Método B.E.T.)

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção (ou adsorção física) ocorre quando um gás (o adsorvivo) é conduzido em contato com um sólido (adsorvente), pelas forças de atração e repulsão intermolecular, que são responsáveis pela condensação de vapores e pelo desvio da idealidade dos gases reais. Dentre os diferentes métodos de isothermas existentes, o presente estudo utilizará a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a equação (2.1) para representar os dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C - 1)P}{C.V_m.P_0} \quad (2.1)$$

Onde:

$P_0 \rightarrow$ pressão de saturação do gás na temperatura do experimento

$P \rightarrow$ pressão do gás

$V \rightarrow$ volume de gás adsorvido a pressão P

$V_m \rightarrow$ volume do gás correspondente a monocamada

$C \rightarrow$ constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores

de V ; sendo assim, é possível plotar $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ versus P , ou versus P/P_0 , e obter equação

da reta $y = a \cdot x - b$, com constantes a e b dependentes apenas das constantes V_m e C . Determina-se, então, a constante V_m e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.2)$$

Onde:

$S_g \rightarrow$ área superficial específica

$s_m \rightarrow$ área ocupada por uma molécula de gás na monocamada.

Essa técnica se baseia em adicionar N_2 a um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra, onde ambos os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), e atingirem a mesma pressão desejada, num dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N_2 e, com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de N_2 , até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Os suportes Al_2O_3 e Nb_2O_5 foram previamente secos a 403 K, durante 24 horas. A adsorção de N_2 foi realizada a temperatura de 77 K, com a dessorção sendo realizada a 298 K (temperatura ambiente).

2.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X (MEV+EDX)

Em um microscópio eletrônico de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios-x, tem-se que a superfície do sólido é varrida com feixes de elétrons energéticos. A interação de um fino feixe de elétrons com a amostra, gera partículas e radiação que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada ou realizar análise química da amostra. Vários tipos de sinais são produzidos, resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, incluindo elétrons retro-espalhados, secundários e Auger; fótons de fluorescência de raios-x; e outros fótons de várias energias. Todos esses sinais são usados em estudos de superfícies, mas os dois mais comuns são: (1) elétrons retro-espalhados e secundários, os quais servem como base na imagem da microscopia eletrônica de varredura e (2) emissão de raios-x, a qual é utilizada para a análise de EDX.

A MEV fornece informações morfológicas e topográficas sobre a superfície do sólido, sendo usualmente necessária no entendimento do comportamento das superfícies. Os elétrons secundários são os responsáveis pela formação da imagem que é construída em sequência no tempo, à medida que o material é varrido. Para que este emita elétrons é necessário depositar sobre ele uma fina camada de metal pesado, por exemplo, o ouro, que aumenta sua capacidade de reflexão de elétrons. Desta forma, a microscopia eletrônica é de grande valia no estudo das propriedades da superfície do sólido. O EDX, a partir da fluorescência de raios-x, fornece informações quantitativas a partir da variação do peso atômico das espécies presentes nos sólidos. O MEV atinge ampliações de até 10^5 vezes, com excelente profundidade de foco.

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, marca LEO, modelo: LEO 440i. A etapa inicial da análise é a metalização com ouro, a qual consiste em bombardear as amostras com átomos de ouro em uma corrente de 3 MA no tempo de 180 s, obtendo uma espessura de 92 Å. Após a metalização, as amostras são colocadas no porta-amostras do microscópio, onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos dos sólidos. Os elétrons secundários são direcionados a imagem das superfícies e as emissões de raios-x a análise de EDX.

2.2.5 - Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica RTP é a mais usual no estudo do comportamento de redução de catalisadores metálicos suportados. Esse método tem como fundamento a medida da quantidade de hidrogênio consumido (agente redutor) associado a redução de espécies oxidadas presente na amostra, quando esta é submetida a uma taxa de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como agente redutor, na qual é possível medir o consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica. Outros gases de mistura, como monóxido de carbono, são utilizados em casos específicos como agentes redutores na aplicação do RTP.

O princípio de funcionamento consta em purificar uma mistura de hidrogênio-gás inerte (argônio ou nitrogênio) para eliminar traços de oxigênio e água, a vazão é regulada mediante um controlador de vazão e depois passa por uma linha de referencia de um detector de condutividade térmica, passando através do reator que contem a amostra, que se encontra introduzido em um forno, alimentado mediante um programador de temperatura. Uma vez estabelecido a vazão de gás inerte e o programa de temperatura selecionado, no instante em que a temperatura alcança o valor necessário para que comece a redução das espécies presente na amostra, se produzira um consumo de hidrogênio que será medido pelo detector em forma de um sinal elétrico registrado em um computador, juntamente com o valor da temperatura, obtendo um registro de consumo de H_2 em função de T . Cada máximo obtido nesse registro estará associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura máxima de redução. A área abaixo ao máximo será proporcional ao consumo de hidrogênio total na redução da espécie em questão e a aplicação quantitativa desta técnica requer um detector calibrado.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e sais precursores, o RTP pode ser utilizado como uma técnica para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra como para o estudo do mecanismo de redução de si mesmo. A técnica é sensível a certas variáveis experimentais tais como a natureza, concentração e velocidade do fluxo do agente redutor, a velocidade do incremento de temperatura, a quantidade e tamanho das partículas da amostra.

Na Figura 2.3 está esquematicamente representada a aparelhagem experimental. O princípio de funcionamento, em essência, é muito simples e envolve: um reator em forma

de “U” em quartzo, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H_2 consumido durante a redução. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido.

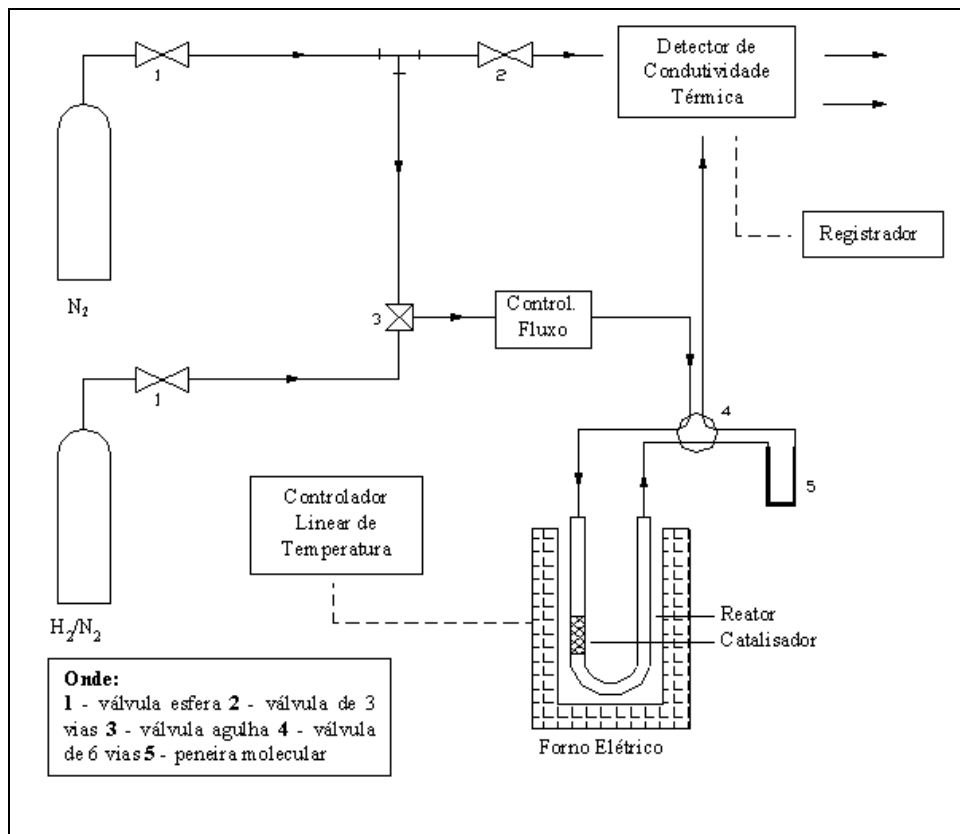
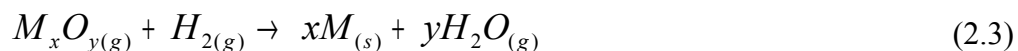


Figura 2.2 - Esquema da instalação experimental para RTP.

No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:



Como o hidrogênio é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mescla H_2 /gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio.

Todos os catalisadores preparados foram analisados por RTP, (sólido seco e não reduzido), empregando-se sempre as seguintes condições:

Gás redutor:	mistura 2 % H ₂ /N ₂
Fluxo de gás redutor:	30 mL/min
Faixa de temperatura:	298 K a 573 K
Taxa de aquecimento:	10 °C/min
Quantidade de catalisador:	50 mg

2.3 - Testes Catalíticos

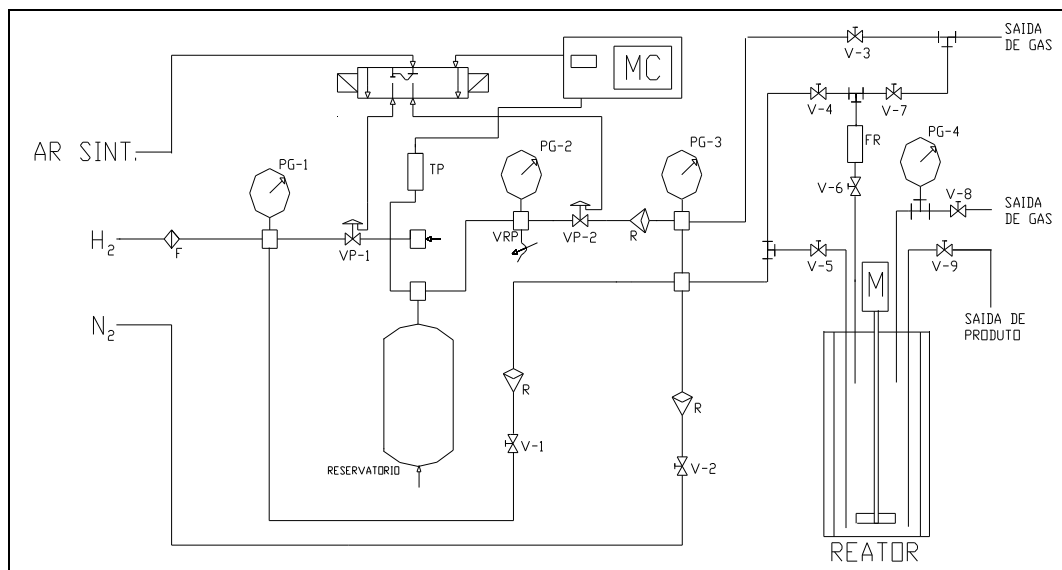
Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de hidrogenação do benzeno e na reação de hidrogenação do cicloexeno, com o intuito de verificar o efeito das propriedades físicas tais como, diâmetro de partícula, área específica e interação do rutênio com o suporte, sobre a atividade e o rendimento de cicloexeno desses catalisadores.

As reações de hidrogenação do benzeno e do cicloexeno foram conduzidas em um reator Parr do tipo “slurry”, com capacidade de 300 mL, no qual foi adicionado o catalisador, a água e o padrão interno, enquanto que o frasco de reagente continha o benzeno. A Figura 2.4 representa o esquema da montagem experimental dos testes catalíticos.

O sistema foi inicialmente purgado com nitrogênio e, em seguida, com hidrogênio, para retirada total de oxigênio. A pressão de hidrogênio no reator foi mantida constante no decorrer da reação, à medida que o hidrogênio foi consumido na reação, através de um tanque pulmão com pressão de H₂ superior à do reator. A temperatura dos testes catalíticos foi monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o intuito de evitar a limitação da reação por transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação constante regulada através de um sistema de agitação mecânica.

Após a purga do sistema, o catalisador foi ativado novamente *in situ* por 45 minutos à temperatura de reação. Em seguida, a válvula de admissão do reagente foi aberta, permitindo a passagem do benzeno rapidamente para o reator, dando assim o início da reação.

Todos os testes catalíticos foram conduzidos sob condições de temperatura, pressão e agitação já determinados anteriormente em estudos realizados desde 1992 no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (Tabela 2.3).



- PG-1 → medidor de pressão de linha
 PG-3 → medidor de alimentação do reator
 PG-4 → medidor de pressão do reator
 TP → transdutor de pressão
 M → motor para agitação dos reagentes
 R → válvula de retenção (evita retorno do gás)
 V-1, V-2 e V-3 → válvulas agulha do módulo de alimentação.
 V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9 → válvulas operacionais reator.
- PG-2 → medidor de pressão do reservatório
 VRP → válvula reguladora de pressão
 MC → módulo de controle
 VP-1 e VP-2 → válvulas pneumáticas
 F → filtro de gases
 FR → ampola do reagente

Figura 2.3 – Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos.

Tabela 2.3 – Condições da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno.

Volume de água	30 mL
Volume do benzeno	25 mL
Volume do n-Heptano	5 mL
Volume do meio reacional	60 mL
Massa do catalisador	200 mg
Taxa de agitação	1000 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura da reação	100 °C
Temperatura de ativação	100 °C
Tempo de ativação	45 min.

Amostras do meio reacional foram coletadas para a determinação das quantidades dos produtos e de reagentes no decorrer da reação, a intervalos de tempo que dependem da velocidade de consumo de hidrogênio pela reação. Tais amostras foram submetidas a quantificações através de cromatografia gasosa. Para tanto, foi empregado um cromatógrafo modelo HP 5890 séries II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização de

chama (FID) e uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições das análises são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Condições das Análises Cromatográficas

Temperatura média da coluna	310 K
Temperatura do vaporizador	443 K
Temperatura do detector	473 K
Volume de amostra injetado	0,5 μ l
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-heptano
Tempo de análise	4,5 min

Os resultados obtidos através da reação de hidrogenação do benzeno permitiram determinar a taxa inicial da reação e a seletividade inicial de cicloexeno, bem como o rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno). As equações utilizadas em tais cálculos são apresentadas nos itens a seguir.

2.4 – Determinação da Taxa Inicial de Reação

O esquema reacional adotado para a hidrogenação parcial do benzeno é apresentado na Figura 2.5. JOHNSON e NOWARK (1975) propuseram que as taxas de reação são de primeira ordem para as reações envolvendo o intermediário cicloexeno (r_1 e r_2) e de ordem zero para a hidrogenação direta do benzeno a cicloexano (r_3).

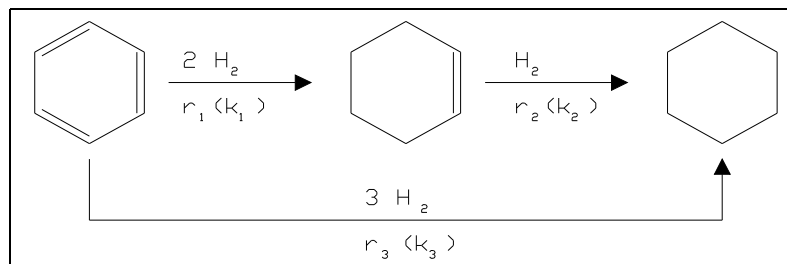


Figura 2.4 – Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWARK, 1975).

Assim, as equações para as taxas de reação do benzeno (C_6H_6) e do cicloexeno (C_6H_{10}) seriam respectivamente:

$$-\frac{d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3 \quad (2.4)$$

$$-\frac{d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_2(C_6H_{10}) \quad (2.5)$$

onde (C_6H_6) e (C_6H_{10}) representam, respectivamente, as concentrações molares de benzeno e cicloexeno.

A taxa inicial de reação expressa o consumo de benzeno no início da reação, podendo ser calculada por duas formas distintas: a partir do consumo de hidrogênio ao longo da reação, ou da determinação das constantes cinéticas (MOURA, 1998). No presente estudo, a taxa inicial de reação foi determinada pelo método das constantes cinéticas.

Os valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação parcial do benzeno podem ser obtidos das equações (2.4) e (2.5), a partir da determinação dos parâmetros α e β , definidos como sendo: $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$.

O valor de α foi determinado considerando-se o ponto de máximo rendimento de cicloexeno, quando a equação (2.5) é igual a zero, obtendo-se:

$$\alpha = \frac{(C_6H_6)}{(C_6H_{10})}, \quad \text{para } (C_6H_{10})_{\text{máximo}} \quad (2.6)$$

Por sua vez, o valor de β é determinado a partir de uma combinação das equações (2.4) e (2.5), para o início da reação, quando a fração molar de cicloexeno é aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1, obtendo-se:

$$\frac{1}{1 + \beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)}, \quad \text{para } (C_6H_6)=1 \quad (2.7)$$

Determinados α e β pode-se obter os valores das constantes da taxa k_1 , k_2 e k_3 . Pela integração direta da equação (2.5), obtém-se:

$$\ln(1 + \beta - X) = \ln(1 + \beta) - k_1 t \quad (2.8)$$

Onde X é a fração molar de benzeno que reagiu (conversão), dado por:

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.9)$$

onde $(C_6H_6)^0$ corresponde à concentração molar inicial de benzeno e (C_6H_6) a concentração molar de benzeno em um determinado tempo.

De acordo com a equação (2.8), plotando-se o gráfico de $\ln(1+\beta \cdot X)$ em função de t , obtém-se o valor de k_1 a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será $\ln(1+\beta)$. Sabendo-se que os valores de k_1 , α e β , determinam-se os valores das constantes k_2 e k_3 , obtendo-se, assim, todas as constantes cinéticas envolvidas no esquema proposto para a hidrogenação parcial do benzeno.

Por fim, a taxa inicial de reação pode ser obtida pela equação (2.4), para as condições do início da reação, ou seja, quando $(C_6H_6) = 1$:

$$v^0 = \left(- \frac{d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.10)$$

2.5 – Cálculo da Seletividade e do Rendimento de Cicloexeno

A seletividade de cicloexeno pode ser expressa para qualquer conversão, X , a partir de:

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.11)$$

O rendimento de cicloexeno, R , também pode ser expresso para qualquer conversão, por:

$$R = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{(C_6H_6)^0} \quad (2.12)$$

Assim, definidos o rendimento e a seletividade estão relacionados por:

$$R = S \cdot X \quad (2.13)$$

Apesar da equação (2.7) estar relacionada com a seletividade para o cálculo de β , na verdade, nem sempre se tem dados confiáveis no início da reação, principalmente no caso das reações mais rápidas. Na prática, os cálculos são realizados iterativamente, com os valores de β e da seletividade inicial sendo determinados inicialmente pela extrapolação ao tempo zero do ajuste linear dos pontos de seletividades para baixas conversões. O melhor ajuste da curva de rendimento em função da conversão, no entanto, é o que fornece valores

de α e β finais, e da seletividade para qualquer conversão, X , que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$S = \frac{1 - X + \beta}{\alpha \cdot X} \left[\left(\frac{1 - X + \beta}{1 + \beta} \right)^{\alpha - 1} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} + \frac{\beta}{1 + \beta} \right) - \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right] - \frac{\beta}{\alpha \cdot X} \quad (2.14)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento dadas pelas equações (2.11) e (2.12), e relacionando-as com as definições dos parâmetros α e β pelas equações (2.6) e (2.7), obtém-se as relações para o cálculo do rendimento máximo, $R_{\text{máx}}$ e da seletividade inicial, S_0 , respectivamente:

$$\alpha = \frac{1}{R_{\text{máximo}}} \times (1 - X_{\text{máx}}) \quad (2.15)$$

e

$$\frac{1}{1 + \beta} = S^0 \quad (2.16)$$

onde $X_{\text{máx}}$ corresponde á conversão de benzeno para o rendimento máximo de cicloexeno.

Portanto, o rendimento máximo de cicloexeno e a seletividade inicial da reação são variáveis inversamente proporcionais aos valores dos parâmetros α e β , respectivamente.

Por meio de uma análise dos parâmetros cinéticos $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$, obtidos experimentalmente para cada ensaio de hidrogenação, é possível descrever melhor o comportamento dos catalisadores nos ensaios de hidrogenação do benzeno, para obtenção de cicloexeno. A constante k_1 representa a constante da taxa aparente de reação do benzeno para a formação de cicloexeno na fase orgânica. Por sua vez, a constante k_2 é a constante da taxa aparente de hidrogenação do cicloexeno para formação do cicloexano. Finalmente a constante k_3 , é a constante da taxa aparente da hidrogenação direta do benzeno a cicloexano. Para o modelo baseado no mecanismo de Horiuti-Polannyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 2.5), a constante k_1 é a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno, a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador e sua transferência de massa até a fase orgânica. A constante k_2 , por sua vez

representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do cicloexeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do cicloexeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e a transferência de massa do cicloexano para a fase orgânica. Já a constante k_3 , representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexano, a reação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e sua transferência para a fase orgânica.

Desta forma, os parâmetros cinéticos $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$ representam as relações entre a produção de cicloexano a partir do cicloexeno (k_2) ou diretamente a partir do benzeno (k_3) com relação à produção de cicloexeno (k_1). No caso do parâmetro α , a produção de cicloexano ocorre a partir do cicloexeno na fase orgânica; no caso do parâmetro β , a produção de cicloexano ocorre diretamente a partir do benzeno na fase orgânica. Portanto, as melhores condições para a hidrogenação parcial do benzeno devem conduzir aos menores valores de ambos os parâmetros α e β .

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização dos sólidos utilizados para o presente estudo (suportes Al_2O_3 e Nb_2O_5 , e catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$), assim como através do emprego de tais catalisadores na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

As características físico-químicas dos suportes e catalisadores envolvem basicamente estudos sobre a composição química, propriedades texturais e formação da fase ativa dos catalisadores. Tais estudos, em conjunto com os resultados obtidos nos testes catalíticos, permitem uma interpretação mais abrangente sobre a influência da morfologia desses suportes no desempenho catalítico.

Os estudos físico-químicos foram realizados empregando-se as técnicas de caracterização seguintes: Distribuição do Tamanho de Partícula, Difração de Raios-X, Adsorção de N_2 - método B.E.T., Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X (MEV+EDX) e Redução a Temperatura Programada.

3.1. - Estudo da Morfologia dos Sólidos

3.1.1. - Distribuição do Tamanho de Partícula

Os suportes Al_2O_3 e Nb_2O_5 foram submetidos a uma análise granulométrica, pelo fato do diâmetro médio de partícula ser uma variável de estudo no desempenho dos catalisadores de Ru. Os valores dos diâmetros médios de partícula dos suportes estudados são apresentados na Tabela 3.1. Os valores nominais correspondem aos diâmetros médios para a classificação realizada com o emprego de peneiras, enquanto que os experimentais foram determinados através da análise granulométrica (distribuição de tamanho de partícula) dos sólidos, descrita no Capítulo anterior.

Os resultados da análise granulométrica revelam que para os suportes, tem-se 4 valores diferentes do diâmetro médio de partícula. Tais valores estão em torno de $7 \pm 2 \mu\text{m}$, para o denominado diâmetro muito pequeno (dpP_p), $20 \pm 5 \mu\text{m}$ para pequeno (dpP); $56,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para o médio (dpM) e $110,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para o grande (dpG).

Tabela 3.1 - Diâmetro médio de partícula nominal e experimental para os suportes.

Suporte	Diâmetro nominal (μm)	Diâmetro experimental (μm)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}_\text{p}\text{SpP}$	1	4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}\text{SpM}$	$\text{dp}<37$	24
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpM}\text{SpM}$	$37<\text{dp}<43$	57
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpG}\text{SpM}$	$\text{dp}>43$	110
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}\text{SpG}$	$\text{dp}<37$	15
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpM}\text{SpG}$	$37<\text{dp}<43$	56
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpG}\text{SpG}$	$\text{dp}>43$	111
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpP}$	$\text{dp}<37$	9
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpM}$	$\text{dp}<37$	9

dp = diâmetro médio de partícula; P_p = muito pequeno; P = pequeno; M = médio; G = grande.

Comparando-se os valores dos diâmetros nominais com os respectivos valores experimentais, verifica-se uma proximidade para dpP_p, dpP e dpG. Os valores experimentais para dpM se encontram ligeiramente acima da faixa nominal. No entanto, considerando-se que tal faixa de diâmetro é relativamente estreita, os resultados podem ser considerados satisfatórios para atingir os objetivos do presente estudo.

Cabe observar que o valor de 9 μm , atribuído para ambos os suportes de ácido nióbico na Tabela 3.1 (sólidos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpP}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpM}$), corresponde ao valor obtido experimentalmente para o ácido nióbico de origem, que não foi submetido a nenhum tratamento térmico. Isso porque para as temperaturas de calcinação de tais suportes, respectivamente 650 °C e 400 °C, não deve ocorrer variação significativa no diâmetro médio de partícula. Segundo informações fornecidas pela empresa CBMM, disponíveis no Anexo B, aumentos no diâmetro médio de partícula somente ocorrem a temperaturas acima de 900 °C.

Os resultados da distribuição do diâmetro médio de partícula, obtidos através da análise granulométrica dos suportes estudados, são apresentados nas Figuras de 3.1 a 3.8. As respectivas Tabelas de dados, contendo os valores para essas distribuições, encontram-se no anexo A.

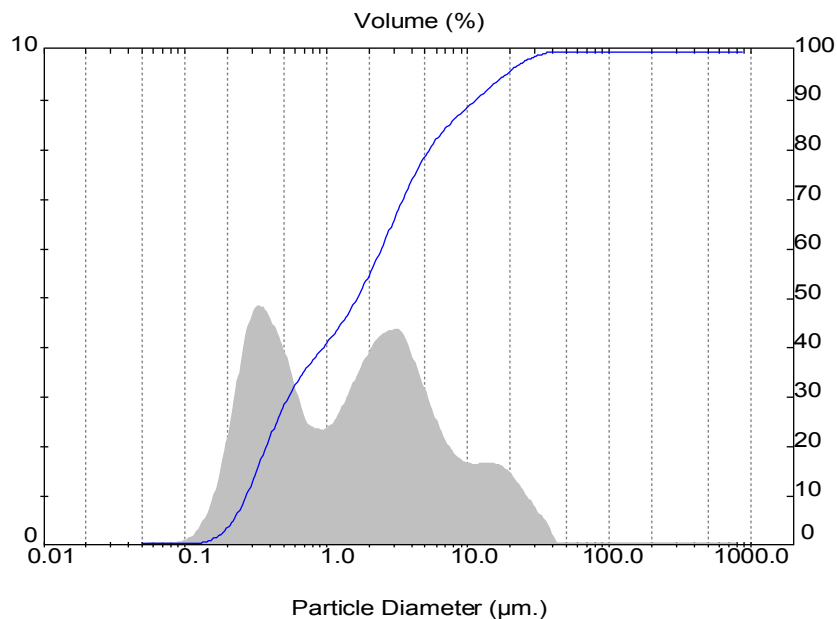


Figura 3.1 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}_p\text{SpP}$.

Observando-se a Figura 3.1, nota-se que para o sólido comercial $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}_p\text{SpP}$, o diâmetro médio de partícula está compreendido entre cerca de $0,1\ \mu\text{m}$ e $40\ \mu\text{m}$, tendo-se uma distribuição do tipo bimodal, ou seja, dois picos principais de concentrações máximas de volume de partículas, localizados a $0,32\ \mu\text{m}$ e $3,2\ \mu\text{m}$, com a presença de um pequeno pico a $18\ \mu\text{m}$.

A Figura 3.2 apresenta a distribuição de tamanho de partícula obtida para o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpPSpM}$.

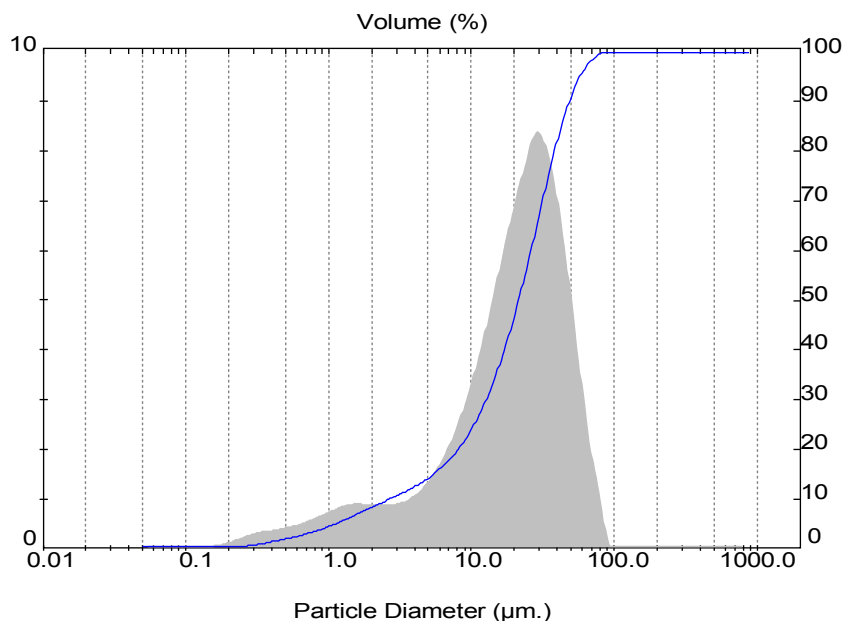


Figura 3.2 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpPSPM}$.

No caso desse sólido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpPSPM}$, a faixa de diâmetro de partícula é mais ampla que para o sólido comercial $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}_p\text{SpP}$ (Figura 3.1), estando situada entre 0,2 μm e 90 μm, aproximadamente. Porém, observa-se um pico principal de concentração máxima de volume de sólido em torno de 30 μm, e um pequeno pico próximo de 1,5 μm. Esta menor dispersão de diâmetro de partícula pode ser atribuída à classificação das aluminas das séries área específica média e grande, respectivamente denominadas SpM e SpG, obtidas por meio do peneiramento realizado no presente estudo.

Na Figura 3.3, apresenta-se a distribuição granulométrica para o sólido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpMSpM}$.

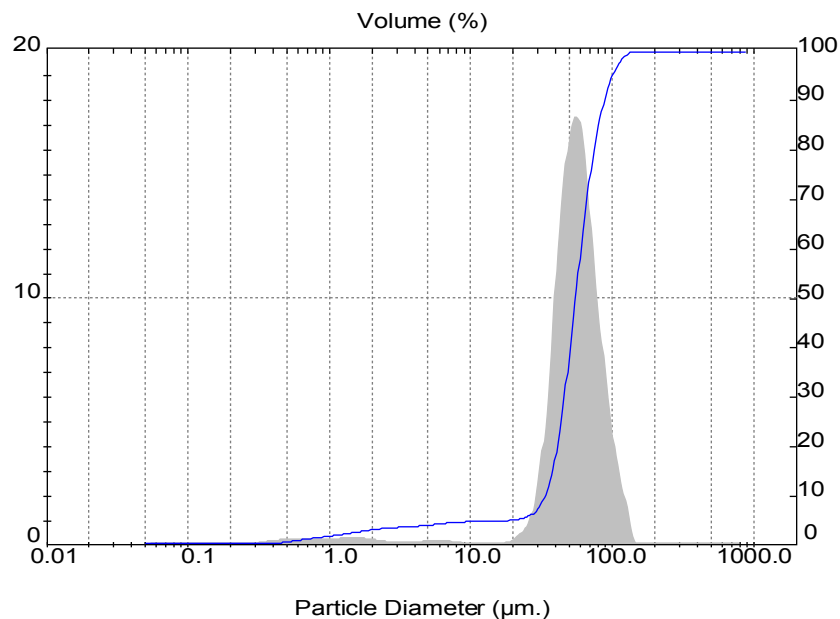


Figura 3.3 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpMSpM.

Para esse sólido Al_2O_3 -dpMSpM, observa-se uma faixa de diâmetro de partícula entre cerca de 20 μm e 150 μm , com uma distribuição praticamente do tipo monomodal. Nesse caso, o máximo de volume de sólido está em torno de 85 % para um diâmetro de partícula de 60 μm . O diâmetro médio é de 57 μm (Tabela 3.1), para esse sólido classificado em uma faixa de diâmetro entre 37 e 43 μm .

A Figura 3.4 traz a distribuição de tamanho de partícula do sólido Al_2O_3 -dpGSpM.

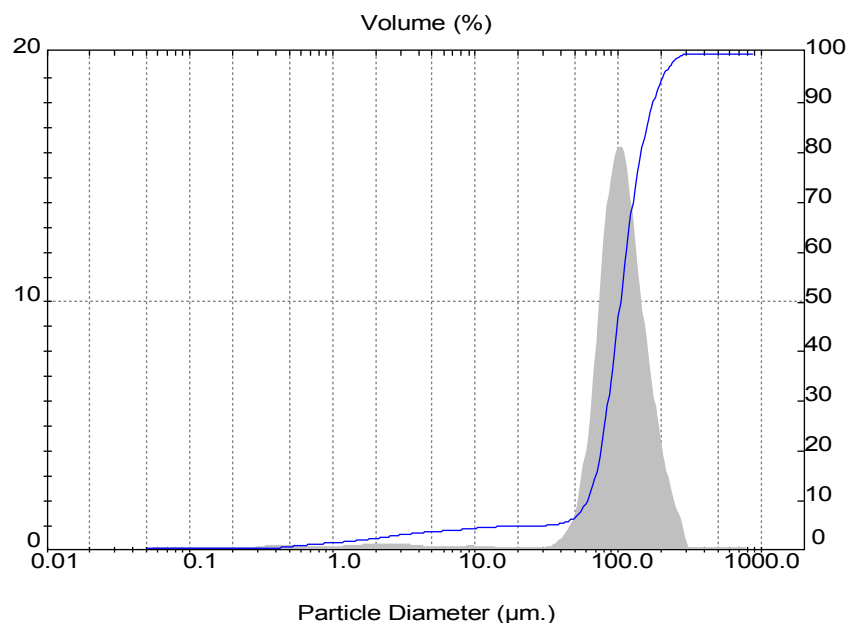


Figura 3.4 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpGSpM.

Os resultados obtidos para o sólido Al_2O_3 -dpGSpM também mostram a existência de uma estreita distribuição monomodal para o diâmetro de partícula. Os valores se situam entre 25 μm e 300 μm , aproximadamente, tendo-se praticamente um pico único de concentração máxima de volume de sólido, situado em torno de 120 μm .

Uma comparação entre as distribuições obtidas para os suportes Al_2O_3 de área específica média (série SpM) revela que as classificações realizadas para obtenção dos suportes com maior diâmetro de partícula (Al_2O_3 -dpMSpM e Al_2O_3 -dpGSpM) foram mais eficazes que a do sólido de menor tamanho de partícula (Al_2O_3 -dpPSpM), o qual apresentou uma distribuição mais larga para o diâmetro de partícula.

As Figuras de 3.5 a 3.7 apresentam as distribuições granulométricas para os suportes Al_2O_3 de série com área específica grande, respectivamente Al_2O_3 -dpPSpG, Al_2O_3 -dpMSpG e Al_2O_3 -dpGSpG.

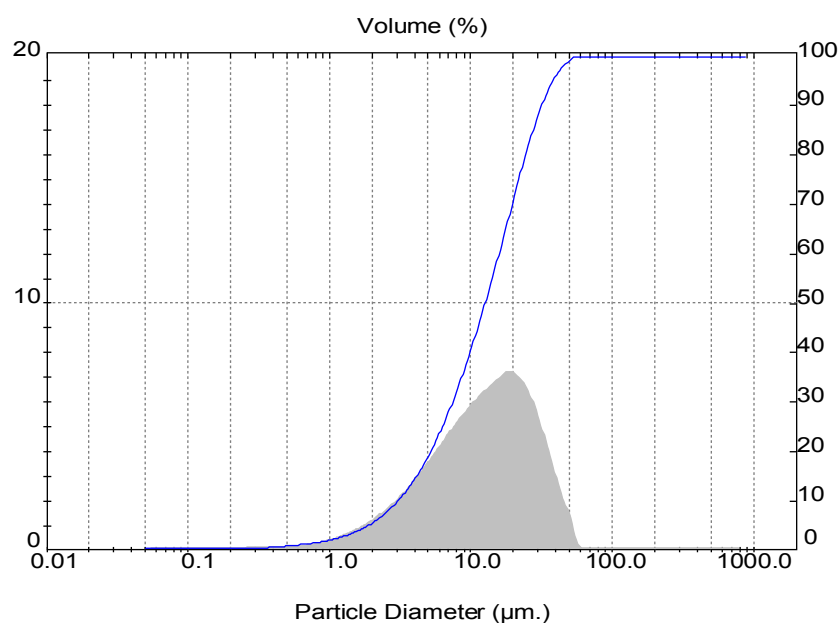


Figura 3.5 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpPSpG.

O sólido Al_2O_3 -dpPSpG (Figura 3.5) apresenta uma distribuição relativamente larga e do tipo monomodal, com valores de diâmetro partícula situados entre 0,6 μm e 60 μm , e cujo pico de concentração máxima de volume de sólido está em torno de 20 μm . Já o sólido Al_2O_3 -dpMSpG (Figura 3.6) apresenta uma estreita distribuição monomodal, em uma faixa de diâmetro de partícula entre 20 μm e 150 μm , aproximadamente, com um pico de concentração máxima de volume de sólido em torno de 60 μm .

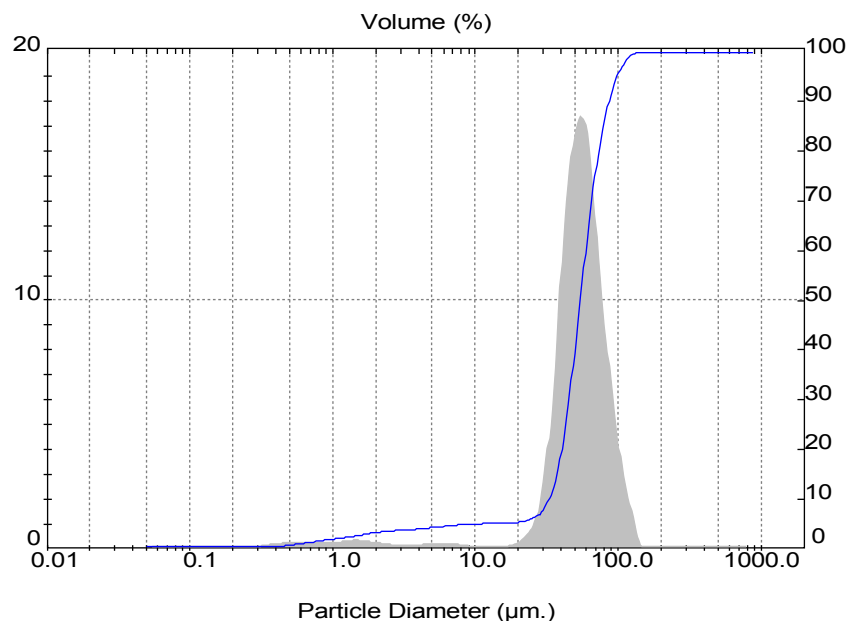


Figura 3.6 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpMSPG.

Por sua vez, a distribuição do sólido Al_2O_3 -dpGSpG (Figura 3.7) está compreendida entre diâmetros com cerca de 2 μm e 300 μm , tendo-se um pico principal de concentração máxima de volume de sólido em torno de 100 μm .

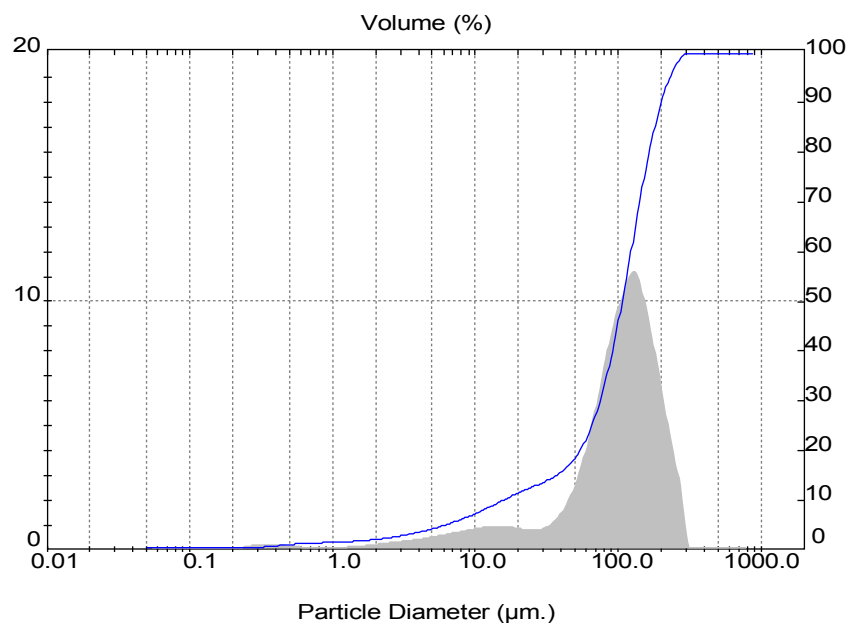


Figura 3.7 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al_2O_3 -dpGSpG.

Neste caso dos suportes Al_2O_3 de área específica grande (série SpG), os resultados indicam que a classificações realizadas para obtenção do suporte com diâmetro de partícula médio (Al_2O_3 -dpMSPG) foi mais eficaz que a dos sólidos Al_2O_3 -dpPSPG e Al_2O_3 -dpGSpG.

Uma maior eficiência no processo de classificação dos suportes Al_2O_3 , notadamente observada para os sólidos com diâmetro de partícula denominado médio (Al_2O_3 -dpMSpM e Al_2O_3 -dpMSpG), pode ser devida à estreita faixa granulométrica entre as peneiras utilizadas nesse caso ($37 \mu\text{m} < dp < 43 \mu\text{m}$).

Na Figura 3.8 apresenta-se a distribuição do diâmetro de partícula obtida para o ácido nióbio hidratado, que não foi submetido ao tratamento térmico de calcinação e utilizado para a preparação dos sólidos Nb_2O_5 -dpPpSpP e Nb_2O_5 -dpPpSpM.

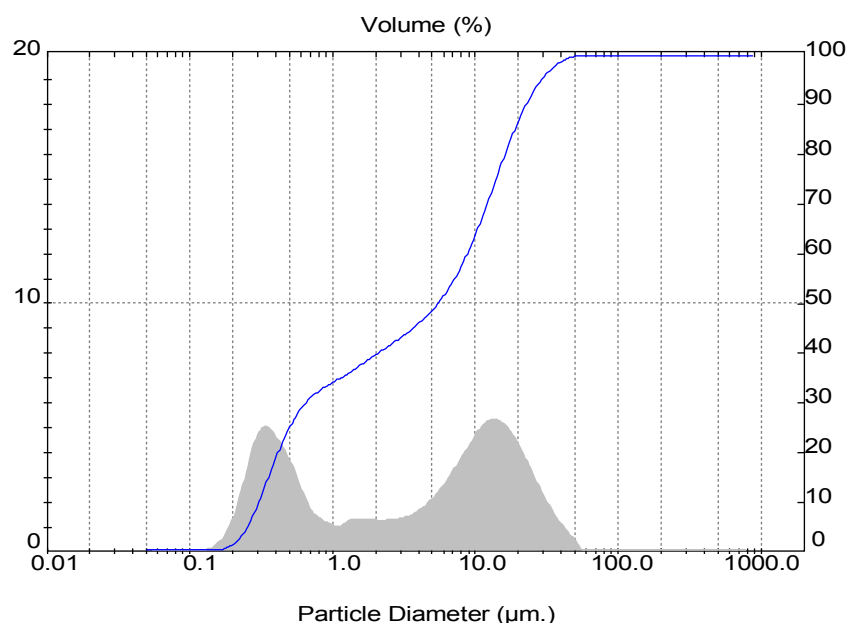


Figura 3.8 – Distribuição de tamanho de partícula para o Nb_2O_5 hidratado.

Para o ácido nióbio, verifica-se uma faixa de diâmetro de partícula que se estende de $0,15 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$, aproximadamente, apresentando semelhanças com relação à obtida para o sólido Al_2O_3 -dpPpSpP (Figura 3.1). Nesse caso, tem-se também uma distribuição do tipo bimodal, com a presença de dois picos principais a $0,4 \mu\text{m}$ e $15 \mu\text{m}$.

3.1.2 – Identificação de Fases nos Suportes

Estudos de difração de raios-X foram realizados com o intuito de identificar e caracterizar as fases cristalinas presentes nos suportes empregados. Os catalisadores de rutênio não foram analisados através dessa técnica, pois ZONETTI (2003) não observou nenhuma fase de rutênio em catalisadores de 5% Ru/CeO_2 , levando a crer que o rutênio

encontra-se finamente disperso e/ou que a quantidade do metal incorporada ao suporte foi muito pequena, não podendo, assim, ser detectada pela técnica.

Na Figura 3.9 é apresentado o difratograma de raios-X obtido para suporte comercial Al_2O_3 -dpP_pSpP.

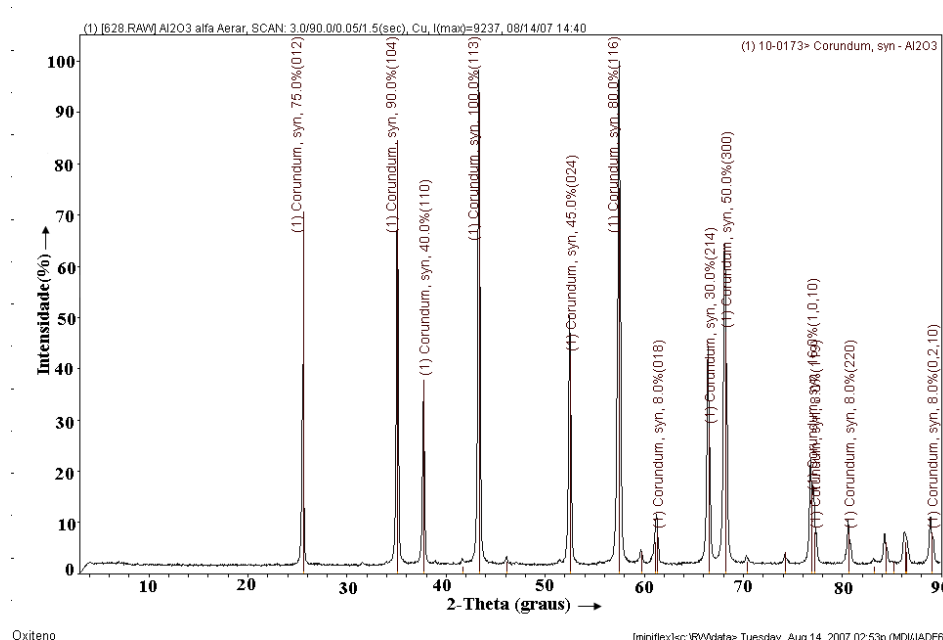


Figura 3.9 - Difratograma de raios-x do suporte Al_2O_3 -dpP_pSpP.

O difratograma do suporte Al_2O_3 -dpP_pSpP apresenta picos de difração finos e intensos, características de um material cristalino, obtido através da calcinação de aluminas conduzida a elevadas temperaturas. A identificação das raia presentes revela que essa alumina se encontra na fase alfa (α - Al_2O_3), cuja estrutura é do tipo romboédrica. As aluminas nesta fase são conhecidas por possuírem baixas áreas específicas, o que será confirmado com os resultados apresentados posteriormente (Tabela 3.2).

Já o difratograma da do suporte Al_2O_3 -dpP_pSpM (Figura 3.10) também apresenta picos de difração bem definidos, porém mais largos que os observados no difratograma do suporte Al_2O_3 -dpP_pSpP (Figura 3.9). Nesse caso, os resultados revelam que a alumina Al_2O_3 -dpP_pSpM se encontra na fase delta (δ - Al_2O_3), cuja estrutura é tetragonal. As aluminas delta possuem áreas específicas significativamente mais elevadas que as aluminas alfa, o que será confirmado com os resultados obtidos no presente estudo (Tabela 3.2).

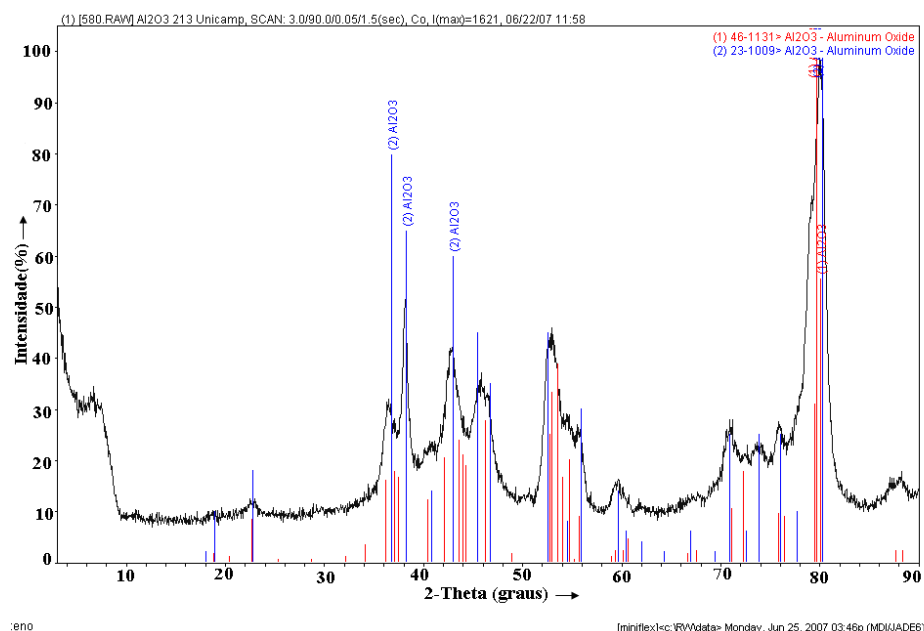


Figura 3.10 - Difratoograma de raios-x do suporte Al₂O₃-dpPSPM

Na Figura 3.11, mostra-se o difratograma de raios-X obtido com o suporte Al₂O₃-dpPSPG. Nesse caso, o difratograma é constituído de poucos picos de difração largos e de baixa intensidade, típico de materiais com baixa cristalinidade, o que não permite uma identificação precisa das fases presentes nesse sólido. Contudo, é provável que essa alumina se encontre na fase gama (γ -Al₂O₃), tendo em vista o valor relativamente elevado obtido para a área específica desse sólido (200 m²/g), conforme resultados apresentados posteriormente (Tabela 3.2).

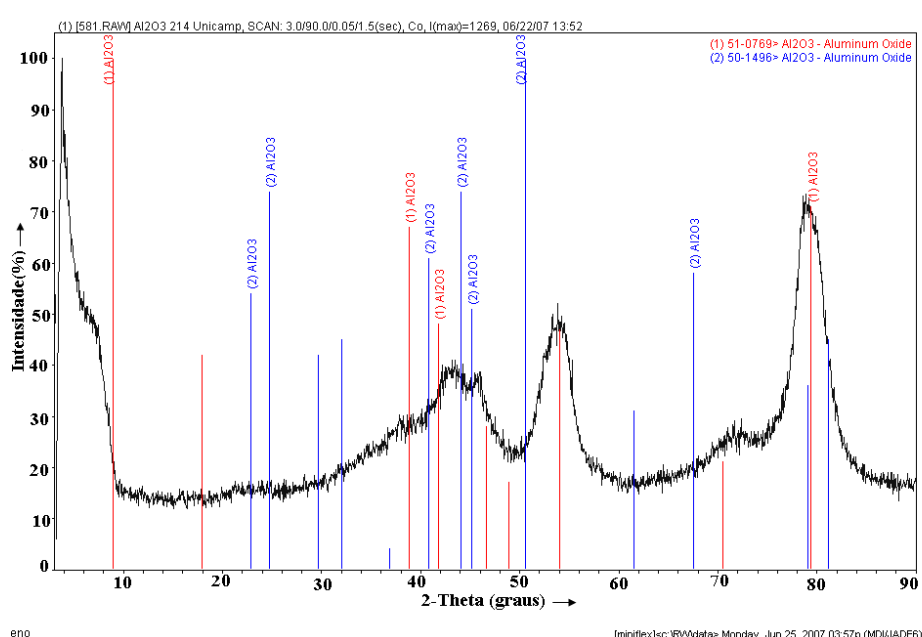


Figura 3.11 - Difratoograma de raios-x do suporte Al_2O_3 -dpPSPG.

O difratograma de raios-X do Nb_2O_5 hidratado (Figura 3.12), ou seja, do sólido de origem utilizado para a preparação dos sólidos Nb_2O_5 -dpPpSpP e Nb_2O_5 -dpPpSpM, mas que não foi submetido ao tratamento térmico de calcinação, revela uma estrutura sem ordenação espacial a longa distância, conforme informado pelo fabricante.

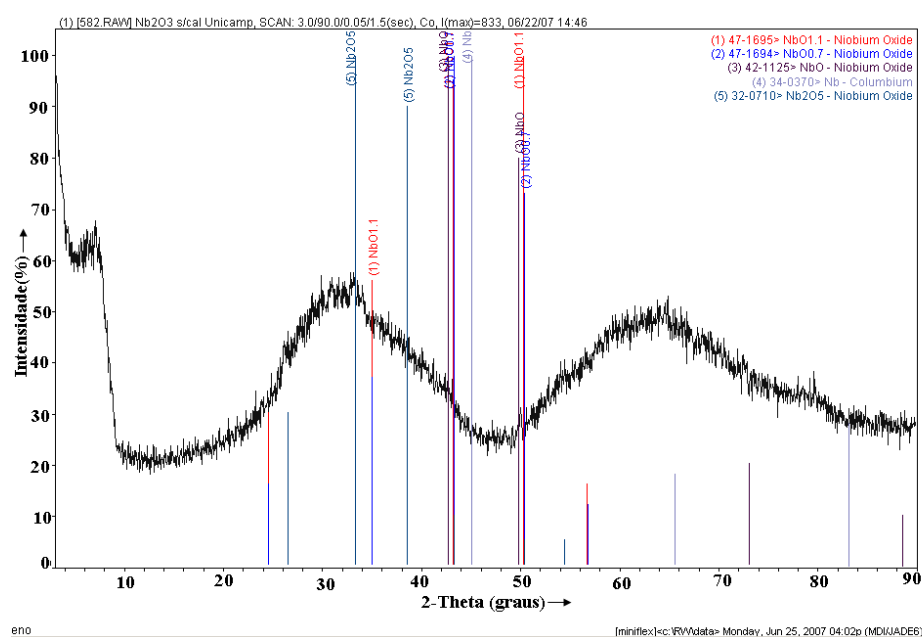


Figura 3.12 - Difratoograma de raios-x do Nb_2O_5 hidratado.

As Figuras 3.13 e 3.14 representam os difratogramas de raios-x obtidos para os suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpM}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpP}$, respectivamente, isto é, para o ácido nióbbico calcinado a 400 °C e 650 °C, respectivamente.

Os difratogramas obtidos em ambos os casos apresentam raia finas e intensas, típicas dos sólidos com estrutura ordenada (cristalinos), diferentemente do observado para o ácido nióbbico hidratado (Figura 3.12). A identificação das raia do difratograma obtido para o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpM}$ (Figura 3.13) revela que a calcinação a 400 °C levou à formação de a uma estrutura hexagonal. Por sua vez, a calcinação conduzida a 650 °C, no caso do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpP}$ (Figura 3.14), resultou em uma nióbia com estrutura ortorrômbica.

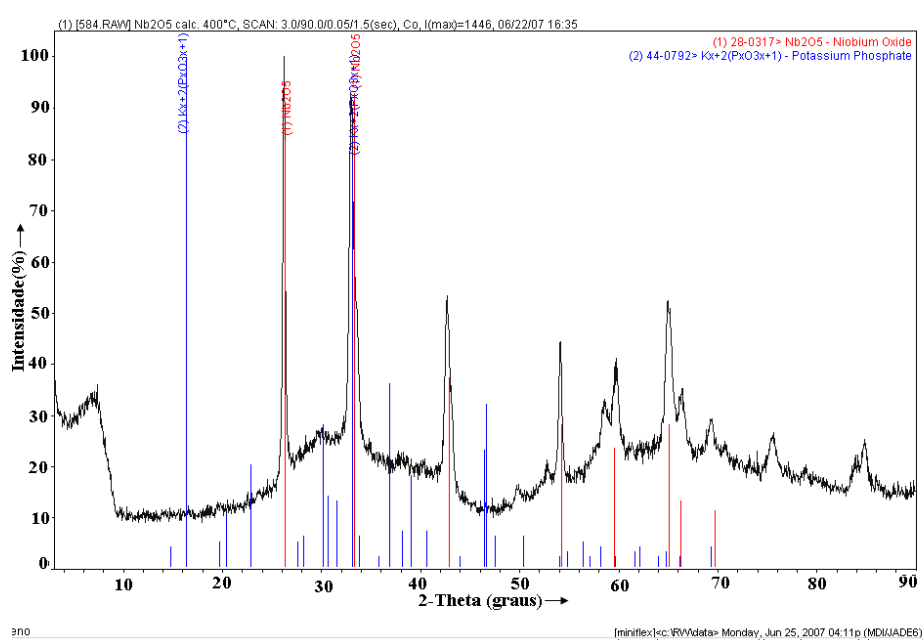


Figura 3.13 - Difratograma de raios-x do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-dpP}_\text{p}\text{SpM}$.

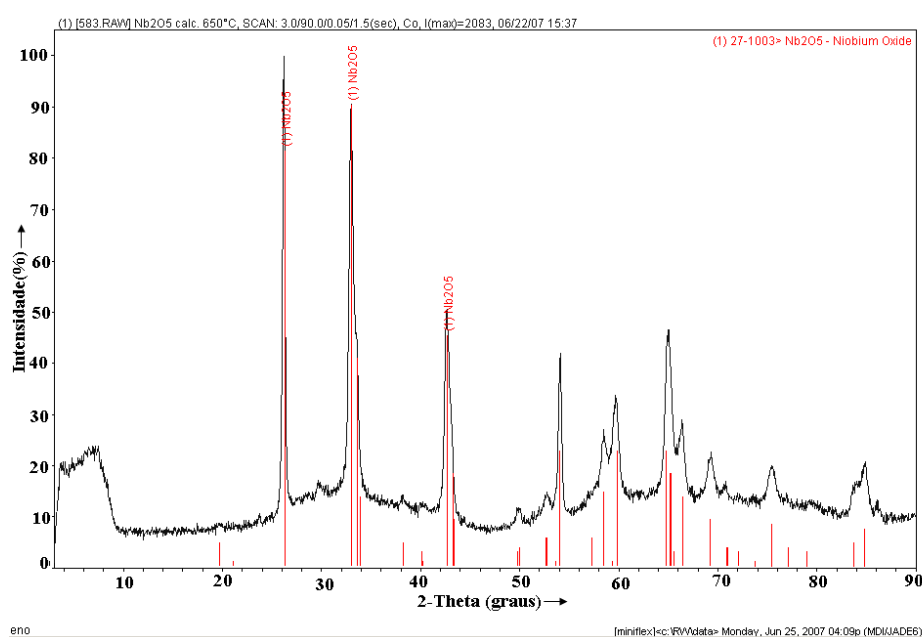


Figura 3.14 - Difratoograma de raios-x do suporte Nb_2O_5 -dpPpSpP.

3.1.3 – Determinação da Área Específica dos Sólidos

Os valores das áreas específicas dos suportes e catalisadores obtidos através do método B.E.T. estão relacionados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Áreas específicas obtidas para os suportes e catalisadores.

Suporte	Área específica (m^2/g)	Catalisador	Área específica (m^2/g)
Al_2O_3 -dpPpSpP	12	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpPpSpP	15
Al_2O_3 -dpPpSpM	80	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpPpSpM	90
Al_2O_3 -dpMSpM	90	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpMSpM	95
Al_2O_3 -dpGSpM	90	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpGSpM	100
Al_2O_3 -dpPpSpG	200	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpPpSpG	150
Al_2O_3 -dpMSpG	205	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpMSpG	200
Al_2O_3 -dpGSpG	220	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dpGSpG	170
Nb_2O_5 -dpPpSpP	20	$\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -dpPpSpP	25
Nb_2O_5 -dpPpSpM	75	$\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -dpPpSpM	65

A Tabela 3.2 apresenta três valores de área específica para os suportes de alumina: Um para o sólido com a área muito pequena, denominada SpP, que está em torno de $12 \text{ m}^2/\text{g}$; outro para os sólidos com área específica média, $\text{SpM} = 85 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$; e outro para os de área grande, $\text{SpG} = 210 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os valores das áreas específicas obtidos para os suportes de Nb_2O_5 evidenciam que o tratamento térmico de calcinação reduz a área específica do ácido nióbio hidratado de partida ($160 \text{ m}^2/\text{g}$) de acordo com as informações fornecidas pela CBMM (Figura 2.1). Na calcinação a 400°C a área específica final foi $75 \text{ m}^2/\text{g}$ e a 650°C foi $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Os valores de área medidos para os suportes Nb_2O_5 , respectivos com os de Al_2O_3 estão em torno de: $\text{SpP} = 16 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\text{SpM} = 80 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para os catalisadores suportados tanto em alumina como em nióbia, obtiveram-se as áreas específicas: $\text{SpP}_p = 20 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\text{SpM} = 95 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$, e para os suportados somente em alumina, $\text{SpG} = 180 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os resultados revelam que, em geral, as áreas específicas dos catalisadores são próximas às dos respectivos suportes, conforme já observado por MOURA (1998, 2004), empregando-se catalisadores contendo 5 % em massa de rutênio suportado em Al_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 ou CeO_2 . Em particular, no caso dos sólidos com área específica denominada grande (SpG), verifica-se uma ligeira tendência de diminuição da área específica com a adição do metal, o que pode ser devido ao bloqueio de pequenos poros pelo sal precursor de Ru.

3.2 - Composição Química dos Catalisadores

Análises empregando a técnica de fluorescência de raios-x (EDX) foram realizadas com o objetivo de verificar a composição química dos catalisadores preparados. Esta técnica permite a análise do volume total da amostra e seus resultados podem ser expressos na forma de frações mássicas de cada elemento presente no sólido analisado. Cabe observar que as frações mássicas obtidas podem conter erros significativos em termos absolutos, mas, em termos relativos, é possível fazer uma comparação quantitativa entre os sólidos estudados.

Os resultados obtidos através da técnica de EDX para os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}_p\text{SpP}$ e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-dpP}\text{SpM}$, representativos dos catalisadores de Ru preparados, são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química de catalisadores de Ru não reduzidos.

Catalisador	Fração mássica (%)				Razão atômica
	Ru	Cl	Al	O	Al/O
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _p SpP	5,1	2,9	52	40	0,76
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _S SpM	3,9	3,1	52	41	0,75

Os teores de Ru em ambos os catalisadores estão próximos ao valor nominal estabelecido para este estudo, ou seja, de 5% em massa de Ru. O cloro presente nos resultados é proveniente do sal precursor, e espera-se que seja parcialmente eliminado durante o tratamento térmico de redução. As razões atômicas Al/O para esses catalisadores apresentam um desvio de cerca de 10 % em relação à razão atômica estequiométrica Al/O para suporte Al₂O₃ (0,67), principal componente do catalisador (aproximadamente 95 % em massa). Tal desvio é devido à sensibilidade da técnica para a quantificação de elementos químicos, principalmente por não ter sido utilizado padrões para tal quantificação.

3.3 - Estudo da Formação das Fases Ativas

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) permite estudar a formação das fases ativas de catalisadores. Cabe ressaltar que para todos os perfis apresentados neste trabalho, as escalas de consumo de H₂ são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas. Os resultados obtidos com esta técnica, para os catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ não reduzidos previamente, são apresentados a seguir.

3.3.1 – Efeito do Diâmetro Médio de Partícula sobre a Redução do Rutênio

As Figuras 3.15 e 3.16 reúnem os perfis de redução para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ não reduzidos previamente, respectivamente com áreas específicas média e grande, no intuito de avaliar a influência do diâmetro médio de partícula sobre a redução do rutênio, presente no sólido sob a forma do precursor RuCl₃.

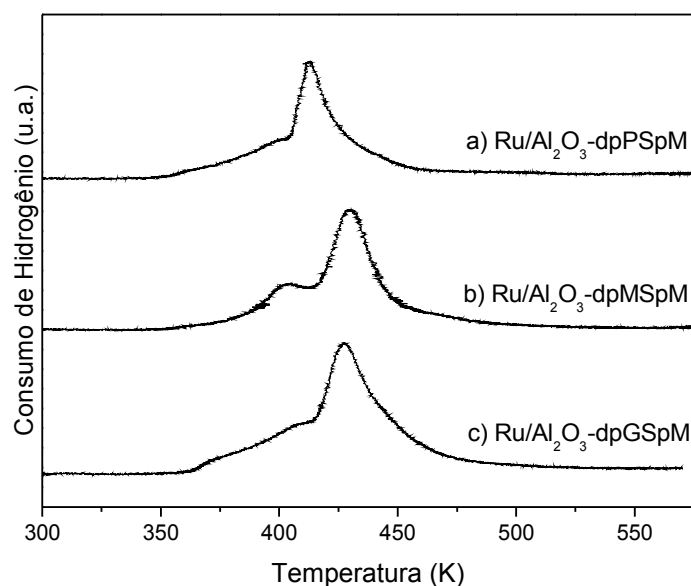


Figura 3.15 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com área específica média.

O perfil do sólido Ru/Al₂O₃-dpPSPM (Figura 3.15.a) apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está em torno de 410 K. Já no perfil do catalisador Ru/Al₂O₃-dpMSPM (Figura 3.15.b) esse pico principal de consumo de H₂ está a aproximadamente 430 K, que é a mesma obtida para o pico do catalisador Ru/Al₂O₃-dpGSPM (Figura 3.15.c). Portanto, tais resultados indicam que o aumento do diâmetro de partícula de 24 µm para 57 µm ou 110 µm, no caso de sólidos de área específica média (85 m²/g), dificulta a redução do rutênio. Uma redução mais difícil do Ru pode estar relacionada à presença de poros mais longos nesses catalisadores com diâmetro de partícula mais elevado, dificultando o acesso do H₂ ao precursor.

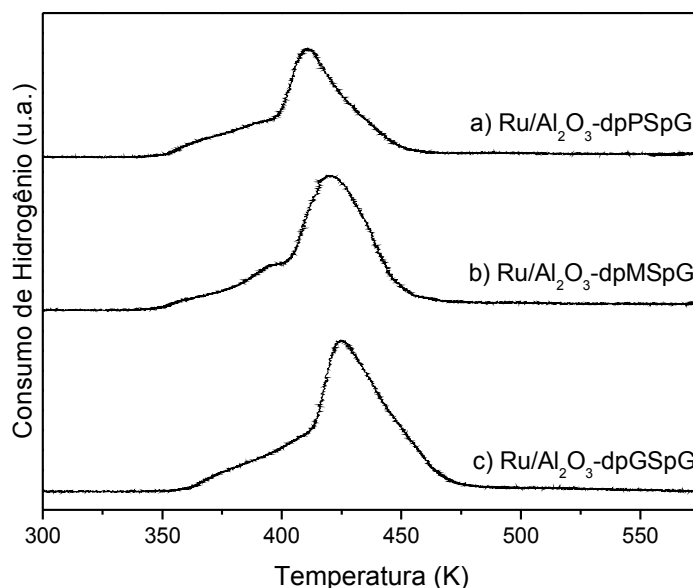


Figura 3.16 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com área específica grande.

O perfil do sólido Ru/Al₂O₃-dpPSPG (Figura 3.16.a) apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está a aproximadamente 410 K. Os perfis dos catalisadores Ru/Al₂O₃-dpMSPG (Figura 3.16.b) e Ru/Al₂O₃-dpGSPG (Figura 3.16.c) também apresentaram um pico principal de consumo de H₂, cujos máximos estão a aproximadamente 420 K e 425 K, respectivamente. Portanto, os resultados para os sólidos Ru/Al₂O₃ de área específica grande confirmam o efeito observado com os sólidos de área específica média, isto é, o aumento do diâmetro médio de partícula dificulta a redução do catalisador.

3.3.2 - Efeito da Área Específica sobre a Redução de Rutênio

As Figuras 3.17, 3.18 e 3.19 contêm os perfis de RPT obtidos para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ não reduzidos previamente, respectivamente com diâmetro médio de partícula pequeno, médio e grande, no intuito de avaliar a influência da área específica sobre a redução do rutênio.

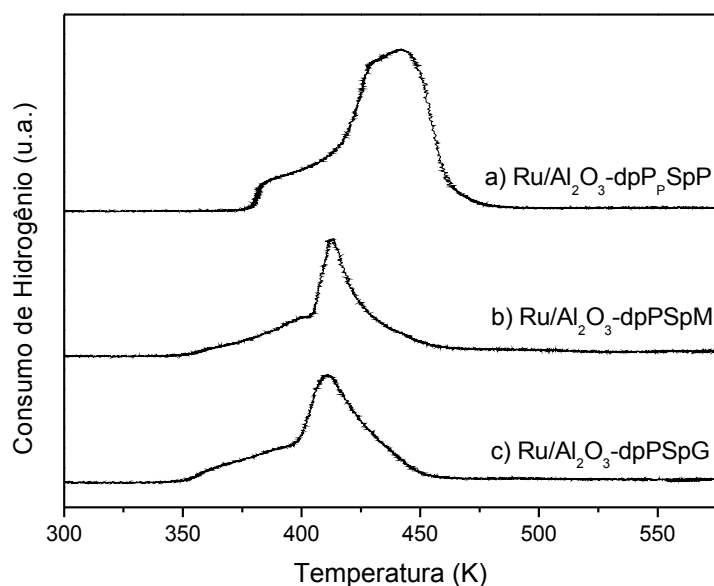


Figura 3.17 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com diâmetro de partícula pequeno.

O perfil do sólido Ru/Al₂O₃-dpP_pSpP (Figura 3.17.a) mostra um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está em torno de 441 K. De forma semelhante, os perfis dos catalisadores Ru/Al₂O₃-dpPpSpM (Figura 3.17.b) e Ru/Al₂O₃-dpPpSpG (Figura 3.17.c) apresentam um pico principal de consumo de H₂ com máximos se encontram a aproximadamente 410 K em ambos os casos. Tais resultados revelam que a redução do precursor RuCl₃ se dá de forma muito mais difícil no sólido com a menor área específica (Ru/Al₂O₃-dpP_pSpP). Tal efeito pode ser devido a uma menor dispersão do precursor RuCl₃ sobre a superfície do suporte de menor área, dificultando sua redução pelo H₂.

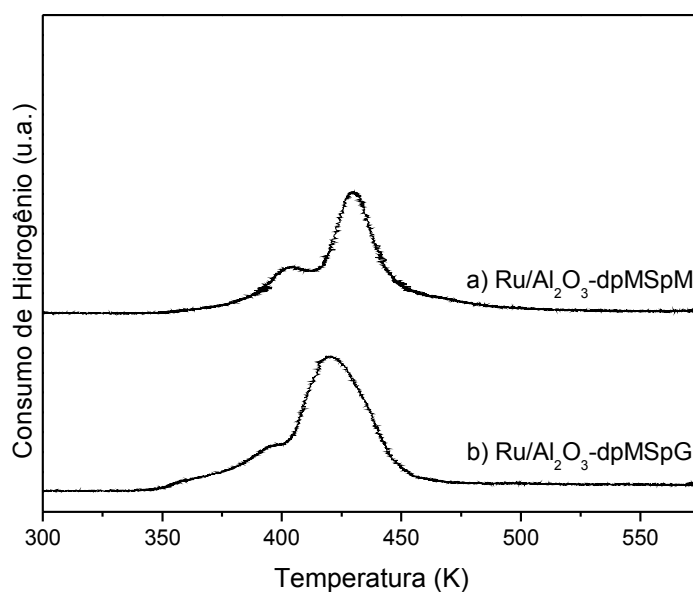


Figura 3.18 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com diâmetro de partícula médio.

O perfil do sólido Ru/Al₂O₃-dpMSpM (Figura 3.18.a) apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está a aproximadamente 430 K, e um pequeno ombro em torno de 405 K. Já no perfil do catalisador Ru/Al₂O₃-dpMSpG (Figura 3.18.b) o pico principal de consumo de H₂ se situa a aproximadamente 420 K. Portanto, os resultados para os sólidos Ru/Al₂O₃ de diâmetro de partícula médio confirmam o efeito observado com os sólidos de diâmetro de partícula pequeno, isto é, a diminuição da área específica de 200 m²/g para 95 m²/g dificulta a redução do Ru no catalisador.

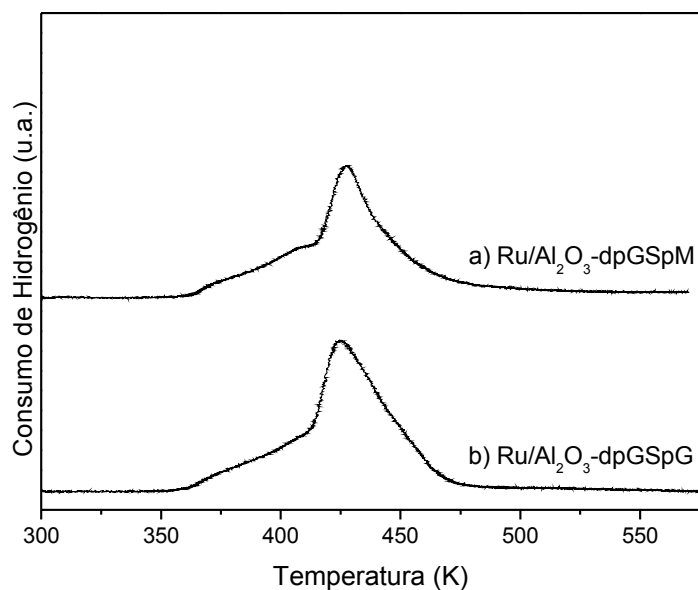


Figura 3.19 - Perfis de RTP para catalisadores de $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ com diâmetro de partícula grande.

O perfil do sólido $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-dpGSpM}$ (Figura 3.19.a) apresenta um principal pico de consumo de H_2 , cujo máximo está a aproximadamente 430 K, enquanto no perfil do catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-dpGSpG}$ (Figura 3.19.b) o pico principal se situa em torno de 425 K. Tais resultados ratificam, embora de forma menos pronunciada, uma maior dificuldade de redução do Ru com a diminuição da área específica do catalisador com partículas grandes.

A Figura 3.20 reúne os perfis de RTP para os catalisadores de $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$ não reduzidos previamente, com diâmetro médio de partícula muito pequeno, com o objetivo de avaliar o efeito da área específica sobre a redutibilidade do Ru.

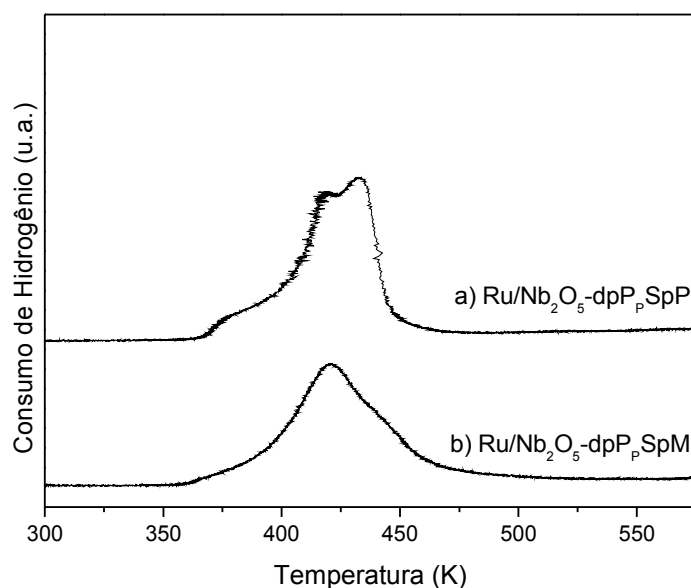


Figura 3.20 - Perfis de RTP para catalisadores de Nb₂O₅ com diâmetro de partícula muito pequeno.

O perfil do sólido Ru/Nb₂O₅-dpP_pSpP (Figura 3.20.a) apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está a aproximadamente 430 K, além de dois pequenos ombros em torno de 375 K e 420 K. Por sua vez, o perfil do catalisador Ru/Nb₂O₅-dpP_pSpM (Figura 3.20.b) apresenta um pico único de consumo de H₂, com máximo em torno 420 K. Esses resultados apontam no sentido de que, assim como observado com os catalisadores de Ru/Al₂O₃, a diminuição da área específica dificulta a redução do Ru nos catalisadores suportados em Nb₂O₅.

3.3.3 - Efeito da Natureza do Suporte sobre a Redução de Rutênio

As Figuras 3.21 e 3.22 reúnem, respectivamente, os perfis de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ não reduzidos previamente, com diâmetro de partícula muito pequeno e área específica pequena em ambos os casos, no intuito de avaliar a influência da natureza do suporte sobre a redução do rutênio.

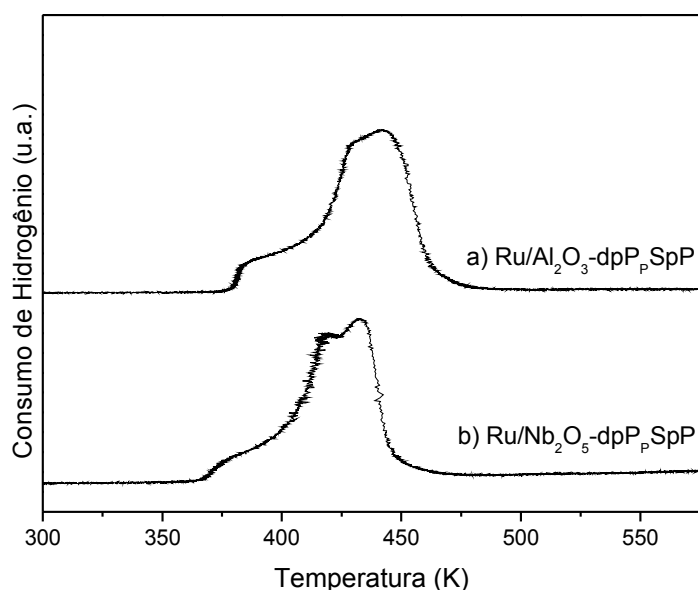


Figura 3.21 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ com diâmetro de partícula muito pequeno e área específica pequena.

Conforme descrição realizada anteriormente, o perfil do sólido Ru/Al₂O₃-dpP_pSpP (Figura 3.21.a) apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está a aproximadamente 441 K, e um pequeno ombro em torno de 385 K. De forma semelhante, o perfil do sólido Ru/Nb₂O₅-dpP_pSpP (Figura 3.21.b) apresenta um pico de consumo de H₂, cujo máximo está em torno de 430 K, e dois pequenos ombros em torno de 375 K e 420 K. Esses perfis de RTP mostram uma difícil redução do Ru em ambos os suportes, provavelmente devida à baixa área específica dos sólidos. No entanto, a redução do Ru parece ser mais difícil no caso da alumina, o que pode ser devido a uma menor dispersão do precursor RuCl₃ sobre a superfície desse suporte, talvez ocasionada por uma menor interação suporte-precursor (Al₂O₃-RuCl₃).

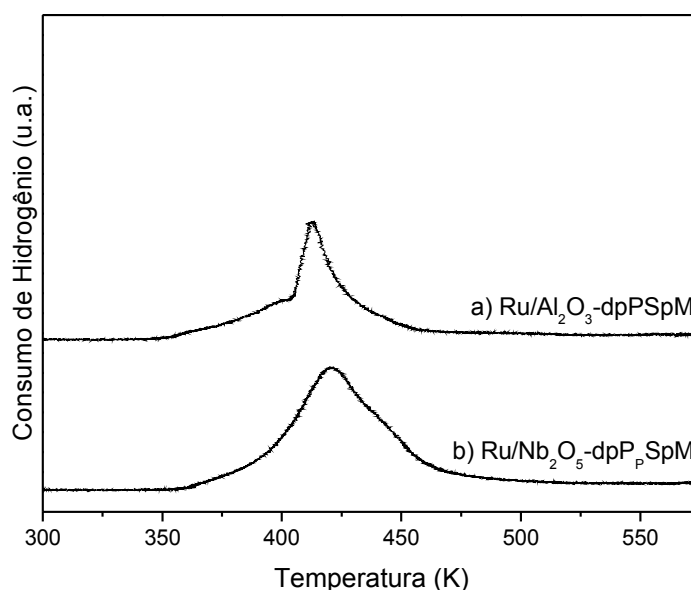


Figura 3.22 - Perfis de RTP para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ com pequeno diâmetro de partícula e área específica média.

O perfil do catalisador Ru/Al₂O₃-dpPSPM (Figura 3.22.a) apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está a aproximadamente 410 K, enquanto no perfil do catalisador Ru/Nb₂O₅-dpPpSpM (Figura 3.22.b) o pico principal está em torno de 420 K. Nesse caso, os resultados parecem apontar para uma redução mais difícil para o suporte Nb₂O₅, contrariamente ao observado para a área específica pequena. No entanto, cabe observar que a Figura 3.22 reúne os perfis de RTP dos catalisadores Ru/Al₂O₃-dpPSPM (dp = 24 μm) e Ru/Nb₂O₅-dpPpSpM (dp = 9 μm), ou seja, sólidos com diâmetros de partícula diferentes. Nesse caso, portanto, qualquer conclusão quanto à influência da natureza do suporte poderia não ser suficientemente precisa.

A partir das áreas dos picos de consumo de H₂ nos perfis de RTP, calculou-se o consumo total de H₂ para cada sólido estudado, cujos valores obtidos são apresentados na Tabela 3.4. O consumo médio de H₂ obtido está em torno 15 μmoles de H₂/mgRu³⁺, o que corresponde precisamente ao consumo estequiométrico de H₂ para a redução do precursor RuCl₃, conforme a equação química (1).

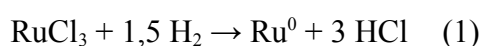


Tabela 3.4 – Consumo de H₂ nos perfis de RTP dos catalisadores.

Catalisador	Consumo de H ₂ ($\mu\text{mol.mg}^{-1}\text{Ru}^{3+}$)
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _p SpP	19
Ru/Al ₂ O ₃ -dpPSpM	15
Ru/Al ₂ O ₃ -dpMSpM	15
Ru/Al ₂ O ₃ -dpGSpM	15
Ru/Al ₂ O ₃ -dpPSpG	14
Ru/Al ₂ O ₃ -dpMSpG	14
Ru/Al ₂ O ₃ -dpGSpG	16
Ru/Nb ₂ O ₅ -dpP _p SpP	14
Ru/Nb ₂ O ₅ -dpP _p SpM	15

O consumo de hidrogênio um pouco mais elevado no caso do catalisador de Ru/Al₂O₃-dpP_pSpP (19 μmoles de H₂/mgRu³⁺) pode ser devido a uma imprecisão na integração ou composição de Ru nesse sólido (Figura 3.17).

3.4 – Desempenho Catalítico na Hidrogenação do Benzeno

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos para os desempenhos catalíticos dos sólidos Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Para possibilitar uma melhor análise dos efeitos observados, os resultados dos testes catalíticos foram divididos nos quatro itens seguintes:

- 3.4.1 – Efeito do diâmetro de partícula sobre o rendimento de cicloexeno;
- 3.4.2 – Efeito da área específica sobre o rendimento de cicloexeno;
- 3.4.3 – Efeito da natureza do suporte sobre o rendimento de cicloexeno;
- 3.4.4 – Efeitos sobre o rendimento máximo e a atividade catalítica.

3.4.1 - Efeito do Diâmetro de Partícula sobre o Rendimento de Cicloexeno

As Figuras 3.23 e 3.24 ilustram o efeito do diâmetro médio de partícula sobre a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação, ou seja, com o aumento da conversão de benzeno, para catalisadores de Ru/Al₂O₃.

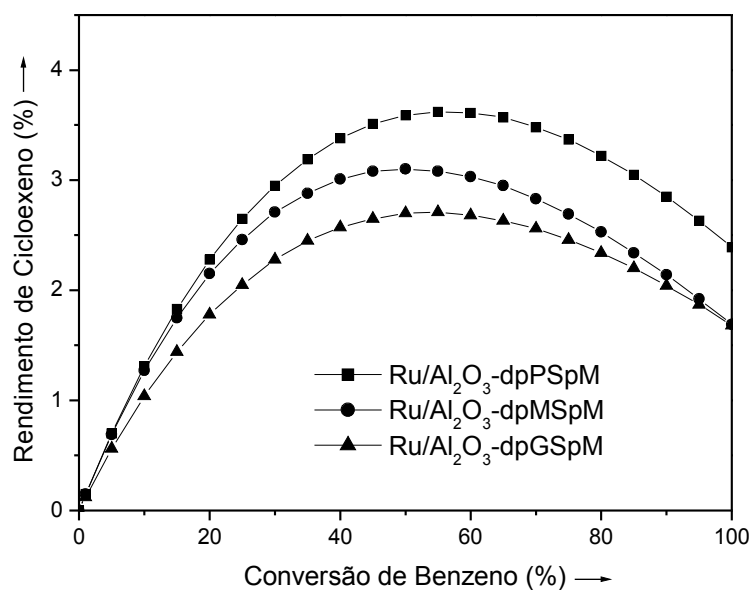


Figura 3.23 - Efeito do diâmetro de partícula sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com área específica média.

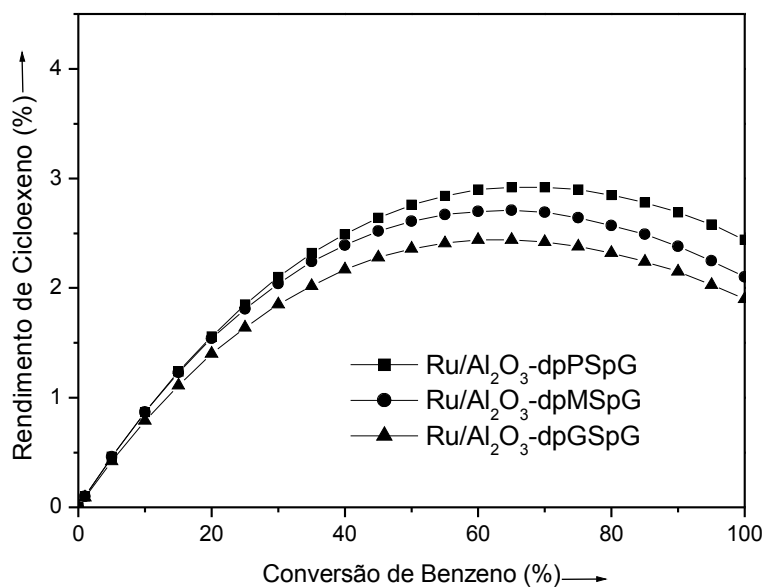


Figura 3.24 - Efeito do diâmetro de partícula sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com área específica grande.

Em ambos os casos, os resultados revelam que os maiores rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) são obtidos com os catalisadores de menor diâmetro médio de partícula e

menor área específica. Tal comportamento é mais marcante para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ com área específica média (Figura 3.23) do que para os catalisadores com área específica grande (Figura 3.24), que pode estar associado ao maior comprimento dos poros no caso das partículas de catalisador maiores, fazendo com que o cicloexeno formado se hidrogene a cicloexano durante o processo de difusão do produto intermediário no interior dos poros.

3.4.2 – Efeito da Área Superficial Específica sobre o Rendimento de Cicloexeno

As Figuras de 3.25 a 3.28 ilustram o efeito área específica sobre a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅.

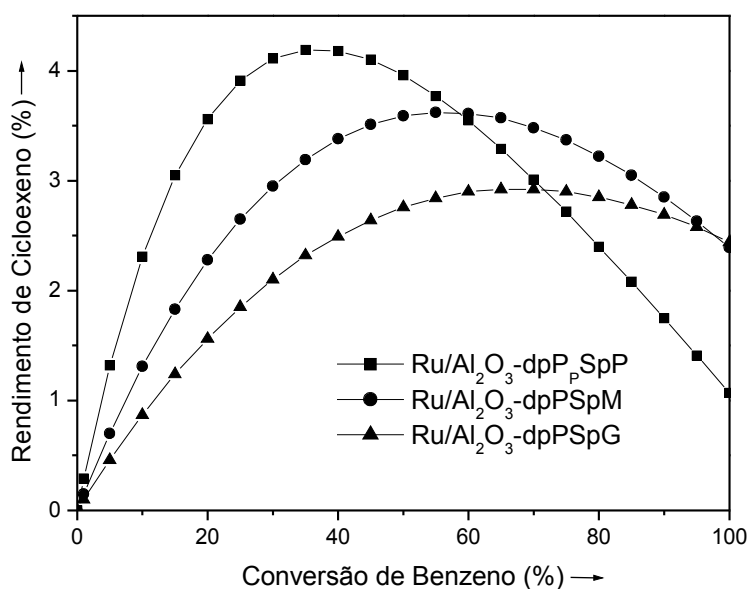


Figura 3.25 - Efeito da área específica sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com diâmetro de partícula pequeno.

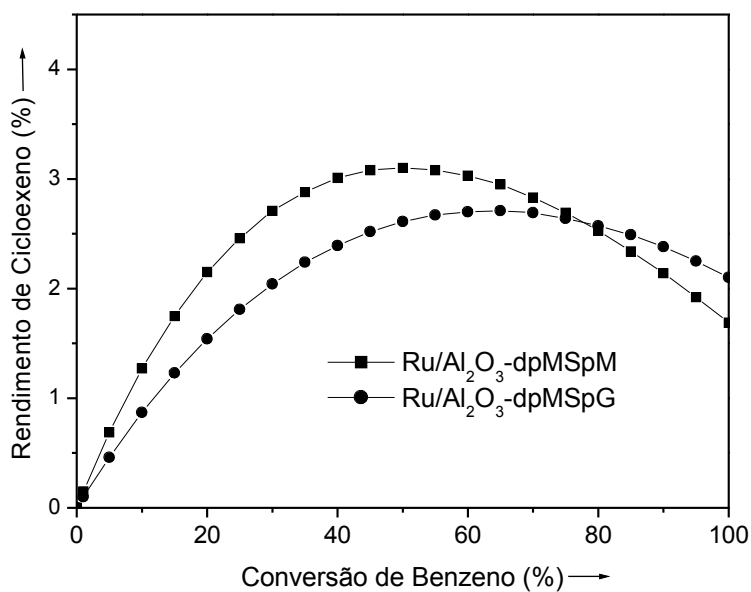


Figura 3.26 - Efeito da área específica sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com diâmetro de partícula médio.

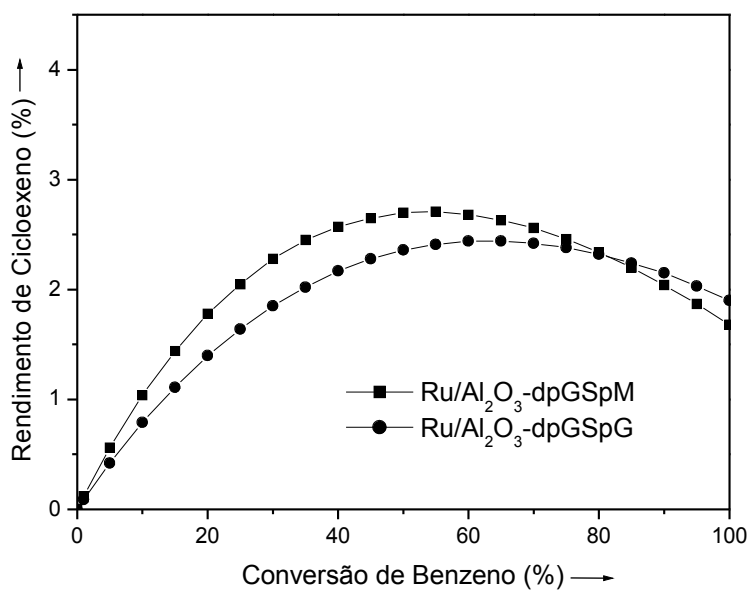


Figura 3.27 - Efeito da área específica sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com diâmetro de partícula grande.

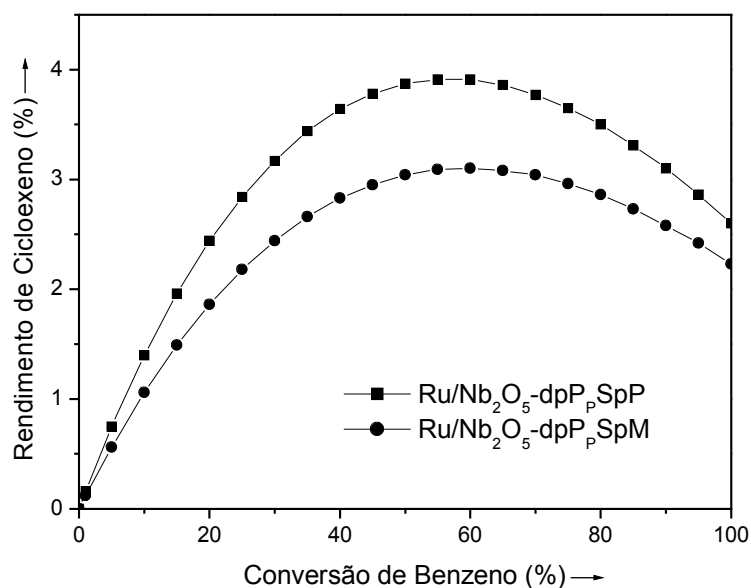


Figura 3.28 - Efeito da área específica sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Nb₂O₅ com diâmetro de partícula pequeno.

Os resultados evidenciam um mesmo efeito para todos os casos estudados, isto é, para mesmas faixas de diâmetro de partícula, os valores de $R_{\text{máx}}$ diminuem significativamente à medida que a área específica aumenta, independentemente da natureza do suporte. A perda de seletividade pode estar associada à maior porosidade dos catalisadores com área específica mais elevada, conduzindo ao processo de difusão e hidrogenação do cicloexeno nos poros. Tal efeito é notadamente marcante para conversões abaixo de 60 %, no caso dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ (Figuras 3.25, 3.26, e 3.27), e ao longo de toda a reação com Ru/Nb₂O₅ (Figura 3.28). Cabe ressaltar que esse efeito é mais intenso para os catalisadores com diâmetro de partícula menor (Figuras 3.25 e 3.28).

3.4.3 - Efeito da Natureza do Suporte sobre o Rendimento de Cicloexeno

As Figuras 3.29 e 3.30 ilustram o efeito da natureza do suporte sobre a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação.

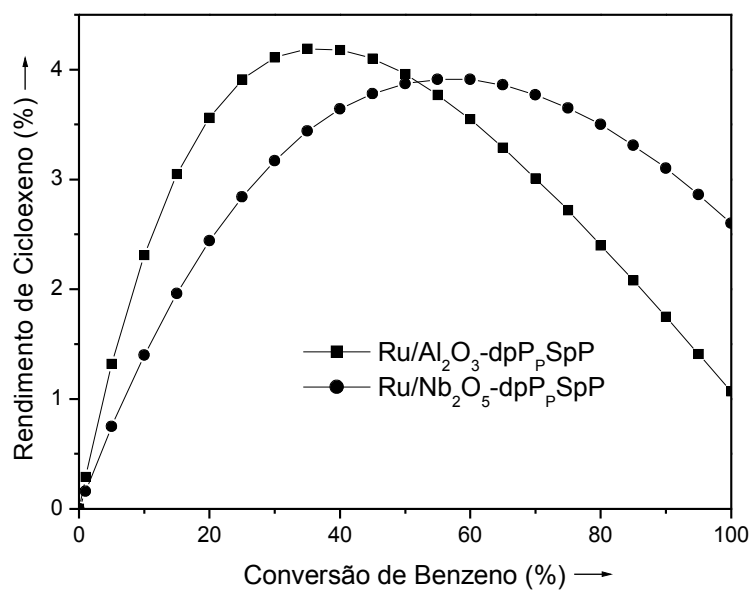


Figura 3.29 - Efeito da natureza do suporte sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ com diâmetro de partícula muito pequeno e área específica pequena.

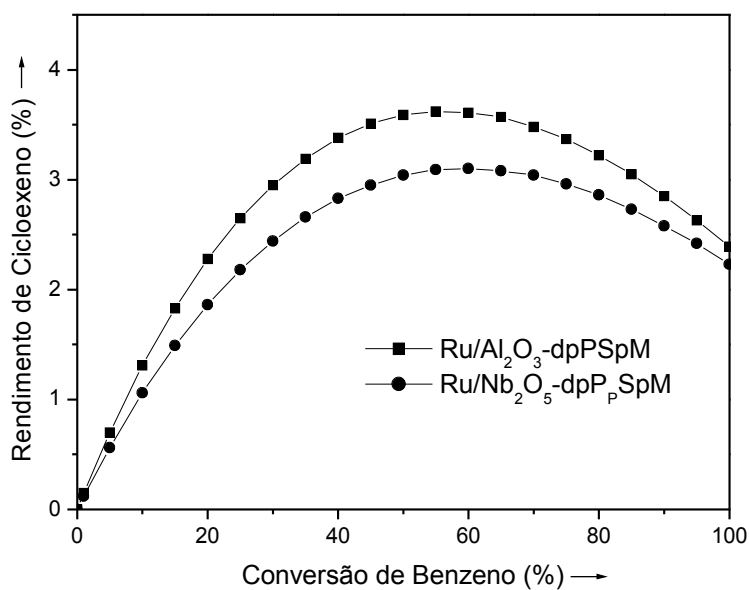


Figura 3.30 - Efeito da natureza do suporte sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ com diâmetro de partícula pequeno e área específica média.

Para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ com diâmetro de partícula muito pequeno e área específica pequena (Figura 3.29), o catalisador de Ru/Al₂O₃ conduz a rendimentos mais elevados que o catalisador de Ru/Nb₂O₅, para conversões de até 50 %. Para conversões mais elevadas, a situação de inverte, tendo-se maiores rendimento com Ru/Nb₂O₅.

Já para os catalisadores com diâmetro pequeno e área específica média (Figura 3.29), o catalisador de Ru/Al₂O₃ leva a rendimentos mais elevados que o catalisador de Ru/Nb₂O₅ ao longo de toda a reação. Nesse caso, porém, é importante ressaltar que o catalisador de Ru/Al₂O₃ tem um diâmetro de partícula maior (57 µm) que o catalisador de Ru/Nb₂O₅ (9 µm), o que favoreceria o desempenho do sólido suportado em Nb₂O₅. Contudo, embora os resultados obtidos indiquem um desempenho ligeiramente melhor da Al₂O₃, em geral, pode-se considerar que a natureza do suporte tem pequena influência sobre o rendimento de cicloexeno.

A Figura 3.31 reúne os resultados obtidos para o catalisador de Ru/Al₂O₃ com diâmetro de partícula pequeno e área específica grande (Ru/Al₂O₃-dpPSPG), e para o catalisador de Ru/Nb₂O₅ com diâmetro de partícula muito pequeno e área específica pequena (Ru/Nb₂O₅-dpPpSpP). Tal comparação visa evidenciar o efeito que pode ser observado ao empregar catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ com morfologias muito diferentes.

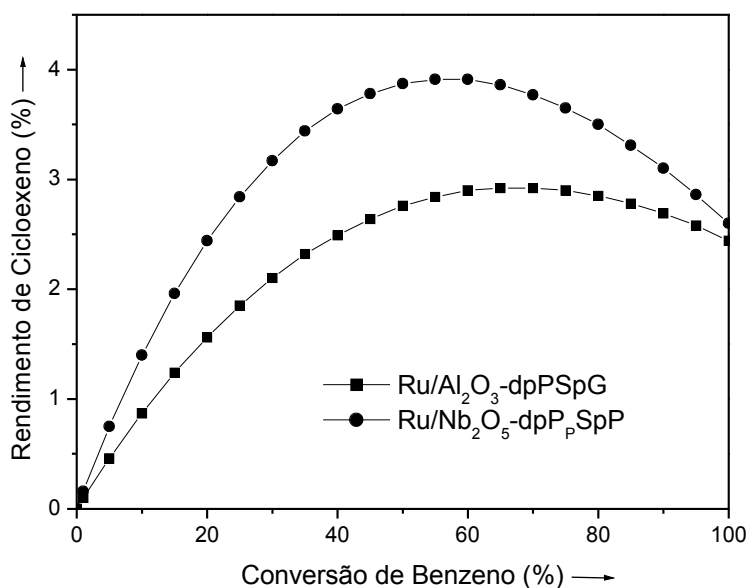


Figura 3.31 – Efeito da morfologia sobre o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅.

Com efeito, as curvas da Figura 3.31 levam a crer que o suporte Nb₂O₅ conduz a catalisadores de Ru mais seletivos que o suporte Al₂O₃, conforme observado por GASPAR *et al.* (2004). No entanto, nesse caso, a maior seletividade constatada é devida ao menor diâmetro de partícula, bem como à menor área específica do catalisador de Ru/Nb₂O₅.

3.4.4 - Efeitos sobre o Rendimento Máximo e a Atividade Catalítica

A Tabela 3.5 apresenta os valores de rendimento máximo de cicloexeno e da atividade catalítica inicial obtidos com os catalisadores na reação de hidrogenação do benzeno.

Tabela 3.5 - Desempenhos catalíticos na hidrogenação parcial do benzeno.

Catalisador	$R_{\text{máx}}$ (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)	r_0 (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹ .gcat ⁻¹)
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _p SpP	4,3	35	40
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _p SpM	3,6	55	39
Ru/Al ₂ O ₃ -dpM _p SpM	3,1	50	40
Ru/Al ₂ O ₃ -dpG _p SpM	2,7	60	60
Ru/Al ₂ O ₃ -dpP _p SpG	2,9	70	28
Ru/Al ₂ O ₃ -dpM _p SpG	2,7	65	31
Ru/Al ₂ O ₃ -dpG _p SpG	2,4	65	35
Ru/Nb ₂ O ₅ -dpP _p SpP	3,9	55	30
Ru/Nb ₂ O ₅ -dpP _p SpM	3,1	60	33

$R_{\text{máx}}$ = rendimento máximo de cicloexeno; $X_{\text{máx}}$ = conversão de benzeno para o rendimento máximo de cicloexeno; r_0 = taxa inicial de reação.

Os resultados revelam que os maiores rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) são obtidos com os catalisadores de menor diâmetro médio de partícula e menor área específica (4,3 % para Ru/Al₂O₃-dpP_pSpP e 3,9 % para Ru/Nb₂O₅-dpP_pSpP), portanto, independentemente da natureza do suporte empregado (Al₂O₃ ou Nb₂O₅). Para os catalisadores de Ru/Al₂O₃, verifica-se uma diminuição do $R_{\text{máx}}$ com o aumento do diâmetro médio de partícula, tanto no caso da área específica média (SpM), quanto da área específica grande (SpG). Tal comportamento pode estar associado ao maior comprimento dos poros no caso das partículas de catalisador maiores, fazendo com que o cicloexeno formado se hidrogene a cicloexano durante o processo de difusão do produto intermediário no interior dos poros. Segundo SHINDLER (2001), a resistência para transferência de massa intrapartículas pode ser dominante para partículas de catalisadores maiores que 10 µm. Os resultados mostram ainda que o aumento do diâmetro médio de partícula nos catalisadores Ru/Al₂O₃ praticamente não influencia a conversão de benzeno para o rendimento máximo ($X_{\text{máx}}$), mas tende a aumentar os valores da taxa inicial de reação (r_0), o que pode ser devido a uma melhor dispersão do Ru no catalisador.

Com relação à influência da área específica, a análise dos resultados da Tabela 3.5 revela que, para iguais diâmetros de partícula, os valores de $R_{\text{máx}}$ diminuem significativamente à medida que a área específica aumenta, independentemente da natureza do suporte. Tal perda de seletividade pode estar associada à maior porosidade dos catalisadores com área específica mais elevada, conduzindo ao processo de difusão e

hidrogenação do cicloexeno nos poros do catalisador, conforme já mencionado anteriormente. Os resultados mostram ainda que o aumento da área específica tende a aumentar os valores de $X_{\text{máx}}$ o que pode ser devido a uma maior dispersão do Ru no catalisador.

Conclusões e Sugestões

Os resultados obtidos no presente estudo permitem concluir que, para as condições empregadas, a morfologia dos suportes Al_2O_3 e Nb_2O_5 , notadamente o diâmetro médio de partícula e a área específica de tais sólidos, tem influência marcante sobre as propriedades físicas e químicas de catalisadores de Ru, destinados à hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

A classificação realizada através do emprego de peneiras conduziu aos tamanhos de partícula projetados para a realização do presente estudo, possibilitando uma comparação entre os desempenhos dos diferentes catalisadores de Ru/ Al_2O_3 e Ru/ Nb_2O_5 preparados. Da mesma forma, as condições utilizadas nas calcinações do ácido nióbico e nas impregnações incipientes levaram, respectivamente, aos valores desejados para as áreas específicas do suporte Nb_2O_5 e teores de Ru nos catalisadores.

A identificação de fases nos suportes revelou que os suportes de Al_2O_3 empregados se encontram nas fases: alfa (área específica pequena – $12 \text{ m}^2/\text{g}$), delta (área específica média – $85 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$) e, provavelmente, gama (área específica grande – $210 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$). A partir do ácido nióbio, obteve-se o suporte de Nb_2O_5 com uma estrutura hexagonal, através de calcinação à temperatura de 400°C , e com uma estrutura hexagonal, após calcinação a 650°C . As áreas específicas obtidas para os catalisadores de Ru/ Al_2O_3 se revelaram muito próximas às dos respectivos suportes, evidenciando que a impregnação praticamente não modifica a área específica do suporte empregado, para as condições empregadas neste estudo (catalisadores com fração mássica de Ru em torno de 5%).

As análises químicas mostraram que os teores do metal ativo nos catalisadores foram próximos do valor nominal de 5% em massa de rutênio, fixado para este estudo. Verificou-se ainda a presença de cloro nos catalisadores analisados, oriundo do precursor de RuCl_3 utilizado na preparação dos catalisadores. Durante o processo de redução dos catalisadores, os resultados obtidos indicaram que a diminuição do diâmetro médio de partícula e o aumento da área específica do catalisador facilitam a redução do metal, aparentemente mais difícil no caso do suporte de Nb_2O_5 com relação à alumina. O consumo

médio de H_2 , obtido a partir dos perfis de redução dos catalisadores, foi de cerca de 15 μ moles de $H_2/mgRu^{3+}$, o que corresponde precisamente ao consumo estequiométrico de H_2 para a redução do precursor total do $RuCl_3$.

Na hidrogenação parcial do benzeno, a diminuição do diâmetro médio de partícula aumentou o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al_2O_3 , de forma mais marcante para os catalisadores com menor área específica. Um aumento do rendimento também se deu com a diminuição da área específica do catalisador, notadamente para conversões abaixo de 60 % no caso dos catalisadores de Ru/Al_2O_3 , e ao longo de toda a reação com Ru/Nb_2O_5 . Quanto à natureza do suporte, o catalisador de Ru/Al_2O_3 conduziu a rendimentos mais elevados que o catalisador de Ru/Nb_2O_5 , para conversões de até 50 %. Para conversões mais elevadas, a situação se inverte, tendo-se maiores rendimentos com Ru/Nb_2O_5 . Contudo, em geral, a natureza do suporte parece ter pequena influência sobre o rendimento de cicloexeno ao longo da reação.

Os maiores rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{m\acute{a}x}$) foram obtidos com os catalisadores de menor diâmetro médio de partícula e menor área específica, independentemente da natureza do suporte empregado (Al_2O_3 ou Nb_2O_5). Para os catalisadores de Ru/Al_2O_3 , verifica-se um aumento do $R_{m\acute{a}x}$ com a diminuição do diâmetro médio de partícula. O aumento do diâmetro médio de partícula praticamente não influenciou a conversão de benzeno para o rendimento máximo ($X_{m\acute{a}x}$), mas aumentou a taxa inicial de reação (r_0). Os valores de $R_{m\acute{a}x}$ aumentaram significativamente à medida que a área específica diminuiu, independentemente da natureza do suporte. Por outro lado, o aumento da área específica levou ao aumento de $X_{m\acute{a}x}$.

O conjunto de resultados obtidos no presente estudo evidencia que a comparação de catalisadores de Ru suportados em sólidos com características morfológicas muito diferentes pode levar a conclusões errôneas na realização de pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se o desenvolvimento de estudos relativos à influência da natureza e da quantidade de solvente adicionado ao meio reacional

contendo água. Os solventes selecionados devem promover a solubilidade do benzeno no meio aquoso, em detrimento da solubilidade do cicloexeno, que deve ser expelido da superfície catalítica, evitando-se assim a sua hidrogenação a cicloexano. Para tanto, pode-se objetivar a preparação de catalisadores com elevado caráter hidrofílico, por exemplo, através da modificação de suporte do tipo carvão ativado. Além disso, o solvente adicionado ao meio também pode competir pelos sítios ativos da superfície catalítica, modificando a intensidade das forças de adsorção dos compostos e, portanto, aumentar a seletividade do produto desejado. Considerando ainda que, em trabalhos realizados anteriormente, a adsorção do hidrogênio e oxigênio em catalisadores de Ru têm se mostrado particularmente difícil, propõe-se a realização de estudos sobre a dispersão metálica nesses sólidos, através da caracterização por meio da quimissorção de CO.

Referências Bibliográficas

ARICH, G., KIKIC, I., ALESSI, P., *Liquid-liquid equilibrium for activity-coefficient determination*, Chem, Eng. Scien., v.30, p.187, 1975.

ASHIDA, K., IWASAKI, M. Asahi Kasei Kabushiki Kaisha. *Process for producing cyclolefin*. Patent: US5973218, 1999.

AUGUSTINE R. L. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemistry*. Chapter 5: Reaction Variables, New York: Marcel Dekker, p.67, 1996.

CARVALHO, C. M., *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃; influência do promotor zinco*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.

CHIN, Y. -R., LEE, C.C. *Cyclohexanol from benzene by Asahi Chemical Process*. SRI International PEP Review, n.87, p.3, 1988.

DAUZACKER, E.R., BELATO, D.A.S., PINTO, J.C.C.S., MONTEIRO, J.L.F., *Metodologia para Estimar a Hidrogenação de Aromáticos em Óleo Diesel*, Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, p. 330-342, 2002.

DIETZSCH, E., CLAUS, P., HÖNIKE, D., *The partial gas-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene on supported and coated ruthenium catalysis*, Topics of Catalysis, v.10, p.99, 2000.

DRINKARD W.C. Du Pont de Nemours NL Patent: 7.205.832, 1972

FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRIRO, R.F., *Catálise heterogênea*, Lisboa: Edição De Fundação Calouste Gulbenkion, 1989.

GASPAR, A.B., CASTRO, D.P., SCHMAL, M., SILVA, M.A.P., *Estudo de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅*, XIX Simpósio Ibero - Americano de Catálise, p.5, 2004.

HRONEC, M., CVENGROSOVÁ, Z., KRÁLIK, M., PALMA, G. E CORAIN, B., *Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts*. J. Mol. Catal. A: Chem., 105 (1996) 25.

HARTOG G.L., *Preparation of Cyclic Alkenes*. US Patent: 3.391.206, 1968.

ICHIHASHI H., YOSHIOKA H. Sumitomo Chem. Co. European Patent: 170.915, 1985.

ICHIHASHI H., YOSHIOKA H. Sumitomo Chem. Co. US Patent: 4.575.572, 1986.

ICHIHASHI H., YOSHIOKA H. Sumitomo Chem. Co. European Patent: 214.530, 1987.

JINXIANG, L., LIXIN, Y., SHIUYING, G., LIJUAN, H., RENYUAN, T., e DONGBAI, L., *Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis*, Thermochemist Acta, v.123, p.121, 1988.

JOHNSON, M.M., NOWACK, G.P., *Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics*, Journal of Catalysis, v.38, p.518, 1975.

KLOSON, P., CERVENY, L. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A*. v.128, p.13, 1995.

KLOSON, P., HAD, J., BELOHLAV, Z., CERVENY, L. Selective hydrogenation OF toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel, method. *Applied Catalysis A*. v.149, p.331, 1997.

KOOPMAN, P.G.J., KIEBOOM, A.P.G., BEXXUN, H.V., *Characterization of rutenium catalysts as studied by TPR*, Journal of Catalysis, v.69, p.172, 1981.

LIU Z., DAI W., LIU B., DENG J. The Effect of Boron on Selective Benzene Hydrogenation to Cyclohexene over Ruthenium Boride Powders, *Journal of Catalysis* n.187, p.253, 1999.

MATSUNAGA F., FUKUHARA H., YASUHARA M. (A) *Process for Producing Phenol*. Mitsui Petrochem. Ind., European Patent: 316.142, 1987.

MAZZIERI, V., COLOMA-PASCUAL, F., GONZÁLEZ, M., L'ARGENTIÈRE, P., FÍGOLI, N., *XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Surf. Science, v.210, p.222, 2003.

MERTZWEILLER, F., DONATE, P.M., COBO, A.J.G., MENDES, G., *hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio: Influência do solvente e do suporte*. 7º Seminário Brasileiro de Catálise, p.361, 1993.

MERTZWEILLER, F., DONATE, P.M., COBO, A.J.G., MENDES, G., *hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio: O papel da água no solvente*. XIV Simpósio Íbero-Americano de Catálise, p.157, 1994.

MOURA, A.G., *Influência do titânio em catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de mestrado.

MOURA, A.G., *Influência de lantanídeos e do titânio na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Dissertação de doutorado.

MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G., e MERCADANTE, L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts*, Journal of Catalysis, v,159, p.253, 1996.

MIZUKAMI, F., NIWA, S., OHKAMA, S., KATAYAMA, A., Properties of sol-gel derived Ru/Cu/SiO₂ catalysis an role of water in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with the catalysts. Heteroneous Catalysis an Fine Chemical III, Amestedam: M. Guisnet, et. al. eds., Elsevier, p.337, 1993.

NAGAHARA, H., ONO, M. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Surface Science*. V.121/122, p.448, 1997.

NAVARRO, F.M.S., *Influência do aditivo titânio na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/CeO₂*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004, Dissertação de Mestrado.

NUNES, P.P., ALMEIDA, V.C., *Influência do sal precursor nas características dos catalisadores de rutênio suportado em sílica e alumina*, XII Simpósio Ibero - Americano de Catálise, p.467, 1990.

ODENBRAND, C.U.I., e LUNDIN, S.T., *Hidrogenation of benzene to cyclohexene on na unsupported ruthenium catalyst: Effect of poisons*. J. Chem. Tech. Biotechnology, v.31, p.660, 1981.

RICHARD, M.A., DE DEKEN, J., JACQUES, Y. CALYTICA, Inc. *Process and catalysis for partially hydrogenating aromatics to produce cyclolefins*. Patent: US5424264,1995.

RONCHIN, L., TONILO, L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspendend Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor*. Catalysis. Today. v. 48, p.255 1999.

RONCHIN, L., TONILO, L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru catalyst suspendend in an aquosous solutions in a mechanically agitated*

tetraphase reactor – A study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and of cyclohexene. Applied Catalysis A. v. 208, p.77, 2001.

RONCHIN, L., TONILO, L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru supported catalyst – Influence of the alkali promoters on kinetics, selectivity and yield.* Catalysis. Today. v. 66, p.363, 2001.

RYLANDER, P.M., *Hydrogenation Methods*, p.177, 1985.

SATO, K., AOKI, M., NOYORI, R.A., *Green Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexene With 30 Percent Hydrogen Peroxide*, Science, v.281, pg.1646,1998.

SETOYAMA, T., TAKEWAKI, T., MAKI, T., Mitsubishi Kasei Corporation, *Method for producing a cyclolefin*. Patent: US5157179, 1995.

SHINDLER Y.; Malatov-Meytal Y.; Sheintuch M., Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3301-3308.

SILVA, J.W., *Influência dos aditivos Fe, SN e Zn em catalisadores de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. NIEMAN, T.A., *Princípios de análise instrumental*, Porto Alegre. Bookman, 2002.

SOEDE, M., VAN DE SNTD, E.J.A.X., MAKEEM, M., SCHOLTEN, J.J.F., *The partial hydrogenation of benzene and toluene over ruthenium catalysts – The effect of salt addition on the solubility to (methyl)-cyclohexene*. Heterogeneous Catalysis in the Fine Chemical III. Amestedam: M. Guisnet, et al. des. Elsevier, p.345, 1993.

SPINACÉ E. V., VAZ J. M., *Liquid-phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalyzed by Ru/SiO₂ in the Presence of Water-organic Mixtures*, Catalysis Communications n.4, p.91, 2003.

STANISLAUS, A., COOPER, B.H., *Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review*, Catalysis Review, -Sci. Eng., 36(1), p.75-123, 1994.

STRUIJK, J., D' ANGREMONT. M., REGT, W. J. M. L., SCHOLTEN, J. J. F. *Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence o fan aqueous salts solution – I. Preparation, characterization of the catalyst and study of a number of process variables.* Applied Catálisis A. v. 83, p.263, 1992.

TAUSTER, S.J., FUNG, S.C., e GARTEN, R.L., *Strong metal-support interactions, Group 8 noble metals supported on TiO₂*. J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 170.

WANG J., GUO P., YAN S., QIAO M., LI H., FAN K. Colloidal RuB/Al₂O₃. H₂O Catalyst for Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* n.222, p.229, 2004.

WANG J., WANG Y., XIE S., QIAO M., LI H., FAN K., Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ Nanocomposite Catalyst. *Applied Catalysis A: General* n.272, p.29, 2004.

ZHANABAEV, B.Z., ZANOZINA, P.P., UTELBAEV, B.T., *Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst*. Kinet. Catal., v.32, p.191, 1991.

ZONETTI, P.C., *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/CeO₂: Efeitos do tratamento térmico*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2003, Tese de Mestrado.

Anexos

Anexo A: Análise Granulométrica

As Figuras de 1 a 7 apresentam as tabelas com a distribuição granulométrica dos suportes de alumina.

Result: Analysis Table							
ID: Alumina1(rep.1)		Run No: 1		Measured: 13/6/07 14:47			
File: 130607		Rec. No: 16		Analysed: 13/6/07 14:47			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\		Source: Analysed					
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 28.3 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 0.878 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0078 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A.= 7.4545 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 3.95 um		D[3, 2] = 0.72 um			
D(v, 0.1) = 0.27 um		D(v, 0.5) = 1.65 um		D(v, 0.9) = 11.27 um			
Span = 6.679E+00		Uniformity = 2.039E+00					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	34.58	9.00	87.55	120.67	100.00
0.06	0.00	0.78	37.07	10.48	89.22	140.58	100.00
0.07	0.01	0.91	39.43	12.21	90.86	163.77	100.00
0.08	0.02	1.06	41.77	14.22	92.52	190.80	100.00
0.09	0.06	1.24	44.28	16.57	94.17	222.28	100.00
0.11	0.16	1.44	47.14	19.31	95.74	258.95	100.00
0.13	0.38	1.68	50.40	22.49	97.12	301.68	100.00
0.15	0.85	1.95	54.05	26.20	98.24	351.46	100.00
0.17	1.77	2.28	58.07	30.53	99.10	409.45	100.00
0.20	3.39	2.65	62.31	35.56	99.68	477.01	100.00
0.23	5.98	3.09	66.64	41.43	100.00	555.71	100.00
0.27	9.67	3.60	70.97	48.27	100.00	647.41	100.00
0.31	14.22	4.19	74.91	56.23	100.00	754.23	100.00
0.36	19.06	4.88	78.35	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	23.66	5.69	81.27	76.32	100.00		
0.49	27.87	6.63	83.71	88.91	100.00		
0.58	31.56	7.72	85.76	103.58	100.00		

Figura 1 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpP_pSpP.

Result: Analysis Table							
ID: Alumina2(rep.2)		Run No: 5		Measured: 13/6/07 16:18			
File: 130607		Rec. No: 70		Analysed: 13/6/07 16:18			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\						Source: Analysed	
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 10.9 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse				Residual: 0.532 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0113 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A.= 1.0303 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 24.14 um		D[3, 2] = 5.20 um			
D(v, 0.1) = 2.69 um		D(v, 0.5) = 21.45 um		D(v, 0.9) = 48.48 um			
Span = 2.135E+00		Uniformity = 6.485E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	2.83	9.00	21.83	120.67	100.00
0.06	0.00	0.78	3.38	10.48	25.00	140.58	100.00
0.07	0.00	0.91	4.01	12.21	28.85	163.77	100.00
0.08	0.00	1.06	4.73	14.22	33.47	190.80	100.00
0.09	0.00	1.24	5.53	16.57	38.91	222.28	100.00
0.11	0.01	1.44	6.40	19.31	45.20	258.95	100.00
0.13	0.02	1.68	7.29	22.49	52.27	301.68	100.00
0.15	0.05	1.95	8.18	26.20	60.03	351.46	100.00
0.17	0.10	2.28	9.06	30.53	68.37	409.45	100.00
0.20	0.19	2.65	9.93	35.56	76.47	477.01	100.00
0.23	0.34	3.09	10.81	41.43	83.78	555.71	100.00
0.27	0.55	3.60	11.74	48.27	89.85	647.41	100.00
0.31	0.84	4.19	12.77	56.23	94.42	754.23	100.00
0.36	1.16	4.88	13.96	65.51	97.49	878.67	100.00
0.42	1.52	5.69	15.39	76.32	99.24		
0.49	1.91	6.63	17.12	88.91	100.00		
0.58	2.35	7.72	19.24	103.58	100.00		

Figura 2 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpSPsM.

Result: Analysis Table							
ID: Alumina3(rep.2)		Run No: 3		Measured: 13/6/07 16:43			
File: 130607		Rec. No: 104		Analysed: 13/6/07 16:43			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\		Source: Analysed					
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 11.5 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 0.342 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0333 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A. = 0.3567 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 57.36 um		D[3, 2] = 15.02 um			
D(v, 0.1) = 33.43 um		D(v, 0.5) = 55.19 um		D(v, 0.9) = 88.07 um			
Span = 9.899E-01		Uniformity = 3.248E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	1.21	9.00	4.74	120.67	98.80
0.06	0.00	0.78	1.46	10.48	4.82	140.58	100.00
0.07	0.00	0.91	1.70	12.21	4.86	163.77	100.00
0.08	0.00	1.06	1.93	14.22	4.88	190.80	100.00
0.09	0.00	1.24	2.20	16.57	4.94	222.28	100.00
0.11	0.00	1.44	2.52	19.31	5.06	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	2.84	22.49	5.36	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	3.11	26.20	6.05	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	3.34	30.53	7.74	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	3.50	35.56	11.94	477.01	100.00
0.23	0.01	3.09	3.63	41.43	20.93	555.71	100.00
0.27	0.03	3.60	3.75	48.27	35.18	647.41	100.00
0.31	0.11	4.19	3.89	56.23	52.12	754.23	100.00
0.36	0.25	4.88	4.06	65.51	68.90	878.67	100.00
0.42	0.44	5.69	4.25	76.32	81.71		
0.49	0.68	6.63	4.44	88.91	90.46		
0.58	0.94	7.72	4.61	103.58	95.89		

Figura 3 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpMSPsM.

Result: Analysis Table							
ID: Alumina4(rep.1)		Run No: 2		Measured: 13/6/07 17:09			
File: 130607		Rec. No: 136		Analysed: 13/6/07 17:09			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\		Source: Analysed					
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 13.2 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 0.741 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0525 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A. = 0.2914 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 110.28 um		D[3, 2] = 18.38 um			
D(v, 0.1) = 60.59 um		D(v, 0.5) = 103.80 um		D(v, 0.9) = 175.55 um			
Span = 1.108E+00		Uniformity = 3.597E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	1.12	9.00	4.32	120.67	65.45
0.06	0.00	0.78	1.28	10.48	4.49	140.58	77.80
0.07	0.00	0.91	1.42	12.21	4.64	163.77	86.87
0.08	0.00	1.06	1.57	14.22	4.77	190.80	93.05
0.09	0.00	1.24	1.73	16.57	4.85	222.28	96.90
0.11	0.00	1.44	1.92	19.31	4.90	258.95	99.05
0.13	0.00	1.68	2.14	22.49	4.93	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	2.37	26.20	4.95	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	2.63	30.53	5.00	409.45	100.00
0.20	0.01	2.65	2.90	35.56	5.14	477.01	100.00
0.23	0.02	3.09	3.16	41.43	5.50	555.71	100.00
0.27	0.08	3.60	3.39	48.27	6.33	647.41	100.00
0.31	0.19	4.19	3.58	56.23	8.21	754.23	100.00
0.36	0.36	4.88	3.73	65.51	12.38	878.67	100.00
0.42	0.55	5.69	3.87	76.32	20.74		
0.49	0.75	6.63	4.01	88.91	33.97		
0.58	0.95	7.72	4.16	103.58	49.77		

Figura 4 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpGSpM..

Result: Analysis Table							
ID: Alumina 5 (Rep.2)		Run No: 6		Measured: 15/6/07 14:39			
File: 150607		Rec. No: 32		Analysed: 15/6/07 14:39			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\						Source: Analysed	
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 21.1 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse				Residual: 0.375 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0210 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A. = 0.9248 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 15.33 um		D[3, 2] = 5.79 um			
D(v, 0.1) = 3.06 um		D(v, 0.5) = 12.65 um		D(v, 0.9) = 31.70 um			
Span = 2.264E+00		Uniformity = 7.048E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	1.22	9.00	36.54	120.67	100.00
0.06	0.00	0.78	1.46	10.48	42.31	140.58	100.00
0.07	0.00	0.91	1.77	12.21	48.50	163.77	100.00
0.08	0.00	1.06	2.18	14.22	55.06	190.80	100.00
0.09	0.00	1.24	2.70	16.57	61.95	222.28	100.00
0.11	0.01	1.44	3.38	19.31	69.15	258.95	100.00
0.13	0.02	1.68	4.24	22.49	76.27	301.68	100.00
0.15	0.03	1.95	5.29	26.20	82.92	351.46	100.00
0.17	0.06	2.28	6.60	30.53	88.74	409.45	100.00
0.20	0.10	2.65	8.20	35.56	93.39	477.01	100.00
0.23	0.18	3.09	10.13	41.43	96.76	555.71	100.00
0.27	0.28	3.60	12.45	48.27	98.87	647.41	100.00
0.31	0.41	4.19	15.19	56.23	99.95	754.23	100.00
0.36	0.55	4.88	18.41	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	0.70	5.69	22.16	76.32	100.00		
0.49	0.85	6.63	26.43	88.91	100.00		
0.58	1.03	7.72	31.23	103.58	100.00		

Figura 5 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpPSPG.

Result: Analysis Table							
ID: Alumina7(rep.1)		Run No: 7		Measured: 15/6/07 16:55			
File: 130607		Rec. No: 73		Analysed: 15/6/07 16:55			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\		Source: Analysed					
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 10.3 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 0.378 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0289 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A = 0.3618 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 56.44 um		D[3, 2] = 14.81 um			
D(v, 0.1) = 32.87 um		D(v, 0.5) = 54.44 um		D(v, 0.9) = 86.47 um			
Span = 9.846E-01		Uniformity = 3.232E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	1.21	9.00	4.92	120.67	99.00
0.06	0.00	0.78	1.47	10.48	5.00	140.58	100.00
0.07	0.00	0.91	1.72	12.21	5.05	163.77	100.00
0.08	0.00	1.06	1.96	14.22	5.07	190.80	100.00
0.09	0.00	1.24	2.24	16.57	5.13	222.28	100.00
0.11	0.00	1.44	2.56	19.31	5.27	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	2.89	22.49	5.59	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	3.18	26.20	6.32	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	3.41	30.53	8.13	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	3.59	35.56	12.57	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	3.73	41.43	21.97	555.71	100.00
0.27	0.03	3.60	3.86	48.27	36.60	647.41	100.00
0.31	0.10	4.19	4.01	56.23	53.70	754.23	100.00
0.36	0.24	4.88	4.19	65.51	70.36	878.67	100.00
0.42	0.43	5.69	4.40	76.32	82.90		
0.49	0.66	6.63	4.61	88.91	91.30		
0.58	0.94	7.72	4.79	103.58	96.38		

Figura 6 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpMSPG.

Result: Analysis Table							
ID: Alumina 6 (Rep.1)		Run No: 10		Measured: 15/6/07 15:07			
File: 150607		Rec. No: 48		Analysed: 15/6/07 15:07			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 18.1 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse				Residual: 0.695 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0650 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A = 0.3653 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 110.79 um		D[3, 2] = 14.66 um			
D(v, 0.1) = 15.76 um		D(v, 0.5) = 107.10 um		D(v, 0.9) = 200.55 um			
Span = 1.725E+00		Uniformity = 4.938E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	1.28	9.00	6.71	120.67	58.26
0.06	0.00	0.78	1.36	10.48	7.54	140.58	69.43
0.07	0.00	0.91	1.43	12.21	8.44	163.77	79.51
0.08	0.00	1.06	1.51	14.22	9.37	190.80	87.75
0.09	0.00	1.24	1.60	16.57	10.31	222.28	93.91
0.11	0.00	1.44	1.71	19.31	11.21	258.95	97.99
0.13	0.00	1.68	1.86	22.49	12.05	301.68	100.00
0.15	0.01	1.95	2.05	26.20	12.85	351.46	100.00
0.17	0.02	2.28	2.27	30.53	13.67	409.45	100.00
0.20	0.06	2.65	2.55	35.56	14.64	477.01	100.00
0.23	0.14	3.09	2.86	41.43	15.98	555.71	100.00
0.27	0.27	3.60	3.23	48.27	17.93	647.41	100.00
0.31	0.46	4.19	3.64	56.23	20.81	754.23	100.00
0.36	0.67	4.88	4.12	65.51	24.97	878.67	100.00
0.42	0.86	5.69	4.65	76.32	30.80		
0.49	1.03	6.63	5.26	88.91	38.48		
0.58	1.18	7.72	5.94	103.58	47.80		

Figura 7 – Distribuição de tamanho de partícula para o suporte Al₂O₃-dpGSPG.

A Figura 8 traz a distribuição de tamanho de partícula para o pentóxido de nióbio sem tratamento térmico.

Result: Analysis Table							
ID: ác. niobia (Rep.1)		Run No: 7		Measured: 15/6/07 16:28			
File: 150607		Rec. No: 114		Analysed: 15/6/07 16:28			
Path: C:\USUARIOS\MICHELEF\		Source: Analysed					
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 28.8 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 0.748 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0109 %Vol		Density = 1.120 g/cm^3		S.S.A. = 5.7106 m^2/g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 8.79 um		D[3, 2] = 0.94 um			
D(v, 0.1) = 0.30 um		D(v, 0.5) = 5.49 um		D(v, 0.9) = 22.66 um			
Span = 4.071E+00		Uniformity = 1.381E+00					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	30.47	9.00	60.65	120.67	100.00
0.06	0.00	0.78	32.10	10.48	65.20	140.58	100.00
0.07	0.00	0.91	33.40	12.21	70.30	163.77	100.00
0.08	0.00	1.06	34.49	14.22	75.62	190.80	100.00
0.09	0.00	1.24	35.55	16.57	80.84	222.28	100.00
0.11	0.01	1.44	36.84	19.31	85.66	258.95	100.00
0.13	0.05	1.68	38.15	22.49	89.82	301.68	100.00
0.15	0.16	1.95	39.46	26.20	93.20	351.46	100.00
0.17	0.51	2.28	40.74	30.53	95.77	409.45	100.00
0.20	1.36	2.65	42.03	35.56	97.63	477.01	100.00
0.23	3.16	3.09	43.36	41.43	98.89	555.71	100.00
0.27	6.36	3.60	44.78	48.27	99.68	647.41	100.00
0.31	10.88	4.19	46.39	56.23	100.00	754.23	100.00
0.36	15.91	4.88	48.28	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	20.62	5.69	50.57	76.32	100.00		
0.49	24.75	6.63	53.36	88.91	100.00		
0.58	28.10	7.72	56.70	103.58	100.00		

Figura 8 – Distribuição de tamanho de partícula para o pentóxido de nióbio hidratado.

Anexo B: Informações Fornecidas pela CBMM

HY-340® - Niobium Oxide Hydrate

Introduction

Niobium Oxide Hydrate (HY-340) is a white solid, non soluble in water, which exhibits high acid strength ($H_0 \leq -5.6$), corresponding to 70% of H_2SO_4 acid strength, even when calcined at relatively low temperatures ($100\text{--}300^\circ\text{C}$)².

Properties

The surface area of HY-340® decreases with the increasing of the calcination temperature¹ (Figure 01). The results from the thermo-differential analysis (TDA) and the thermogravimetric analysis (TGA) of HY-340® are shown in Figures 02 and 03, respectively. The TDA shows an endothermic peak at around 90°C , associated to the loss of weight. An exothermic peak occurs between the ranges of $470\text{--}540^\circ\text{C}$ without any weight loss, being assigned to the transformation of the structural phase of the oxide³. The TGA analysis shows a loss of mass up to 200°C , related to the loss of both surface and structural water. The HY-340 dehydration process was completed at around 300°C and no further mass loss was observed between the ranges of $300\text{--}1200^\circ\text{C}$ (Figure 04). An X-ray diffraction analysis (Table 01) of HY-340®, correlates the calcination temperature with the oxide structure. At around 500°C , a hexagonal shape of poorly crystallized Nb_2O_5 is observed, which becomes orthorhombic at 700°C . Finally, at 1100°C the niobium oxide has a monoclinic structural form. According to the Raman spectroscopy⁴, the HY-340 may present $TT-Nb_2O_5$, $T-Nb_2O_5$ and $H-Nb_2O_5$ structures.

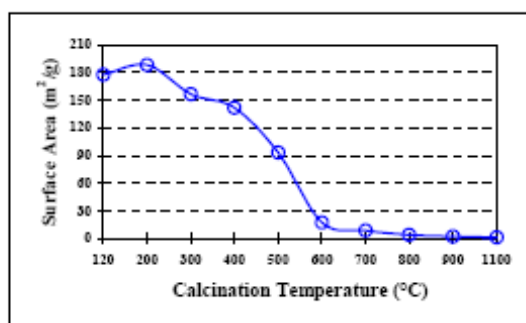


Figure 01: Thermal treatment effect (2 h of calcination) in the specific surface area of HY-340®.

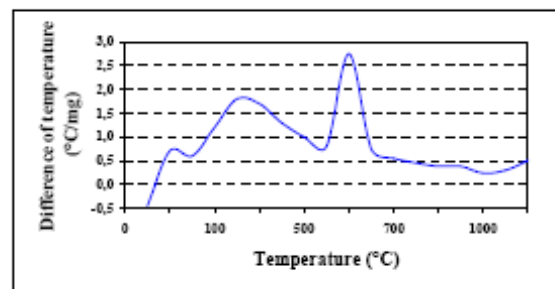


Figure 02: Thermal Differential Analysis (TDA) of HY-340®.

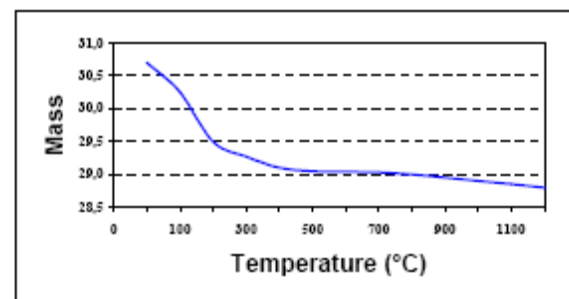


Figure 03: Thermogravimetric analysis (TGA) for HY-340®.

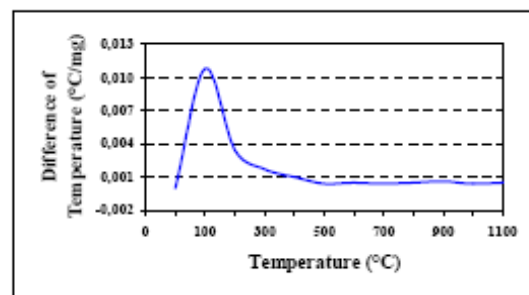


Figure 04: TGA derivative plot

Table 01: HY-340 structure calcined at various temperatures and analyzed by x-ray diffraction.

Temperature	Structure	File
120 °C	Amorphous	-
200 °C	Amorphous	-
300 °C	Amorphous	-
400 °C	Amorphous	-
500 °C	Hexagonal	28-0317
600 °C	Hexagonal	28-0317
700 °C	Orthorhombic	30-873
800 °C	Orthorhombic	30-873
900 °C	Orthorh./Mono.	30-873/16-053
1100 °C	Monoclinic	16-053

The profile of the phase transformation during the thermal treatment is:

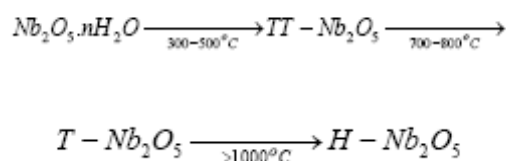
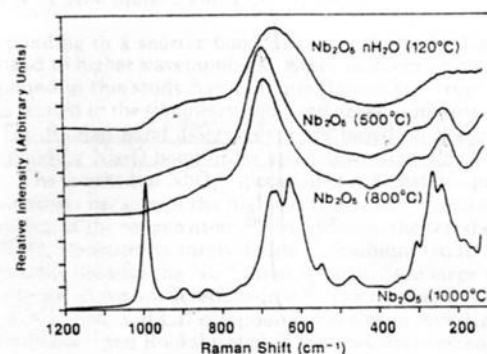
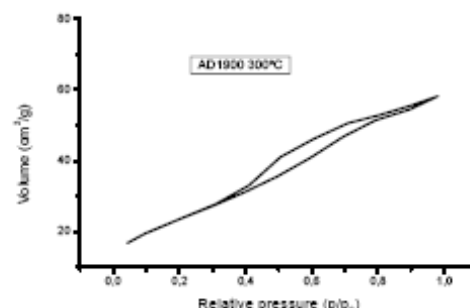
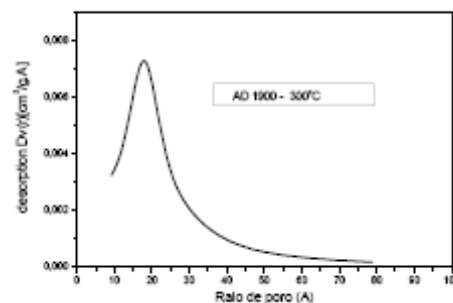


Figure 05 shows the Raman spectra for HY-340[®] at different calcinations temperatures: 1) the amorphous form, calcined at 120 °C, presents small polyhedral NbO₆, NbO₇ and NbO₈ distortions. A strong and broad Raman band at ~650 cm⁻¹ is attributed to the polyhedral, symmetric niobium. The weak Raman band at ~900 cm⁻¹ is due to a small concentration of Nb=O surface sites; 2) The TT-Nb₂O₅ phase (500 °C) contains octahedral and pentagonal bipyramidal structures. The ~900 cm⁻¹ band is also noticed for the calcined HY-340 at 500°C. Additional bands within the low wave number region, 200–300 cm⁻¹, are characteristics of Nb–O–Nb vibration modes; 3) The T-Nb₂O₅ form (800 °C) is similar to the TT-Nb₂O₅ form (500°C). Weissman et al. reported that the T-Nb₂O₅ and TT-Nb₂O₅ phases possess almost identical structures⁵ and 4) The H-Nb₂O₅ phase (1000 °C) contains blocks 3x4 and 3x5 with angles or margins distributed from the octahedron NbO₆ as well as one tetrahedral site for every 28 sites of Nb. Bhide et al. described that the Raman bands between 900 – 1200 cm⁻¹ can be attributed to the Nb=O terminal bonds⁶.

**Figure 05:** Raman spectra of the bulk of HY-340 at different calcination temperatures⁴.

The HY-340[®] calcined at 300 °C for 2 h presents a Type IV isotherm⁷ (Figure 6) with a mono-mode pore distribution in the 22 Å range (Figure 07). The hysteresis loop closed near saturation. This behavior reveals that the solid contains mesopores with size restriction.

**Figure 06:** Type IV N₂ adsorption/desorption isotherm of HY-340 calcined at 300°C/2h. Lot AD-1900, typical production.**Figure 07:** Pore size distribution plot of HY-340[®], calcined at 300 °C/2h. Lot AD-1900, typical production.

The particle size distribution (Figure 08) shows that the mean particle diameter is constant, regardless the calcination temperature. An increase in diameter size can be noted for the samples calcined only above 900° C³.

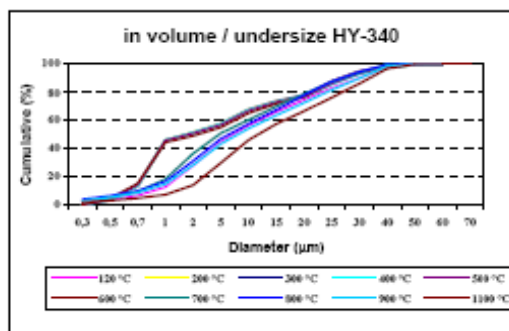


Figure 08: The particle size distribution of the HY-340®, calcined at various temperatures for 2 h.

HY-340® Stability

The structural stability of HY-340® for one of the phases (TT-Nb₂O₅) was evaluated by calcining the material at 500°C at different times. Figure 9 shows that there was a reduction in surface area over a period of time, stabilizing at around 17 m²/g. The X-ray diffraction analysis showed that the oxide held its hexagonal structure.

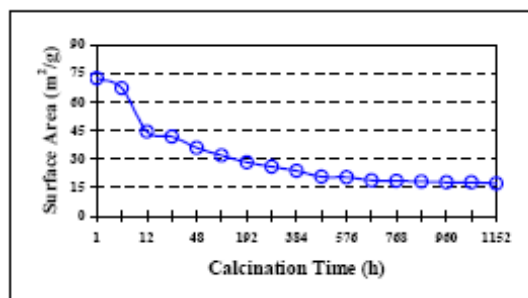


Figure 09: Specific surface area plot of HY-340®, calcined at 500 °C, at different times.

Acid Strength

HY-340 presents the characteristics of a solid acid. By means of a titration method, using the Hammett indicator, it is possible to identify the acid strength, quantify the sites and correlate them to the acid strength of H₂SO₄^{8,9,10}. HY-340® calcined between 120–300°C exhibits a high acid strength ($H_o \leq -5.6$), corresponding to 70% of the acid strength of H₂SO₄. The samples calcined at 500°C presented almost neutral sites, due to the collapse of OH groups or to the loss of water absorption capacity². Another process for quantification of the acid strength^{11,12} and the sites is the adsorption of ammonia. Figure 10 shows the acid density for various lots of HY-340®, using gaseous ammonia as a probe molecule, diluted in helium at 2 vol.%. Figure 11 shows the distribution of the acid strength for

various lots of HY-340 . The acidity profile for the various lots follows the same pattern and its dispersion is minimal from lot to lot.

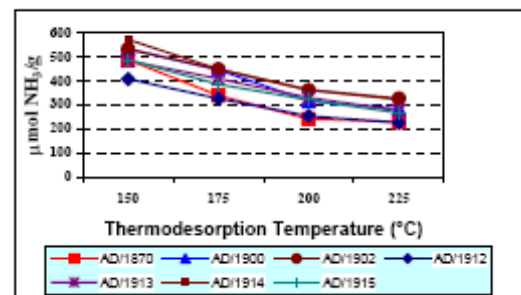


Figure 10: Acid density of HY-340 measured by NH₃ thermodesorption. Lot numbers are typical production.

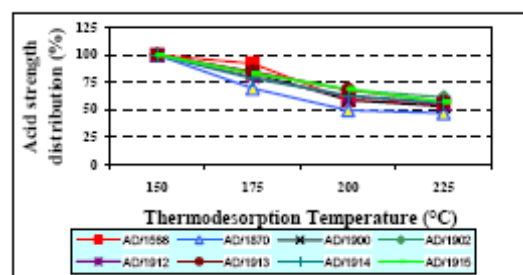


Figure 11: Acid strength distribution plot for HY-340® in percentage related to the desorption temperature of the ammonia. Lots shown in the box are typical production

Range of Possibilities

Examples of HY-340 as either a catalyst or support applied to several chemical reactions follows:

HY-340® as a catalyst

Reactant	Product	Temp (°C)	yield	Ref.
Ethanol + acetic acid	Ethyl Ester	160	86 (C) 100 (S)	14
Ethylene + water	Ethanol	220	>97 (S)	13
Cyclopentanol	Cyclopentene	250	99 (C) 99(S)	15
Butyraldehyde	2-ethyl Hexanal	160	92 (C) 96 (S)	16
1,4-butanediol + water	Tetrahydrofuran	240	91 (S)	17

C: Conversion (mol%)

S: Selectivity (mol%)

HY-340® as a support

Reactant	Product	Catalyst	yield	Ref.
Acetone + H ₂	Methylisobutyl ketone	Pd/Nb ₂ O ₅	42 (C) 94 (S)	18
n-heptane + H ₂	C ₇ olefins dehydrogenation process	Pt-Sn/Nb ₂ O ₅	10 (C) 80 (S)	19
CO + H ₂	C ₅ , gasoline and Diesel	Co/Nb ₂ O ₅	7 (C) 83 (S)	20

C: Conversion (wt%)

S: Selectivity (Wt%)

Handling

The handling of HY-340 is described in the specific MSDS for the product. The material does not require any special care, nevertheless, it should be kept in the appropriate container (glass or plastic), tightly closed. **Keep in a dry and cool place.**

Further Technical Information**Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**

Córrego da Mata s/n
CEP 38183-970, Araxá – MG Brazil

Kensley A. Oliveira

Phone: +55-34-3669-3371

Email: kensley@cbmm.com.br**Robson S. Monteiro**

Phone: +55-34-3669-3367

Email: robson.monteiro@cbmm.com.br**References**

- 1 - T. Ushikubo, *Catal. Today*, 57 (2000) 331.
- 2 - K. Tanabe, Z. Chem, T Iizuka, *Chem. Lett.*, 1984) 1085.

- 4 - I. E. Wachs and J. M. Jehng, *Chem. Mater.* 3 (1991) 100.
- 5 - J. G. Weissman, E. I. Ko, P. Wynblatt and J. M. owe, *J. M. Chem. Mater.*, 1 (1989) 187.
- 6 - V. Bhide and E. Husson, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 1339.
- 7 - P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Particle Technology*, Micromeritics, 997.
- 8 - K. Tanabe, *Solid acid and bases – Their catalytic properties*, Acad. Press, 1970.
- 9 - O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 27 (1955) 59.
- 10 - L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2721.
- 11 - A. N. Webb, *Indus. Eng. Chem.*, 49 (1957) 261.
- 12 - Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, *Adv. Catal. Rel. Subj.*, 17(1967) 103.
- 13 - K. Tanabe et al., *Chemistry Letters*, (1984) 645.
- 14 - K. Tanabe et al., *Chemistry Letters*, (1984) 1085.
- 15 - Jpn Patent Kokai 62-5927 (1987), to Sumitomo Chem. Co.
- 16 - Jpn Patent Kokai 62-167634 (1986), to Sumitomo Chem. Co.
- 17 - Jpn Patent Kokai 11-211953 (2001), to Mitsubishi Chem. Co.
- 18 - Jpn Patent Kokai 54-52692 (1979), to Sumitomo Chem. Co.
- 19 - M. Schmal et al., *Cat. Today*, 16 (1993) 397.
- 20 - M. Schmal et al., *Cat. Today*, 16 (1993) 361.



COMPANHIA BRASILEIRA DE
METALURGIA E MINERAÇÃO

INNOVATE, RESPECT, COMPETE

Brazil	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração Pequetita, 111 – Vila Olímpia 04552-902 – São Paulo, SP Phone: (5511) 3371-9222 Fax: (5511) 3845-2090
Europe	NPC–Niobium Products Company GmbH Steinstrasse, 28 D-40210 - Düsseldorf, Germany Phone: (49 211) 138010 Fax: (49-211) 329176
North America	Reference Metals Company Inc. 1000 Old Pond Road Bridgeville, P.A. 15017-0217 - USA Phone: (412) 221-7008 Fax: (412) 221-7355 www.referencemetals.com
Asia	CBMM Asia Co., Ltd. Akasaka Nakanishi Bldg. Bekkan, 1st floor 1-4, Akasaka 4-chome, Minato-ku Tokyo, 107-0052 Japan Phone: (3) 3560.3441 Fax: (3) 3560-3414