



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

**“INFLUÊNCIA DE LANTANÍDEOS E DO TITÂNIO NA HIDROGENAÇÃO  
PARCIAL DO BENZENO COM CATALISADORES À BASE DE RUTÊNIO”**

**AUTOR: Adler Gomes Moura**

**ORIENTADOR : Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo**

**CO-ORIENTADOR : Dr. Dominique Richard**

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

Campinas, Fevereiro de 2004

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNIMOP
	M865i
V	EX
TOMBO BC/	60994
PROC	6.117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	20.11.04
Nº CPD	

B.6 IJ 233521

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

M865i Moura, Adler Gomes  
Influência de lantanídeos e do titânio na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio / Adler Gomes Moura.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadores: Antonio José Gómez Cobo, Dominique Richard.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

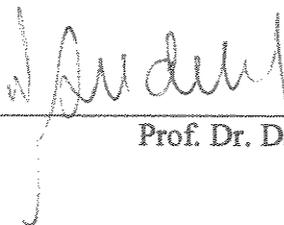
1. Catalise heterogênea. 2. Rutênio. 3. Titânio. 4. Benzeno. 5. Hidrogenação. 6. Metais de terra raras. I. Cobo, Antonio José Gomez. II. Richard, Dominique. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Adler Gomes Moura e aprovada, em 27 de Fevereiro de 2004, pela banca examinadora constituída pelos doutores:



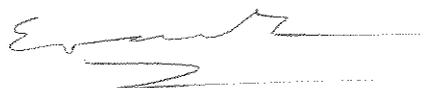
---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo  
Orientador



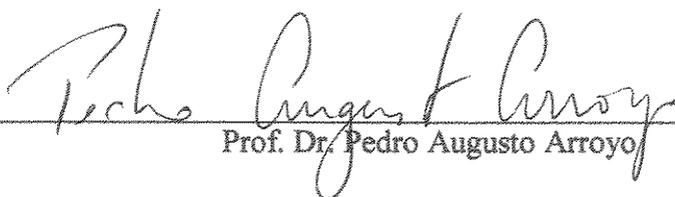
---

Prof. Dr. Dalmo Mandelli



---

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez



---

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo



---

Prof. Dr. Renato Sprung

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química "INFLUÊNCIA DE LANTANÍDEOS E DO TITÂNIO NA HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO COM CATALISADORES À BASE DE RUTÊNIO" defendida por Adler Gomes Moura e aprovada, em 27 de Fevereiro de 2004.

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is cursive and appears to read "Antonio José Gomez Cobo".

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Orientador

*À minha amada esposa Giovanna e ao meu precioso filho Marcos Vinicius*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo e ao Dr. Dominique Richard (Laboratoire de Génie des Procédés Cataliques/CNRS, Lyon/Fr) pela inestimável orientação e auxílio na condução deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Elizabete Jordão, pelo apoio e interesse dedicados a todos os trabalhos desenvolvidos no LDPC, inclusive este.

Ao ex-técnico do LDPC, Sandro P. Zela, meus sinceros agradecimentos por cada momento de valioso apoio.

Aos amigos do curso de pós-graduação, com quem tantas alegrias e dificuldades foram compartilhadas: Adriana, Priscila, Fabiana, José Wilson, Marco Fraga, Arislete, Valéria, Onélia, Júlio, André, Ana Paula, Ângela, Marconi, Lurdinha, Ricardo, Márcia, Fred, Martinha e mais tantos nomes que serão injustamente esquecidos. A todas as pessoas que me apoiaram ao longo do tempo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos da Fibra DuPont e da Dedini.

Aos amigos, sem os quais nada seria possível: Eduardo, Vítor, Lu, Bruno, Carol, Índia, José Guilherme, Mauro, Priscila.

Ao meu querido afilhado Leon.

Ao CNPq pelo auxílio em forma de bolsa de estudos.

A toda minha família, que inclui Giovanni, Maria, Ana, Giordanna e Taila.

Aos meus irmãos Ana e Aldemir.

Aos meus pais, minha esposa e meu filho pelo estímulo, amor e dedicação.

*“Deus é o existirmos e isto não ser tudo.”*

*Livro do Desassossego – Trecho 22*

*Fernando Pessoa*

## ÍNDICE

Introdução .....	01
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	
1.1 Hidrogenação Parcial do Benzeno.....	04
1.1.1 Características da Reação.....	04
1.1.2 Um Breve Histórico.....	06
1.1.3 A Importância Industrial.....	07
1.1.4 A Natureza dos Catalisadores.....	10
1.2 Influência das Condições de Reação.....	12
1.2.1 Temperatura de Reação.....	12
1.2.2 Pressão de Hidrogênio.....	14
1.2.3 Efeito da Agitação.....	17
1.3 Os Catalisadores à base de Rutênio .....	19
1.3.1 Os Suportes.....	19
1.3.2 Os Aditivos Metálicos.....	25
1.3.3 Os Sais Precursores.....	31
1.3.4 Influência da Massa de Catalisador .....	34
1.3.5 Ativação do Catalisador.....	36
1.4 A Natureza do Meio Reacional.....	37
1.4.1 Os Solventes Orgânicos.....	37
1.4.2 A Adição de Água .....	38
1.4.3 A Presença de Aditivos no Meio Reacional.....	42
1.5 Análise Crítica da Revisão Bibliográfica.....	44

Capítulo 2 - Métodos Experimentais

2.1 Preparação dos Catalisadores.....	46
2.1.1 Os Suportes .....	47
2.1.2 Preparação dos Catalisadores Monometálicos.....	48
2.1.3 Preparação dos Catalisadores Aditivados.....	50
2.2 Caracterização dos Catalisadores.....	51
2.2.1 Análise Termogravimétrica.....	52
2.2.2 Área Superficial Específica.....	53
2.2.3 Difração de Raios-X.....	55
2.2.4 Redução a Temperatura Programada.....	56
2.2.5 Quimissorção de Hidrogênio.....	59
2.2.6 Determinação do Cloro Residual. ....	61
2.2.7. Estudo da Hidrofilicidade dos Suportes.....	62
2.3 Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	63
2.3.1 Condições de Reação.....	65
2.3.2 Condições da Análise Cromatográfica.....	66
2.3.3 Determinação da Taxa Inicial de Reação.....	67
2.3.4 Cálculo da Seletividade e do Rendimento da Reação.....	71

Capítulo 3 - Resultados Experimentais

3.1 Estudo da Morfologia de Suportes e Catalisadores.....	75
3.1.1 Propriedades Texturais dos Sólidos.....	75
3.1.2 Identificação de Fases nos Sólidos.....	76
3.2 Estudo da Formação da Fase Ativa.....	79
3.2.1 A Redutibilidade dos Suportes .....	80
3.2.2 Efeitos do Suporte sobre a Redução do Ru.....	81

3.2.3 – Efeitos do Aditivo sobre a Redução do Ru.....	88
3.3 Influência do Suporte sobre a Fase Metálica.....	95
3.4 Influência do Suporte e do Aditivo sobre o Teor de Cloro Residual	96
3.5 Influência do Suporte sobre a Hidrofilicidade do Catalisador....	98
3.6 Desempenhos Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno	99
3.6.1 Influência da Natureza do Suporte sobre o Desempenho Catalítico.....	100
3.6.2 Influência da Presença de Aditivos no Meio Reacional sobre o Desempenho do Catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> .....	112
3.6.3 Influência da Presença de Aditivos nos Catalisadores Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ru/CeO <sub>2</sub> .....	115
Conclusões e Sugestões.....	127
Referências Bibliográficas.....	130

**Lista de Figuras**

<b>Número</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.1	Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno	04
1.2	Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno sobre metais do grupo VIII	05
1.3	Rotas industriais para a produção do Nylon	09
1.4	Influência da temperatura de reação sobre a taxa de reação e a seletividade em cicloexeno	12
1.5	Efeito da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a seletividade em cicloexeno	15
1.6	Esquema reacional para hidrogenação catalítica do benzeno sobre rutênio	16
1.7	Influência da velocidade de agitação sobre a taxa de hidrogenação catalítica do benzeno	18
1.8	Efeito do aditivo sobre o rendimento máximo em metilcicloexeno na hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru	27
1.9	Efeito do aditivo sobre a taxa inicial de hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru.	27
1.10	Influência da carga de cloro sobre a ativação e bloqueio de sítios em catalisadores à base de $\text{RuCl}_3$ .	34
1.11	Efeito da massa de catalisador sobre a taxa inicial de hidrogenação do benzeno em regime cinético, sem adição de água.	35
1.12	Efeito da temperatura de redução dos catalisadores à base de rutênio sobre a taxa de formação de ciclohexeno	37
1.13	Esquema para a formação do ciclohexeno na presença de água	39
1.14	Solubilidade em água das espécies envolvidas na hidrogenação do benzeno	40
1.15	Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água.	41
1.16	Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento em cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno.	42

<b>Número</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Esquema das condições de tratamento térmico para a preparação dos catalisadores.	49
2.2	Esquema da instalação experimental para os estudos de RTP	58
2.3	Isotermas de adsorção de hidrogênio	61
2.4	Esquema da montagem experimental para os testes catalíticos	70
2.5	Cromatograma característico da análise cromatográfica	67
2.6	Esquema reacional para a hidrogenação do benzeno	68
2.7	Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de H <sub>2</sub> .	69
3.1	Difratogramas de raios-X do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do catalisador Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77
3.2	Difratogramas de raios-X do suporte TiO <sub>2</sub> e do catalisador Ru/TiO <sub>2</sub>	78
3.3	Difratogramas de raios-X do suporte La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do catalisador Ru/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	78
3.4	Difratogramas de raios-X do suporte CeO <sub>2</sub> e do catalisador Ru/CeO <sub>2</sub>	79
3.5	Perfis de RTP dos suportes	81
3.6	Perfis de RTP dos catalisadores monometálicos calcinados.	83
3.7	Perfis de RTP dos catalisadores monometálicos calcinados e reduzidos.	85
3.8	Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , aditivados e calcinados.	89
3.9	Perfis de TTP dos catalisadores de Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , aditivados, calcinados e reduzidos.	91
3.10	Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> , aditivados e calcinados.	92
3.11	Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> , aditivados, calcinados e reduzidos.	94

<b>Número</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
3.12	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos sem a presença de aditivos no meio reacional	101
3.13	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos na presença de $\text{TiCl}_3$ no meio reacional.	104
3.14	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para o catalisador monometálico $\text{Ru/CeO}_2$ na presença de aditivos no meio reacional.	113
3.15	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ aditivados e na ausência de aditivos no meio reacional.	116
3.16	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ na presença do aditivo $\text{TiCl}_3$ no meio reacional.	118
3.17	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores $\text{Ru/CeO}_2$ aditivados e na ausência de aditivos no meio reacional.	122
3.18	Rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores $\text{Ru/CeO}_2$ na presença do aditivo $\text{TiCl}_3$ no meio reacional.	123

**Lista de Tabelas**

<b>Número</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.1	Evolução da taxa inicial de hidrogenação do benzeno com catalisadores Ru/TiO <sub>2</sub> em função da temperatura de redução.	23
1.2	Afinidade eletrônica e rendimento máximo em metilcicloexeno para sistemas catalíticos com a adição de promotores metálicos sem catalisadores de Ru.	27
1.3	Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{m\acute{a}x}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para catalisadores da série Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	28
1.4	Características de alguns elementos lantanídeos.	29
1.5	Propriedades físicas e químicas de alguns elementos lantanídeos.	30
1.6	Efeitos da natureza dos sais precursores sobre as propriedades de catalisadores à base de Ru.	32
2.1	Frações mássicas dos aditivos nos catalisadores preparados.	46
2.2	Características dos óxidos utilizados como suportes dos catalisadores.	48
2.3	Métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores.	52
2.4	Condições empregadas na reação de hidrogenação do benzeno	66
3.1	Área superficial específica ( $S_g$ ) de suportes e catalisadores.	76
3.2	Volume de hidrogênio quimissorvido ( $V_{H_2}$ ) em catalisadores monometálicos	96
3.3	Teor de cloro nos catalisadores preparados.	97
3.4	Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{max}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ), para os catalisadores monometálicos na ausência e na presença de TiCl <sub>3</sub> no meio reacional.	105
3.5	Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para os catalisadores monometálicos na ausência e na presença de TiCl <sub>3</sub> no meio reacional.	106

<b>Número</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
3.6	Redução no valor dos parâmetros cinéticos $\alpha$ e $\beta$ dos catalisadores monometálicos com a adição de $\text{TiCl}_3$ ao meio reacional.	110
3.7	Adsorção seletiva de cicloexeno (relação $k_2/(k_3+k_1)$ ) para os catalisadores monometálicos.	112
3.8	Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{max}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para o catalisador $\text{Ru/CeO}_2$ com a adição de diferentes aditivos no meio reacional.	114
3.9	Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para o catalisador $\text{Ru/CeO}_2$ com a adição de diferentes aditivos no meio reacional.	115
3.10	Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{max}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para os catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ aditivados, na ausência e na presença de $\text{TiCl}_3$ no meio reacional	119
3.11	Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para os catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ aditivados, na ausência e na presença de $\text{TiCl}_3$ no meio reacional.	120
3.12	Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{max}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para os catalisadores $\text{Ru/CeO}_2$ aditivados, na ausência e na presença de $\text{TiCl}_3$ no meio reacional.	124
3.13	Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para os catalisadores $\text{Ru/CeO}_2$ aditivados, na ausência e na presença de $\text{TiCl}_3$ no meio reacional.	125

## Resumo

A obtenção de cicloexeno, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, é um processo químico de interesse industrial. Para essa reação, os catalisadores à base de rutênio têm sido reportados como aqueles que apresentam os melhores desempenhos nessa reação, especialmente quando empregados em meio reacional tetrafásico com a presença de água.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência dos lantanídeos Eu, Sm e Yb, bem como do Ti sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de Ru suportados, empregados na hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno, empregando-se os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ . Além disso, estudou-se também o emprego dos elementos Eu, Sm, Yb e Ti como aditivos no meio reacional.

Os catalisadores foram preparados por meio de impregnação sucessiva incipiente, a partir dos precursores  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  e  $\text{TiCl}_3$ . Os testes catalíticos na reação de hidrogenação do benzeno foram conduzidos à temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , sob pressão de  $\text{H}_2$  de 5,0 MPa, em um sistema tetrafásico, com a presença de água no meio reacional. Os resultados experimentais revelam que na ausência de aditivos no meio reacional, o sistema  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta o melhor desempenho. Contudo, a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional leva a um aumento do rendimento de cicloexeno para todos os catalisadores, em especial no caso do sistema  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ . A adição dos sais de lantanídeos ao meio reacional também promoveu o aumento de rendimento para o caso do catalisador  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , porém de uma maneira menos pronunciada do que com  $\text{TiCl}_3$ . No estudo do efeito da presença dos aditivos nos catalisadores, o Ti levou a um aumento do rendimento de cicloexeno para os sistemas  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ . Já os aditivos Eu, Sm e Yb conduziram a menores rendimentos.

Os efeitos induzidos pelos aditivos lantanídeos e pelo Ti, observados nos testes catalíticos realizados, são discutidos e interpretados com base nos resultados da caracterização físico-química e à luz das informações disponíveis na literatura.

**Abstract**

The production of cyclohexene from partial hydrogenation of benzene represents today a process of great industrial value. To this reaction, ruthenium-based catalysts has been reported as the best ones in terms of selectivity in cyclohexene, especially when used in a tetra phase reaction in presence of water.

In this sense, the present work has the objective of studying the influence of lanthanides Eu, Sm and Yb, as well as Ti, over the main characteristics of the Ru supported catalysts, when applied to the partial hydrogenation of benzene, using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  as supports. Besides, this work has also studied the behavior of the system, when using the elements Eu, Sm, Yb and Ti as additives applied on the liquid phase of the reactor.

The catalysts were prepared by means of successive impregnation, starting from the precursors  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  e  $\text{TiCl}_3$ . The catalytic reactions were carried out at  $100^\circ\text{C}$  of temperature, under 5,0 MPa  $\text{H}_2$  pressure, in a tetra phase agitated reactor, containing water. The experimental results showed that the  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  system presents the best performance in case of reactions carried out with no additives. Otherwise, when the additive  $\text{TiCl}_3$  was introduced in the reaction medium, the performance of the systems were increased, especially if supported in  $\text{CeO}_2$ . The addition of lanthanides in the liquid phase also promoted the performance of the system supported in  $\text{CeO}_2$ , but less than in case of addition of  $\text{TiCl}_3$ .

The effects produced by the lanthanides and Ti additives, observed along the catalytic reactions performed, has been discussed and interpreted, according to results of chemical and physic characterization besides available information in the literature.

---

## Introdução

A obtenção de cicloexeno, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, é um processo químico de interesse industrial. Além de composto intermediário para a produção de poliamidas, através da formação do cicloexanol e cicloexanona, o cicloexeno e seus derivados são estruturas moleculares valiosas para diversas sínteses em química fina. Atualmente, as rotas utilizadas para a produção mundial de cicloexanol e cicloexanona são baseadas na oxidação catalítica do cicloexano, que é uma reação fortemente dependente da disponibilidade de energia, além de não ser um processo interessante do ponto de vista ambiental.

Embora existam referências ao estudo dessa reação desde o início do século XX, o cicloexeno, obtido a partir da reação de hidrogenação do benzeno, somente foi detectado em 1957 por ANDERSON, como intermediário da reação conduzida sobre um filme de níquel. Desde então, a ocorrência de cicloexeno tem sido continuamente reportada por diversos autores e patentes por todo o mundo. No Japão, uma planta da Asahi Chemical entrou em operação no final da década de 80, para a produção de cicloexanol utilizando a rota da hidrogenação de benzeno a cicloexeno. Desta forma, o estudo da reação assume importância estratégica no campo da catálise heterogênea.

Os catalisadores mássicos à base de rutênio têm sido reportados como aqueles que apresentam os melhores desempenhos nessa reação, não tanto em termos de atividade, mas principalmente em seletividade, especialmente quando empregados em meio reacional trifásico com a presença de água. O melhor desempenho dos catalisadores mássicos de Ru é em parte justificado, uma vez que a reação indesejada de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano ocorre mais intensamente na superfície de catalisadores meso e microporosos. Apesar disso, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver catalisadores suportados, visando não somente diminuir os custos do catalisador, mas principalmente para explorar as potencialidades dos efeitos do suporte sobre o desempenho catalítico. No caso de reatores trifásicos, com a presença de água no meio reacional, a utilização de um suporte hidrofílico tem basicamente a

nal, a utilização de um suporte hidrofílico tem basicamente a mesma finalidade que a adição de sais à fase aquosa, ou seja, aumentar a camada de água na superfície da partícula de catalisador, o que contribui para inibir a hidrogenação do cicloexeno formado.

A adição de promotores ao catalisador, por sua vez, tem por objetivo melhorar o desempenho catalítico, notadamente em termos de aumento da seletividade. Os metais do grupo VIII, IB e IIB, em especial, têm sido muito pesquisados como aditivos na preparação de catalisadores à base de Ru. Em estudo recente, RICHARD *et al.* (1996) exploraram os efeitos do Fe, Co, Ni, Cu e Zn como aditivos em catalisadores à base de rutênio, no caso da reação de hidrogenação parcial do tolueno, muito similar à hidrogenação parcial do benzeno em termos de mecanismo. Os maiores rendimentos em metilcicloexeno, intermediário daquela reação, foram obtidos para a adição de metais com baixa afinidade eletrônica.

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de catalisadores à base de rutênio, destinados à hidrogenação parcial do benzeno, uma colaboração entre o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da FEQ/UNICAMP e o Centro de Pesquisas da Rhodia S/A (Paulínia/SP) foi iniciada em 1992. Num trabalho inicial, MERTZWEILLER *et al.* (1994) estudaram o efeito de diferentes suportes (carvão e alumina) e da adição de solventes (metilciclohexano, octanol e isopropanol) ao meio reacional sobre o rendimento em cicloexeno. Tal trabalho foi ao mesmo tempo direcionado para orientar pesquisas futuras, estudando-se a influência de outras variáveis de reação tais como temperatura e pressão de reação, quantidade e condições de ativação do catalisador. Posteriormente, CARVALHO (1996) estudou os efeitos da adição de zinco aos catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analisando também o efeito do cloro residual sobre o desempenho catalítico.

Na continuação dos trabalhos, MOURA (1998) estudou a influência da adição de titânio a um sistema catalítico à base de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que o Ti é um elemento que apresenta baixa afinidade eletrônica e pode formar um óxido hidrofílico de baixa porosidade. Os sistemas preparados foram testados na hidrogenação parcial do benzeno, sendo que os catalisadores com melhores desem-

penhos também foram empregados em ensaios catalíticos com a presença de água no meio reacional. A seguir, SILVA (2000) pesquisou os efeitos da adição de Fe, Sn e Zn, em catalisadores de Ru suportados em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

Nesse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido em colaboração com o Laboratoire de Génie des Procédés Catalitiques do Centre Nationale de Recherche Scientifique (LGPC/CNRS). Seguindo-se a linha do estudo de aditivos com baixa afinidade eletrônica e de suportes com baixa área superficial específica (não-microporosos), este trabalho tem, como um de seus objetivos principais, o estudo dos efeitos da adição de metais lantanídeos (Eu, Sm e Yb) sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno. Além dos lantanídeos mencionados, empregou-se também o aditivo Ti como referência para este estudo, uma vez que as pesquisas realizadas por MOURA (1998) revelaram um importante efeito promotor desse metal. Com o intuito de avaliar a influência da adição de sais ao meio reacional na seletividade e rendimento de cicloexeno, as reações foram conduzidas com a presença dos aditivos  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$  e  $\text{YbCl}_3$ .

Para tanto, catalisadores de Ru foram preparados utilizando-se suportes de diferentes naturezas, tais como o  $\text{TiO}_2$  e os óxidos lantanídeos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ , todos de caráter redutível, tendo-se o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , não redutível, para efeito de comparação. Os catalisadores preparados foram testados na reação de hidrogenação do benzeno com a presença de água no meio reacional, sem uso de solventes.

Por sua vez, a caracterização dos catalisadores, realizada por meio de diversas técnicas, levou a informações para subsidiar as discussões sobre os diversos comportamentos catalíticos observados.

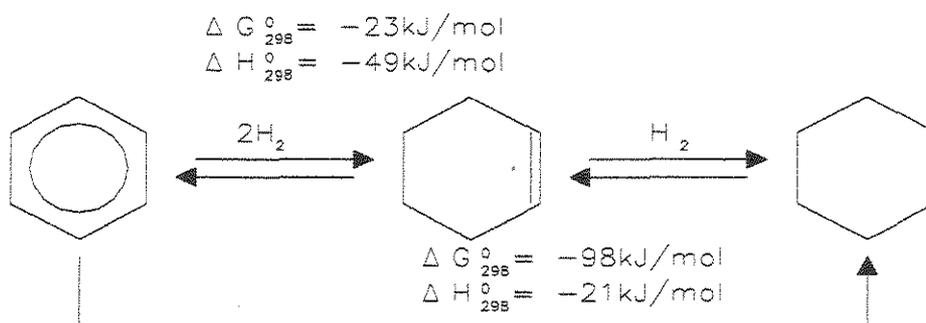
## Capítulo 1

### Revisão Bibliográfica

#### 1.1 - Hidrogenação Parcial do Benzeno

##### 1.1.1 - Características da Reação

Do ponto de vista termodinâmico, a hidrogenação do benzeno é uma reação exotérmica, amplamente favorável à produção de cicloexano, como pode ser constatado respectivamente, pelos valores de entalpia e energia livre de Gibbs de reação apresentados na Figura 1.1 (FUKUOKA, 1991; CARVALHO, 1996; JOHNSON e NOWACK, 1975). Desta forma, no equilíbrio termodinâmico, apenas 0,1% de rendimento pode ser esperado para o produto de hidrogenação parcial do benzeno, o cicloexeno, nas condições mais favoráveis de temperatura e pressão respectivamente, em torno de 200°C e 5 MPa (SOEDE *et al.*, 1993). Para a obtenção de maiores rendimentos no produto intermediário, torna-se necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados.



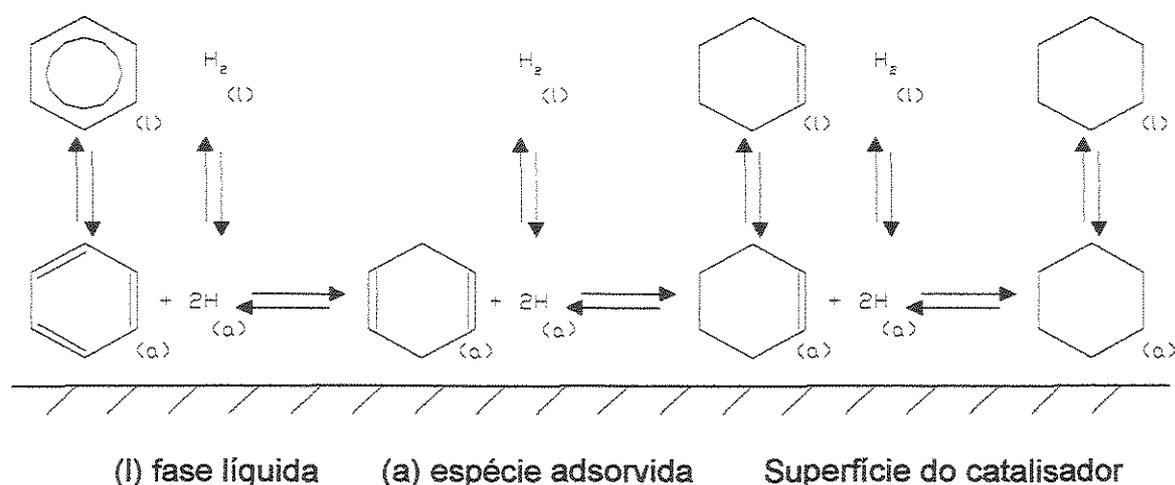
**Figura 1.1 - Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975).**

O mecanismo mais aceito para o sistema reacional da hidrogenação catalítica do benzeno (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 visua-

lização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos em cicloexeno, a despeito das limitações termodinâmicas. Nessas condições, pode-se considerar que uma seletividade mais elevada em cicloexeno 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. Desta forma, pode-se expressar a seletividade em cicloexeno através da taxa relativa de reação,  $r'$ , pela seguinte expressão:

$$r' = \frac{(r_{des} - r_{ads})}{r_H} \quad (1.1)$$

sendo que  $r_{des}$  é a taxa de dessorção,  $r_{ads}$  é a taxa de reabsorção e  $r_H$  é a taxa de hidrogenação, estando todas as taxas referidas ao cicloexeno (SOEDE *et al.*, 1993).



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

Pelo mecanismo apresentado na Figura 1.2, pode ser inferido que as taxas de adsorção e dessorção das espécies envolvidas em cada uma das etapas influenciam a seletividade em cicloexeno. Essas taxas podem ser alteradas com a introdução de modificadores no sistema (catalisador e/ou meio reacional), de for-

ma a maximizar a taxa de formação e dessorção de cicloexeno e a minimizar sua hidrogenação e adsorção.

### 1.1.2 – Um Breve Histórico

Em 1957 ocorreu a primeira publicação referente à obtenção de cicloexeno através da hidrogenação do benzeno em fase vapor sobre catalisador metálico (ANDERSON, 1957). Logo após, surgiram publicações sobre a produção de pequenas quantidades de ciclo-olefinas pela hidrogenação de xilenos, tolueno e benzeno, utilizando-se catalisadores à base de Rh e Ru. Após o trabalho de SIEGEL *et al.* (1962), HARTOG e ZWIETERING (1963) realizaram um importante estudo sobre a hidrogenação seletiva do benzeno com catalisadores à base de rutênio mássico, em condições de temperatura e pressão ambientes. A partir desse estudo, dois anos depois, a primeira patente obtida se referia a um rendimento de 2% em cicloexeno (STAMICARBON, 1965). Em seguida, HARTOG (1968) patenteou um sistema catalítico, também com rutênio mássico, para a mesma finalidade de obtenção de cicloexeno a partir da hidrogenação do benzeno.

DRINKARD (1972), utilizou catalisadores à base de rutênio preparados com precursores clorados, na presença de água no meio reacional, em temperaturas de reação da ordem de 180°C e pressões de H<sub>2</sub> de 7,0 MPa. Então, as pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno ganharam força e patentes indicaram rendimentos em cicloexeno acima de 30%.

JOHNSON E NOWACK (1975) descobriram o importante efeito de íons metálicos presentes nas paredes do reator sobre a hidrogenação parcial do benzeno, com a utilização de catalisadores bimetálicos à base de rutênio, na presença de água.

Publicações relativas aos efeitos de parâmetros físicos sobre a seletividade em cicloexeno (ODENBRAND e LUNDIN, 1980), bem como sobre a hidrogenação parcial do benzeno em fase gasosa (DON e SCHOLTEN, 1981), começaram a aparecer de uma forma mais intensa no início dos anos 80, sempre com o emprego de catalisadores à base de rutênio. Outros sistemas catalíticos também foram testados na produção seletiva de cicloexeno a partir de benzeno, como os

catalisadores à base de platina, mas os resultados de maior seletividade em cicloexeno ainda foram obtidos tendo o rutênio como metal ativo.

Companhias japonesas mostraram especial interesse na produção de cicloexeno a partir da hidrogenação parcial do benzeno, por meio de diversos pedidos de patente: Mitsubishi, 1976; Toray, 1978; Asahi, 1986; Sumitomo, 1986 e Mitsui, 1989. Em 1987, a companhia Asahi patenteou um sistema catalítico à base de rutênio, tendo como aditivos um composto de zinco e compostos de outros metais, como ferro, com presença de água no meio reacional, que apresentou rendimentos em cicloexeno da ordem de 50% para uma conversão de benzeno de 60-70%. Em agosto de 1990 a referida companhia construiu a primeira unidade de produção de cicloexanol (60.000 t/ano), empregando a rota da produção de cicloexeno a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida de sua hidratação a cicloexanol sobre uma zeólita (FUKUOKA, 1991).

### 1.1.3 – A Importância Industrial

Ainda com inúmeros aspectos do seu mecanismo sem consenso nos meios científico e industrial, a hidrogenação seletiva de compostos aromáticos, para a obtenção de derivados do cicloexeno, tem recebido importante atenção na literatura (MOURA *et al.*, 2000; SIMON *et al.*, 2001; IMAMURA *et al.*, 2001; RONCHIN e TONIOLO, 1999; RICHARD *et al.*, 1996; MILONE *et al.*, 1996; SOEDE, 1996) e nas patentes (WULFF-DOERING e POLANEK, 1993). A rota direta para a obtenção de cicloexeno, a partir de benzeno, abriu uma alternativa economicamente interessante para a produção de cicloexanol, intermediário na fabricação de poliamidas como o Nylon. Além disso, os derivados do cicloexeno são estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina.

O processo mais difundido industrialmente para a produção do Nylon, parte da hidrogenação total do benzeno (Figura 1.3.a). O cicloexano formado sofre uma oxidação catalítica, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, com um 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

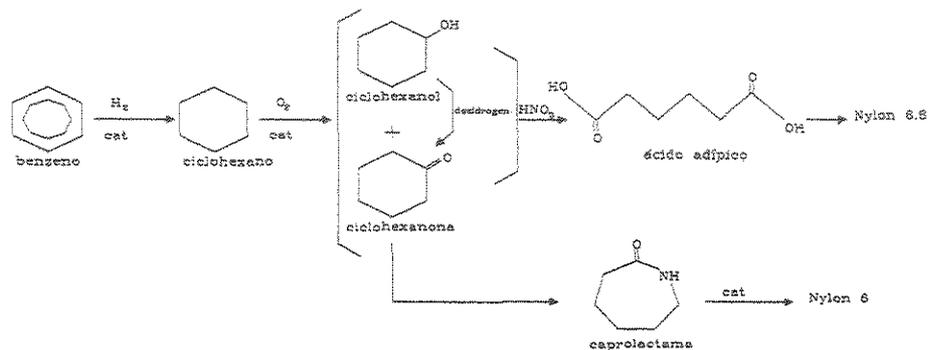
distintas: (i) A mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do Nylon 6.6; (ii) A mistura é desidrogenada com catalisador de óxido de zinco, para obter ciclohexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do Nylon 6 (FUKUOKA e NAGAHARA, 1991; CHIN e LEE, 1988).

O primeiro processo de produção de Nylon 6 ou Nylon 6.6, no entanto, foi a partir da hidrogenação catalítica do fenol (Figura 1.3.b), no qual se obtém cicloexanol e/ou ciclohexanona, com o uso de catalisadores adequados. Nesse caso, tipicamente, são empregados catalisadores à base de Ni, contendo Co, Cu ou Mn suportados em alumina ou ainda em ácido silícico para a obtenção de cicloexanol, obtendo-se rendimentos de até 98%. A hidrogenação do fenol a ciclohexanona pode ser realizada em fase vapor com uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru, Rh e Os, levando a rendimentos de 95% para 100% de conversão. A grande vantagem dessa rota é o fato de ser possível obter diretamente a ciclohexanona, em proporções desejadas, caso se queira produzir a caprolactama para produção de Nylon 6. Uma das principais desvantagens deste processo é o custo maior do fenol frente ao benzeno.

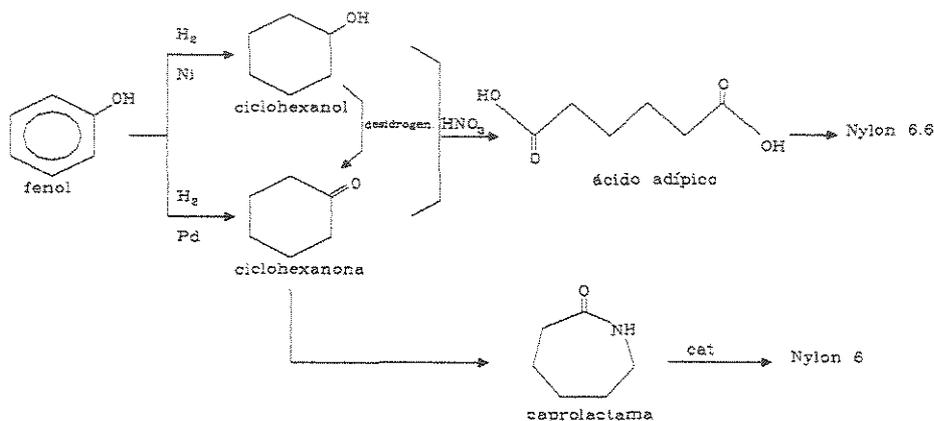
O processo de hidrogenação parcial do benzeno (Figura 1.3.c) reúne vantagens dos dois processos descritos acima: matéria prima mais barata e produção de ciclohexanona em proporções desejadas. Nesse processo, o cicloexanol é facilmente obtido a partir da hidratação catalítica do cicloexeno, seguindo-se então a rota descrita no caso anterior: desidrogenação a ciclohexanona (para a produção do Nylon 6) ou oxidação com ácido nítrico (para a produção de Nylon 6.6). No entanto, uma das desvantagens do processo é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno de difícil separação.

Dentre os três processos utilizados atualmente pela indústria, o processo via cicloexano é responsável por 93% da produção de ácido adípico, enquanto que o processo via hidrogenação parcial do benzeno responde por cerca de 4% da mesma. Projeções feitas em 1997 indicam que a oxidação do cicloexano se manterá como principal rota para a produção do ácido adípico na próxima década. A última planta de ácido adípico da DuPont, construída no ano de 1994 em Sin-

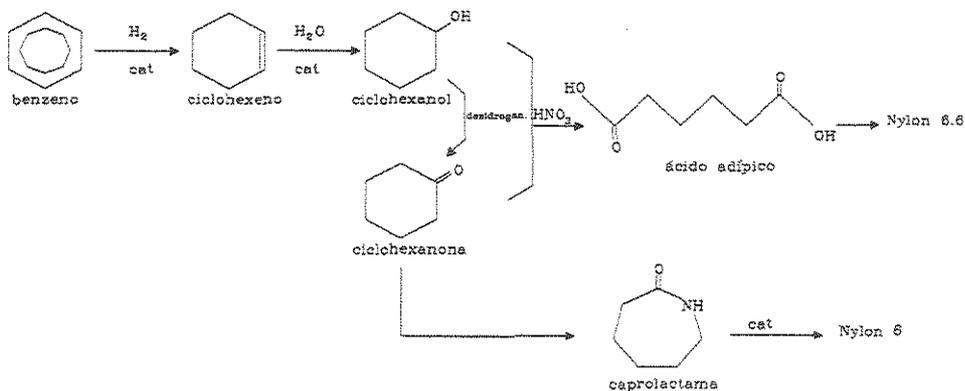
gapura, escolheu o processo via cicloexano, apesar das novas rotas emergentes para a produção de ácido adípico e de caprolactama a partir de butadieno, desenvolvidas recentemente pela BASF, DSM e DuPont.



(a) Oxidação do cicloexano.



(b) Hidrogenação do fenol.



(c) Hidrogenação parcial do benzeno.

Figura 1.3 - Rotas industriais para a produção do Nylon (CARVALHO, 1996).

### 1.1.4 – A Natureza dos Catalisadores

A reação de hidrogenação do benzeno praticamente não ocorre na ausência de catalisador. No entanto, segundo SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987), mesmo sob condições brandas, a reação ocorre em presença de uma série de metais de transição: todos os metais classicamente usados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno. As atividades para a reação seguem a ordem: Rh > Ru >> Pt >> Pd > Ni > Co (MERTZWEILLER *et al.*, 1994), sendo o rutênio o metal que apresenta melhor desempenho (maiores atividade e seletividade na produção de cicloexeno) dentre todos os metais estudados. Há, ainda, estudos com outros metais, como o Ir (CUNHA e CRUZ, 2002) ou o Pd (SCIRÈ *et al.*, 2002), para sistemas semelhantes, mas que não apresentam seletividades significativas no intermediário da reação. Desta forma, o rutênio é preferencialmente utilizado como principal elemento ativo no catalisador, sendo associado a outros metais promotores, como zinco (NAGAHARA e KONISHI, 1986; Y.-R. CHIN e C.-C. LEE, 1988), ferro (ODENBRAND e ANDERSON, 1982), níquel e cobalto (SCHOENMAKER-STOLK *et al.*, 1987), estanho (SILVA, 2000), e titânio (MOURA, 1999.a).

Os catalisadores utilizados na reação de hidrogenação parcial do benzeno podem ser mássicos ou suportados. SOEDE *et al.* (1993) observaram que a taxa de hidrogenação do cicloexeno é maior no caso de catalisadores meso ou microporosos à base de rutênio (Ru sobre zeólita-Y >> Ru sobre alumina > Ru mássico).

Além da composição do catalisador, como suporte e promotores empregados, a forma de sua preparação também influencia o desempenho final na produção de cicloexeno. Em seu trabalho, MIZUKAMI *et al.* (1993) demonstram as potencialidades dos catalisadores de Ru.Cu/SiO<sub>2</sub>, preparados por sol-gel, frente aos preparados por impregnação. Os catalisadores preparados por impregnação necessitaram de envenenamento por aditivos, para a obtenção de alta seletividade em cicloexeno, enquanto que os catalisadores preparados por sol-gel apresentaram bons resultados, mesmo na ausência de tais aditivos, devido às características de maior hidrofílicidade adquiridas pela preparação sol-gel.

Mais recentemente, catalisadores de metais suportados em bi-óxidos têm sido reportados na literatura, como no trabalho de KANEKOA *et al.* (2002). Segundo os autores, o óxido  $\text{TiO}_2$  é considerado um excelente suporte para reações envolvendo água, mas apresenta, por exemplo, baixa área superficial e baixa estabilidade térmica. Desta forma, um suporte  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi preparado por sol-gel. Análises revelaram um grande aumento da área superficial ( $200 \text{ m}^2$ ) e uma estabilidade térmica acima de  $700^\circ\text{C}$ , comprovada por padrões de difração. Isto demonstra que há um grande campo de desenvolvimento em suportes que poderá influenciar significativamente reações como a hidrogenação parcial do benzeno em meio tetrafásico.

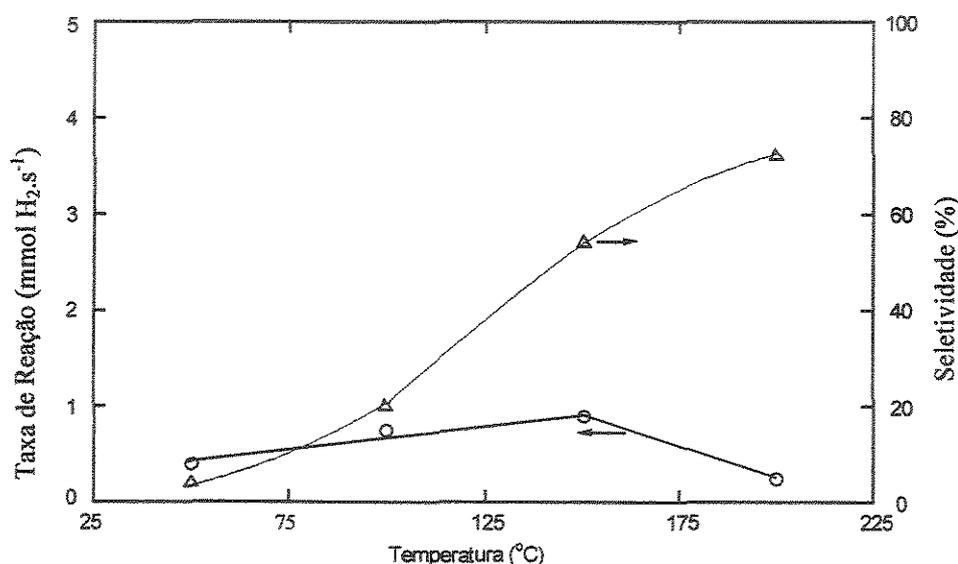
Na produção de cicloexeno, a atividade e a seletividade são também influenciadas pela presença de aditivos no meio reacional, como por exemplo  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{TiCl}_3$  (ODENBRAND e LUNDIN, 1981). No caso da adição de  $\text{FeSO}_4$  ou  $\text{TiCl}_3$ , o aumento da concentração do sal no meio reacional causa uma queda na taxa de reação, enquanto o rendimento em cicloexeno aumenta até um determinado ponto. Este comportamento é atribuído, principalmente, ao bloqueio de sítios ativos da superfície. Com a presença de água no meio reacional, sabe-se que a adição desses sais diminui a solubilidade das espécies benzeno, hidrogênio, cicloexeno e cicloexano na fase aquosa e aumenta a hidrofobicidade do catalisador, colaborando para uma diminuição da atividade e um aumento do rendimento em cicloexeno. STRUIJK *et al.* (1992.b) afirmam que a presença de sais como sulfatos de zinco, cromo, ferro, cobalto e outros, associada à presença de água no meio reacional catalítico, representa uma condição *sine qua non* para a obtenção de altos rendimentos em cicloexeno, no caso da hidrogenação de benzeno com catalisadores de rutênio.

## 1.2 - Influência das Condições de Reação

### 1.2.1 - Temperatura de Reação

Um exemplo típico da influência da temperatura de reação sobre a taxa de hidrogenação do benzeno e a seletividade em cicloexeno é ilustrado na Figura

1.4 (STRUIJK *et al.*, 1992.a). Nesse caso, a reação foi conduzida a pressão de 5,0 MPa de  $H_2$ , com velocidade de agitação de 1500 rpm, 200 mg de catalisador suportado à base de rutênio, razão inicial benzeno/água de 2,67 e com 3,5g de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  em  $75\text{ cm}^3$  de água. Observa-se um aumento na taxa de reação com o aumento da temperatura de  $50^\circ\text{C}$  para  $150^\circ\text{C}$ . O aumento da taxa de reação, no entanto, acontece nessa faixa limitada de temperatura, pois uma queda na taxa de reação é verificada a  $200^\circ\text{C}$ , provavelmente devido a uma rápida desativação do catalisador, conforme relatado também em outros trabalhos (ODENBRAND e LUNDIN, 1980; KUBICKA, 1978). Em geral, um ponto de máxima atividade é esperado entre  $180$  e  $200^\circ\text{C}$  para o níquel, e em torno de  $170^\circ\text{C}$  para o rutênio.



**Figura 1.4 - Influência da temperatura de reação sobre a taxa de reação e a seletividade em cicloexeno (STRUIJK *et al.*, 1992.a).**

Enquanto o aumento da taxa de reação se dá numa faixa de temperatura limitada, a seletividade em cicloexeno pode ser consideravelmente aumentada para uma faixa de temperatura mais ampla. Entre  $50^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , a seletividade é incrementada, respectivamente de 3,4% para 71,7%. Tal comportamento pode ser explicado a partir da equação 1.1, para a taxa relativa de reação  $r'$ , relacionada

com a seletividade em cicloexeno ( $S_{\text{cicloexeno}}$ , seletividade máxima, medida no tempo zero) de acordo com (STRUIJK *et al.*, 1992.a):

$$S_{(\text{cicloexeno})} = r' = \frac{r_{\text{des}} - r_{\text{ads}}}{r_{\text{H}}} \quad (1.2)$$

No início da reação, para o sistema em questão, a taxa de adsorção do cicloexeno na presença de água é muito baixa frente à taxa de dessorção (ver seção 1.4.2 e Figura 1.14), logo:  $r_{\text{ads}} \cong 0$ .

Sendo  $r_{\text{des}}$  a taxa de dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador e  $r_{\text{H}}$  a taxa de hidrogenação do cicloexeno, podemos expressar essas taxas por :

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot \theta_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (1.2.a)$$

$$r_{\text{H}} = k_{\text{H}} \cdot \theta_{\text{H}}^2 \cdot \theta_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot e^{\left(\frac{-E_{\text{H}}^\ddagger}{RT}\right)} \quad (1.2.b)$$

onde:

$k_{\text{des}}$  – fator pré-exponencial da taxa de dessorção do cicloexeno.

$k_{\text{H}}$  – fator pré-exponencial da taxa de hidrogenação de cicloexeno.

$\theta_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$  – fração de recobrimento dos sítios de rutênio pelo cicloexeno.

$\theta_{\text{H}}$  – fração de recobrimento dos sítios de rutênio pelo hidrogênio.

$\Delta H^\ddagger$  - entalpia de dessorção do cicloexeno.

$E_{\text{H}}^\ddagger$  - energia de ativação da reação de hidrogenação do cicloexeno.

Combinando-se as expressões da taxa de dessorção do cicloexeno (1.2.a) e da sua hidrogenação (1.2.b) na superfície do rutênio através da equação 1.2, obtemos:

$$S_{(\text{cicloexeno})} = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{H}} \cdot \theta_{\text{H}}^2} \cdot e^{\left(\frac{-(\Delta H^\ddagger - E_{\text{H}}^\ddagger)}{RT}\right)} \quad (1.3)$$

Sabendo-se que a energia de ativação da hidrogenação do cicloexeno na superfície do catalisador é muito baixa, pois, como comprovado experimentalmente, a taxa dessa reação é extremamente alta mesmo em baixas temperaturas (SCHOENMAKER-STOLK *et al.*, 1987), tem-se então que  $E_H \approx 0$  e, conseqüentemente:

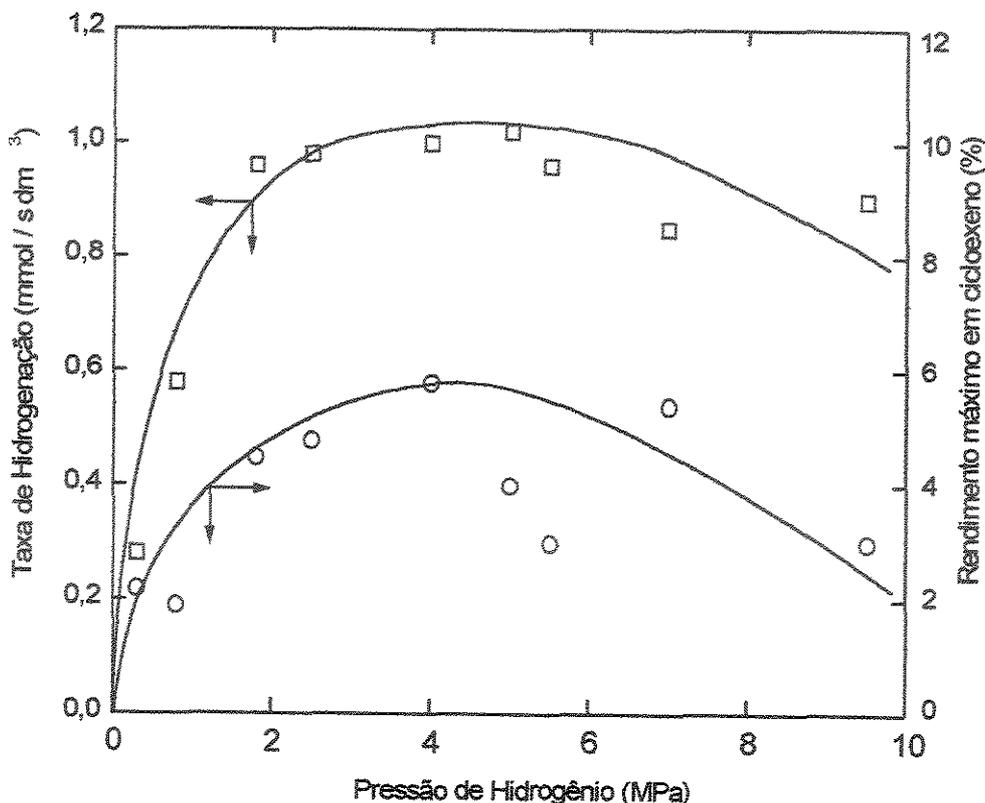
$$S_{(\text{cicloexeno})} \cong \frac{k_{\text{des}}}{k_H \theta_H^2} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (1.4)$$

Com  $(-\Delta H^\ddagger)$  entre 25 e 45 kJ mol<sup>-1</sup>, pela equação 1.4 fica evidente que o aumento da temperatura pode elevar consideravelmente a seletividade em cicloexeno. No entanto, para sistemas nos quais a adsorção de cicloexeno não seja desprezível, o que pode acontecer em sistemas sem adição de água ou com catalisadores pouco hidrofílicos, esta análise não se aplica.

No trabalho de SOEDE *et al.* (1993), com adição de água ao meio reacional, a energia aparente de ativação para a hidrogenação do benzeno calculada,  $E_{\text{ap}}$ , foi de 15±3 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto ODENBRAND e LUNDIN (1980) encontraram valores de aproximadamente 22 kJ mol<sup>-1</sup>. Os baixos valores de  $E_{\text{ap}}$  encontrados na literatura (variando de 29,3 a 49,8 kJ mol<sup>-1</sup>) indicam um controle de transferência de massa no meio reacional dos sistemas estudados, devido à presença de água e de sais em diferentes concentrações.

### 1.2.2 - Pressão de Hidrogênio

Na hidrogenação catalítica do benzeno, a pressão de hidrogênio afeta diretamente tanto a taxa de reação quanto o rendimento em cicloexeno. A influência da pressão de hidrogênio sobre o comportamento do sistema reacional é ilustrada pela Figura 1.5, na qual pontos de máximo para a taxa de reação e rendimento máximo em cicloexeno são observados (ODENBRAND e LUNDIN, 1981). Nesses ensaios foi utilizada uma massa de 0,25 g de RuCl<sub>3</sub> hidratado, sem adição de sais promotores ao meio reacional, sendo a reação conduzida a 45°C na presença de água.



**Figura 1.5 - Efeito da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a seletividade em cicloexeno (ODENBRAND e LUNDIN, 1981).**

Os efeitos da pressão observados foram explicados segundo o esquema reacional apresentado na Figura 1.6, 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 (JOHNSON e NOWACK, 1975; ODENBRAND e LUNDIN, 1980). Considerando-se que as taxas para cada etapa  $i$  sejam dadas por diferentes funções ( $r_i$ ) da pressão de hidrogênio,  $P_{H_2}$ , podemos ter as expressões das taxas por:

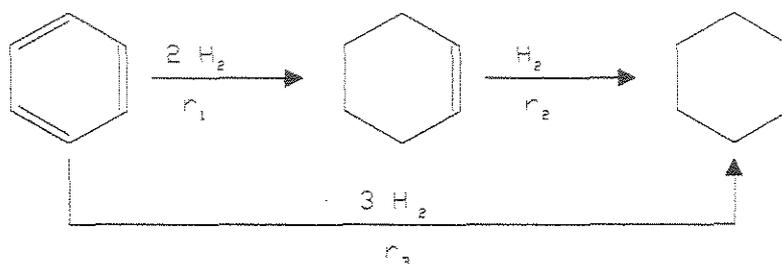
$$r_1 = K_1 P_{H_2}^2 \tag{1.5.a}$$

$$r_2 = K_2 P_{H_2} \tag{1.5.b}$$

$$r_3 = K_3 P_{H_2}^3 \tag{1.5.c}$$

sendo que os  $K_i$  são constantes que independem da pressão.

A partir das equações (1.5.a), (1.5.b) e (1.5.c), podemos obter curvas tais como as representadas na Figura 1.5. De acordo com modelo apresentado por ODENBRAND e LUNDIN (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 elevadas (superiores a 3 MPa), levando a uma diminuição da 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 esquema reacional da Figura 1.6.



**Figura 1.6 - Esquema reacional para hidrogenação catalítica do benzeno sobre rutênio (JOHNSON e NOWACK, 1975; ODENBRAND e LUNDIN, 1981).**

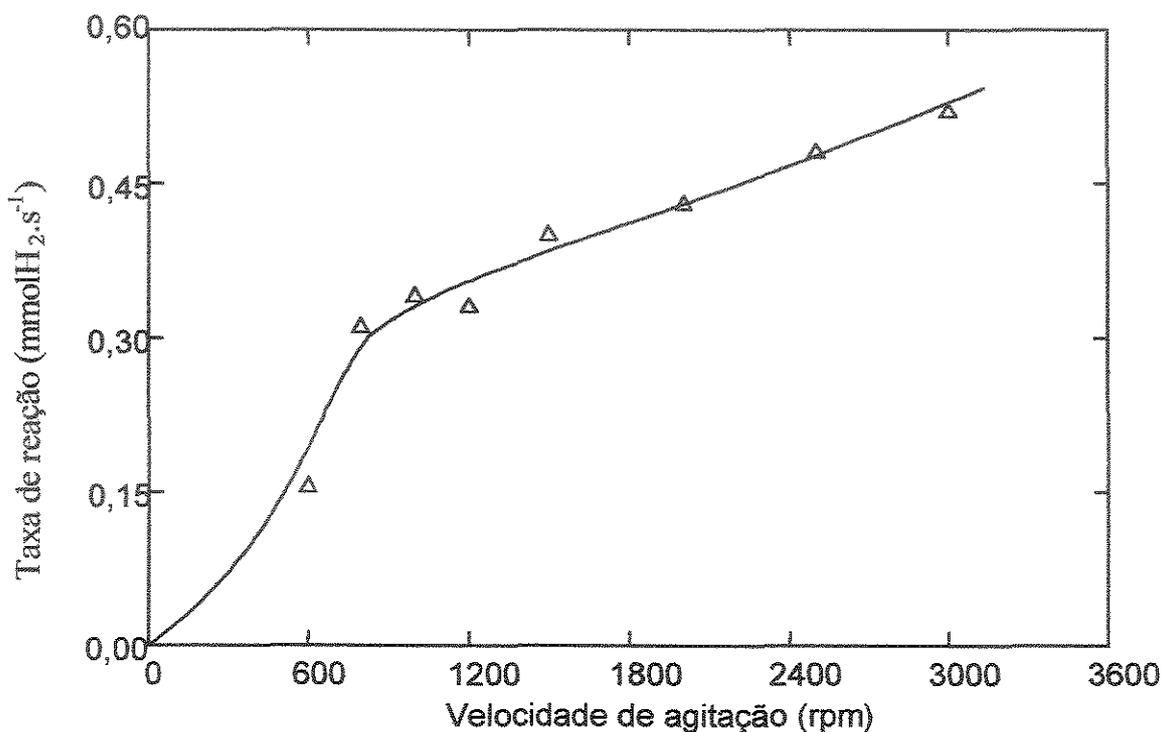
A seletividade inicial em cicloexeno, expressa pela derivada da curva de rendimento no início da reação, é quase independente da pressão, o que reforça a hipótese de que a etapa de hidrogenação do benzeno a cicloexano seja de ordem zero para toda a faixa de pressões utilizadas (JOHNSON e NOWACK, 1975) (ver item 2.3.3 - determinação dos parâmetros cinéticos de reação). ODENBRAND e LUNDIN (1981) encontraram seletividade em cicloexeno igual a  $10,5\% \pm 3,1\%$  para a reação, independentemente da pressão empregada. YOSHIDA e AONUMA (1970) também observaram uma constância na seletividade acima de 1 MPa. STRUIJK *et al.* (1992.a) justificaram o pequeno efeito da pressão sobre a seletividade inicial através da equação 1.4, apresentada anteriormente, pela consideração plausível de que a fração de recobrimento dos sítios

ativos pelo hidrogênio,  $\theta_H$ , é aproximadamente constante na faixa de pressões estudada. A partir de uma determinada pressão de hidrogênio, no entanto,  $\theta_H$  aumenta e, desta forma, a seletividade sofre um forte decréscimo, como explicitado pela equação 1.4 e observado na Figura 1.5, uma vez que o cicloexeno formado na superfície tende a ser hidrogenado a cicloexano, em detrimento de sua desejável dessorção para o meio orgânico.

### 1.2.3 - Efeito da Agitação

A velocidade de agitação influencia o rendimento em cicloexeno, bem como a taxa de reação, uma vez que interfere diretamente nas etapas de transferência de massa envolvidas no processo de hidrogenação catalítica do benzeno. Em geral, as hidrogenações catalíticas em fase líquida estão sujeitas a limitações de transferência de massa e, no caso específico da reação de hidrogenação do benzeno, tais limitações são acentuadas quando água é adicionada ao meio reacional, para obtenção de rendimentos mais altos em cicloexeno. Nesse caso, tem-se a presença de quatro fases no meio reacional: uma gasosa, uma sólida e duas fases líquidas. Dentre as etapas de transferência de massa do hidrogênio desde a fase gasosa até a superfície do catalisador, a etapa controlante parece ser a difusão através do filme entre as fases líquida e gasosa (ODENBRAND e LUNDIN, 1980). A função primária da agitação é, portanto, a de aumentar as áreas interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando desta forma a taxa de transferência de massa do hidrogênio e do benzeno para a superfície do catalisador. A Figura 1.7 ilustra o efeito da velocidade de agitação sobre a taxa de reação, em estudo realizado por STRUIJK *et al.* (1992.a). Para o caso específico, com uma agitação abaixo de 1.000 rpm ocorre um aumento acentuado na taxa de reação, mas acima de 1.000 rpm a taxa cresce gradualmente. Com mais de 2.000 rpm, foi observado que o catalisador começou a sofrer desgaste e adesão às paredes internas do reator, sendo que para 1.500 rpm se obteve um rendimento ótimo em cicloexeno. Tais valores, no entanto, são qualitativos e válidos quantitativamente apenas para o caso apresentado, uma vez que os pontos de ótimo são funções de uma série de variáveis como, por exemplo, do diâmetro da partícula

do catalisador e da sua porosidade, ou ainda do tipo e das dimensões das pás do agitador.



**Figura 1.7 - Influência da velocidade de agitação sobre a taxa de hidrogenação catalítica do benzeno (STRUIJK *et al.*, 1992.a).**

A velocidade de agitação é um dos fatores que afetam o número de Carberry ( $C_a$ ) (SOEDE *et al.*, 1993), definido como sendo a razão entre a taxa de reação observada e a taxa máxima de transferência de massa externa para um determinado reagente:

$$C_a = \frac{r_{obs}}{k_{ls} a' C_{bulk}} = \frac{C_{bulk} - C_{surf}}{C_{bulk}} \quad (1.6)$$

sendo que

$r_{obs}$  = taxa aparente de reação (mol. s<sup>-1</sup>)

$k_{is}$  = coeficiente de transferência de massa ( $m.s^{-1}$ )

$a'$  = área da superfície do catalisador ( $m^2$ )

$C_{bulk}$  = concentração máxima do reagente (benzeno) na fase aquosa ( $mol.m^{-3}$ )

$C_{surf}$  = concentração de benzeno na superfície do catalisador ( $mol.m^{-3}$ )

Um número de Carberry menor que 0,05 representa um regime em que o efeito da transferência de massa sobre a taxa de reação global pode ser desprezado, enquanto a concentração do reagente na superfície tende à máxima concentração do reagente na fase aquosa. A velocidade de agitação favorece a redução do número de Carberry, através do favorecimento do aumento no coeficiente de transferência de massa,  $k_{is}$ .

Para o caso da hidrogenação parcial do benzeno, em que o rendimento no intermediário é o objetivo da reação, um regime de transferência de massa é desejado. Desta forma, a velocidade de agitação utilizada em geral é aquela que resulta em ponto de ótimo entre a taxa de reação e o número de Carberry.

### 1.3 – Os Catalisadores à base de Rutênio

#### 1.3.1 - Os Suportes

Diversas publicações evidenciam o melhor desempenho dos catalisadores mássicos na produção de cicloexeno, com maiores rendimentos e atividade que os sistemas suportados (SOEDE *et al.*, 1993; NAGAHARA e KONISHI, 1986; ODENBRAND e ANDERSON, 1982; DON e SCHOLTEN, 1981). Contudo, estudos continuam a ser realizados para o desenvolvimento de catalisadores suportados, visando principalmente diminuir o seu custo e explorar as potencialidades de possíveis interações metal-suporte. Neste sentido, vários tipos de suporte têm sido utilizados como objeto de pesquisa, tais como  $Al_2O_3$  (HARTOG, 1968; VINIEGRA *et al.*, 1988),  $SiO_2$  (SCHOENMAKER-STOLK *et al.*, 1987; KOOPMAN *et al.*, 1981),  $TiO_2$  (MOURA *et al.*, 2000), carvão ativo (HARTOG e ZWIETERING, 1963; KOOPMAN *et al.*, 1981), óxidos da série dos Lantanídeos (MITSUI e FUKUOKA,

1987; CHIN e LEE, 1988) e de outros metais, ou até mesmo polímeros (HRONEC *et al.*, 1996).

Numa publicação sobre efeito do suporte na hidrogenação parcial do benzeno, SOEDE *et al.* (1993) concluíram que suportes microporosos são inadequados para a produção de cicloexeno, uma vez que aí se verifica um aumento na reação indesejável de hidrogenação da cicloolefina, em detrimento de sua desorção para a fase orgânica, provavelmente devido a efeitos de controle difusional nos microporos. A partir desta premissa, os catalisadores mássicos devem levar a rendimentos mais elevados em cicloexeno que, por exemplo, os suportados em alumina, e estes, por sua vez, seriam mais seletivos em cicloexeno que os catalisadores suportados em zeólitas. Em seu trabalho, SOEDE *et al.* (1993) encontraram o dobro de rendimento para reações conduzidas com catalisadores mássicos, o que sugere que, no caso de catalisadores suportados, um sistema catalítico macroporoso com alta dispersão do metal levaria a uma otimização no rendimento em cicloexeno. Nos catalisadores com suportes microporosos, ocorre uma intensificação da reação de hidrogenação do cicloexeno formado ainda nos poros do catalisador, onde o regime é predominantemente difusional.

Outro fator importante envolvendo o suporte do catalisador está ligado à adição de água ao sistema reacional. Neste caso, é fundamental que o catalisador utilizado tenha características hidrofílicas, para que ocorra a formação de um filme aquoso entre a fase orgânica e a superfície do catalisador (vide tópico 1.4.2). Notadamente, elevados rendimentos em cicloexeno têm sido observados ao utilizar rutênio suportado em óxidos porosos hidrofílicos, tais como sílica e alumina (STRUIJK *et al.*, 1992.b).

A interação entre o metal disperso e o suporte também pode influenciar fortemente as propriedades catalíticas e adsorptivas do catalisador, não sendo função apenas da natureza dos compostos envolvidos, mas também do método empregado para suportar o metal (MIZUKAMI *et al.*, 1993). Desta forma, a natureza do suporte empregado, aliado ao tratamento térmico do sistema formado, é fator primordial para as características físico-químicas do catalisador produzido.

### *Os óxidos lantanídeos CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suportes*

As propriedades cristalográficas e do estado sólido dos óxidos de lantanídeos podem, em geral, ser descritas a partir da estequiometria de sesquióxido (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo esta a única composição estável ordinariamente observada para esses materiais, devido à alta estabilidade dos cátions trivalentes dos elementos de terras raras. Como exceção, dióxidos com estrutura cúbica de face centrada, são observados para o cério, o praseodímio e o itérbio, sendo que somente no caso do cério a estequiometria MO<sub>2</sub> é mais estável que o correspondente sesquióxido, devido a uma configuração eletrônica mais favorável do íon Ce<sup>+4</sup>. O óxido Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é, de fato, preparado com alguma dificuldade a partir da redução do CeO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas, ou por decomposição a vácuo de sais precursores. No entanto, a forma Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se oxida facilmente ao ar, formando dióxido.

Uma das mais importantes características dos óxidos lantanídeos, do ponto de vista catalítico, é a sua basicidade. Todos os óxidos de terras raras são consideravelmente mais básicos que, por exemplo, a alumina, sendo fortemente similares neste aspecto aos óxidos alcalino-terrosos; nenhum deles tem caráter anfotérico (ROSYNEK, 1977). A basicidade de sesquióxidos varia desde um mínimo para o Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até um máximo para o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo diretamente relacionada com o raio do cátion dentro da série dos lantanídeos. SCIRÉ *et al.* (2002) observaram o efeito da basicidade do suporte em catalisadores à base de paládio na hidrogenação do fenol a cicloexanona. As atividades e seletividades dos catalisadores na reação seguiram a ordem : Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/CeO<sub>2</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nos testes realizados, a adição de cálcio ao catalisador promoveu um forte aumento na atividade e na seletividade do catalisador suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contudo, as atividades e seletividades dos catalisadores Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/CeO<sub>2</sub> pouco foram afetadas. Os autores sugerem que as propriedades ácido-base dos catalisadores influenciam o equilíbrio adsorção-dessorção dos reagentes e produtos, sendo responsáveis pela seletividade. Os compostos Ln(OH)<sub>3</sub> (incluindo-se o La(OH)<sub>3</sub>), formados a partir dos óxidos de terras raras, são estruturas hexagonais bem definidas e não simplesmente formas hidratadas de óxidos, tais como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outros compostos me-

nos básicos. Sua forma cristalina ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) é obtida pelo aquecimento a 300–400°C, conforme observado por meio de análises de TGA e DRX (ROSYNEK, 1977).

No entanto, a característica mais importante do  $\text{CeO}_2$ , nas reações de hidrogenação, é a sua grande capacidade de estocagem de hidrogênio, tanto no caso do óxido puro, quanto no de catalisadores metálicos suportados nesse óxido (DATYE *et al.*, 1995). Tal propriedade provavelmente é devida à formação de espécies do tipo hidreto  $(\text{Ce-H})^{3+}$ , formadas na superfície do suporte durante a redução desta superfície pelo  $\text{H}_2$ , sendo a liberação do hidrogênio processada pela decomposição térmica dessas espécies (ZOTIN, 1985; BERNAL *et al.*, 1993.b).

Trabalhos recentes (DATYE *et al.*, 1995; TROVARELLI, 1996; ABID e TOROUDE, 2000) têm mostrado que o óxido de cério, objeto do presente estudo, tem uma influência significativa nas propriedades adsorptivas de vários componentes metálicos, quando estes estão dispersos sobre a sua superfície. No entanto, há evidências de que o  $\text{CeO}_2$  não participa diretamente na hidrogenação do benzeno. FAJARDIE *et al.* (1996) relataram que um catalisador à base de Rh suportado em  $\text{CeO}_2$  apresenta uma energia de ativação para a hidrogenação do benzeno ( $E_a = 37,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) em níveis muito próximos às do sistema Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $E_a = 35,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e do Rh/ $\text{SiO}_2$  ( $E_a = 37,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), o que levou à conclusão de que a céria não tem participação direta na reação.

A exemplo do  $\text{TiO}_2$ , o dióxido de cério enquadra-se na condição dos óxidos redutíveis, que conduzem ao fenômeno chamado SMSI (forte interação metal-suporte) quando sujeitos a altas temperaturas de redução em associação com metais do grupo VIII. Tal propriedade influencia fortemente as características adsorptivas dos seus catalisadores, especialmente nas reações envolvendo hidrogênio. No caso dos sistemas suportados em  $\text{TiO}_2$ , a literatura tem mostrado evidências de uma grande queda na atividade e uma significativa mudança na seletividade específica das reações de hidrogenação analisadas (MOURA, 1998; TAUSTER *et al.*, 1978; VANNICE e GARTEN, 1980; DATYE *et al.*, 1995). Como exemplo de efeito chamado SMSI, a Tabela 1.1 ilustra o efeito da temperatura de redução sobre a velocidade de reação para a hidrogenação do benzeno (MOURA, 1998) no caso de sistemas catalíticos Ru/ $\text{TiO}_2$ . Pode-se observar que, à medida

que a temperatura de redução aumenta, a ativação do catalisador ocorre culminando na maior taxa de reação com o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> R300 (reduzido a 300 °C). Contudo, a partir de temperaturas de redução da ordem de 400 °C, ocorre uma forte queda na velocidade de reação. Tal queda foi acompanhada por uma diminuição no volume de hidrogênio quimissorvido pelo catalisador de 0,22 mL CNTP/ g cat, no caso do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> R300, para 0,00 mL CNTP/ g cat, no caso do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> R500.

Da mesma forma, os efeitos de interação metal/suporte em sistemas catalíticos suportados em CeO<sub>2</sub> têm sido correlacionados com as reações envolvendo hidrogênio (SILVESTRE *et al.*, 2002). TROVARELLI *et al.* (1992) relataram os efeitos da “redução a elevadas temperaturas” (HTR>500°C) do Rh/CeO<sub>2</sub> na hidrogenação dos grupos CO, CO<sub>2</sub>, acetona e eteno, além da hidrogenólise do etano. A redução a 500°C induziu a interação Rh-CeO<sub>2</sub> e aumentou a taxa de hidrogenação dos grupos CO, CO<sub>2</sub> e acetona. Tal comportamento foi unicamente observado para o CeO<sub>2</sub>, mesmo frente a catalisadores suportados em outros óxidos redutíveis, tais como TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TaO<sub>5</sub>. No mesmo trabalho, análises físico-químicas revelaram a ocorrência da redução de Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup>, após HTR nas camadas interfaciais.

**Tabela 1.1 – Evolução da taxa inicial de hidrogenação do benzeno com catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> em função da temperatura de redução (MOURA, 1998).**

Catalisador	T <sub>R</sub> (°C)	v <sub>o</sub> 10 <sup>+3</sup> (mmol/s)
Ru/TiO <sub>2</sub> (n.r.)	-	29
Ru/TiO <sub>2</sub> R150	150	98
Ru/TiO <sub>2</sub> R250	250	140
Ru/TiO <sub>2</sub> R300	300	160
Ru/TiO <sub>2</sub> R400	400	30
Ru/TiO <sub>2</sub> R500	500	5

T<sub>R</sub> = Temperatura de reação; v<sub>o</sub> = Taxa inicial de consumo de H<sub>2</sub>

Com base nos resultados, sugeriu-se que o oxigênio contido nos interstícios do suporte (o que supõe presença de  $Ce^{+3}$ ) pode interagir com o grupo CO, promovendo sua ativação. A partir de estudos de TPR realizados, TOURNAYAN *et al.*(1991) mostraram a capacidade do  $CeO_2$  em armazenar hidrogênio num sistema com irídio. Esse efeito também foi observado por JOHNSON e MOOI (1987), PERRICHON *et al.*(1994), ZOTIN *et al.*(1993) e TROVARELLI (1996). Além da análise do comportamento do  $CeO_2$  em sistemas com irídio (TOURNAYAN *et al.*, 1991) e paládio (BENSALEM *et al.*, 1995), com respeito aos aspectos de interação metal/suporte, o  $CeO_2$  tem sido comparado com o  $TiO_2$  quanto aos seus aspectos funcionais como suportes de metais, tais como Rh (BERNAL *et al.*, 1993.a) e Pt (DATYE *et al.*, 1995), sendo comparado com o  $Al_2O_3$  no caso de sistemas com Pt (LEVY e PRIMET, 1991).

Existem várias origens possíveis para a SMSI, que incluem a estabilização de fases do cristal metálico e a transferência de elétrons entre as partículas metálicas e do suporte. As mudanças na atividade catalítica do sistema Ru/ $TiO_2$ , em função da temperatura de redução, por exemplo, foram explicadas por VANNICE e GARTEN (1980) da seguinte maneira: quando o catalisador é reduzido a temperaturas elevadas, sítios receptores de elétrons são criados no  $TiO_2$ , uma vez que a presença de um metal do grupo VIII pode catalisar a redução de  $TiO_2$  para  $Ti_4O_7$ . Assim, é possível que tais sítios diferenciados possam interagir com o metal disperso no suporte, reduzindo a concentração de elétrons "d" nos cristalitos metálicos. Por sua vez, HALLER e RESASCO (1989) consideram a ocorrência do efeito SMSI somente na interface do suporte com o metal, que serviria como força motriz para a migração de átomos metálicos do suporte de óxido redutível para a superfície das partículas do metal ativo, especialmente quando o catalisador é reduzido a temperaturas da ordem de 500°C. Tal efeito é denominado pelos autores como "decoreção" das partículas do metal ativo.

A acentuada influência do  $TiO_2$  e  $CeO_2$  sobre o metal disperso é acompanhada por uma diminuição do  $H_2$  quimissorvido no metal do catalisador, especialmente com o aumento da temperatura de redução do catalisador. Como evidenciado por meio de análises de microscopia eletrônica e de difração de raios X

(VANNICE e GARTEN, 1980; TAUSTER *et al.*, 1978), a diminuição do poder adsorptivo de hidrogênio não é devida à sinterização do material, mas, provavelmente, a uma forte interação entre o suporte e o metal. No entanto, a SMSI ocorre através de mecanismos diferentes entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  e os metais Rh e Pt, como analisado por DATYE *et al.* (1995). Este efeito foi observado para partículas grandes ( $\sim 50$  Å), assim como para partículas pequenas ( $\sim 20$  Å), tornando-se mais evidente no caso de redução do catalisador a temperaturas elevadas, a partir de  $500^\circ\text{C}$ . Para redução do catalisador acima dessa temperatura, as análises revelam não haver quimissorção irreversível de  $\text{H}_2$  no catalisador (MOURA, 1998) que, apesar desse comportamento, apresenta atividade catalítica de hidrogenação em várias reações, provavelmente a partir de quimissorção reversível do  $\text{H}_2$  sobre a superfície do catalisador.

### 1.3.2 – Os Aditivos Metálicos

A adição de metais promotores aos catalisadores de rutênio tem por objetivo aumentar sua seletividade em cicloexeno, a partir da hidrogenação do benzeno. Historicamente, relata-se que, JOHNSON e NOWACK (1975) estudaram a influência de metais presentes nas paredes de um reator em aço inoxidável 316 sobre a superfície dos catalisadores na hidrogenação parcial do benzeno. Em uma seqüência de utilização de um mesmo catalisador, em provas de hidrogenação consecutivas, obteve-se um aumento na seletividade em cicloexeno com a queda da atividade do catalisador. Os autores atribuíram tal comportamento a uma combinação de efeitos, que incluem a influência de partículas de metais provenientes das paredes do reator sobre a superfície metálica do catalisador à base de rutênio. Após o término das reações, elementos como ferro, cromo, níquel, manganês, cobre e chumbo, metais presentes nas paredes do reator de aço inoxidável 316 foram detectados no concentrado do meio reacional. Os autores ressaltam que uma quantidade mínima (da ordem de 0,05% em massa de catalisador) de metais como Fe, Co e Ni, mostrou-se suficiente para causar efeitos sensíveis na atividade e seletividade dos catalisadores empregados na reação.

Os efeitos da adição de metais do grupo VIII, IB e IIB aos catalisadores têm sido pesquisados ao longo dos últimos anos, com o objetivo de aumentar a seletividade do rutênio na produção de cicloolefinas em geral. Para tanto, diversos elementos foram utilizados como promotores metálicos na preparação de catalisadores, tais como Ti (MOURA *et al.*, 1999 a. e b.; ODENBRAND e LUNDIN, 1981), Zn (CARVALHO, 1996; NAGAHARA e KONISHI, 1986; MATSUNAGA *et al.*, 1988; RONCHIN e TONIOLO, 1999), Fe (Y.-R. CHIN e C.-C. LEE, 1988; SILVA J. W., 2000; ODENBRAND e ANDERSON, 1982), Cu (NIWA *et al.*, 1986), Ni (JOHNSON e NOWACK, 1975) e Co (JOHNSON e NOWACK, 1975), dentre outros. No entanto, a literatura a respeito dos efeitos de lantanídeos, como promotores nos catalisadores metálicos para a hidrogenação parcial do benzeno, é muito escassa apesar da riqueza de propriedades. IMAMURA *et al.* (1993) apresentaram um estudo com catalisadores, à base de itérbio (sem outro metal), suportados em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores foram preparados a partir da reação do suporte com o lantanídeo, em meio de amônia líquida, chegando-se a um novo material catalítico com seletividades da ordem de 96-100% na hidrogenação parcial do benzeno. No entanto, tais sistemas apresentaram, atividades extremamente baixas na reação.

#### *Elementos de baixa afinidade eletrônica como aditivos*

RICHARD *et al.* (1996) estudaram o efeito da adição de Fe, Co, Ni, Cu e Zn em catalisadores à base de rutênio mássico (relação atômica Ru:Metal = 9:1), empregados para a hidrogenação parcial do tolueno. Os maiores rendimentos em 1-metilcicloexeno foram obtidos no caso da adição de Fe e Zn; baixos rendimentos foram obtidos para o 3 e o 4-metilcicloexeno para todos os aditivos (Figura 1.8). Cabe ressaltar que os maiores rendimentos ocorrem para os catalisadores mais ativos (Figura 1.9) o que, segundo os autores, sugere que o ganho em rendimento não é devido ao envenenamento do rutênio pelo segundo metal.

Com base nos resultados obtidos, os autores encontram uma correlação entre o rendimento máximo em 1-metilcicloexeno e a afinidade eletrônica dos metais adicionados aos catalisadores. Como podem ser observados na Tabela 1.2, os metais de menor afinidade eletrônica (Zn e Fe) conduziram aos melhores cata-

lisadores para a hidrogenação parcial do tolueno, no que diz respeito ao rendimento máximo no intermediário, o metilcicloexeno.

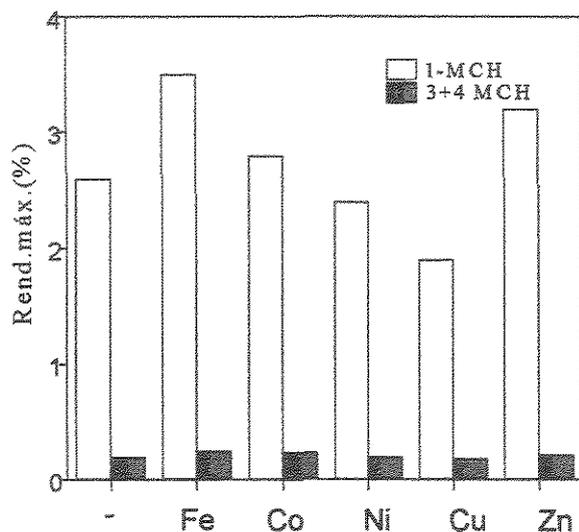


Figura 1.8 - Efeito do aditivo sobre o rendimento máximo em metilcicloexeno na hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru (RICHARD *et al.*, 1996).

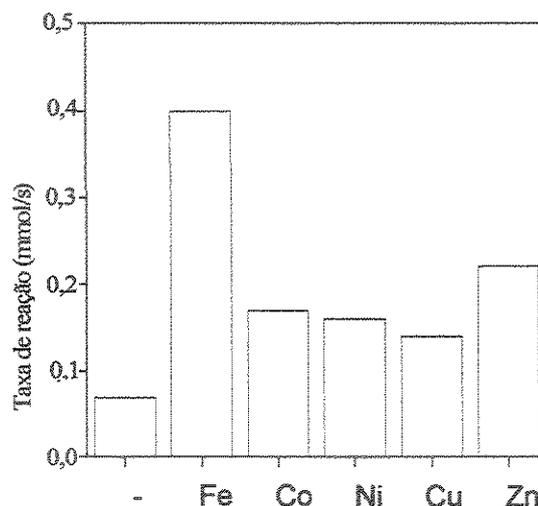


Figura 1.9 - Efeito do aditivo sobre a taxa inicial de hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru (RICHARD *et al.*, 1996).

Tabela 1.2 - Afinidade eletrônica e rendimento máximo em metilcicloexeno para sistemas catalíticos com a adição de promotores metálicos em catalisadores de Ru (RICHARD *et al.*, 1996).

Aditivo	$R_{\text{máx.}}$ (%)	Afinidade eletrônica ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
-	2,6	101,3
Fe	3,5	15,7
Co	2,8	63,8
Ni	2,4	111,5
Cu	2,0	118,5
Zn	3,3	< 0

$R_{\text{máx.}}$  = Rendimento máximo em metilcicloexeno.

Embora o estudo de RICHARD *et al.* (1996) tenha sido desenvolvido a partir da hidrogenação parcial do tolueno, deve-se ressaltar a similaridade desta reação com a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Desta forma, MOURA (1998) estudou o aditivo Ti, elemento de baixa afinidade eletrônica ( $9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) como promotor em catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os resultados apresentados na Tabela 1.3 confirmaram o incremento no rendimento em cicloexeno, induzido pela presença deste promotor.

**Tabela 1.3– Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{\text{máx}}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para catalisadores da série Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MOURA, 1998).**

Catalisador	Teor de Ti(%)	$v_0 \cdot 10^{+3}$ (mmol/s)	R máx. (%)
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	200	0,95
Ru.Ti /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A	0,1	640	1,35
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B	0,2	340	1,20
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	0,5	280	1,15
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> D	1,0	260	1,10
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> E	2,0	230	0,95

#### *Os Aditivos Lantanídeos*

Tal como no caso do Ti, de um modo geral, os lantanídeos são elementos que apresentam baixa afinidade eletrônica, e constituem um grupo de elementos com propriedades físicas e químicas similares. As suas propriedades estruturais, físicas e químicas levam todos os elementos da série a formar preferencialmente ligações iônicas. As características dos elementos utilizados no presente trabalho são apresentadas na Tabela 1.4 e suas propriedades físico-químicas na Tabela 1.5 (HELGORSKY *et al.*, 1993). A exceção do Eu, que prontamente oxida no ar sob quaisquer condições, de uma forma geral, os lantanídeos, são metais que reagem de forma lenta com o oxigênio do ar seco, porém reagem rapidamente em caso da presença de umidade. Em condições de temperaturas elevadas, entram

em ignição se expostos ao ar e reagem com a maioria dos elementos não-metálicos. Na presença de ácidos minerais diluídos, ocorre rápida dissolução com a formação de íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Tal como o que ocorre com metais alcalino-terrosos, em meio contendo amônia, Eu e Yb formam soluções de cor azul, fortemente redutoras.

**Tabela 1.4 – Características de alguns elementos lantanídeos (Helgorsky et al., 1993).**

Elemento	Características gerais
La	Oxida rapidamente ao ar e reage com água para formar hidróxido. Reage prontamente com ácidos, e com boro, carbono, nitrogênio, fósforo, selênio, sílica, enxofre e com halogênios. Abundância terrestre (a.t.) : 5-18 ppm
Ce	É o elemento mais abundante de todos os metais de terras-raras da tabela periódica. Oxida lentamente em água fria, porém rapidamente em água quente. É atacado por soluções de álcalis e por ácidos concentrados ou diluídos. Quando aquecido apresenta uma chama brilhante na formação do óxido de cério. O elemento forma ligas com outros metais, como a liga com ferro, de uso comercial em indústria de cigarros e isqueiros. a.t. : 20-46 ppm
Sm	É encontrado ricamente distribuído na natureza, sendo obtido a partir dos minerais monazita e bastnazita, tal como os demais lantanídeos. O metal não oxida à temperatura ambiente mas entra em ignição quando aquecido acima de 150°C. É utilizado, tal como a Ce, como catalisador direto em algumas reações orgânicas. a.t. : 4,5-7 ppm
Eu	Suas propriedades físicas são típicas da série dos lantanídeos, mas muitas de suas propriedades químicas são semelhantes às do cálcio. Desta forma, é o elemento mais reativo dentre os elementos de terras raras . Reage prontamente ao ar à temperatura ambiente e entra em ignição acima de 150 °C. Reage prontamente com a água. a.t. : 0,14-1,1
Yb	Reage lentamente ao ar e com a água, mas dissolve-se rapidamente em ácidos minerais. Tal como o Eu, possui características que lembram os elementos alcalino-terrosos, o que inclui pontos de ebulição, fusão e volumes molares. a.t. : 2,7-8

**Tabela 1.5 - Propriedades físicas e químicas de alguns elementos lantanídeos.**

Elemento	P.F. (°C)	P.E. (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	A.E. kJ/mol	C.F. kJ/mol	C. T. W/cm.°C	C. C. J/mol°C
La	920	3457	6,145	48,0	6,2	0,135	26,2
Ce	728	3427	6,770	48,0	5,5	0,114	27,0
Sm	1073	1791	7,536	29,0	8,6	0,133	29,6
Eu	822	1597	5,243	<0	9,2	0,139	27,7
Yb	816	1194	6,965	~0	7,7	0,400	26,7

P.F. = ponto de fusão; P.E. = ponto de ebulição;  $\rho$  = massa específica; A.E.= Afinidade eletrônica; C.F.=calor de fusão;C.T. = condutividade térmica; C.C. = capacidade calorífica.

Poucos relatos de estudos catalíticos com lantanídeos na forma metálica são encontrados na literatura. Ressalta-se o trabalho de IMAMURA *et al.* (1993), no qual catalisadores de itérbio suportados em SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram seletividades de 96-100% em cicloexeno, na hidrogenação parcial do benzeno em fase gasosa. Os autores atribuíram a elevada seletividade obtida à formação de espécies Si-O-Yb-NH<sub>2</sub> na superfície da sílica, quando em contato desta com o Yb em solução de amônia. Sob tratamento térmico acima de 300°C, no entanto, a atividade dos catalisadores tendeu a zero provavelmente devido à decomposição das espécies imobilizadas de lantanídeos, observada em espectros no infravermelho. O catalisador à base de Yb apresentou um desempenho melhor que o do catalisador à base de Eu, especialmente no que diz respeito à atividade na reação.

Em um trabalho anterior, IMAMURA *et al.* (1989) analisaram reações em fase líquida, catalisadas por sistemas à base de Sm e Yb, incluindo a hidrogenação do benzeno. Os sistemas catalíticos consistiam dos produtos da deposição do metal sobre um meio orgânico, formado por tetrahidrofurano, benzeno e metilcicloexano. Foram obtidos rendimentos em cicloexeno de até 19% para uma conversão de 12% de benzeno, após 5 horas de reação.

Em todos os trabalhos de IMAMURA *et al.*, envolvendo lantanídeos como metais ativos, têm sido relatadas elevadas seletividades em cicloexeno. No entanto, as atividades encontradas foram extremamente baixas com relação às atividades relatadas na literatura, o que tornou os significativos resultados de seletividade em cicloexeno menos atrativos. Cabe observar que até o ano de 2003 não foram encontrados na literatura trabalhos de outros autores na linha dos estudos de IMAMURA *et al.*

### 1.3.3 – Os Sais Precursores

Os sais precursores empregados na preparação de catalisadores à base de rutênio influenciam a seletividade e a atividade na hidrogenação parcial do benzeno. De uma forma geral, os catalisadores preparados a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , apresentam-se mais seletivos com relação ao caso dos precursores não-clorados (MILONE *et al.*, 1996; SHIFLETT e DUMESIC, 1981). Os resultados apresentados na Tabela 1.6 (MILONE *et al.*, 1996) revelam que para um mesmo precursor, o tamanho de partícula metálica praticamente não altera a seletividade em cicloexeno. No entanto, a seletividade na cicloolefina depende da natureza do precursor utilizado na preparação das amostras: a seletividade em cicloexeno é maior para os catalisadores preparados a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , com relação ao caso daqueles preparados com  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ou  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ .

No trabalho de SHIFLETT e DUMESIC (1981), catalisadores à base de rutênio, preparados a partir de precursores clorados, também mostraram um desempenho superior em termos de atividade e seletividade para reações de síntese de amônia. Em um outro estudo, sobre o efeito do cloro residual na hidrogenação do naftaleno, ITO *et al.* (2002) concluíram que um catalisador metálico suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com origem de sal clorado, possuiu um desempenho superior a um catalisador metálico similar suportado em  $\text{SiO}_2$ . Segundo os autores, tal comportamento se deve a uma maior facilidade de remoção do cloro residual durante a etapa de calcinação, no caso do catalisador suportado em  $\text{SiO}_2$ . Por sua vez, NAWDALI e BIANCHI (2002), analisaram a influência do precursor de Ru sobre

as propriedades adsorptivas de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para tanto, utilizaram o CO como molécula sonda e concluíram que não há interação eletrônica entre o Cl residual e o CO. Segundo os autores, a presença de cloro, atua principalmente na redução de sítios ativos de Ru, sem que ocorra uma queda significativa na atividade do catalisador. O efeito mais evidente da presença do cloro residual, sobre as propriedades adsorptivas do catalisador, estaria principalmente relacionado às etapas de preparação do catalisador (dispersão, bloqueio de sítios, etc.).

**Tabela 1.6 - Efeitos da natureza dos sais precursores sobre as propriedades de catalisadores à base de Ru (MILONE *et al.*, 1996).**

Precursor	Ru (%)	d(nm)	S (%)
Ru.Cl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	0,5	7,1	16
Ru.Cl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	1	4,8	15
Ru.Cl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	2	7,4	16
Ru.Cl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	4	8,4	17
Ru.Cl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	10	13,2	18
Ru(acac) <sub>3</sub>	1	1,6	10
Ru(acac) <sub>3</sub>	2,5	3,0	8
Ru(acac) <sub>3</sub>	4	5,4	11
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	5,8	6
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,5	5,8	6
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4	5,2	7
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	7,0	8

d= diâmetro médio da partícula metálica ; S = seletividade de cicloexeno.

Não se sabe precisamente qual é o papel do cloro remanescente nos catalisadores de rutênio, mas aparentemente espécies Cl<sup>-</sup> são retidas na interface suporte-rutênio ou na própria partícula metálica de rutênio. Estudos com XPS/SIMS mostraram que o rutênio não suportado retém quantidades importantes de cloreto, mesmo depois da redução do RuCl<sub>3</sub> à forma metálica (SHIFLETT e DUMESIC, 1981). Existem algumas hipóteses para explicar o aumento da seletividade em cicloexeno na presença do cloro residual (MILONE *et al.*, 1996). Dentre elas, as principais propõem que os íons de cloro remanescentes:

1. ocupam os sítios de rutênio com mais alta energia, restando sítios onde a dessorção de cicloexeno seria mais fácil;

2. modificam o estado eletrônico de sítios de rutênio, favorecendo a formação de espécies  $\text{Ru}^{(\delta+)}$ , o que evitaria a hidrogenação direta de benzeno a cicloexano;

3. aumentam a hidrofiliçidade do catalisador, por interação com o hidrogênio da água, favorecendo a formação da camada de água sobre o catalisador, o que tende a aumentar a dessorção de cicloexeno e, conseqüentemente, o rendimento.

LU e TATARCHUK (1987), analisaram o efeito da adição de cloro sobre sítios ativos de catalisadores à base de rutênio. Na Figura 1.10 é possível observar a fração de sítios ativados versus a fração de sítios bloqueados devido à adição de cloro (os valores em parênteses indicam a relação entre quantidade de espécies de Cl e de Ru). A partir da inclinação da curva para baixos níveis de cloro, obteve-se que seis sítios de adsorção são ativados para cada sítio de adsorção bloqueado. Essa razão decresce fortemente para níveis mais elevados de cloro na superfície, o que levou os autores a concluírem que, até uma determinada faixa de cloro adicionado, o efeito eletrônico prevalece sobre o efeito geométrico da adição de cloro sobre os sítios ativos de Ru. Isso porque a adição de cloro ao sistema deveria provocar um aumento cada vez mais severo do bloqueio de sítios ativos do catalisador, como acontece para os níveis mais altos de cloro.

Dessa forma, pode-se concluir que a eletronegatividade dos átomos de cloro tende a diminuir a densidade eletrônica nas redondezas dos átomos de rutênio da superfície. Portanto, tem-se um aumento na energia de ativação para a quimissorção de hidrogênio no catalisador, da ordem de 16 kcal/mol. Como conseqüência, observou-se uma menor quimissorção de hidrogênio à temperatura ambiente para os catalisadores à base de rutênio preparado a partir de  $\text{RuCl}_3$  hidratado. Tal resultado revelou que uma quantidade significativa de cloro é retida nessas amostras mesmo após secagem, calcinação e redução a 400°C.

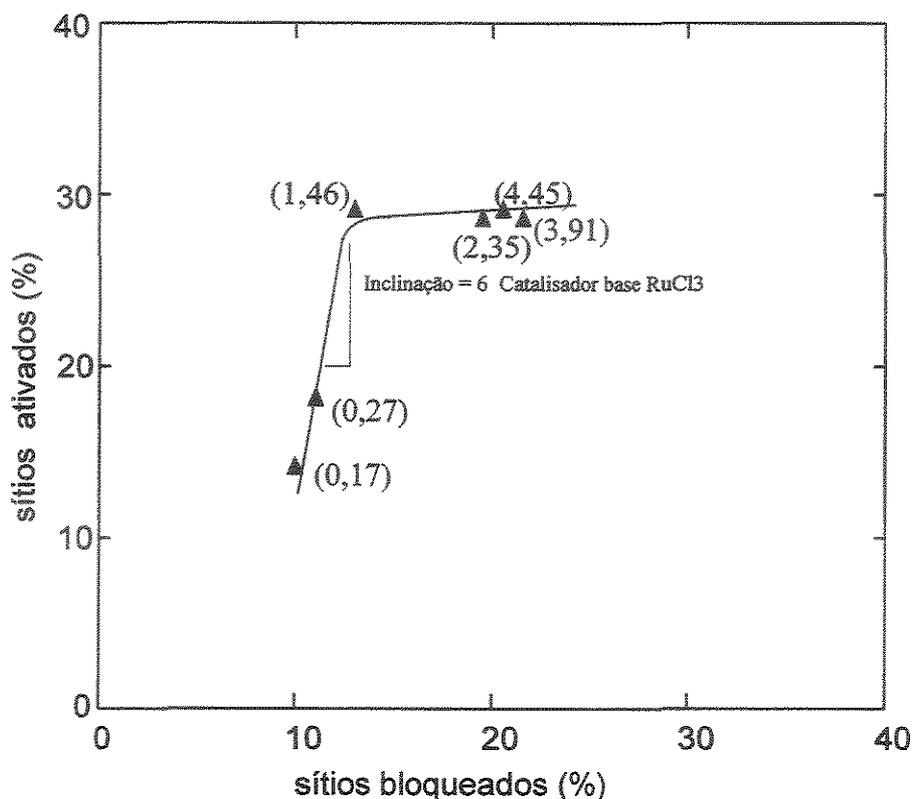
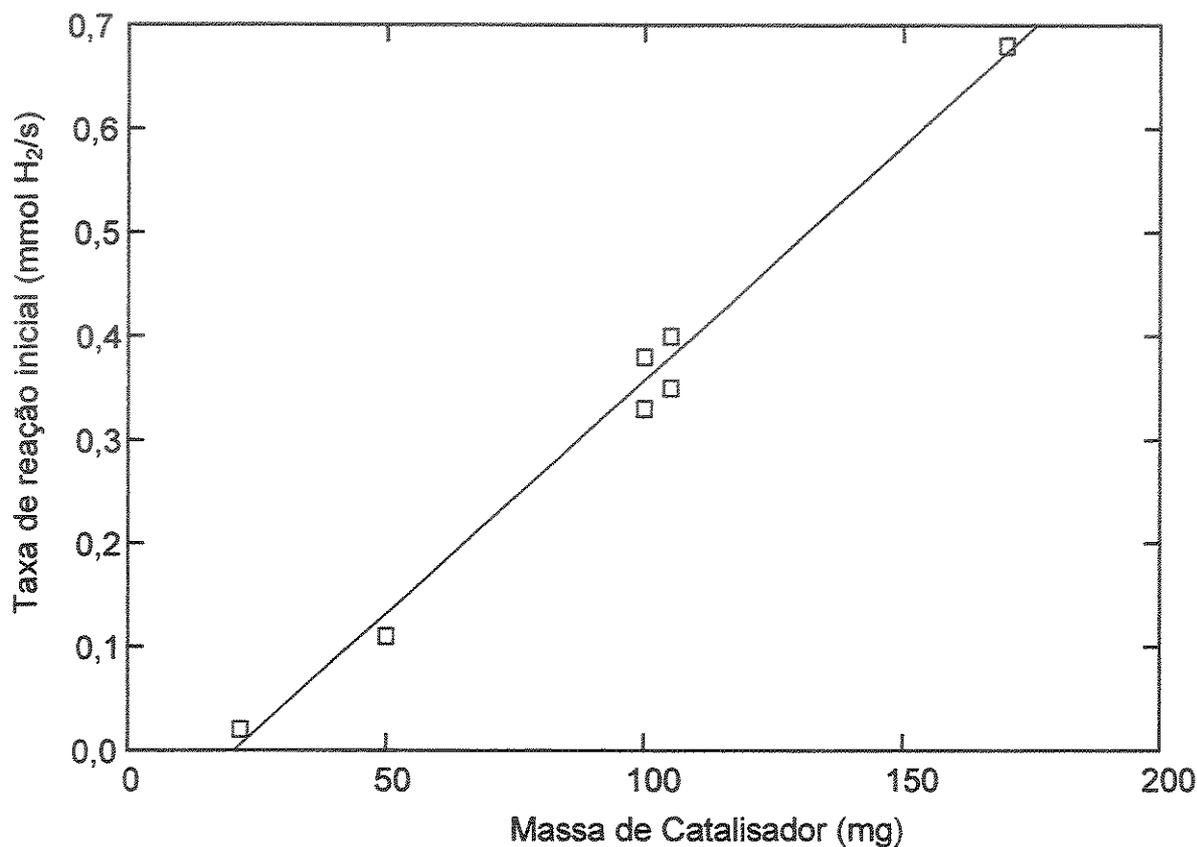


Figura 1.10 – Influência da carga de cloro sobre a ativação e bloqueio de sítios em catalisadores à base de  $\text{RuCl}_3$  (LU e TATARCHUK, 1987).

#### 1.3.4 - Influência da Massa de Catalisador

A hidrogenação do benzeno é considerada uma reação independente da estrutura do catalisador (FAJARDIE *et al.*, 1996), ou seja, a taxa de “turnover” (número de moléculas convertidas por tempo e por sítio catalítico) não está relacionada com o tamanho da partícula metálica ou com seu plano cristalográfico. Nessas condições, todos os átomos metálicos expostos são considerados sítios. Desta forma, para uma mesma concentração de benzeno na fase orgânica, pode-se esperar um aumento linear da taxa de reação em função do aumento do teor de rutênio no catalisador ou do aumento da massa empregada de catalisador no sistema reacional, em condições de regime cinético - sem escassez de reagente

benzeno ou hidrogênio na superfície do catalisador (ODENBRAND e LUNDIN, 1980). No entanto, a reta obtida não cruza a origem dos eixos, conforme se observa na Figura 1.11 (MERTZWEILLER *et al.*, 1993), provavelmente devido ao envenenamento de parte do catalisador pelas impurezas presentes no meio reacional (D. GOUPIL, 1986).



**Figura 1.11- Efeito da massa de catalisador sobre a taxa inicial de hidrogenação do benzeno em regime cinético, sem adição de água (MERTZWEILLER *et al.*, 1993).**

Particularmente em regime difusional, o aumento da massa de catalisador pode provocar um aumento sensível no rendimento em cicloexeno (ODENBRAND e LUNDIN, 1980). Isto ocorre porque com o aumento da massa de catalisador, a taxa de reação por unidade de massa catalítica diminui, diminuindo assim o gradiente interno dos substratos e, desta forma, o controle difusional da reação. No entanto, conforme já dito, para reações catalíticas em regime cinético, o rendimento em cicloexeno independe da massa de catalisador utilizada e, sendo a rea-

ção insensível à estrutura, deve-se esperar, também em regime cinético, um rendimento de cicloexeno independente do teor de rutênio utilizado no catalisador.

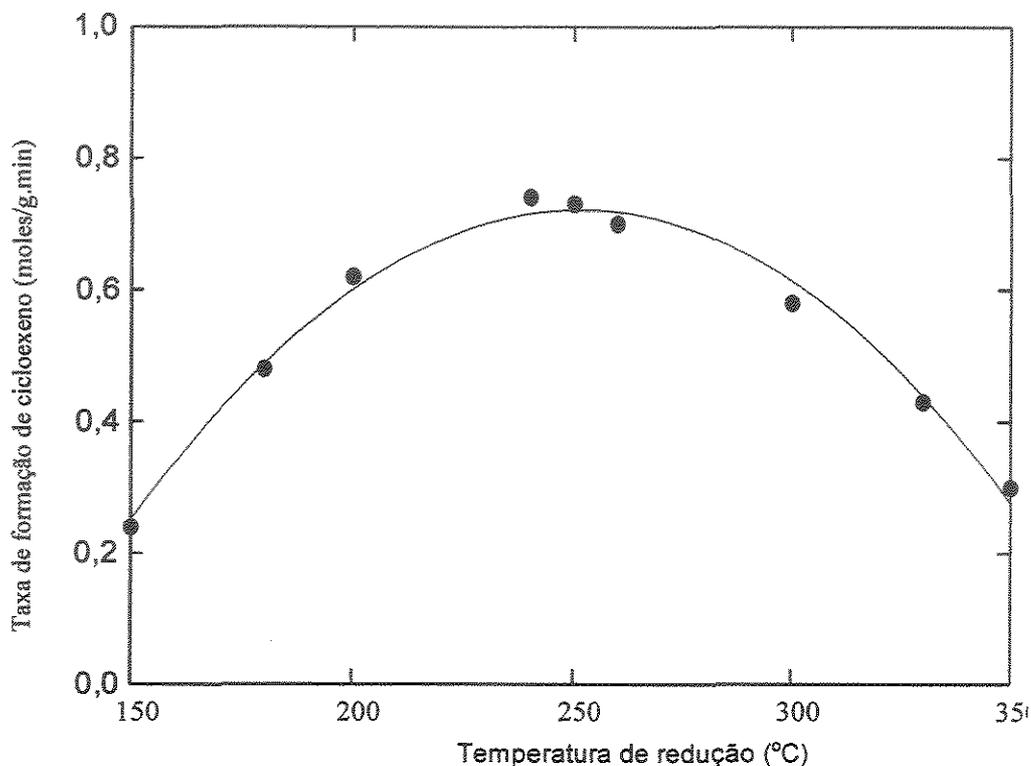
### 1.3.5 - Ativação do Catalisador

As condições de ativação do catalisador são fundamentais para o seu desempenho na hidrogenação catalítica do benzeno. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores dos metais ativos, numa etapa imediatamente anterior à reação, pode ser considerada uma das fases de preparação do catalisador. Alterações na temperatura de ativação do catalisador podem levar a variações significativas no rendimento de cicloexeno e na taxa da reação. ZHANABAEV *et al.* (1991) publicaram os resultados de um estudo relativo ao efeito da temperatura de ativação com H<sub>2</sub> sobre o desempenho de catalisadores de rutênio na hidrogenação do benzeno. Nesse trabalho, a temperatura de reação foi mantida constante (160°C) e a proporção molar de água:benzeno empregada foi de 1:1, para uma pressão de H<sub>2</sub> de 4 MPa. Um rendimento máximo de cicloexeno foi obtido para a temperatura de ativação de 200°C, acima da qual o rendimento começou a diminuir. No entanto, a taxa de formação de cicloexeno atingiu seu ponto máximo para uma temperatura de ativação de 250°C, conforme se observa na Figura 1.12. Um comportamento semelhante foi encontrado por ODENBRAND e LUNDIN (1981), para o mesmo sistema catalítico, mas em outras condições reacionais.

Considerando que a temperatura de Tamman do rutênio é muito mais elevada do que a máxima temperatura da faixa do estudo realizado, em torno de 550°C (STRUIJK *et al.*, 1992.a), esses autores concluíram que a queda na taxa de formação de cicloexeno com a temperatura de redução, não pode ser atribuída à sinterização, tendo sido, então, associada ao aumento da fração de espécies reduzidas de rutênio (MILONE *et al.*, 1996).

O tempo e a temperatura de calcinação e redução, após o preparo do catalisador têm grande influência na etapa de ativação "*in situ*" do catalisador, especialmente no caso em que precursores clorados são utilizados. Isto porque a presença de cloro intervém na retenção de espécies e na redução do metal ativo so-

bre a superfície do catalisador (SHIFLETT e DUMESIC, 1981; NUNES e ALMEIDA, 1990).



**Figura 1.12 - Efeito da temperatura de redução dos catalisadores à base de rutênio sobre a taxa de formação de cicloexeno (ZHANABAEV *et al.*, 1991).**

MERTZWEILLER *et al.* (1993) observaram que, em meio reacional trifásico, o tempo de ativação "*in situ*" afeta a atividade inicial e a seletividade de catalisadores à base de rutênio na hidrogenação parcial do benzeno. Este efeito varia de acordo com o sistema utilizado, em particular com o par solvente-suporte considerado, mas, em geral, um tempo de ativação "*in situ*" de cerca de uma hora se mostrou suficiente para a estabilização do sistema catalítico.

## 1.4 A Natureza do Meio Reacional

### 1.4.1 - Os Solventes Orgânicos

Sabe-se que solventes orgânicos podem influenciar favoravelmente a seletividade em cicloexeno e também a taxa da reação, como divulgado na literatura

(ZHANABAEV *et al.*, 1991; MERTZWEILLER *et al.*, 1993). Por exemplo, em patente da STAMICARBON (1965), relata-se que a adição ao meio de 5 a 50% de um determinado álcool alifático aumentou o rendimento de cicloexeno de 0,18% para 2,2%. A presença do solvente, neste caso, pode ter facilitado a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador, aumentando o rendimento da reação.

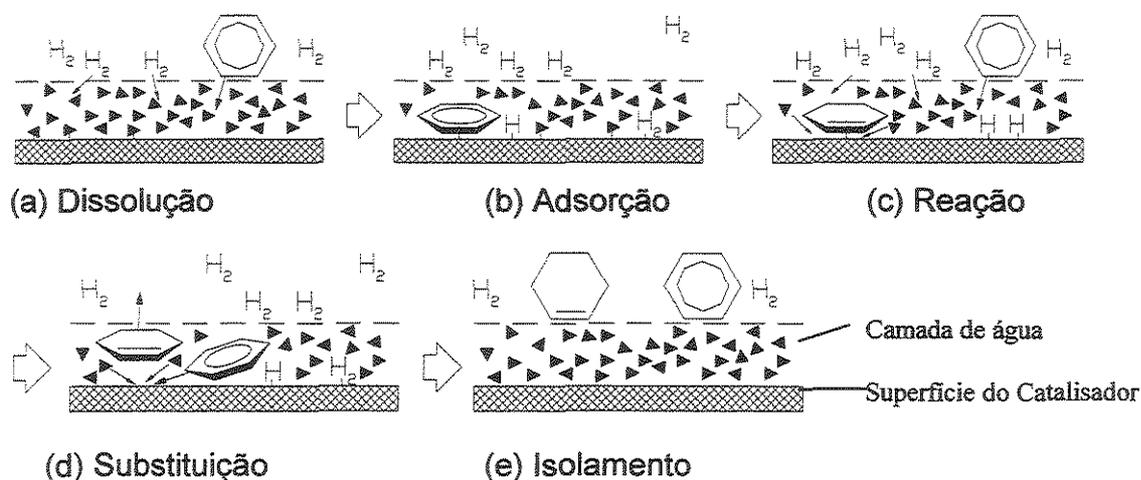
O efeito do solvente sobre a seletividade em cicloexeno e a taxa de hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, no entanto, depende da natureza do suporte utilizado. No trabalho de MERTZWEILLER *et al.* (1993), o emprego de metilcicloexano como solvente na hidrogenação parcial do benzeno levou a resultados melhores (maior seletividade em cicloexeno e maior taxa de reação) que os álcoois isopropanol e octanol, quando o suporte empregado foi a alumina ou o carvão. Uma vantagem a destacar, sobre o emprego de solventes, é a possibilidade de um controle mais eficaz do consumo do reagente ao longo dos testes reacionais (SILVA, 2000). No entanto, apesar das condições menos favoráveis, em termos de seletividade dos catalisadores para a hidrogenação parcial do benzeno, grande parte dos trabalhos realizados (STRUIJK *et al.*, 1992.a e b.; ODENBRAND e LUNDIN, 1980; MIZUKAMI *et al.*, 1993; ODENBRAND e LUNDIN, 1981) não utilizaram solventes orgânicos no meio reacional. A razão para isto é que a utilização de um sistema com solvente no meio reacional pode dificultar consideravelmente a aplicação tecnológica na indústria, devido ao aumento do consumo de energia necessário para a separação posterior do solvente com os produtos.

No presente trabalho, optou-se pela utilização de sistemas reacionais isentos de solventes, com o intuito de focalizar a atenção sobre os efeitos das variáveis que são objeto deste estudo, ou seja, os efeitos induzidos pelos suportes e aditivos metálicos empregados, conforme se observa no cap.2, *Métodos Experimentais*.

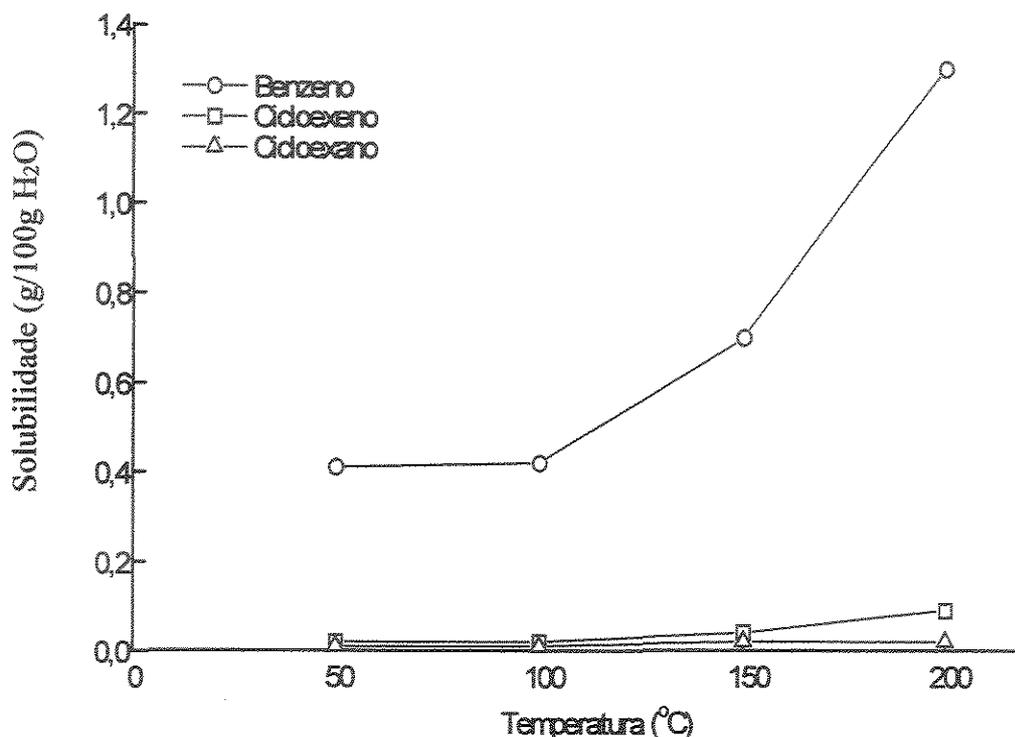
#### 1.4.2 - A Adição de Água

A presença de água no meio reacional tetrafásico (gás, líquido orgânico, líquido inorgânico e sólido) é condição necessária para a obtenção de elevados

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 ao meio reacional, o grau de complexidade do sistema tetrafásico aumenta de modo significativo. Tem-se então duas fases líquidas (aquosa e orgânica), sendo que a transferência de massa é fortemente afetada (Figura 1.13), uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água, que envolve as partículas de catalisador (Fig 1.13.a), para então reagirem sobre os sítios ativos de catalisador (Figura 1.13.b-e). 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 1.14), 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 1.13 - Esquema para a formação do cicloexeno na presença de água (MIZUKAMI *et al.*, 1993).**

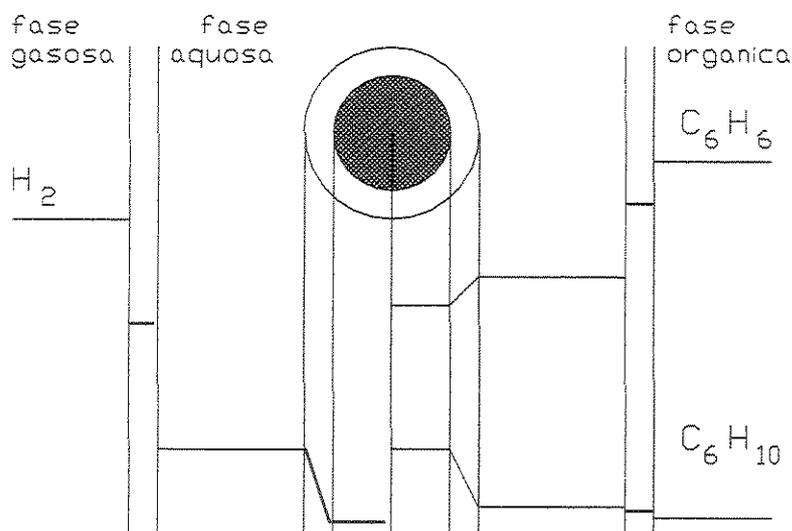


**Figura 1.14 - Solubilidade em água das espécies envolvidas na hidrogenação do benzeno (MIZUKAMI *et al.*, 1993).**

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.a.). 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,  $\text{Ru}^0$  e  $\text{Ru}^{\delta+}$ , através da interação oxidativa entre a água e o rutênio metálico em meio redutor. Apesar de secundário, o papel químico da água não deve ser desprezado, pois testes anteriores realizados na presença de álcoois alifáticos de C1 a C4, já demonstravam bons resultados, especialmente no caso do metanol (HARTOG, 1968). DON e SCHOLTEN (1981), em trabalho posterior, analisaram o caso da presença de água em meio bifásico, referindo-se a ela como o "álcool mais simples". Nos ensaios a 25°C, 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 para fora da superfície do catalisador. Curiosamente, sob as condições dos experimentos desse trabalho, não ocorreu o aumento de seletividade na presença de água para o caso de catalisadores à base de platina.

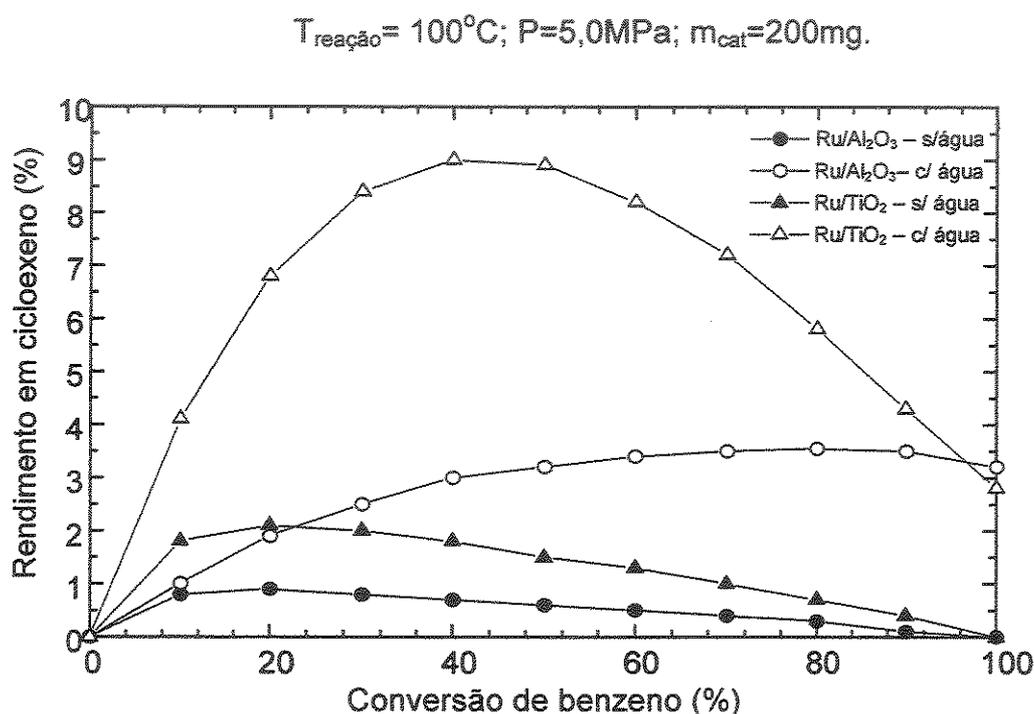
Uma consequência direta do papel da água é que, para obter elevada seletividade em cicloexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água (Figura 1.15), não somente para promover a dessorção do cicloexeno como também para evitar a sua adsorção. Para tanto, é importante 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 catalisador, de modo a facilitar o envolvimento do sólido pela água. Da mesma forma, são igualmente importantes a proporção volumétrica entre a água e o meio orgânico bem como bem como a adição de sais promotores que façam a "ponte" entre o catalisador e o meio aquoso.



**Figura 1.15 - Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água (STRUIJK *et al.*, 1992.a).**

Como um exemplo importante do efeito da água, pode-se citar o trabalho de MOURA (1998), no qual, catalisadores à base de rutênio suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$

e  $\text{TiO}_2$  foram submetidos a ensaios de hidrogenação parcial do benzeno com e sem adição de água no meio reacional (Fig. 1.16). Conforme se pode observar, a presença da água aumenta significativamente o rendimento de cicloexeno bem como a conversão na qual o rendimento máximo é atingido. Tal efeito foi associado à existência de um regime de transferência de massa para o 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 obtidos para uma conversão total (100%), observados somente na presença de água.



**Figura 1.16 – Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA, 1998).**

### 1.4.3 – A Presença de Aditivos no Meio Reacional

Apesar da presença da água ser necessária para a obtenção de elevados rendimentos em cicloexeno, a adição de sais e outros modificadores da reação é uma condição extremamente importante, a fim de dar um segundo salto de seleti-

vidade. Desta forma, a presença de aditivos no meio reacional, tais como sais metálicos (STRUIJK *et al.*, 1992.b.; ZHANABAEV *et al.*, 1991), NaOH (ODENBRAND e LUNDIN, 1980) ou compostos contendo grupamentos amina ou hidroxila (STRUIJK e SCHOLTEN, 1992), podem ter um papel importante na reação.

A adição de sais de metal, tais como  $ZnSO_4$ , ao sistema catalítico de hidrogenação do benzeno, geralmente leva a um aumento na seletividade com uma diminuição da taxa de reação (STRUIJK *et al.*, 1992.b.; 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 20,0, 14,0 e 3,0%, respectivamente, enquanto que com a adição dos 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).

A função primária do sal adicionado parece ser a de aumentar a hidrofili- cidade do catalisador, o que está diretamente relacionado com o aumento da camada de água que envolve a superfície do mesmo (vide Figura 1.15). Existem, ainda, algumas indicações de que a função secundária da adição de sais seria a de moderar a atividade intrínseca do catalisador de rutênio, talvez pelo recobri- mento dos sítios mais ativos.

Para esclarecer as funções dos sais na hidrogenação do benzeno em presença de água, STRUIJK *et al.* (1992.b) estudaram um grande número de compostos com diferentes graus de adsorção em rutênio. Alguns sais de metais adicionados, 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. Desta forma, fica claro que se deve evitar a aplicação de íons metálicos de fácil

redução como modificadores da reação. Por outro lado, a adição de grandes quantidades de sais ao meio também causa o 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. Todos os íons metálicos adicionados têm, pois, sua faixa própria de concentração ótima, que tende a ser maior em casos de íons metálicos com menor grau de adsorção pelo rutênio.

No presente trabalho, os aditivos  $TiCl_3$ ,  $SmCl_3$ ,  $EuCl_3$  e  $YbCl_3$  são empregados em sistemas com presença de água no meio reacional, com o intuito de avaliar a sua influência sobre a atividade e seletividade dos catalisadores à base de rutênio na hidrogenação parcial do benzeno, conforme descritos no cap. 2, *Métodos Experimentais*.

### 1.5 – Análise Crítica da Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica apresentada permitiu chegar a algumas conclusões importantes sobre a hidrogenação parcial do benzeno, descritas a seguir.

Quanto ao metal ativo, o rutênio é o que apresenta as maiores atividades e seletividades para a produção de cicloexeno. Para essa reação, o rutênio mássico é citado na literatura como o catalisador de melhor desempenho, enquanto que no caso dos catalisadores suportados, os macroporosos são os que apresentam os melhores resultados, uma vez que aí os efeitos indesejados de hidrogenação do cicloexeno formado nos poros - região de controle difusional – são minimizados.

No presente trabalho, os catalisadores utilizados são suportados, uma vez que se tem a intenção de estudar os efeitos dos óxidos de lantanídeos  $CeO_2$  e  $La_2O_3$  como suportes para catalisadores à base de rutênio destinados a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Para aumentar o rendimento de cicloexeno, é fortemente recomendada a adição de água ao meio reacional. Neste caso, o cará-

ter hidrofílico do catalisador, o qual está relacionado à natureza do suporte empregado, é uma propriedade importante.

A presença de aditivos no meio reacional, por sua vez, pode aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador e/ou interferir quimicamente no sistema catalítico, aumentando a taxa de dessorção do cicloexeno formado. Portanto, a adição de  $TiCl_3$  pode levar a resultados interessantes, tendo em vista os efeitos favoráveis obtidos quando da incorporação de Ti ao catalisador (MOURA, 1998).

A adição de promotores aos catalisadores monometálicos de rutênio tem como objetivo um aumento no rendimento de cicloexeno. Em particular, a literatura indica que aditivos com baixos valores de afinidade eletrônica são os mais indicados para a preparação de catalisadores à base de rutênio mais seletivos para o cicloexeno. Desta forma, elementos da série dos lantanídeos, tais como Eu, Sm e Yb, aparecem como sendo aditivos promissores, tendo-se como referência o Ti, elemento também de baixa afinidade eletrônica.

Quanto aos precursores empregados para a preparação de catalisadores de rutênio, aqueles à base de cloro são tidos como sendo os que conduzem à obtenção das maiores seletividades em cicloexeno, apesar do papel deste ânion não estar bem esclarecido. Nesse caso, uma análise estimativa do teor de cloro residual nos catalisadores pode contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos observados.

As condições de reação, dentre outras, afetam de forma marcante o desempenho catalítico na hidrogenação de interesse, conforme exposto nesta revisão bibliográfica. Assim sendo, para o presente trabalho, optou-se por adotar condições padronizadas, especialmente de temperatura de reação, pressão de hidrogênio e taxa de agitação, baseadas em estudos precedentes (MERTZWEILLER *et al.*, 1994; CARVALHO, 1996; MOURA, 1998; SILVA, 2000).

A introdução de solvente no meio reacional conduz a bons resultados, notadamente os obtidos em trabalhos recentes com o metilcicloexano. Contudo, a exclusão do solvente tem sido adotada em muitos estudos, com o objetivo de restringir o número de variáveis nesse sistema de elevada complexidade.

## Capítulo 2

### Métodos Experimentais

#### 2.1 - Preparação dos Catalisadores

A formulação dos catalisadores preparados é apresentada na Tabela 2.1, tendo-se basicamente três séries de sólidos. A primeira série consiste em catalisadores de rutênio suportado em óxidos de alumínio, titânio, lantânio e cério, respectivamente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ . A segunda série reúne os catalisadores de rutênio suportado em alumina, utilizando-se os elementos Eu, Sm, Yb e Ti como aditivos. A terceira série de catalisadores é constituída pelo sistema de rutênio suportado em céria, ao qual se adicionaram os diferentes elementos já mencionados na segunda série.

**Tabela 2.1 – Frações mássicas dos aditivos nos catalisadores preparados.**

Catalisador	A(%)
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0
Ru/ $\text{TiO}_2$	0,0
Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$	0,0
Ru/ $\text{CeO}_2$	0,0
Ru.Eu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,64
Ru.Sm/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,63
Ru.Yb/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,72
Ru.Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,20
Ru.Eu/ $\text{CeO}_2$	0,64
Ru.Sm/ $\text{CeO}_2$	0,63
Ru.Yb/ $\text{CeO}_2$	0,72
Ru.Ti/ $\text{CeO}_2$	0,20

A = fração mássica nominal do aditivo no catalisador

Para todos os catalisadores preparados, a fração mássica nominal de rutênio é de cerca de 5%, enquanto que a relação atômica rutênio/aditivo nominal nos catalisadores aditivados é aproximadamente igual a 12, relação atômica esta baseada na relação atômica Ru/Ti empregada no catalisador Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B da Tabela 1.3.

Para a primeira a série de catalisadores, o óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi escolhido como suporte de referência, com o intuito de explorar os efeitos relativos dos suportes TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno. A escolha dos suportes CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para os estudos do efeito dos lantanídeos Eu, Sm e Yb, tendo-se o Ti como referência, se deu tendo em vista as observações experimentais com a primeira série de catalisadores (Ru suportado nos diversos óxidos empregados) e será, desta forma, devidamente justificada no Capítulo 3.

### 2.1.1 – Os Suportes

Algumas das características dos quatro tipos de óxidos utilizados como suportes dos catalisadores preparados são apresentadas na Tabela 2.2. A fração em massa de água foi determinada experimentalmente por análise termogravimétrica (ATG), cujos princípios estão descritos no item 2.2.1. No caso específico toda a massa vaporizada até a temperatura de 130°C foi computada como água na amostra. Os volumes porosos foram estimados experimentalmente pela adição quantificada em volume de água em uma massa conhecida do óxido até o ponto de aderência do sólido umedecido à parede interna de um recipiente de vidro.

Como se pode verificar da tabela, uma  $\alpha$ -alumina da Alcoa, uma titânia anatásio da Aldrich Chem. Co, uma lantânia da Aldrich Chem. Co. e um dióxido de cério, fluorita, da Aldrich Chem. Co., foram utilizados neste estudo. Em todos os casos, os suportes foram classificados de forma que as partículas tivessem suas dimensões padronizadas na faixa de 300-400 mesh anteriormente à preparação dos catalisadores.

**Tabela 2.2 – Características dos óxidos utilizados como suportes dos catalisadores.**

Óxido	Fração em massa de água (%)	Volume poroso (mL/g)
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	0,81
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,69
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0,55
CeO <sub>2</sub>	0,1	0,28

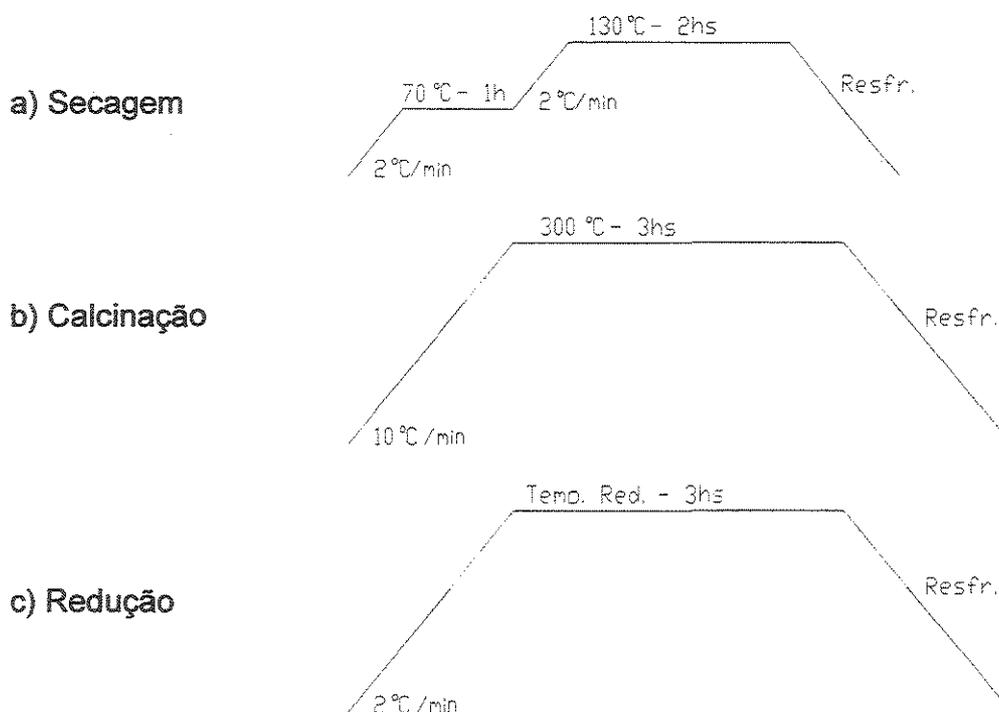
A alumina utilizada no presente trabalho foi preparada a partir da  $\alpha$ -alumina da Alcoa de área superficial específica de 74 m<sup>2</sup>/g. A  $\alpha$ -alumina foi aquecida até 1300°C, com o intuito de reduzir a sua área superficial para 36 m<sup>2</sup>/g, conforme resultado obtido a partir de análise BET, apresentado no Capítulo seguinte. O tratamento teve por objetivo atingir um valor de área superficial para a alumina mais próximo aos das áreas superficiais dos demais suportes (TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>).

### 2.1.2 – Preparação dos catalisadores monometálicos

Os catalisadores monometálicos utilizados neste trabalho (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>) foram preparados via impregnação a seco. Esta técnica é largamente empregada na preparação de catalisadores e consiste na umidificação do suporte com uma solução do sal precursor, contendo a quantidade de metal que se deseja depositar. O volume de solução empregado corresponde aproximadamente ao volume poroso do suporte utilizado, que foi previamente determinado. O sal precursor escolhido para este método deve ser suficientemente solúvel em água, pois o teor de metal é limitado pela solubilidade do precursor e pelo volume poroso do suporte (ERTL *et al.*, 1997).

Para a impregnação incipiente, uma quantidade de 0,3439g de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O da Aldrich Chem Co. foi diluída em 2,31mL de água de-ionizada e a solução resultante foi lentamente adicionada a 2,85g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente seca,

de modo a obter uma fração mássica de metal igual a 5% mássico de metal para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De modo análogo, foram preparados os demais catalisadores monometálicos, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>, obtendo-se igualmente um teor nominal de 5% em peso de rutênio. Em todos os casos, após impregnação, o sólido foi deixado em repouso por cerca de 8 horas, a temperatura ambiente, antes da secagem em estufa a 60°C por cerca de 24 horas. Em seguida, o material sofreu desagregação das partículas em gral de ágata. Na forma de pó, os sólidos foram submetidos aos tratamentos térmicos esquematizados nas Figuras 2.1 a e b. Uma nova etapa de secagem foi realizada sob vazão de 20 mL/min de argônio e, posteriormente, realizou-se a calcinação sob vazão de 20 mL/min de ar sintético. A secagem teve por finalidade a retirada lenta e gradual da água adicionada ao catalisador durante a etapa de impregnação. A calcinação, por sua vez, deve remover grande parte do cloro proveniente do sal precursor, levando à formação de fases óxidas. Os catalisadores monometálicos calcinados serviram de ponto de partida para a posterior preparação dos catalisadores com adição de promotores aditivados.



**Figura 2.1 - Esquema das condições de tratamento térmico para a preparação dos catalisadores**

Para os testes catalíticos e para determinados estudos de RTP, os sólidos calcinados foram reduzidos a temperatura de 300°C, sob vazão de 20 mL/min de uma mistura de 2% H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, nas condições ilustradas na Figura 2.1.c. Ao final da redução, realizou-se uma passivação do catalisador, que consiste em resfriar o material sob fluxo de argônio. Após o sistema chegar a temperatura ambiente, o fluxo é cortado de modo que o oxigênio do ar entre lentamente em contato com o sólido, por difusão do O<sub>2</sub> na atmosfera de argônio durante 12 horas.

### 2.1.3 – Preparação dos Catalisadores Aditivados

Os compostos da Aldrich Chem. Co. EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, SmCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, YbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e TiCl<sub>3</sub>, na forma de uma solução de 15%TiCl<sub>3</sub> em HCl, foram utilizados como sais precursores dos aditivos nas preparações dos catalisadores. Para os sais precursores foram selecionados ânions cloreto, dada a existência do efeito da natureza do ânion do sal precursor sobre as propriedades dos catalisadores para a hidrogenação do benzeno (MILONE *et al.*, 1996; SHIFLETT e DUMESIC, 1981).

Para cada preparação, o composto foi diluído em água deionizada e a solução resultante adicionada lentamente ao catalisador calcinado (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ru/CeO<sub>2</sub>), previamente seco. Na preparação do sistema Ru.Eu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma quantidade de 0,023g de Eu.Cl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foi diluída em 1,22 mL de água deionizada e a solução resultante foi adicionada lentamente em 1,5g de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente seca, de modo a obter uma fração nominal mássica do aditivo de 0,64% no catalisador Ru.Eu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme discriminado na Tabela 2.1. Na preparação do catalisador Ru.Eu/CeO<sub>2</sub>, uma massa de 0,023g foi diluída em 0,42 mL de água deionizada, sendo a solução resultante adicionada lentamente a 1,5g de Ru/CeO<sub>2</sub>. De modo análogo, os catalisadores Ru.Sm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru.Sm/CeO<sub>2</sub>, Ru.Yb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru.Yb/CeO<sub>2</sub>, Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> foram preparados, sempre de modo a obter razões molares Ru/aditivo iguais a 12. Em todos os casos, o catalisador impregnado foi deixado em repouso a temperatura ambiente por um período de 8 horas. Posteriormente o sólido foi submetido a uma secagem em estufa a 60°C, por cerca de 24 horas e, em seguida, o material sofreu

desagregação das partículas em gral de ágata. Na forma de pó, os sólidos aditivados foram submetidos aos tratamentos térmicos esquematizados nas Figuras 2.1 a e b, sendo a secagem realizada sob vazão de 20 mL/min de argônio, enquanto que a posterior calcinação se deu sob vazão de 20 mL/min de ar sintético. A secagem teve por finalidade a retirada lenta e gradual da água adicionada ao catalisador durante a etapa de impregnação. A calcinação, por sua vez, deve remover grande parte do cloro proveniente do sal precursor, levando à formação de fases óxidas.

Os sólidos calcinados foram então reduzidos a temperatura de 300°C, sob vazão de 20 mL/min de mistura 2% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, nas condições ilustradas na Figura 2.1.c. Ao final da redução, realizou-se a passivação do catalisador, segundo o mesmo procedimento descrito para a preparação dos catalisadores monometálicos (vide item 2.1.2).

## 2.2 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos catalisadores é fundamental para monitorar suas etapas de preparação e para estabelecer suas características físico-químicas após o preparo, as quais serão relacionadas com seu desempenho catalítico nas reações.

A Tabela 2.3 reúne os métodos de caracterização empregados no presente trabalho para o estudo dos catalisadores preparados, com as respectivas propriedades que se objetivou conhecer através das técnicas. Por exemplo, a análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada para a determinação da quantidade de água nos precursores, de modo a possibilitar a preparação adequada de cada um dos catalisadores, além da estimativa do teor de cloro em alguns precursores ou catalisadores. Por sua vez, a adsorção de N<sub>2</sub> foi utilizada para a determinação da área superficial específica dos sólidos, enquanto que, através da difração de raios-X (DRX), realizou-se a identificação de fases, nos sistemas catalíticos. Através da redução a temperatura programada (RTP) foi possível estudar a formação de fases ativas, definindo sítios de energia mais elevada ou mais baixa, enquanto a quimissorção de H<sub>2</sub> definiu a interação dos

catalisadores com o  $H_2$ , componente chave da hidrogenação do benzeno. A titulação de cloreto solúvel foi importante para estimar a quantidade de cloro residual nos catalisadores, uma vez que o cloro é um elemento fundamental para a seletividade em cicloexeno, conforme amplamente relatado na literatura (SHIFLETT e DUMESIC, 1981; MILONE *et al.*, 1996; ITO *et al.*, 2002). Por fim, os ensaios de sedimentação foram importantes para uma estimativa qualitativa da interação entre os suportes utilizados e a fase aquosa do meio reacional, dada a conhecida importância da hidrofiliabilidade do catalisador para a obtenção de cicloexeno na reação (MIZUKAMI *et al.*, 1993; JOHNSON e NOWACK, 1975). Cada um dos métodos de caracterização, apresentados na Tabela 2.3, será descrito com maiores detalhes nos diversos tópicos desta seção.

**Tabela 2.3 - Métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores.**

Método de caracterização	Propriedades
ATG	Estabilidade térmica e química; determinação do teor de substâncias por perda de massa (como água, p. ex.)
Adsorção de $N_2$	Área superficial específica.
DRX	Identificação de fases e tamanho de cristais.
RTP	Formação das fases ativas.
Quimissorção de $H_2$	Área metálica específica e propriedades para adsorção química de $H_2$ .
Titulação de cloreto solúvel (Método de Mohr)	Determinação de cloro residual.
Ensaio de sedimentação	Estimativa da interação entre os suportes utilizados e a fase aquosa do meio reacional.

### 2.2.1 - Análise Termogravimétrica

O princípio do método de análise termogravimétrica (ATG) consiste em medir a perda de massa de um determinado composto, em função do aumento da temperatura do mesmo, para uma taxa de aquecimento pré-estabelecida. Uma termobalança Perkin Elmer, modelo TGA7, com sensibilidade igual a 1  $\mu g$ , foi utilizada neste estudo.

Por meio de análise termogravimétrica, determinou-se a quantidade de água nos precursores  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_6$ ,  $\text{SmCl}_6$  e  $\text{YbCl}_6$ , estabilizados a temperatura ambiente, para a posterior preparação dos catalisadores com os teores de rutênio e de aditivos desejados. Da mesma forma, foi determinado o teor de água nos suportes utilizados para a preparação dos catalisadores. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura de 30 a  $700^\circ\text{C}$ . O gás de arraste utilizado foi o  $\text{N}_2$ , que passa pela amostra acondicionada numa câmara fechada, para evitar possíveis reações de combustão a elevadas temperaturas. Inicialmente, a amostra devidamente pesada em um cadinho de platina, é inserida na câmara fechada, varrida pelo gás de arraste. Nesse momento, assume-se ter 100% da massa que, ao longo do aquecimento, decresce em função da perda de compostos, tais como água, cloro, carbonatos, etc, em diferentes temperaturas. Esse método pode ser utilizado, inclusive, para analisar a decomposição do material a temperaturas que podem chegar até  $1.000^\circ\text{C}$ . A variação de massa é medida diretamente nos patamares da curva de massa versus temperatura, enquanto a temperatura da perda de determinada massa é estimada a partir da primeira derivada da referida curva.

### 2.2.2 - Área Superficial Específica

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada por meio da fisissorção em multicamada de gases sobre sua superfície. Os gases utilizados são sempre gases inertes, tais como  $\text{N}_2$  e gases nobres. A determinação da área superficial pelo método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) utiliza a equação 2.1, formulada a partir de observações experimentais.

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

onde:

$P_0$  = Pressão de saturação do gás adsorvido a temperatura do experimento;

$P$  = Pressão do gás adsorvido a temperatura do experimento;

$V$  = Volume de gás adsorvido a pressão  $P$  ;

$V_m$  = Volume de gás adsorvido correspondente à monocamada;

$C$  = Constante relacionada ao calor de adsorção da primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão  $P$  e obter os correspondentes valores de volumes  $V$ . Desta forma, é possível plotar a relação

$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$  contra  $P$ , ou contra a razão  $P/P_0$ , de modo a obter uma reta de equação do tipo  $y = a \cdot x + b$ , com constantes  $a$  e  $b$  dependentes apenas das constantes  $V_m$  e  $C$ . Determina-se, então, a constante  $V_m$  e, conseqüentemente, o número de moléculas adsorvidas na monocamada ( $N_m$ ) é obtido facilmente pela equação dos gases ideais. A área superficial, então, é determinada a partir da equação :

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

onde ,

$S_g$  = área superficial específica do sólido;

$s_m$  = área ocupada por uma molécula do gás adsorvido para uma monocamada.

Para as medidas experimentais, foi utilizado o medidor de área superficial modelo CG-2000, que se baseia no método de B.E.T. anteriormente descrito. O aparelho utiliza um método que emprega misturas de 10% de  $N_2$  em He como gás de medida. A técnica consiste em passar um fluxo dessa mistura de  $N_2$  em He sobre uma amostra de sólido, resfriada a temperatura do nitrogênio líquido (77K), a pressões de até 2 atm e pressões relativas  $P/P_0$  inferiores a 0,3. O He, empregado como diluente, não sofre qualquer tipo de adsorção nestas condições. Por sua vez, o nitrogênio é adsorvido, causando uma alteração na composição de saída do gás efluente, o que altera o sinal oriundo de um detector de condutividade térmica ligado a um registrador. Retirando-se o resfriamento por nitrogênio líquido, o  $N_2$  desorve do catalisador, obtendo-se um sinal contrário à adsorção. A área dos picos obtidos é proporcional à quantidade de nitrogênio que

foi adsorvida ou dessorvida, respectivamente. Assim, a partir de um sinal padrão, obtém-se, para cada pressão relativa  $P/P_0$ , um volume  $V$  de nitrogênio adsorvido pelo catalisador .

O método foi utilizado para a determinação da área superficial específica dos suportes  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  e  $La_2O_3$ , bem como dos catalisadores preparados  $Ru/Al_2O_3$ ,  $Ru/TiO_2$ ,  $Ru/CeO_2$  e  $Ru/La_2O_3$  nos estados de sólidos calcinados e reduzidos a  $300^\circ C$ . Nos ensaios realizados, uma massa entre 600 e 900 mg de amostra foram previamente submetidas a um tratamento de secagem a  $130^\circ C$ , sob fluxo de  $N_2$  por 1 hora. A adsorção de  $N_2$  foi realizada para pressões relativas variando de 0,1 a 0,3 e temperatura de 77 K, com dessorção realizada a 298K (temperatura ambiente).

### 2.2.3 - Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) foi desenvolvida na primeira metade do século XX, e logo foi aplicada na identificação de fases sólidas em catálise heterogênea. O método de difração de raios X é fundamentado na lei de Bragg, (equação 2.3), que se baseia no princípio de que a rede cristalina é composta por átomos arranjados em planos paralelos, separados por uma distância "d", que vão servir como centros de difração dos raios X. Os átomos do cristal recebem a radiação com comprimento de onda " $\lambda$ ", sob um ângulo incidente " $\theta$ ", e reemitem em todas as direções. Em algumas dessas direções, a difração é construtiva e, assim, ocorre a detecção do sinal de emissão em determinados ângulos e intensidades, característicos para cada composto da rede.

A lei de Bragg estabelece a condição necessária para que ocorra o fenômeno construtivo da difração (ANDERSON e BOUDART, 1984), segundo a equação :

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (2.3)$$

sendo que :

d = distância interplanar (Å);

$\theta$  = ângulo do plano cristalino;

$n$  = números de comprimento de onda;

$\lambda$  = comprimento de onda (Å);

Experimentalmente, na análise por difração de raios X, fez-se uma varredura de 1,0 grama de amostra do material, pela variação do ângulo de incidência do feixe de raios X, de  $5,0^\circ$  a  $90,0^\circ$  com passo  $0,05^\circ$ , e tempo por passo de 1,0 s . Os feixes, em ângulos onde a difração é construtiva, são detectados e o resultados são impressos sob a forma de um difratograma, que mostra a intensidade do sinal difratado pela amostra em função do ângulo de incidência dos raios X. O equipamento utilizado neste estudo é da marca Phillips Co., que utiliza um anticátodo de cobre para a produção da radiação X ( $\lambda$  do Cu  $K_\alpha=1,5418$  Å).

#### 2.2.4 - Redução a Temperatura Programada

A redução a temperatura programada (RTP) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos, sendo altamente sensível e, em geral, independe de qualquer outra propriedade específica do sólido, além de sua redutibilidade. Essencialmente, a RTP consiste na redução química de uma amostra sólida pelo  $H_2$ , à medida que a temperatura do sistema é aumentada com uma taxa de aquecimento pré-fixada.

A aparelhagem experimental empregada (Figura 2.2) é composta basicamente de um reator em forma de "U" em quartzo, onde é colocada a amostra sólida; de um forno acoplado a um programador linear de temperatura e de 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 a temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. Por exemplo, no caso de um óxido de fórmula geral " $M_xO_y$ ", a redução pode ser representada pela equação química seguinte:



Como o H<sub>2</sub> é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (misturas H<sub>2</sub> - gás inerte), o que implica na queda da condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de H<sub>2</sub> no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de H<sub>2</sub>.

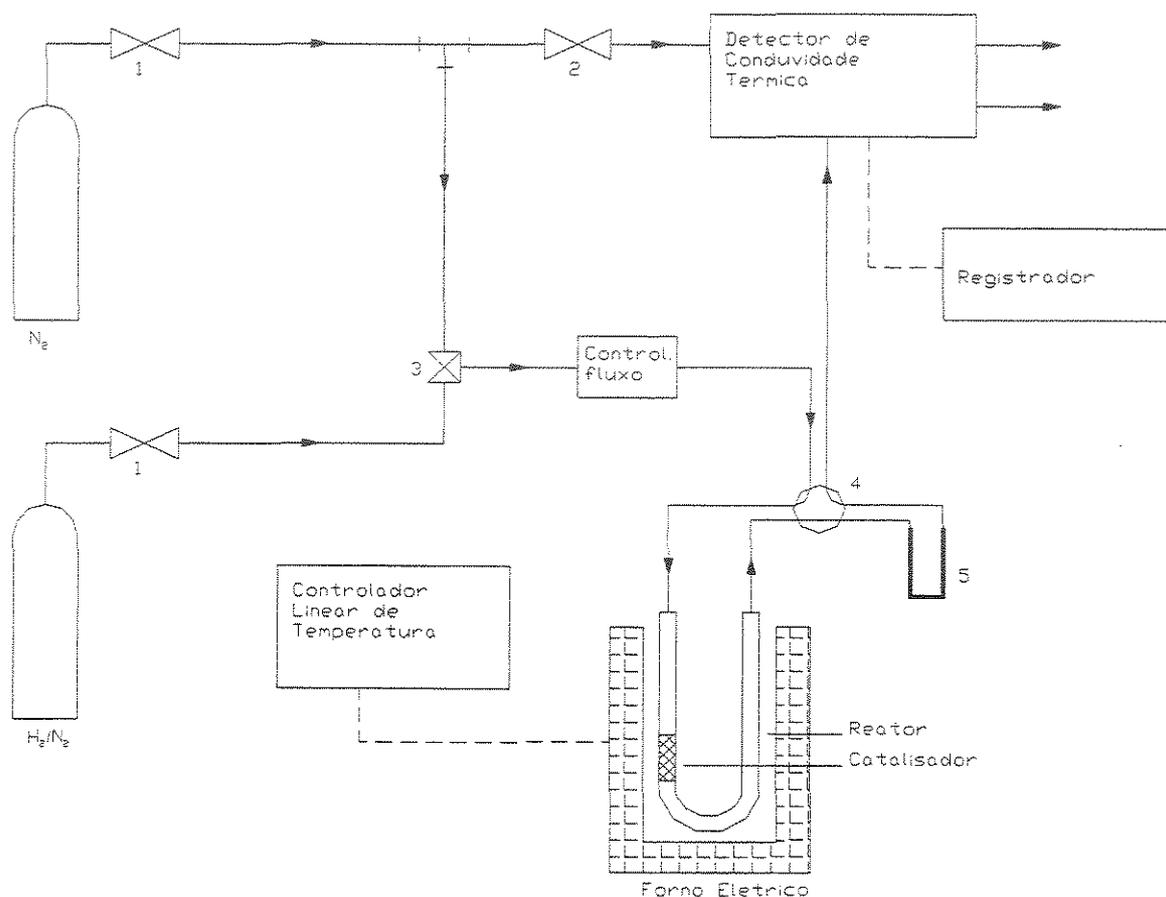
A técnica é sensível a uma série de parâmetros experimentais empregados, tais como a taxa de aquecimento, a quantidade de amostra e a sua carga metálica, o fluxo do gás redutor e a concentração de hidrogênio no mesmo. Nas análises de RTP encontradas na literatura, as condições experimentais variam bastante: o gás de redução é geralmente uma mistura de hidrogênio diluído em nitrogênio ou em argônio, com concentrações de hidrogênio (c<sub>0</sub>) variando de 3 a 15%; sendo que a vazão de gás redutor (V<sup>\*</sup>) é de 0,16 a 1 cm<sup>3</sup>(CNTP)/s e a quantidade de metal na amostra (M<sub>0</sub>) está entre 10 e 500 μmol.

O modelo aplicado às medidas de RTP é baseado na hipótese de que a diferença da concentração média de hidrogênio entre a entrada e a saída do reator seja a força motriz da redução, sendo válida apenas para baixas conversões de hidrogênio. Por outro lado, a diferença de concentração entre a saída e a entrada deve ser detectável. Para atingir tais requisitos, o seguinte critério deve ser satisfeito: a quantidade de hidrogênio consumido para o maior pico de redução deve estar entre 10% e 66% da quantidade de hidrogênio alimentada ao reator. Para facilitar a seleção de variáveis operacionais, que respeitem a aplicação desta regra, foi definido um número característico, K, dado pela seguinte equação:

$$K = \frac{M_0}{V^* \cdot c_0} \quad (2.5)$$

Assim, o valor mínimo de K deve ser igual a 55s, para uma taxa de aquecimento de 6°C/min, enquanto o seu valor máximo não deve ultrapassar 140s para 18°C/min. Com valores de K inferiores a 55s, a sensibilidade é muito baixa, enquanto que para valores acima de 140s, a quantidade de hidrogênio consumido

é muito grande, violando a hipótese de linearidade no perfil de concentração de hidrogênio (MONTI e BAIKER, 1983).



- 1 - válvula esfera
- 2 - válvula de 3 vias
- 3 - válvula agulha
- 4 - válvula de 6 vias
- 5 - peneira molecular

**Figura 2.2 - Esquema da instalação experimental para os estudos de RTP.**

No presente trabalho, os sólidos preparados foram submetidos a análises de RTP, antes e após a etapa de redução dos mesmos, ou seja, nos estado calcinado e não reduzido, bem como calcinado e reduzido. Para tanto empregaram-se sempre as condições seguintes:

Gás redutor : mistura 2% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (0,893 μmol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)

Vazão do gás redutor : 0,5 cm<sup>3</sup>(CNTP)/s

Faixa de temperatura : 25°C a 700 °C

Taxa de aquecimento : 10 °C/min

Quantidade de Ru : 45 μmol

Desta forma, os valores adotados estão de acordo com a faixa estabelecida para o valor de  $K$ , tendo-se no presente caso

$$K = \frac{45}{0,893 \cdot 0,5} = 100,8 \text{ s} , \text{ para uma taxa de aquecimento de } 10^\circ\text{C/min}.$$

### 2.2.5 - Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção de hidrogênio é muito utilizada para a determinação da área metálica específica de catalisadores, especialmente quando a dispersão do metal é elevada, pois, nesse caso, outros métodos não são aplicáveis (YANG e GOODWIN, 1982). Além disso, também é possível se fazer uma estimativa do tamanho médio das partículas metálicas depositadas sobre a superfície do catalisador, possibilitando caracterizar o sistema catalítico com respeito ao seu método de preparação. A partir do número de átomos de hidrogênio quimissorvidos é possível determinar o número de átomos de metal na superfície do catalisador. Então, pode-se calcular a dispersão do metal, a área metálica específica e estimar o tamanho médio das partículas metálicas sobre o suporte.

A dispersão de um metal sobre um catalisador (D) é definida como sendo:

$$D(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de metal na superfície}}{\text{n}^\circ \text{ total de átomos metálicos}} \times 100\% \quad (2.6)$$

Por sua vez, a área metálica específica (S) é obtida por meio da equação seguinte:

$$S = s \cdot n_{\text{sup}} , \quad (2.7)$$

sendo que  $\underline{s}$  é a área ocupada por um átomo do metal ( $8,17 \text{ \AA}^2/\text{átomo de Ru}$ ) e  $\underline{n}_{\text{sup}}$  é o número de átomos de metal na superfície. O diâmetro médio das partículas metálicas ( $d$ ) pode ser estimado através da equação:

$$d = 5/(S.\rho) , \quad (2.8)$$

sendo que  $\rho$  é a massa específica do metal, assumindo-se a partícula como cúbica, com 5 lados expostos à fase gasosa (YANG e GOODWIN, 1982).

Num ensaio de quimissorção, uma relação 1:1 é esperada para o número de átomos de hidrogênio adsorvido por átomo de metal na superfície da partícula metálica, no caso de elementos como a platina, o rutênio, o irídio e o níquel (SAYARI *et al.*, 1985). Tal relação, no entanto, se refere à quimissorção irreversível de átomos de hidrogênio. A quimissorção reversível (fraca) se caracteriza pela remoção relativamente fácil dos átomos de hidrogênio a temperatura ambiente (298 K) (sob condições de poucos minutos de vácuo – de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  Torr) e sugere a acomodação dos mesmos nos sítios de baixa energia. Usualmente, a adsorção de  $\text{H}_2$  é conduzida a temperatura ambiente para minimizar os efeitos deste último tipo de adsorção, garantindo-se a relação 1:1 apontada acima para a quimissorção irreversível, independentemente do tamanho médio das partículas. A temperatura ambiente, o hidrogênio quimicamente adsorvido em sítios de baixa energia está relacionado, principalmente, com a adsorção no metal, e não no suporte, como se poderia supor (LU e TATARCHUK, 1987).

Dois tipos de isotermas resultam de diferentes etapas de adsorção realizada entre as pressões de 50 e 400 Torr (Figura 2.3). A cada pressão empregada, determina-se a quantidade de  $\text{H}_2$  correspondente à adsorção total e à adsorção após vácuo. O vácuo entre a primeira e a segunda etapa de adsorção é da ordem de  $10^{-5}$  Torr por cerca de 10 minutos, com o objetivo de retirar apenas o hidrogênio reversível. Acima de 120 Torr, as isotermas apresentam uma região paralela, cuja diferença corresponde ao completo recobrimento da superfície do metal pelo  $\text{H}_2$ . A extrapolação das isotermas de adsorção de hidrogênio à pressão zero fornece as quantidades de hidrogênio quimissorvido total ( $H_T$ ) e reversível ( $H_{\text{rev}}$ ). A diferença entre os valores de  $H_T$  e  $H_{\text{rev}}$  no ponto de pressão zero, obtidos

por essa extrapolação, que pode ser observada na Figura 2.3, é conhecida como sendo a quantidade de hidrogênio irreversível ( $H_{irr}$ ), que está relacionado com o número de átomos de metal na superfície do catalisador.

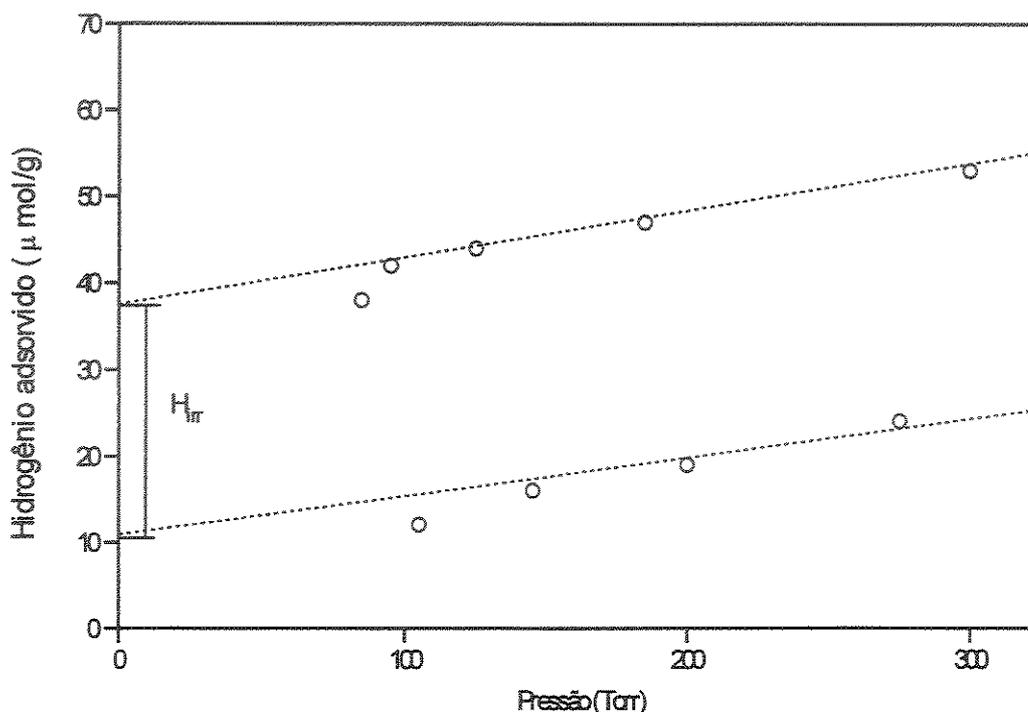


Figura 2.3 - Isotermas de adsorção de hidrogênio (YANG e GOODWIN, 1982).

Entre 600 e 800 mg dos sólidos  $Ru/Al_2O_3$ ,  $Ru/TiO_2$ ,  $Ru/CeO_2$  e  $Ru/La_2O_3$  foram analisadas por quimissorção de hidrogênio num equipamento Micromeritics ASAP 2010C da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, numa faixa de pressão de  $H_2$  variando entre 15 e 400 Torr, a temperatura de  $35^\circ C$ , após pré-tratamento *in situ* dos sólidos a temperatura de  $300^\circ C$  sob fluxo de  $H_2$ .

### 2.2.6 - Determinação de Cloro Residual

Com o objetivo de avaliar a quantidade de cloro residual nos catalisadores preparados,  $Ru/Al_2O_3$ ,  $Ru/TiO_2$ ,  $Ru/La_2O_3$ ,  $Ru/CeO_2$ ,  $Ru.Eu/Al_2O_3$ ,  $Ru.Sm/Al_2O_3$ ,  $Ru.Yb/Al_2O_3$ ,  $Ru.Ti/Al_2O_3$ ,  $Ru.Eu/CeO_2$ ,  $Ru.Sm/CeO_2$ ,  $Ru.Yb/CeO_2$  e  $Ru.Ti/CeO_2$ , realizou-se a titulação do cloreto solúvel, pelo método de Mohr (GAMEZ, 1996),

após as etapas de calcinação e redução do catalisador. O referido método consiste nas seguintes etapas:

1. Pesagem de aproximadamente 100 mg de catalisador;
2. Adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado ao catalisador, deixando-se a solução em repouso por 30 min;
3. Filtração da solução para retirada dos sólidos;
4. Neutralização do filtrado com CaCO<sub>3</sub> até obter um pH entre 6 e 7;
5. Nova filtração para retirada de sólidos;
6. Adição de 1 mL de indicador K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> e de fluor à solução;
7. Titulação da solução com AgNO<sub>3</sub>.

Desta forma, após a titulação com AgNO<sub>3</sub>, os catalisadores preparados tiveram seus teores de cloro estimados.

### 2.2.7 Estudo da Hidrofilicidade dos Suportes

Os suportes utilizados foram submetidos a uma avaliação qualitativa quanto à sua interação com o meio aquoso, por meio de ensaios de sedimentação das partículas em água, uma vez que o emprego do método de ângulo de contato, não se mostrou eficaz para o propósito, pois a água foi rapidamente absorvida pelas pastilhas confeccionadas com os diversos óxidos. Desta forma, determinou-se o coeficiente de arraste para as partículas dos suportes, através de ensaios de sedimentação, nos quais as partículas tiveram suas dimensões padronizadas na faixa de 300-400 mesh, que é a mesma classificação dos suportes utilizados na preparação dos catalisadores deste estudo. O coeficiente de arraste é um parâmetro que é uma função do escoamento de um sólido em um fluido, o qual exerce uma força sobre o sólido. Esta força é a combinação de um arraste pela camada limite e de um arraste devido à forma do sólido, podendo ser expressa em termos de um coeficiente de arraste ( $C_a$ ), que é relacionável com a velocidade terminal através da equação seguinte (FOUST *et al.*, 1982):

$$C_a = \frac{4(\rho_s - \rho)D_p}{3V_t^2 \rho} \quad (2.9)$$

sendo que:

$D_p$  = diâmetro da partícula;

$\rho_s$  = densidade do sólido;

$\rho$  = densidade do líquido;

$V_t$  = velocidade terminal do sólido no meio;

A hipótese utilizada para a análise qualitativa da hidrofiliicidade do suporte pelos ensaios de sedimentação é de que, descontados os efeitos de densidade e tendo sido padronizado o tamanho médio das partículas, quanto maior a interação com o meio aquoso, mais lenta deverá ser a sedimentação do sólido nos ensaios. Num ensaio de sedimentação, a velocidade terminal é a derivada da curva descendente das partículas do sólido no ponto zero.

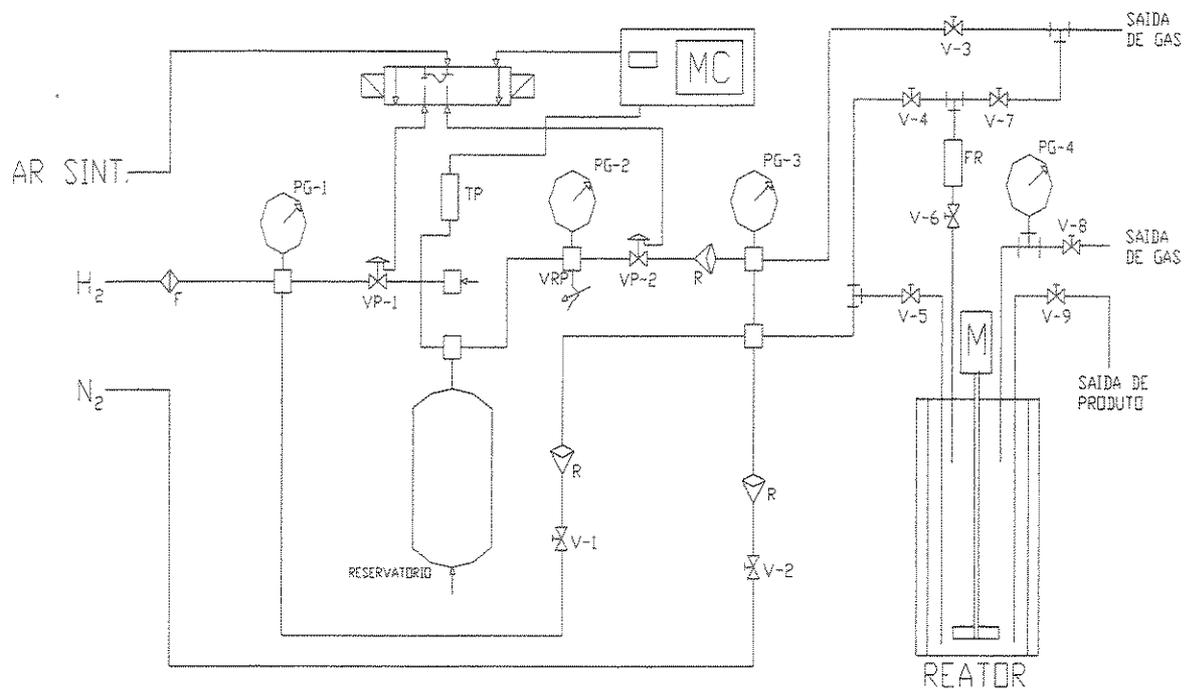
Para os ensaios realizados uma proveta graduada de 1 litro foi utilizada tendo-se um plano de fundo vermelho opaco. A proveta foi localizada em ambiente claro com iluminação uniforme e não direcionada sendo preenchida com 1 litro de água. Então, uma quantidade de 100 mg de  $\text{TiO}_2$  foi adicionada e o sistema como um todo foi vigorosamente agitado com um bastão de vidro. Ao final da agitação, mediu-se o tempo de sedimentação registrando-se as alturas da interface a cada intervalo de tempo. A curva de tempo de sedimentação versus altura de interface foi então determinada até que a interface chegasse a um determinado ponto próximo ao fundo da proveta. Para cada óxido avaliado, o procedimento do ensaio de sedimentação, foi realizado por três vezes.

### 2.3 - Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

Um esquema da montagem experimental empregada para a realização dos testes catalíticos é apresentado na Figura 2.4. As reações de hidrogenação do benzeno foram conduzidas num reator Parr com capacidade máxima de 300

mL, em condições descritas posteriormente. Válvulas reguladoras permitiram manter constante a pressão de hidrogênio dentro do reator, pois à medida que o hidrogênio era consumido pela reação, um tanque pulmão, com pressão de H<sub>2</sub> superior à de trabalho, alimentava o reator com esse gás. A queda de pressão de hidrogênio no tanque pulmão foi registrada em intervalos de 5 segundos, para a determinação da taxa de consumo de hidrogênio durante a reação. Numa etapa inicial, o reator é carregado com uma quantidade apropriada de água, o padrão interno e o catalisador. Neste ponto, ainda com o sistema aberto, diretamente sobre a mistura de água com padrão interno e catalisador, deve ocorrer a adição do sal TiCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub> ou YbCl<sub>3</sub>, em uma quantidade molar de 0,3 mmol, quando for o caso. Tal quantidade equivale a 0,3 mL de uma solução de 15% TiCl<sub>3</sub> em 20% HCL e cerca de 0,1mg com relação aos sais lantanídeos LnCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Após fechar o reator, N<sub>2</sub> foi utilizado para a purga do sistema (vaso reacional, frasco de reagente e linhas adjacentes). Na seqüência, o frasco de reagente foi preenchido com benzeno. Em seguida, purgou-se o sistema com H<sub>2</sub>, para a completa retirada de O<sub>2</sub>, quando, então, fez-se a ativação *in situ* do catalisador por 1 hora com uma pressão de H<sub>2</sub> em torno de 3,0 MPa. A seguir, o reator foi novamente carregado com H<sub>2</sub> até pressão de trabalho, 5,0 MPa e o tanque pulmão foi novamente carregado com H<sub>2</sub> numa pressão acima da pressão de trabalho. Desta forma na medida em que o H<sub>2</sub> é consumido no reator, este é alimentado automaticamente pelo tanque pulmão, mantendo a pressão constante ao longo da reação em 5,0 MPa.

Para dar início à reação, fez-se uma purga do reator, tendo-se a válvula da linha de alimentação de benzeno fechada, de forma que a pressão do frasco de reagente ficasse acima da pressão do reator. Assim, quando a válvula de admissão de reagente era aberta, a solução contida no frasco passava rapidamente para o reator, iniciando-se a reação. Durante a reação 6 amostras foram coletadas, ao longo do tempo em média, para a determinação da composição do meio reacional, por análise cromatográfica.



PG-2= medidor de pressão do reservatório

PG-4= medidor de pressão do reator

FR= frasco de reagente

MC= módulo de controle

TP= transdutor de pressão

VRP= válvula reguladora de pressão

M= motor do agitador

R= válvula de retenção

F= filtro de gases

**Figura 2.4 - Esquema da montagem experimental para os testes catalíticos.**

### 2.3.1 - Condições de Reação

Para todas as reações realizadas (com e sem adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional) foram utilizadas as condições apresentadas na Tabela 2.4. Para as reações foi utilizada uma relação volumétrica água:fase orgânica de 1:1, em que a fase orgânica compreende o reagente benzeno mais o padrão interno, o n-heptano.

**Tabela 2.4 – Condições Empregadas na Reação de Hidrogenação do benzeno.**

Variável	Valor empregado
Massa de Catalisador	200 mg
Taxa de agitação	1500 rpm
Pressão de hidrogênio no reator	5,0 MPa
Pressão inicial de hidrogênio no tanque pulmão	≅8,0 MPa
Temperatura de reação	100 °C
Temperatura de ativação	100 °C
Tempo de ativação	60 min
Pressão de H <sub>2</sub> durante ativação	2,5 MPa
Volume do meio reacional	60 mL
Volume de benzeno no frasco de reagente	25 mL / 0,22 gmol
Volume de água no meio reacional	30 mL / 1,67 gmol
Amostragem	≅1 mL
Purga de amostragem *	≅2 mL
Padrão Interno de cromatografia (n-heptano)	5,0 mL / 0,035 gmol

\* Volume morto estimado de 0,89 mL para o sistema de amostragem.

### 2.3.2 - Condições da Análise Cromatográfica

As concentrações dos compostos presentes no meio reacional foram determinadas por cromatografia gasosa. Para tanto, foi utilizado um cromatógrafo modelo HP 5890 series II da Hewlett Packard. O aparelho é equipado com um detector por ionização em chamas e uma coluna capilar CG-151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano, diâmetro de 0,25 mm e comprimento de 25m. As condições empregadas nas análises foram as seguintes:

Temperatura média na coluna : 37 °C

Temperatura do injetor: 190 °C

Temperatura do detector : 200 °C

Volume de amostra injetado : 0,2  $\mu$ l  
Gás de arraste : He  
Padrão interno : n-heptano  
Tempo de análise : 5 min

Um cromatograma característico da análise é apresentado na Figura 2.5, na qual os picos de benzeno e de cicloexano aparecem relativamente próximos, mas com separação suficiente para obter que as curvas de calibração com coeficiente de correlação maior que 0,995 para todos os compostos. Tal separação justifica as escolhas do gás de arraste, da baixa temperatura média na coluna e o volume de amostra injetado. As curvas de calibração foram feitas a partir de 6 padrões primários, com concentrações dos compostos de acordo com as quantidades esperadas para os mesmos nas condições de reação.

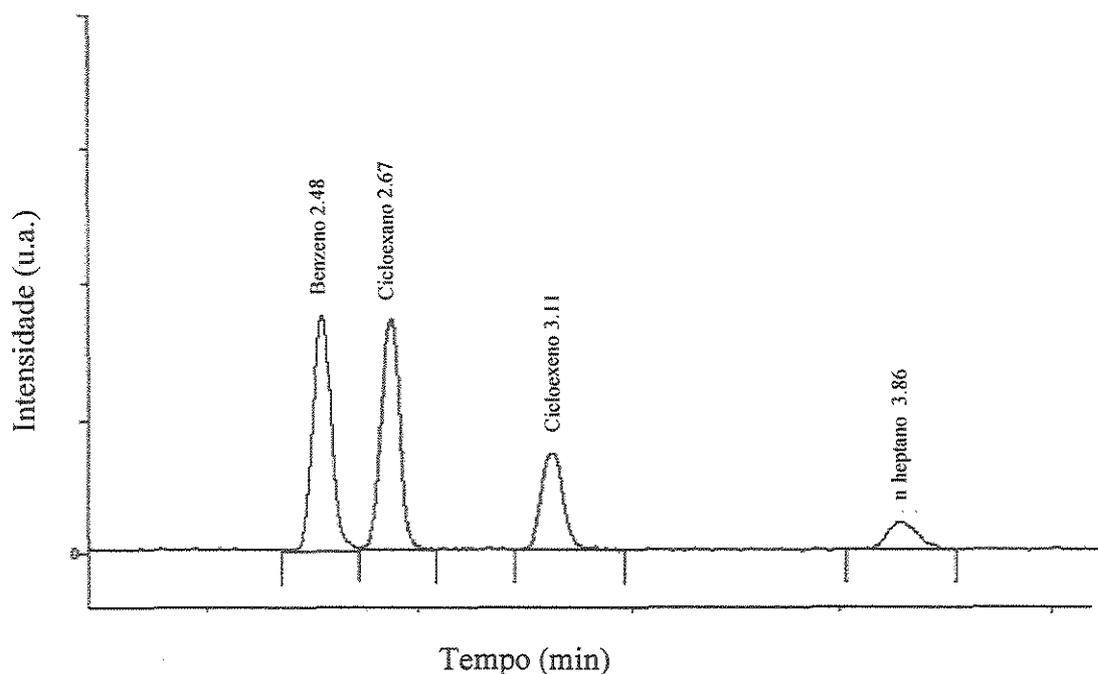
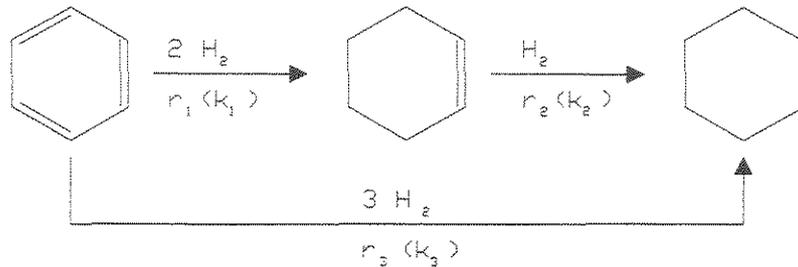


Figura 2.5 - Cromatograma característico da análise cromatográfica.

### 2.3.3 - Determinação da Taxa Inicial de Reação

O esquema reacional adotado para a hidrogenação do benzeno é apresentado na Figura 2.6. As taxas aparentes de reação propostas por

JOHNSON e NOWACK (1975) 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 2.6 - Esquema reacional para a hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975).**

Assim, para uma reação em volume constante, as equações para as taxas aparentes de reação do benzeno,  $C_6H_6$ , e do cicloexeno,  $C_6H_{10}$ , seriam, respectivamente, as seguintes :

$$\frac{-d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3 \quad (2.10)$$

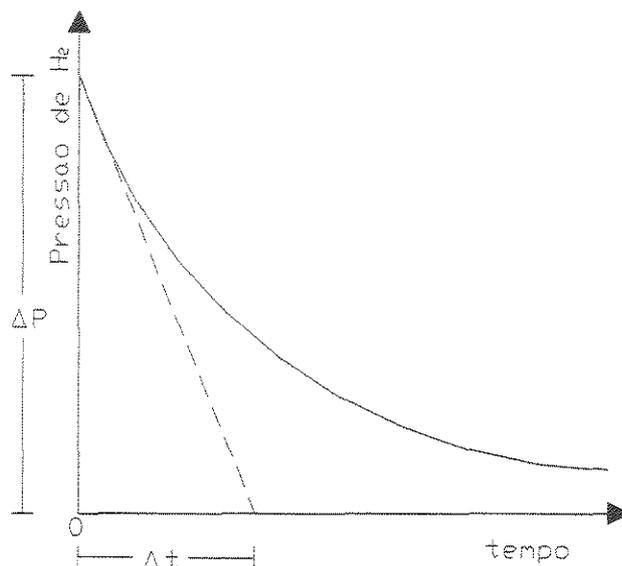
$$\frac{d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) - k_2(C_6H_{10}) \quad (2.11)$$

sendo que  $(C_6H_6)$  e  $(C_6H_{10})$  representam, respectivamente, as concentrações de benzeno e cicloexeno na fase orgânica no reator, expressas em fração molar.

A taxa inicial de reação foi expressa em termos do consumo de benzeno, sendo calculada a partir de duas formas diferentes, descritas a seguir.

#### a. Taxa inicial de reação a partir do consumo de $H_2$

A determinação da taxa inicial de reação, obtida a partir da queda de pressão de  $H_2$  no tanque pulmão ao longo do tempo de reação, foi feita através da derivada da curva de pressão versus tempo (Figura 2.7), para valores relativos ao início da reação (tempo zero).



**Figura 2.7 - Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de H<sub>2</sub>.**

Empregando-se a equação dos gases ideais para relacionar a variação de pressão no tanque pulmão ( $\Delta P_R$ ) com o número de moles de H<sub>2</sub> consumidos na reação ( $\Delta n_{H_2}$ ), obtém-se a taxa de consumo de H<sub>2</sub> ( $v_{H_2}$ ) por meio do quociente entre a variação do número de moles de hidrogênio num dado intervalo de tempo ( $\Delta t$ ):

$$v_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} \quad (2.12)$$

$$\text{sendo: } \Delta n_{H_2} = \frac{V_R}{R \cdot T} \Delta P_R \quad (2.13)$$

$v_{H_2}$  = taxa de consumo de H<sub>2</sub> (moles H<sub>2</sub>/tempo);

$V_R$  = volume do tanque pulmão = 171,4 cm<sup>3</sup>;

$R$  = constante universal dos gases ideais ;

$T$  = Temperatura absoluta;

Vale ressaltar que a aplicação da equação dos gases ideais (2.13) representa uma aproximação aceitável no presente caso, pois a faixa de pressão no reservatório está entre 5,0 e 9,0 MPa.

Para obter a taxa inicial de reação, expressa em consumo de benzeno, empregou-se o balanço estequiométrico da reação global envolvendo o consumo de benzeno e hidrogênio, segundo a equação:

$$\Delta n_B = \frac{\Delta n_{H_2}}{(3-S)} \quad (2.14)$$

sendo que :  $S = \text{seletividade em cicloexeno} = \frac{\Delta n_{CE}}{\Delta n_B}$  ;

$\Delta n_{CE}$  = variação do número de moles de cicloexeno.;

$\Delta n_B$  = variação do número de moles de benzeno.;

Combinando-se as equações (2.12) e (2.14) chega-se à seguinte expressão para o cálculo da taxa inicial de reação:

$$v^0 = \frac{\Delta n_{H_2}^0}{(3 - S^0)\Delta t} \quad (2.15)$$

sendo que:  $v^0$  = taxa inicial de reação expressa em consumo de benzeno.

$S^0$  = seletividade inicial em cicloexeno.

### **b. Taxa inicial de reação a partir da determinação das constantes cinéticas**

Pode-se chegar aos valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação catalítica do benzeno, definidas nas equações (2.10) e (2.11), a partir da determinação dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , definidos como sendo:

$$\alpha = k_2/k_1 \quad (2.16)$$

e

$$\beta = k_3/k_1 \quad (2.17)$$

O valor de  $\alpha$  foi determinado considerando o ponto de máximo rendimento em cicloexeno, quando a equação (2.11) é igual a zero, obtendo-se:

$$\alpha = \frac{(C_6H_6)}{(C_6H_{10})} \quad , \quad \text{para } (C_6H_{10})_{\max} \quad (2.18)$$

O valor de  $\beta$ , por sua vez, foi determinado a partir de uma combinação das equações (2.10) e (2.11) para o início da reação, quando a fração molar de cicloexeno é aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1.

$$\frac{1}{1+\beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)}, \quad \text{para } (C_6H_6) = 1, \quad (2.19)$$

Uma vez determinados  $\alpha$  e  $\beta$ , pode-se obter os valores das constantes da taxa  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ . Pela integração direta da equação (2.10), obtém-se:

$$\ln(1+\beta - X) = \ln(1+\beta) - k_1 t \quad (2.20)$$

onde  $X$  é a fração de benzeno que reagiu (conversão), dada por:

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.21)$$

onde  $(C_6H_6)^0$  é a concentração inicial de benzeno.

De acordo com a equação (2.20), plotando-se  $\ln(1+\beta - X)$  vs.  $t$ , obtém-se o valor de  $k_1$  a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será  $\ln(1+\beta)$ . Sabendo-se os valores de  $k_1$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , 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 do benzeno.

Finalmente, neste caso, a taxa inicial de reação é obtida pela equação (2.10) para as condições do início da reação, ou seja, quando  $(C_6H_6) = 1$ . Então:

$$v^0 = \left( \frac{-d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.22)$$

#### 2.3.4 - Cálculo da Seletividade e do Rendimento da Reação

A seletividade em cicloexeno pode ser expressa para qualquer conversão,  $X$ , a partir da seguinte relação:

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.23)$$

Por sua vez, o rendimento em cicloexeno,  $R$ , da mesma forma, também pode ser expresso para qualquer conversão, através da equação:

$$R = \frac{(C_6H_{10})}{(C_6H_6)^0} \quad (2.24)$$

estando, portanto, relacionados pela equação:

$$R = S.X \quad (2.25)$$

Embora a equação (2.19) envolva a seletividade inicial para o cálculo de  $\beta$ , na prática nem sempre se têm dados confiáveis no início da reação, especialmente para reações rápidas. Dessa forma, os cálculos são realizados iterativamente, com os valores de  $\beta$  e da seletividade inicial sendo determinados inicialmente pela extrapolação ao tempo zero do ajuste linear dos pontos de seletividade para baixas conversões. O melhor ajuste da curva de rendimento versus conversão é, portanto, que fornece os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  e, conseqüentemente, da seletividade em qualquer conversão,  $X$ , que pode ser calculada de acordo com a equação seguinte (PÉZ e CRISSEY, 1983):

$$S = \frac{1-X+\beta}{\alpha.X} \left[ \left( \frac{1-X+\beta}{1+\beta} \right)^{\alpha-1} \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1+\beta} \right) - \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] - \frac{\beta}{\alpha.X} \quad (2.26)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento, dadas pelas equações (2.23) e (2.24), respectivamente, e relacionando-as com as definições dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  pelas equações (2.18) e (2.19), obtêm-se as relações para os cálculos do rendimento máximo em cicloexeno e da seletividade inicial em cicloexeno, respectivamente, dados por:

$$\alpha = \frac{1}{R_{\max}} \cdot (1 - X_{\max}) \quad (2.27)$$

e

$$\frac{1}{1+\beta} = S^0 \quad (2.28)$$

onde  $X_{\max}$  corresponde à conversão de benzeno obtida para o rendimento máximo de cicloexeno ( $R_{\max}$ ).

Portanto, o rendimento máximo em cicloexeno e a seletividade inicial da reação são variáveis inversamente proporcionais aos valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

#### *Análise cinética dos ensaios de hidrogenação do benzeno*

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 na hidrogenação parcial do benzeno. 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 reação do cicloexeno para a formação de cicloexano, também na fase orgânica. Finalmente, a constante  $k_3$  é a constante da taxa aparente de reação direta do benzeno para a formação do cicloexano na fase orgânica. Conforme modelo baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2), a constante  $k_1$  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 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 cicloexeno, a reação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e sua transferência para a fase orgânica.

---

Os parâmetros cinéticos  $\alpha = k_2/k_1$  e  $\beta = k_3/k_1$  representam, desta forma, relações entre a produção de cicloexano a partir de cicloexeno e diretamente a partir do benzeno. Ambas as condições são obviamente indesejadas e seus valores devem ser os menores possíveis para uma alta seletividade em cicloexeno. Estas considerações explicam a reação direta do benzeno para a formação de cicloexano, e suportam as análises quantitativas dos ensaios de hidrogenação para os catalisadores estudados, apresentadas no Capítulo a seguir.

## Capítulo 3

### Resultados Experimentais

O presente Capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados experimentais relativos à caracterização física e química dos catalisadores, que envolvem basicamente os estudos sobre a morfologia e a fase ativa dos mesmos, ao longo das etapas de preparação. Tal estudo, em conjunto com os resultados obtidos nos testes catalíticos, permitiu uma melhor compreensão sobre os efeitos dos aditivos Eu, Sm, Yb e Ti, bem como dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  empregados na preparação dos catalisadores à base de rutênio destinados à reação de hidrogenação parcial do benzeno.

#### 3.1 – Estudo da Morfologia de Suportes e Catalisadores

##### 3.1.1 – Propriedades Texturais dos Sólidos

A Tabela 3.1 apresenta os valores das áreas superficiais específicas, determinadas para os suportes empregados no presente estudo, bem como para os respectivos catalisadores monometálicos preparados. Os resultados obtidos mostram que a área superficial específica dos suportes utilizados está compreendida entre 4 e  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Conforme descrição realizada no Capítulo 2, item 2.1.1, a alumina foi previamente submetida a um tratamento térmico de aquecimento a  $1.300^\circ\text{C}$ , que teve por objetivo diminuir a sua área superficial específica, de modo a aproximá-la das áreas superficiais dos demais suportes. Assim, tentou-se minimizar as diferenças entre os catalisadores preparados, no que diz respeito aos efeitos indesejáveis das reações de hidrogenação direta do benzeno a ciclohexano nos microporos dos catalisadores. Tal reação direta, sem a dessorção do ciclohexeno para a fase orgânica, leva a baixas seletividades.

**Tabela 3.1 - Área superficial específica ( $S_g$ ) de suportes e catalisadores.**

Sólido	$S_g$ ( $m^2/g$ )
$Al_2O_3$	36
$TiO_2$	14
$La_2O_3$	4
$CeO_2$	8
$Ru/Al_2O_3$	35
$Ru/TiO_2$	16
$Ru/La_2O_3$	6
$Ru/CeO_2$	9

Os resultados obtidos mostram que o tratamento térmico realizado levou a uma diminuição da área superficial específica do  $Al_2O_3$ , de  $74m^2/g$  para  $36m^2/g$ . Com a adição de Ru nos suportes, observou-se, ainda, que não houve variação significativa na área superficial específica dos sólidos analisados. Isto provavelmente se deve aos baixos teores de Ru adicionados, da ordem de 5% em massa, conforme já descrito. Com base nesses resultados, os catalisadores aditivados não foram analisados, dados os baixos teores de aditivos nesses sólidos.

### 3.1.2 Identificação de Fases nos Sólidos

Nas Figuras 3.1 a 3.4, os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores calcinados e reduzidos ( $Ru/Al_2O_3$ ,  $Ru/TiO_2$ ,  $Ru/La_2O_3$  e  $Ru/CeO_2$ ) são comparados aos dos respectivos suportes ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2O_3$  e  $CeO_2$ ). No caso dos catalisadores aditivados, análises de DRX não foram realizadas, uma vez que a detecção de fases associadas ao aditivo provavelmente não seria possível, de-

vido à pequena quantidade dos aditivos nos catalisadores (máximo de 0,72% em massa).

No caso dos suportes, os picos do difratograma obtidos para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 3.1.a.) correspondem à fase  $\alpha$ -alumina. Já para o  $\text{TiO}_2$ , os picos do difratograma (Figura 3.2.a.) revelam a existência da fase titânia anatásio. Por sua vez, os picos do difratograma (Figura.3.3.a) correspondem à estrutura hexagonal do  $\text{La}_2\text{O}_3$  na forma  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Para o suporte  $\text{CeO}_2$  (Figura 3.4.a), pode-se determinar a presença da fase correspondente à sua estrutura predominante mais estável, a fluorita, a qual é uma estrutura cúbica de face centrada.

Os difratogramas dos catalisadores contendo rutênio podem ser observados nas Figuras 3.1.b ( $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 3.2.b ( $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ ), 3.3.b ( $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) e 3.4.b ( $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ ). Para todos esses catalisadores foi observada a presença de um pico característico da fase metálica do Ru, em torno de 44-45 graus, identificada com um símbolo \* nos difratogramas, distinguindo-os dos difratogramas de seus respectivos suportes.

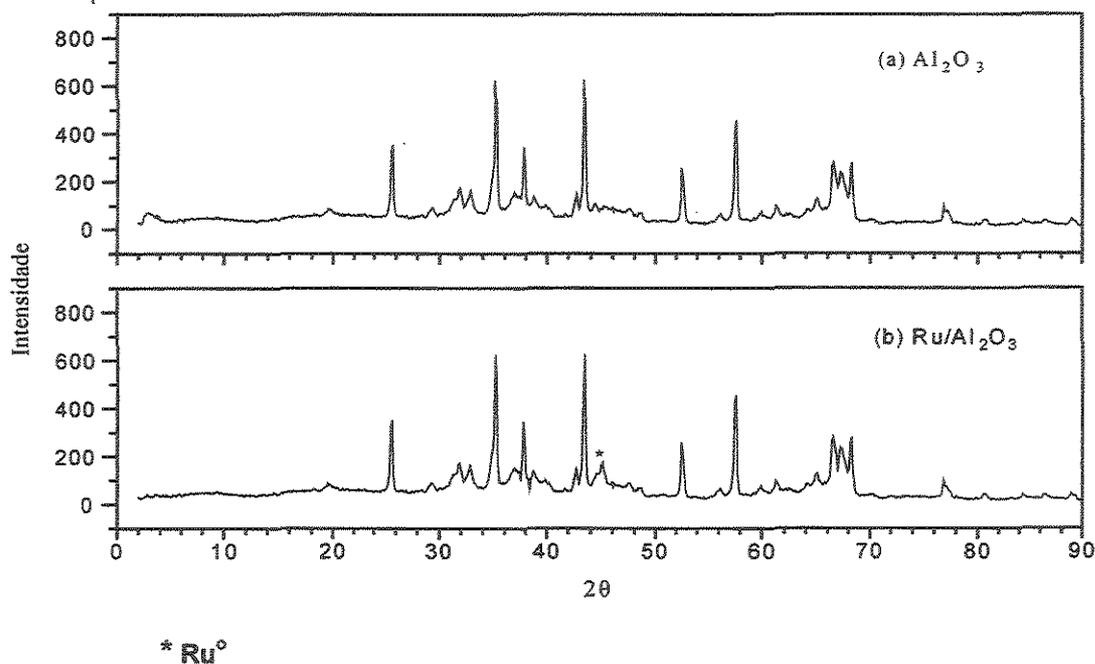


Figura 3.1 - Difratogramas de raios X do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do catalisador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

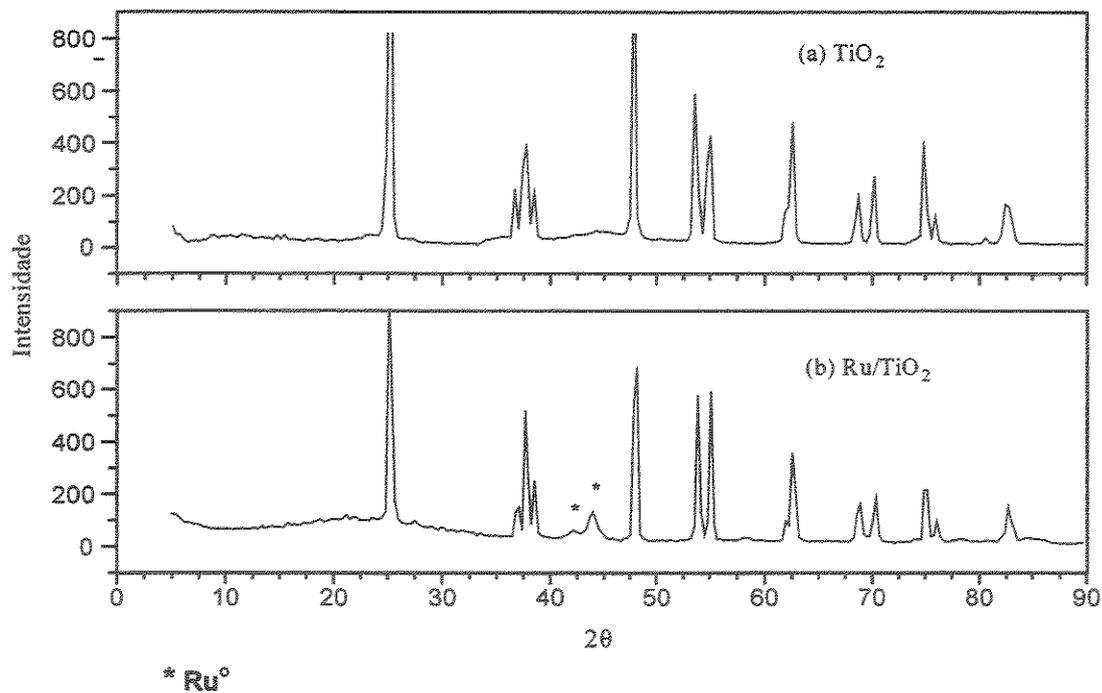


Figura 3.2 – Difratoogramas de raios X do suporte  $\text{TiO}_2$  e do catalisador  $\text{Ru/TiO}_2$ .

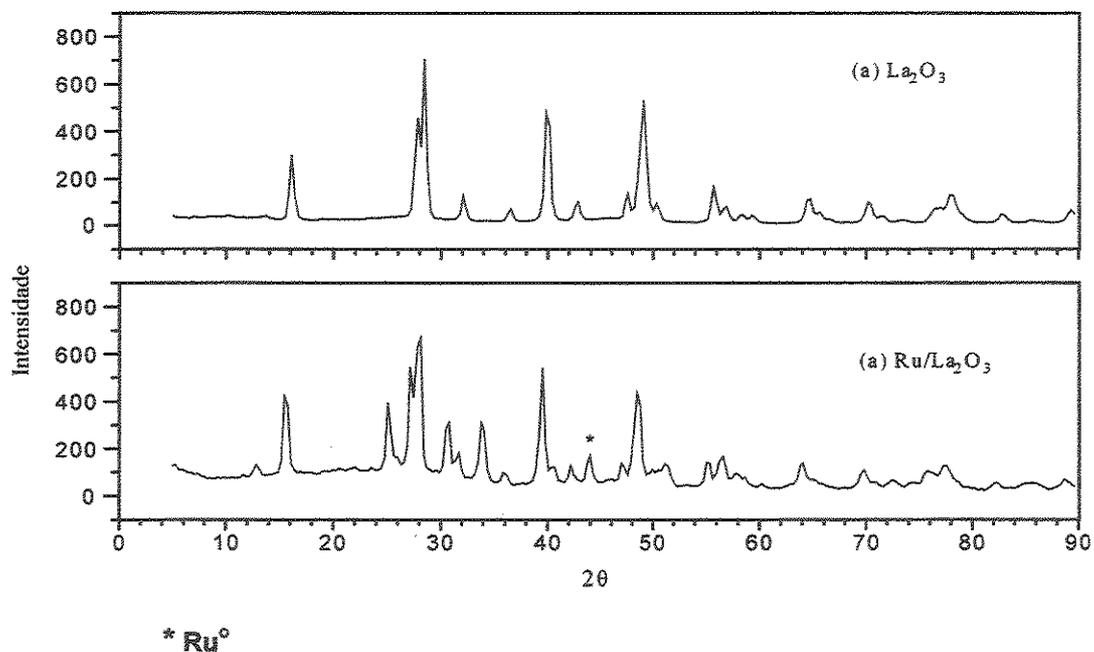
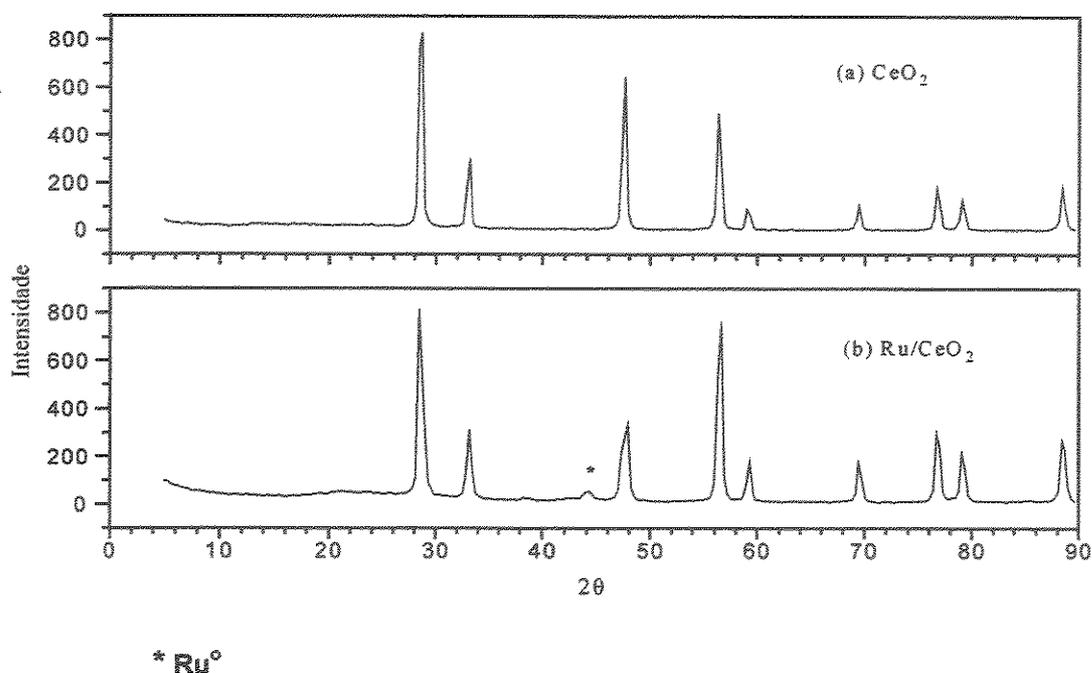


Figura 3.3 - Difratoogramas de raios X do suporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  e do catalisador  $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.4 - Difratoogramas de raios X e do suporte  $\text{CeO}_2$  e do catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$ .**

Cabe registrar que não foram encontrados picos referentes à fase  $\text{RuO}_2$ . Os catalisadores calcinados e reduzidos foram passivados e expostos ao ar antes da análise DRX. Portanto, a ausência de picos referentes à fase  $\text{RuO}_2$ , sugere que a etapa de redução do Ru foi eficaz e que a oxidação ao ar do Ru metálico, formado na superfície dos catalisadores após o tratamento térmico de redução, se houve, deve ter ocorrido de forma pouco intensa e limitada à superfície dos grãos metálicos.

### 3.2 - Estudo da Formação da Fase Ativa

Os resultados dos estudos sobre a formação da fase ativa dos catalisadores, realizados fundamentalmente por meio de análises de RTP, são apresentados a seguir.

Em primeiro lugar, análises de RTP foram realizadas para os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ , para referência. A seguir, os sistemas  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  foram estudados, com o intuito de avaliar os efeitos da natureza do suporte sobre a redução do Ru. Por fim, os sistemas  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  serviram para avaliar a influência dos aditivos (Eu, Sm, Yb e Ti) na redução do Ru presente nesses catalisadores. Convém ressaltar que nos perfis de RTP para todos os casos mencionados, as escalas de consumo de  $\text{H}_2$  e de temperatura são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

### 3.2.1 – A Redutibilidade dos Suportes

A Figura 3.5 apresenta os perfis de RTP obtidos para os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ , utilizados na preparação dos catalisadores. Observa-se que para os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 3.5.a) e  $\text{TiO}_2$  (Figura 3.5.b), os perfis de RTP praticamente não apresentam quaisquer picos de consumo de hidrogênio. Tais resultados indicam que não há redução desses óxidos na faixa de temperatura analisada. Já para os sólidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Figura 3.5.c) e  $\text{CeO}_2$  (Figura 3.5.d), picos de consumo de hidrogênio são observados para temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ . No caso do  $\text{La}_2\text{O}_3$ , um pequeno pico com máximo em torno de  $630^\circ\text{C}$  pode ser devido à decomposição da camada superficial de carbonatos, que ocorre entre  $400^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , no complexo comportamento do óxido numa curva de aquecimento que passa pelas espécies  $\text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{LaOOH}$  (ROSYNEK, 1977). Já no caso do perfil de RTP do  $\text{CeO}_2$ , um pico largo e pouco intenso é observado a aproximadamente  $540^\circ\text{C}$ , enquanto que um segundo pico bastante largo e intenso apresenta um máximo em torno de  $875^\circ\text{C}$ .

O pico em  $540^\circ\text{C}$  é considerado, segundo a literatura, como sendo resultado da redução da camada mais superficial de  $\text{CeO}_2$ , enquanto o pico de  $875^\circ\text{C}$  é atribuído à redução de  $\text{CeO}_2$  intersticial. Em ambos os casos, ocorre a redução do  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (TROVARELLI, 1996).

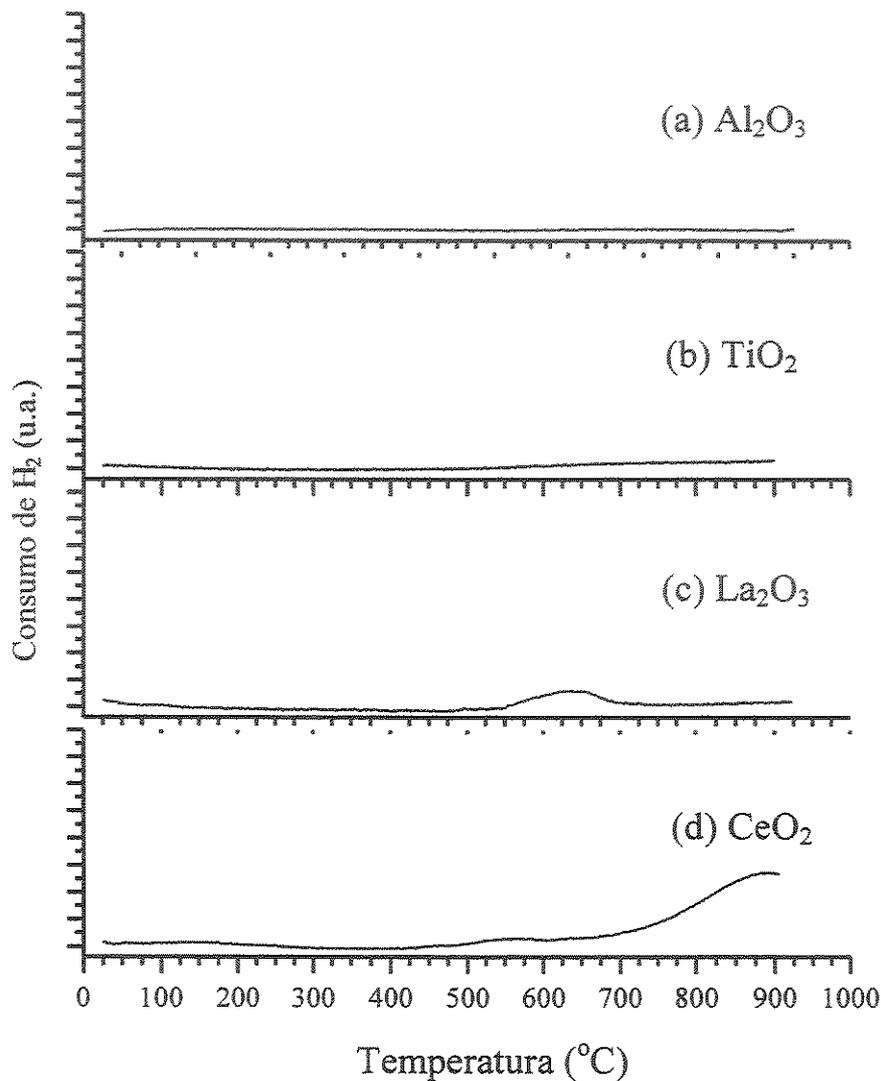


Figura 3.5 - Perfis de RTP dos suportes.

### 3.2.2 – Efeitos do Suporte sobre a Redução do Ru

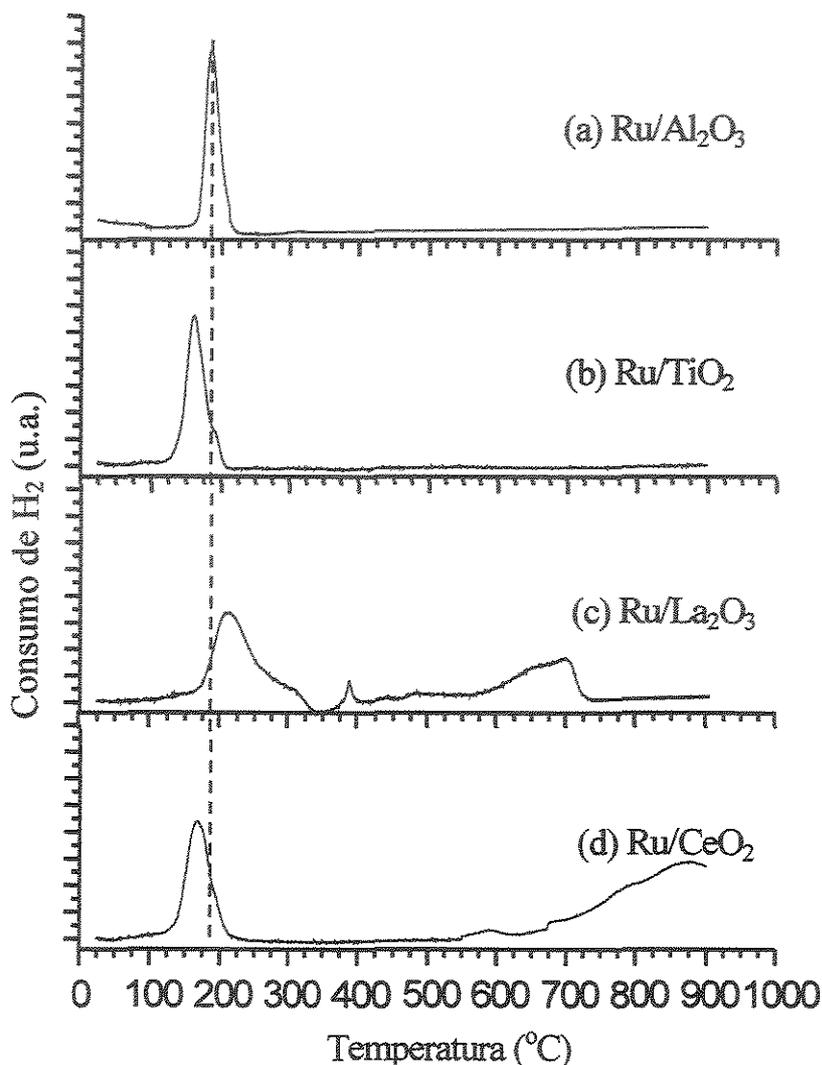
#### a. Catalisadores Monometálicos Calcinados

Os perfis de RTP para todos os sistemas monometálicos, que foram somente calcinados (não reduzidos), são apresentados na Figura 3.6. Em todos os casos, observam-se as presenças de picos de consumo de hidrogênio com máximo em torno de 180-210°C, atribuídos à redução do Ru (MONTI e BAIKER, 1983). A redução desse metal ocorre predominantemente a partir de  $\text{RuO}_2$ ,

te presente no catalisador preparado, em razão da calcinação do mesmo. A estequiometria atômica Ru:H para a redução do RuO<sub>2</sub> é de 1:4 (RuO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> → Ru<sup>0</sup> + 2H<sub>2</sub>O). Considerando-se uma amostra de 100 mg de catalisador analisada por RTP, tem-se cerca de 30.10<sup>18</sup> átomos de Ru. Assim, supondo que todo o Ru presente na amostra está na forma RuO<sub>2</sub>, o consumo de H<sub>2</sub> esperado para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seria de 2,2 mL (CNTP) para a redução completa do RuO<sub>2</sub>. Este valor é coincidente com o volume de H<sub>2</sub> determinado através da área do pico de consumo de H<sub>2</sub> na Figura 3.6.a.

Analisando-se os perfis de RTP individualmente, tendo o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.6.a) como referência, casos particulares podem ser destacados. No caso do sistema Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 3.6.b), o perfil de RTP apresenta um pico principal com máximo em torno de 160 °C, com um ombro a 190°C. Este resultado foi encontrado em estudos anteriores com o sistema Ru/TiO<sub>2</sub> (MOURA, 1998), sendo atribuído a efeitos específicos do suporte TiO<sub>2</sub>, cujas propriedades teriam influência sobre a redução do rutênio suportado, que ocorre em uma temperatura inferior à do catalisador suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para o sistema Ru/TiO<sub>2</sub>, o consumo de H<sub>2</sub>, determinado pela área total do pico, foi igual ao consumo obtido para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,2 mL CNTP). Portanto, o ombro também estaria associado à redução da fase RuO<sub>2</sub>.

Quanto ao perfil do sistema Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.6.c.), um pico largo com máximo em torno de 210°C, apresentando um ombro que se prolonga até cerca de 300°C, é observado. Juntos, esses picos representam um consumo calculado de 3,2 mL de H<sub>2</sub>, o que representa uma vez e meia o consumo de H<sub>2</sub> obtido no caso dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub>. Numa estimativa realizada a partir da desconvolução de picos, obteve-se uma área do pico principal (estimada sem o ombro) equivalente às áreas dos picos principais de redução do Ru nos perfis de RTP dos sólidos Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub> (2,2 mL CNTP). Tal resultado leva a crer que o pico principal, sem o ombro, também é devido à redução de RuO<sub>2</sub>. O consumo de H<sub>2</sub> restante (1,0 mL CNTP), referente à área do ombro que se estende até 300°C, pode ser devido a um consumo de hidrogênio associado à redução de compostos transitórios de lantânio (ROSYNEK, 1977).



**Figura 3.6 - Perfis de RTP dos catalisadores monometálicos calcinados.**

Com relação ao pico principal de redução de Ru, ainda observa-se um deslocamento do mesmo para temperaturas mais altas, em torno de 210°C, bem como um alargamento do pico com relação aos demais catalisadores analisados. Neste caso, a transição de La(OH)<sub>3</sub> para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, discutida anteriormente (vide resultados de DRX e RTP para o suporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pode ter influência sobre a cinética da redução do rutênio na superfície do catalisador Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com relação ao perfil de RTP do suporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.5.c) observa-se um incremento na área do pico a temperatura elevada (630°C), e um novo pico, de pequena intensidade, em torno de 390°C. Um pequeno pico inverso, entre 300 e 400°C observado no perfil

do sólido Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, merece especial atenção, dado que a literatura indica como sendo esta a faixa de transição de La(OH)<sub>3</sub> para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que se forma o composto hexagonal transitório LaOOH. Por fim, deve-se ressaltar que a presença da lantânia, em sua forma La(OH)<sub>3</sub> ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dificulta de alguma maneira a redução do rutênio oxidado disposto em sua superfície.

O perfil de RTP obtido para o catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado, mostrado na Figura 3.6.d, apresenta um pico principal a 175°C, que é provavelmente devido à redução do RuO<sub>2</sub>, pois também corresponde a um consumo de H<sub>2</sub> de 2,2 mL (CNTP), tal como obtido para os picos de redução do rutênio no caso dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub>. Observa-se também, um pico característico a elevada temperatura (800-850°C), atribuída à redução intersticial do CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TROVARELLI, 1996). Pode-se ainda destacar o pequeno pico observado em torno de 590°C no perfil de RTP, temperatura esta mais elevada do que a do mesmo pico observado no caso do suporte CeO<sub>2</sub> (540°C), que é atribuída à redução da superfície do CeO<sub>2</sub>. Nesse caso, porém, a medição de áreas de picos de consumo não teria precisão suficiente para determinar a quantidade de H<sub>2</sub> consumida na redução da superfície do CeO<sub>2</sub>, uma vez que esta quantidade é muito pequena se comparada ao consumo de H<sub>2</sub> para a redução do rutênio. Da mesma forma, a quantidade de H<sub>2</sub> consumida na redução do CeO<sub>2</sub> intersticial não foi determinada, uma vez que o pico da redução se estende a temperaturas acima de 900°C, a qual é a temperatura máxima de trabalho do equipamento utilizado.

#### *b. Catalisadores Monometálicos Calcinaados e Reduzidos*

Os perfis de RTP para os catalisadores monometálicos, agora previamente calcinaados e reduzidos, são apresentados na Figura 3.7. Nestes casos, convém considerar que pelo fato dos catalisadores terem sido reduzidos antes de se realizar a análise de RTP são, portanto, susceptíveis à oxidação quando foram expostos ao ar, durante e após a etapa de passivação sob argônio. Desta forma, os picos de consumo de H<sub>2</sub> obtidos para os catalisadores resultam da redução das espécies oxidadas presentes no catalisador, durante a exposição dos mesmos ao ar.

Os catalisadores calcinados, reduzidos e expostos ao ar, como se esperava, apresentaram picos de consumo de  $H_2$  bem menores que os picos obtidos através da análise de RTP com os catalisadores apenas calcinados. O volume médio de hidrogênio consumido, com exceção do sistema  $Ru/La_2O_3$ , foi de cerca de 0,85 mL de  $H_2$  (CNTP), o que representa um valor correspondente a 40% do consumo de hidrogênio estimado para a redução do metal nas análises de RTP realizados com os respectivos catalisadores apenas calcinados. Isto poderia significar que uma fração de Ru metálico, da ordem de 40% da massa metálica total,

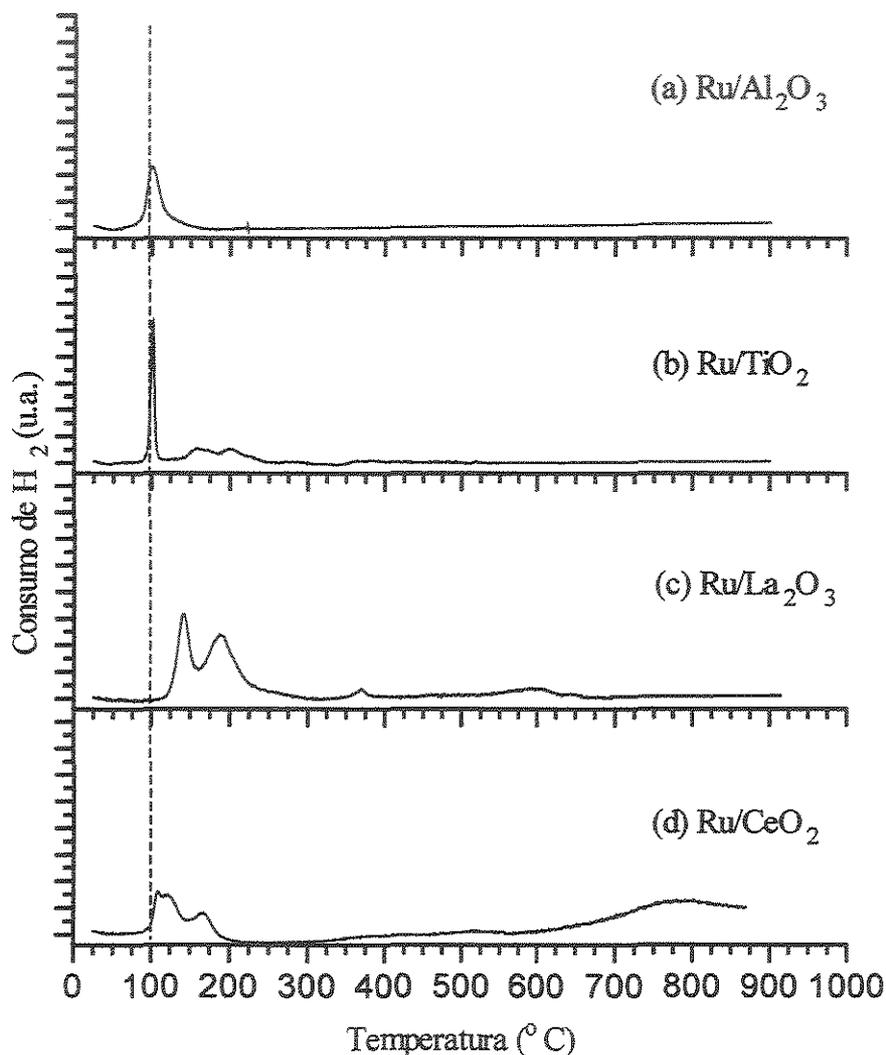


Figura 3.7 - Perfis de RTP dos catalisadores monometálicos calcinados e reduzidos.

teria se reoxidado a  $\text{RuO}_2$ , quando da exposição do catalisador ao  $\text{O}_2$  do ar. Contudo, as análises de raios X não detectaram a presença de tal espécie nas respectivas amostras dos catalisadores em questão. Porém, também é possível que uma fração de Ru metálico tenha sofrido uma reoxidação parcial a espécies como  $\text{Ru}^{+3}$  ( $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ) ou mesmo  $\text{Ru}^{+2}$  ( $\text{RuO}$ ) em diferentes proporções, ou ainda, que possa ter ocorrido uma reoxidação do Ru com cloro remanescente, presente no suporte, levando aos consumos de  $\text{H}_2$  encontrados nas análises RTP desta série de catalisadores.

Para o catalisador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 3.7.a) observa-se um pico único de consumo de hidrogênio, a cerca de  $100^\circ\text{C}$ , correspondente a um consumo de hidrogênio da ordem de 0,8 mL  $\text{H}_2$ , quantidade muito inferior à do caso do catalisador calcinado (Figura 3.6.a). Isto significa que uma ativação *in situ* a  $100^\circ\text{C}$  seria suficiente para tornar o catalisador completamente reduzido para o emprego nos ensaios de hidrogenação do benzeno. O sistema  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  (Figura 3.7.b), por sua vez, apresentou um pico muito fino cuja área é 20% menor que a do pico relativo ao catalisador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . No mesmo perfil, têm-se ainda dois picos menores, em torno de  $155^\circ\text{C}$  e  $185^\circ\text{C}$  respectivamente, tal como observado em trabalho experimental anterior (MOURA, 1998), realizado com o mesmo sistema calcinado e reduzido a  $300^\circ\text{C}$ . Para o conjunto desse três picos, obtém-se um consumo de hidrogênio de 0,8 mL, tal como no caso do catalisador suportado em alumina, calcinado e reduzido. Com base nesses resultados, estima-se que os três picos também estejam associados à redução do Ru na superfície das partículas metálicas, representando três tipos de sítios ativos com energia diferente, nos quais tanto a hidrogenação do reagente, quanto do intermediário podem ocorrer durante a hidrogenação do benzeno.

No perfil de RTP do catalisador  $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado e reduzido (Figura 3.7.c), observam-se dois picos principais: um com máximo a  $140^\circ\text{C}$  e outro em torno de  $190^\circ\text{C}$ . Comparativamente aos demais catalisadores monometálicos, o catalisador  $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$  sofreu uma reoxidação correspondente a um volume de hidrogênio consumido de cerca de 2,5 vezes maior. Estima-se que o primeiro pico corresponda a um consumo de  $\text{H}_2$  de 0,9 mL, enquanto o segundo pico a cerca de

1,0 mL de  $H_2$ . Considerando-se os erros na estimativa das áreas, 0,9 mL de  $H_2$  é um valor muito próximo ao do consumo de hidrogênio dos demais catalisadores calcinados e reduzidos, atribuído à redução do Ru. Por outro lado, o valor igual a 1,0 mL de  $H_2$  é muito próximo ao da quantidade de hidrogênio estimada para o ombro observado no perfil do catalisador apenas calcinado da Figura 3.6.c. Desta forma, atribui-se o primeiro pico à redução do Ru, após reoxidação ao ar, enquanto que o segundo pico pode representar um consumo de hidrogênio associado aos compostos transitórios de lantânio.

O perfil de RTP do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado e reduzido (Figura 3.7.d) apresenta, também, um menor consumo de hidrogênio, com relação ao do respectivo catalisador calcinado (Figura 3.6.d). No caso em questão, três picos podem ser observados: um pico duplo com máximos em torno de 110 e 120°C, enquanto o terceiro pico está em torno de 180°C, totalizando um consumo de  $H_2$  de 0,8 mL (CNTP). A presença de tais picos sugere a formação de sítios metálicos com energia diferenciada em um mesmo catalisador. Contudo, não se pode descartar a possibilidade de que a redução do rutênio catalise a redução de porções do próprio suporte, apesar desta última hipótese ser menos provável.

É importante destacar aqui a presença de dois picos de redução do CeO<sub>2</sub>, cujos máximos encontram-se em torno de 550°C e 850°C, sendo neste caso menores que os observados no caso de Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado (Figura 3.6.d). Isto reforça a hipótese de que uma redução do CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não somente limitada à superfície do óxido, pode ter ocorrido mesmo para temperatura da ordem de 300°C, temperatura esta de redução do catalisador durante 3 horas, ainda que a taxas relativamente baixas, provavelmente catalisada pela presença do Ru.

Assim, mesmo após uma redução do catalisador a 300°C e posterior exposição do mesmo ao ar, o CeO<sub>2</sub> pode manter a sua capacidade de armazenar hidrogênio através da formação de espécies tipo hidreto (Ce-H)<sup>3+</sup>, conforme citado na literatura (ZOTIN, 1985; DATYE *et al.*, 1995). Numa situação como essa, no caso da reação de hidrogenação do benzeno, a capacidade de armazenagem de hidrogênio pelo suporte pode levar a uma competição entre o Ru e o CeO<sub>2</sub> pela quimissorção (forte ou fraca) do hidrogênio disponível, tendo-se a transferência de

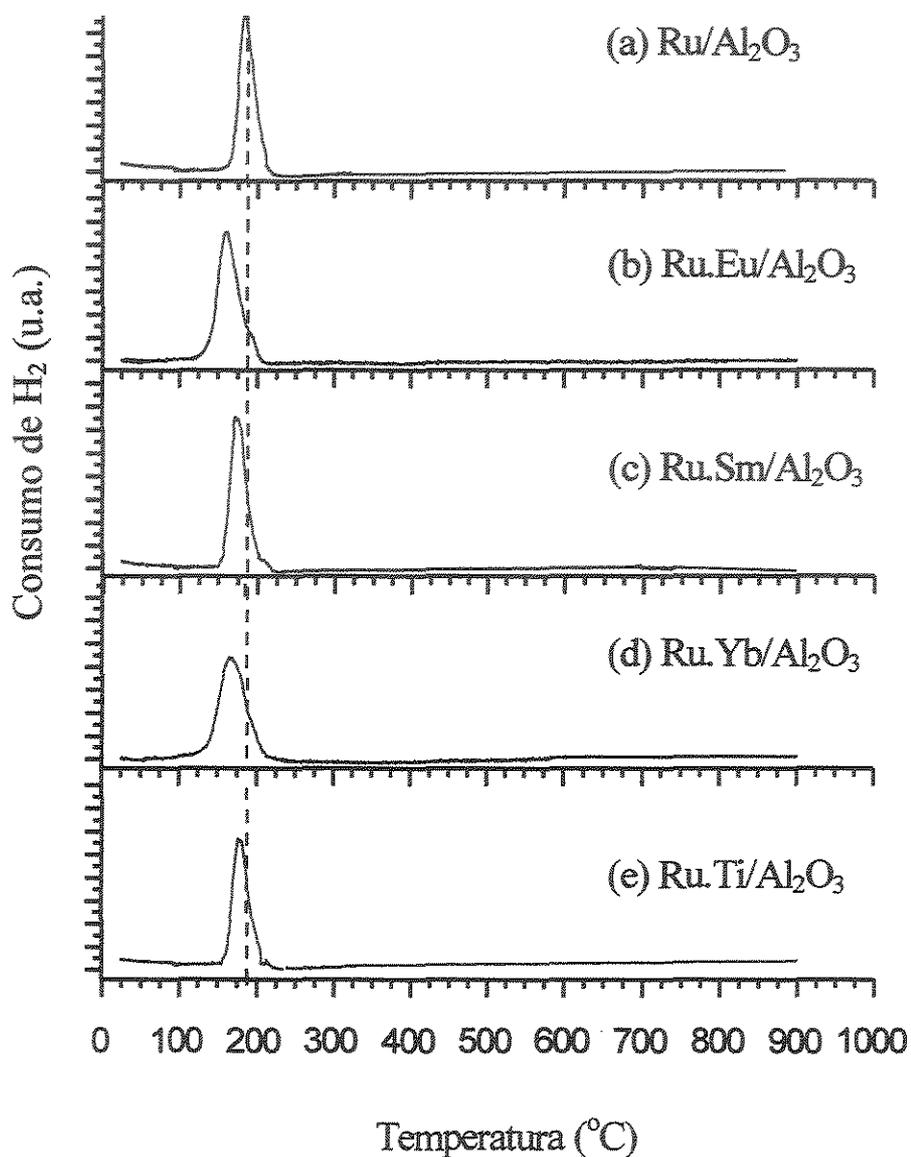
massa do reagente  $H_2$  como etapa controladora. Quanto maior a resistência à transferência de massa do  $H_2$  para a superfície do Ru, menor será o recobrimento dos sítios de rutênio pelo hidrogênio, o que pode favorecer a seletividade em cicloexeno frente aos outros suportes estudados.

### 3.2.3 – Efeitos do Aditivo sobre a Redução do Ru

#### a. Catalisadores Suportados em $Al_2O_3$ Calcinaados

O catalisador utilizado como referência para a série de catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  e aditivados foi o sistema Ru/ $Al_2O_3$ , no estado calcinado, mas não reduzido. Os perfis de RTP são apresentados na Figura 3.8. Em todos os perfis, observa-se a presença de um único pico de consumo de hidrogênio, com máximos em torno de  $180^\circ C$ , atribuídos à redução do óxido de rutênio (MONTI e BAIKER, 1983). Conforme se pode observar na Figura 3.8, praticamente não há diferença entre consumos de  $H_2$  para os diversos catalisadores aditivados, com respeito ao catalisador de referência Ru/ $Al_2O_3$ . As áreas do pico único são muito próximas, tendo-se um consumo de  $H_2$  da ordem de 2,2 mL, como no caso do catalisador monometálico calcinado Ru/ $Al_2O_3$ . Isto pode significar que não há consumo de  $H_2$  devido à redução dos aditivos, o que de certa forma já era esperado, pois, caso contrário, isto configuraria a formação de catalisadores bimetálicos.

Analisados individualmente, os perfis de RTP dos catalisadores Ru/ $Al_2O_3$  aditivados permitem observar alguns efeitos específicos, quando comparados ao perfil de RTP do catalisador de referência. Os perfis dos catalisadores Ru.Sm/ $Al_2O_3$  (Figura 3.8.c) e Ru.Ti/ $Al_2O_3$  (Figura 3.8.e), apresentam picos muito semelhantes, cujos máximos estão muito próximos de  $180^\circ C$ . Já os sistemas Ru.Eu/ $Al_2O_3$  (Figura 3.8.b) e Ru.Yb/ $Al_2O_3$  (Figura 3.8.d), apresentam picos de consumo de  $H_2$  com máximo em torno de  $170^\circ C$ . O perfil do catalisador Ru.Yb/ $Al_2O_3$  apresenta pico mais largo e menos intenso, embora com área muito próxima à dos demais perfis dessa série.



**Figura 3.8 - Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados e calcinados.**

Tais resultados sugerem que a presença de aditivos no sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facilita a redução do rutênio, provavelmente na forma RuO<sub>2</sub> no catalisador no estado calcinado. Contudo, considerando que os aditivos empregados provavelmente não são capazes de catalisar a redução do Ru, a redução em tempe-

raturas mais baixas poderia ser devida a diferenças nos procedimentos de preparação do catalisador de referência Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos sólidos aditivados.

### *b. Catalisadores Suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calcinaados e Reduzidos*

Os perfis de RTP dos catalisadores aditivados e suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinaados e reduzidos, são comparados ao do catalisador de referência para essa série (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinaado e reduzido) na Figura 3.9. Em todos os casos (Figura 3.9.a-e), verifica-se a existência de um pico único e pouco intenso em torno de 100°C, correspondente a um consumo de H<sub>2</sub> médio entre 3 e 9 vezes menor que no caso dos respectivos catalisadores calcinaados (Figura 3.8). O pequeno consumo de H<sub>2</sub> nos perfis significa que, após as etapas de redução e passivação, os catalisadores sofrem uma reoxidação quando expostos ao ar tal que, quando submetidos à atmosfera redutora da análise de RTP, ocorre uma redução completa do metal, em temperatura mais baixa, em torno de 100°C.

O consumo de hidrogênio estimado para a redução do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.9.a) de referência, como já informado anteriormente, é da ordem de 0,8 mL. Já no caso do perfil de RTP do catalisador Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinaado e reduzido (Figura 3.9.e) corresponde a um consumo de H<sub>2</sub> de aproximadamente 0,6 mL. Um consumo inferior, portanto, ao do catalisador de referência. Tal diferença indica uma menor oxidação do Ru na presença de Ti.

Da mesma forma que no caso do catalisador Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os catalisadores Ru.Eu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.9.b), Ru.Sm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.9.c) e Ru.Yb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.9.d), calcinaados e reduzidos, apresentam um pico de consumo de hidrogênio menor que o do catalisador de referência, em seus perfis de RTP. No caso desses catalisadores aditivados com lantanídeos, no entanto, o consumo de hidrogênio para a redução do Ru é da ordem de apenas 0,3 mL, valor este significativamente inferior ao consumo de hidrogênio para a redução do Ru no catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinaado e reduzido (0,8 mL). Tal diferença indica uma oxidação ainda menos intensa do Ru na presença de aditivos lantanídeos, com relação ao aditivo Ti.

O efeito promotor observado dos aditivos Eu, Sm, Yb e Ti sobre a estabilidade da fase ativa dos catalisadores à base de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode estar relacionada à baixa afinidade eletrônica desses elementos.

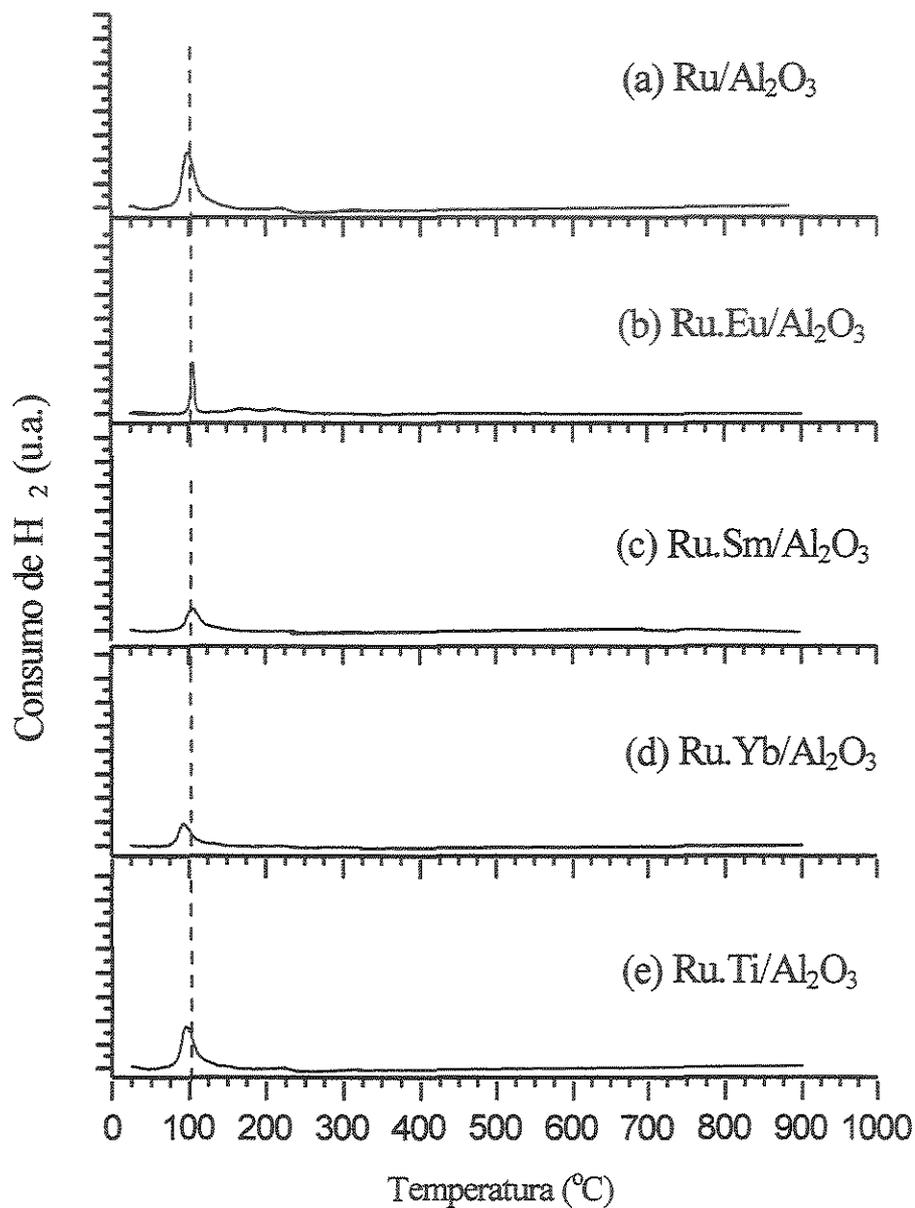


Figura 3.9 - Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados, calcinados e reduzidos.

*c. Catalisadores Suportados em CeO<sub>2</sub> Calcinados*

Os perfis de RTP obtidos para todos os sistemas suportados em CeO<sub>2</sub> e aditivados, calcinados e não reduzidos são comparados na Figura 3.10 ao do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado e não reduzido. Para todos os casos, observa-se a presença de um único pico de consumo de hidrogênio, com máximo em torno de 180°C, atribuído à redução do rutênio (MONTI e BAIKER, 1983). Tal como para os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados, neste caso não são observadas diferenças significativas entre os consumos de H<sub>2</sub> para os diversos catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados, com relação ao catalisador de referência Ru/CeO<sub>2</sub>, sendo as áreas dos picos muito próximas entre si.

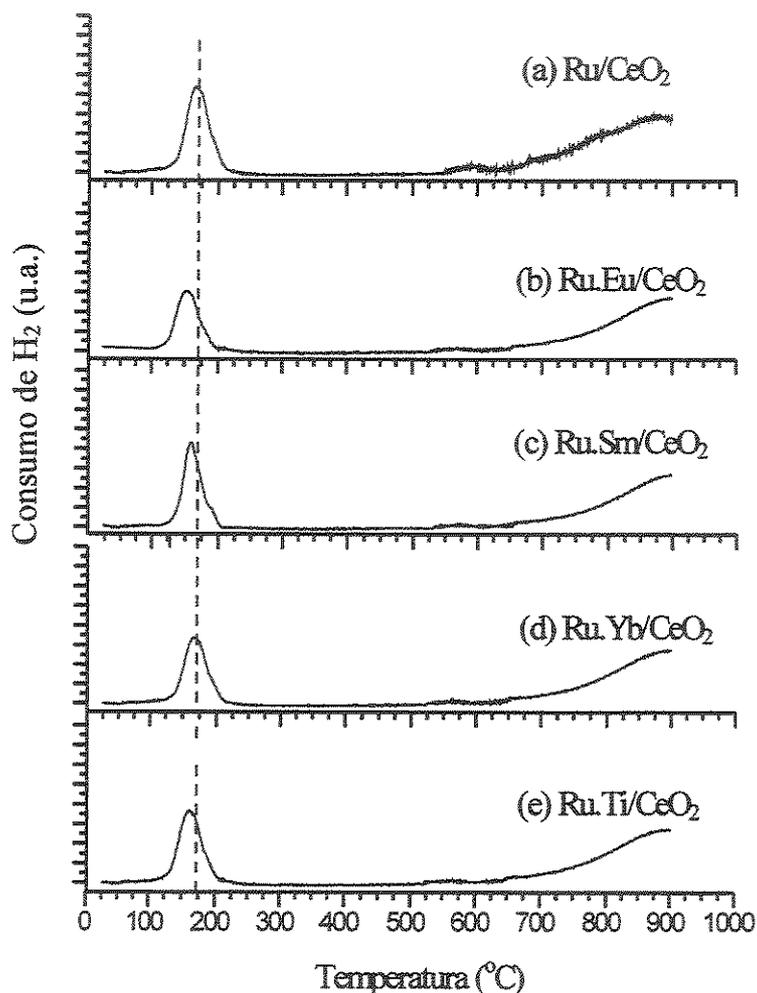


Figura 3.10 - Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados e calcinados.

Como os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observa-se ainda, nesta série, um deslocamento do máximo do pico de redução do Ru para temperaturas menores que a do sistema de referência, em torno de 170°C. Para todos os catalisadores analisados, verifica-se a presença de um pico atribuído à de redução do CeO<sub>2</sub>, em torno de 850-900°C, assim como um pico pequeno e largo, em torno de 550-600°C, atribuído à redução de CeO<sub>2</sub> superficial, também observados no perfil de RTP do suporte CeO<sub>2</sub>.

Tais resultados sugerem que a presença de aditivos no sistema Ru/CeO<sub>2</sub> facilita a redução do rutênio, provavelmente na forma RuO<sub>2</sub> no catalisador no estado calcinado. Contudo, conforme já dito anteriormente, considerando que os aditivos empregados provavelmente não sejam capazes de catalisar a redução do Ru, a redução mais fácil pode ser atribuída a diferenças nos procedimentos de preparação do catalisador de referência Ru/CeO<sub>2</sub> e dos sólidos aditivados.

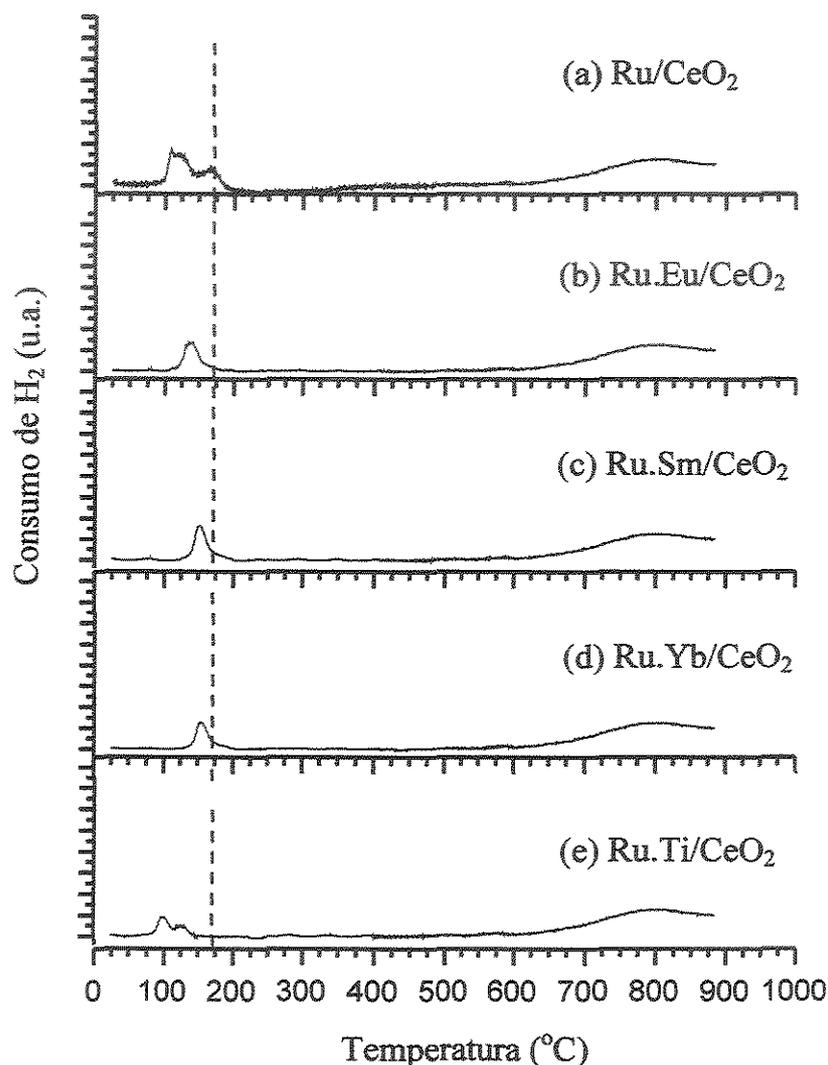
#### *d. Catalisadores Suportados em CeO<sub>2</sub> Calcinaados e Reduzidos*

Os perfis de RTP dos catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados, calcinaados e reduzidos, são comparados na Figura 3.11 ao do catalisador de referência, Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado e reduzido. A exemplo do que foi observado para os catalisadores suportados em alumina, o consumo de H<sub>2</sub> no perfil do catalisador monometálico Ru/CeO<sub>2</sub> (0,8 mL H<sub>2</sub>) é maior que a média do consumo de hidrogênio (0,6 mL H<sub>2</sub>) para os perfis dos catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados, calcinaados e reduzidos.

O perfil de RTP do sistema Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> (Figura 3.11.e), apresenta um pico de consumo de H<sub>2</sub> duplo, cujos máximos se encontram a 100°C e 130°C, correspondendo a um volume de consumo de H<sub>2</sub> de cerca de 0,5 mL H<sub>2</sub>, atribuído à redução de Ru. Desta forma, o sistema Ru.Ti/CeO<sub>2</sub>, pode apresentar mais de um tipo de sítio ativo, em termos de energia, disponíveis para a hidrogenação do benzeno.

Os demais catalisadores da série, Ru.Eu/CeO<sub>2</sub> (Fig 3.11.b), Ru.Sm/CeO<sub>2</sub> (Figura 3.11.c) e RuYb/CeO<sub>2</sub> (Figura3.11.d), apresentam em seus perfis de RTP

um pico único de redução do Ru, cujas áreas correspondem a um consumo de  $H_2$  semelhantes, em torno de 0,6 mL. Há pequenas diferenças quanto às temperaturas relativas ao máximo dos picos. O sistema Ru.Eu/CeO<sub>2</sub>, apresenta um pico com máximo em torno de 140°C, enquanto que Ru.Sm/CeO<sub>2</sub> apresenta um pico máximo em torno de 150°C, e o sistema Ru.Yb/CeO<sub>2</sub>, em 160°C.



**Figura 3.11 - Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados, calcinados e reduzidos.**

Tal como para os catalisadores suportados em alumina, sugere-se aqui, também, que o efeito promotor observado dos aditivos Eu, Sm, Yb e Ti sobre a estabilidade da fase ativa dos catalisadores à base de Ru/CeO<sub>2</sub> pode estar rela-

cionada à baixa afinidade eletrônica desses elementos, embora a temperatura de RTP na qual ocorre a redução seja mais alta que no caso dos catalisadores aditivados sobre alumina.

### 3.3 – Influência do Suporte sobre a Fase Metálica

Os resultados do estudo da influência do suporte sobre a fase metálica de alguns catalisadores, realizado por meio de quimissorção de hidrogênio, são apresentados na Tabela 3.2. A partir dos dados de quimissorção de hidrogênio, a avaliação da dispersão do metal sobre o suporte é possível, sendo que, para os catalisadores à base de platina ou irídio, por exemplo, a estequiometria H:Metal reduzido é igual a 1:1. Para o caso dos catalisadores à base de Ru, no entanto, esta estequiometria parece não ser válida, pois por razões ainda não bem compreendidas, tem-se um número menor de átomos de hidrogênio adsorvido por átomo de Ru reduzido. Segundo TARTACHUK e LU (1987), esta baixa eficiência pode estar relacionada com a presença de íons cloro na superfície metálica, os quais comprometem os elétrons pela elevada afinidade eletrônica e, por consequência, a adsorção do hidrogênio sobre o metal. Tal explicação, no entanto, ainda é insuficiente para os catalisadores à base de Ru, o que sugeriria um estudo específico e mais aprofundado sobre o assunto. Desta forma, os resultados obtidos para a quimissorção de H<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 3.2 em termos do volume de gás adsorvido nas CNTP (mL H<sub>2</sub> /g catalisador).

Conforme é possível observar pelos resultados na Tabela 3.2, o catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> apresenta a maior capacidade de quimissorção de hidrogênio (cerca de duas vezes maior que a dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para explicar este fenômeno, se poderia inicialmente propor tanto uma maior dispersão do Ru no sistema Ru/CeO<sub>2</sub>, com tamanho de partículas metálicas menores e uniformemente distribuídas sobre a superfície do suporte, quanto uma maior interação Ru-Ce quando da impregnação do suporte com o precursor RuCl<sub>3</sub>, e/ou ainda um efeito de cloro residual ligado quimicamente à fase metálica. Contudo, conforme descrito no Capítulo I, item 1.3.1, a característica mais importante do CeO<sub>2</sub>,

nas reações de hidrogenação, é a sua grande capacidade de estocagem de hidrogênio, tanto para o óxido puro, quanto para os catalisadores metálicos suportados no óxido (DATYE *et al.*, 1995). Tal estocagem é provavelmente devida à formação de espécies do tipo hidreto  $(\text{Ce}-\text{H})^{3+}$ , formadas na superfície do suporte durante a redução desta superfície pelo  $\text{H}_2$ , sendo que a liberação do hidrogênio é processada pela decomposição térmica dessas espécies (ZOTIN, 1985).

**Tabela 3.2 - Volume de hidrogênio quimissorvido ( $V_{\text{H}_2}$ ) em catalisadores monometálicos.**

Catalisador	$V_{\text{H}_2}$ (mL $\text{H}_2$ CNTP/g <sub>cat</sub> )
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,21
Ru/ $\text{TiO}_2$	0,22
Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$	0,24
Ru/ $\text{CeO}_2$	0,48

Assim, essa característica particular do  $\text{CeO}_2$  poderia interferir na quimissorção de hidrogênio no caso do catalisador Ru/ $\text{CeO}_2$ , levando a um maior consumo de  $\text{H}_2$  do que no caso dos demais catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . É importante ressaltar, no entanto, que o hidrogênio quimissorvido determinado pela análise, trata-se de um hidrogênio com forte ligação ao metal, cuja energia de ligação é da ordem de grandeza de uma ligação química intramolecular, conforme a definição de quimissorção irreversível (YANG e GOODWIN, 1982).

### 3.4 – Influência do Suporte e do Aditivo sobre o Teor de Cloro Residual

Sabe-se que as etapas de calcinação e redução diminuem a quantidade de cloro adicionado ao catalisador, proveniente do precursor clorado de Ru que foi utilizado na preparação dos catalisadores. Os catalisadores aditivados receberam, ainda, uma carga adicional de cloro proveniente dos sais precursores empregados

(EuCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>3</sub>). Contudo, mesmo após terem sido submetidos a etapas de secagem, calcinação e redução, uma determinada quantidade de cloro permanece no catalisador, a qual é aqui denominada de cloro residual.

Os teores de cloro residual nos catalisadores monometálicos Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub> (calcina- dos e reduzidos), bem como e nos catalisa- dores aditivados Ru.Eu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru.Sm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru.Yb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calcina- dos e reduzidos) foram estimados segundo o método descrito no item 2.2.7. Os resultados são apresentados na Tabela 3.3, juntamente com os valores estimados do teor de cloro adicionado ao catalisador através da impregnação. O teor de clo- ro residual, na série de catalisadores analisados, apresenta-se em torno de 1,8 % em massa, o que representa uma relação de um átomo de cloro residual por áto- mo de Ru no catalisador .

**Tabela 3.3 - Teor de cloro nos catalisadores preparados.**

<b>Catalisador</b>	<b>Fração mássica de cloro adicionado (%)</b>	<b>Fração mássica de cloro residual (%)</b>
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	1,6
Ru/TiO <sub>2</sub>	5,0	1,7
Ru/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	1,9
Ru/CeO <sub>2</sub>	5,0	1,6
Ru.Eu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	1,7
Ru.Sm/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	1,9
Ru.Yb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	1,7
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	1,9

A fração de cloro adicionado no caso dos catalisadores monometálicos é de 5,0% em massa. Portanto, após os tratamentos térmicos de secagem, calcina- ção e redução, cerca de 65% do cloro adicionado é removido do catalisador, res-

tando ainda cerca de 35% da quantidade de cloro adicionado. Isto significa que para cada conjunto de 3 átomos de cloro adicionado ao catalisador, somente 1 átomo de cloro se mantém de alguma maneira no sólido. Para o caso dos catalisadores aditivados, cujos precursores são clorados, a quantidade de cloro adicionado ao catalisador é de cerca de 5,5% em massa. Após as etapas de tratamento térmico, os catalisadores aditivados apresentam uma quantidade de cloro residual igual à quantidade de cloro residual encontrada para os catalisadores sem aditivos. Da mesma forma, neste caso, somente 1 em cada 3 átomos de cloro adicionado na preparação permanece ligado ao catalisador após os tratamentos térmicos. Considerando-se o erro experimental inerente ao método empregado para a análise de cloro, pode-se dizer que a adição de promotores ao sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praticamente não influencia o teor de cloro residual no catalisador. Isto poderia levar a uma hipótese de que a quantidade de cloro remanescente, após todos os tratamentos térmicos, estaria predominantemente associada à carga de Ru presente no catalisador.

### 3.5 – Influência do Suporte sobre a Hidrofilicidade do Catalisador

Segundo a literatura, os suportes mais indicados para a preparação de catalisadores seletivos em cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno, em reações realizadas com adição de água no meio reacional, seriam aqueles chamados de hidrofílicos. Portanto, os suportes empregados neste estudo foram analisados quanto à sua interação com o meio aquoso, através de ensaios de sedimentação, nos quais a altura da interface foi acompanhada ao longo do tempo sedimentação.

Apesar de representarem apenas uma estimativa, os resultados indicaram que o suporte TiO<sub>2</sub> é aquele que apresenta a maior interação com o meio aquoso, considerando-se o conjunto dos efeitos de superfície e de forma. Dentre os demais suportes analisados, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é aquele que apresenta a menor interação com o meio aquoso.

Desta forma, a partir desta análise dos suportes utilizados, pode-se esperar uma interação com a água, dos respectivos catalisadores, segundo a ordem  $Ru/TiO_2 > Ru/CeO_2 > Ru/La_2O_3 > Ru/Al_2O_3$ .

### 3.6 – Desempenhos Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

A seguir, apresentam-se os resultados dos desempenhos catalíticos na reação de hidrogenação do benzeno, obtidos para os catalisadores preparados. Inicialmente, são apresentados os resultados relativos aos estudos realizados com os catalisadores monometálicos, com o intuito de verificar o efeito do suporte, bem como da presença de aditivos no meio reacional. Posteriormente, apresentam-se os resultados relativos aos estudos realizados com a presença de aditivos nos catalisadores, com ou sem a presença do aditivo  $TiCl_3$  no meio reacional. Finalmente, apresentam-se, também, os resultados referentes ao efeito da adição dos sais de lantanídeos ao meio reacional.

Cabe observar que a partir de uma análise dos parâmetros cinéticos  $\alpha = k_2/k_1$  e  $\beta = k_3/k_1$ , obtidos experimentalmente para cada ensaio de hidrogenação, também é possível descrever o comportamento dos catalisadores nos ensaios de hidrogenação do benzeno. Os parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  foram definidos na seção 2.3.4, de modo que os parâmetros cinéticos  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$  representam, desta forma, relações entre a produção de cicloexano na fase orgânica sobre a produção de cicloexeno. No caso do parâmetro  $\alpha$ , a produção de cicloexano ocorre a partir do cicloexeno na fase orgânica; no caso do parâmetro  $\beta$ , a produção de cicloexano ocorre diretamente a partir do benzeno na fase orgânica. Ao longo deste capítulo, são apresentadas tabelas que reúnem os valores das constantes das taxas,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ , dos parâmetros cinéticos  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$ , bem como das seletividades de todos os sistemas testados nos ensaios de hidrogenação do benzeno.

De acordo com as eqs. 2.27 e 2.28, os catalisadores que apresentam maiores rendimentos e seletividades iniciais são aqueles que têm os menores valores dos parâmetros  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$ . No caso de uma menor transferência de massa do

cicloexeno entre as fases aquosa e orgânica, pode ocorrer o favorecimento da manutenção do cicloexeno na fase orgânica, o que é desejável do ponto de vista da obtenção de um maior rendimento no intermediário. Por outro lado, pode ocorrer uma hidrogenação direta do benzeno a cicloexano, uma vez que o cicloexeno adsorvido pode hidrogenar a cicloexano na superfície do catalisador, em detrimento de ser desorvido, transpor a camada aquosa e alcançar a fase orgânica.

Cabe ainda observar que, por se tratar de uma reação consecutiva, a seletividade inicial apresentada ao longo do Capítulo corresponde à máxima seletividade obtida ao longo da reação, uma vez que a taxa de hidrogenação do cicloexeno é mínima no início da reação, pois a concentração do intermediário é nula próxima ao tempo zero.

### 3.6.1 – Influência da Natureza do Suporte sobre o Desempenho Catalítico

#### *a. Catalisadores monometálicos na ausência de aditivos no meio reacional*

A Figura 3.12 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno) para a série de catalisadores monometálicos Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>, sem a presença de quaisquer aditivos no meio reacional. Cabe observar que no caso desta e das demais Figuras que ilustram a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação, as curvas apresentadas são obtidas a partir dos pontos experimentais, empregando-se as equações. (2.25) e (2.26).

Conforme se pode observar na figura, o ensaio de hidrogenação do benzeno com o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o que apresenta os maiores rendimentos em cicloexeno. Já os sistemas Ru/CeO<sub>2</sub> e Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são os que conduzem aos menores rendimentos em cicloexeno nas condições da reação.

Os rendimentos máximos obtidos para os catalisadores monometálicos (vide Tabela 3.4, pág.105 – comparativa entre sistemas sem e com adição de Ti-Cl<sub>3</sub> ao meio reacional) se situam em torno de conversões na faixa de 30 a 50%. O

catalisador que levou ao maior rendimento máximo, de 4,7%, foi o Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para 50% de conversão.

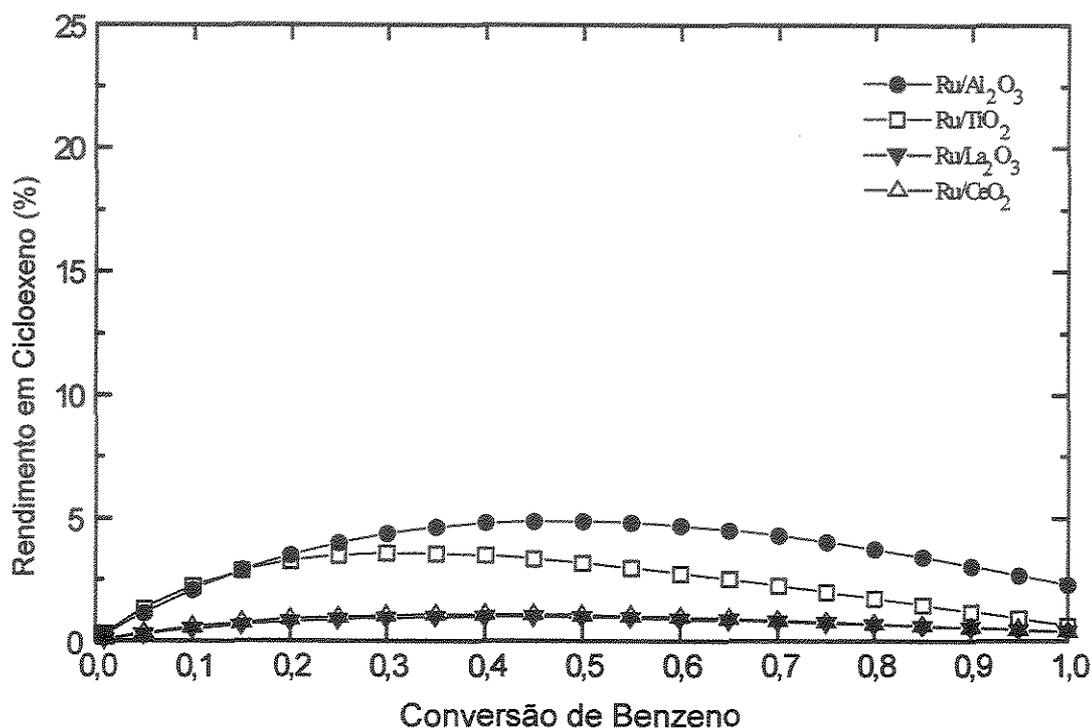


Figura 3.12 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos sem a presença de aditivos no meio reacional.

Contudo, o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi o catalisador que apresentou a maior seletividade inicial. O catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma seletividade inicial em cicloexeno de 25%, enquanto o sistema Ru/TiO<sub>2</sub> apresentou uma seletividade inicial igual a 31%. Para conversões de 100%, o rendimento de cicloexeno para o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi igual a 2,5%, o que significa que para este sistema, ao final da reação, tem-se uma quantidade de cicloexeno significativa em meio orgânico, com relação ao rendimento máximo apresentado pelo catalisador.

Por meio de uma análise dos parâmetros cinéticos  $\alpha=k_2/k_1$  e  $\beta=k_3/k_1$  da Tabela 3.5 (vide pág. 106 – Tabela comparativa entre sistemas sem e com adição de TiCl<sub>3</sub> ao meio reacional), verifica-se que sistema Ru/TiO<sub>2</sub> apresenta  $\beta=2,2$ , o menor valor de da série, ou seja, uma constante aparente menor da reação de hidrogenação direta de benzeno a cicloexano, presentes na fase orgânica. O

Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por sua vez, possui o menor valor para o parâmetro  $\underline{\alpha}$ , (11), o que representa uma constante menor para a reação de hidrogenação de cicloexeno a cicloexano, com base na fase orgânica. Tais resultados indicam que no início da reação, enquanto não há uma concentração expressiva de cicloexeno na fase orgânica, o sistema Ru/TiO<sub>2</sub> é mais seletivo em cicloexeno. Porém, com o aumento da conversão e o conseqüente aumento da concentração de cicloexeno na fase orgânica, o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passa a ser mais seletivo no intermediário e atinge, desta forma, rendimentos em cicloexeno mais altos que o Ru/TiO<sub>2</sub> para conversões mais altas.

Desta forma, conforme se observou para o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, um baixo valor do parâmetro cinético  $\underline{\beta}$  não é uma condição suficiente para a obtenção de elevados rendimentos em cicloexeno, sendo também necessário que o cicloexeno presente na fase orgânica não seja adsorvido e, conseqüentemente, hidrogenado a cicloexano, o que seria representado por um baixo valor no parâmetro cinético  $\underline{\alpha}$ .

Os catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> ( $\alpha=56$ ;  $\beta=13$ ) e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha=60$ ;  $\beta=15$ ) apresentaram, por sua vez, valores de  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$  cerca de seis vezes maiores que os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub>. Isto pode ser devido a uma ligação mais forte entre os sítios ativos de Ru e o cicloexeno, o que dificultaria a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador. Também pode ocorrer que as constantes das taxas de reação reais na superfície do catalisador sejam muito elevadas com relação às dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> ou Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que levaria a hidrogenação do benzeno a cicloexano sem a dessorção do intermediário cicloexeno. As taxas iniciais de reação para os catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, apresentadas na Tabela 3.4, são muito próximas e cerca de três vezes menores em comparação às dos catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> e Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que está de acordo com a suposição de que a taxa de reação na superfície desses catalisadores é bem mais elevada, no caso dos catalisadores suportados nos óxidos lantanídeos em questão.

As maiores taxas de reação aparentes podem ser relacionadas aos perfis de RTP dos sólidos Ru/CeO<sub>2</sub> e Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados e reduzidos, para os quais se observou um pico único de redução a temperaturas relativamente mais elevadas.

Tais resultados sugerem a presença de sítios de rutênio com maior energia. Sítios de energia elevada, em geral, quimissorvem as espécies mais fortemente, o que se traduz em constantes das taxas de reação aparentes mais elevadas, uma vez que a dessorção dos reagentes é inibida. É importante notar que a adsorção de benzeno na superfície do catalisador é apenas um fator da taxa de reação global do sistema, no caso em que a etapa controladora da taxa de reação é a transferência de massa do benzeno da fase orgânica para as proximidades da superfície do catalisador, influenciando a taxa de transferência global pela redução da fração de recobrimento do benzeno na superfície do catalisador.

De qualquer forma, tanto uma constante da taxa de dessorção baixa, devido a uma adsorção mais forte do cicloexeno nos sítios ativos de Ru da superfície do catalisador, quanto uma constante da taxa de hidrogenação do cicloexeno mais elevada, poderiam explicar os baixos valores de rendimento e seletividade obtidos para os catalisadores suportados em óxidos lantanídeos.

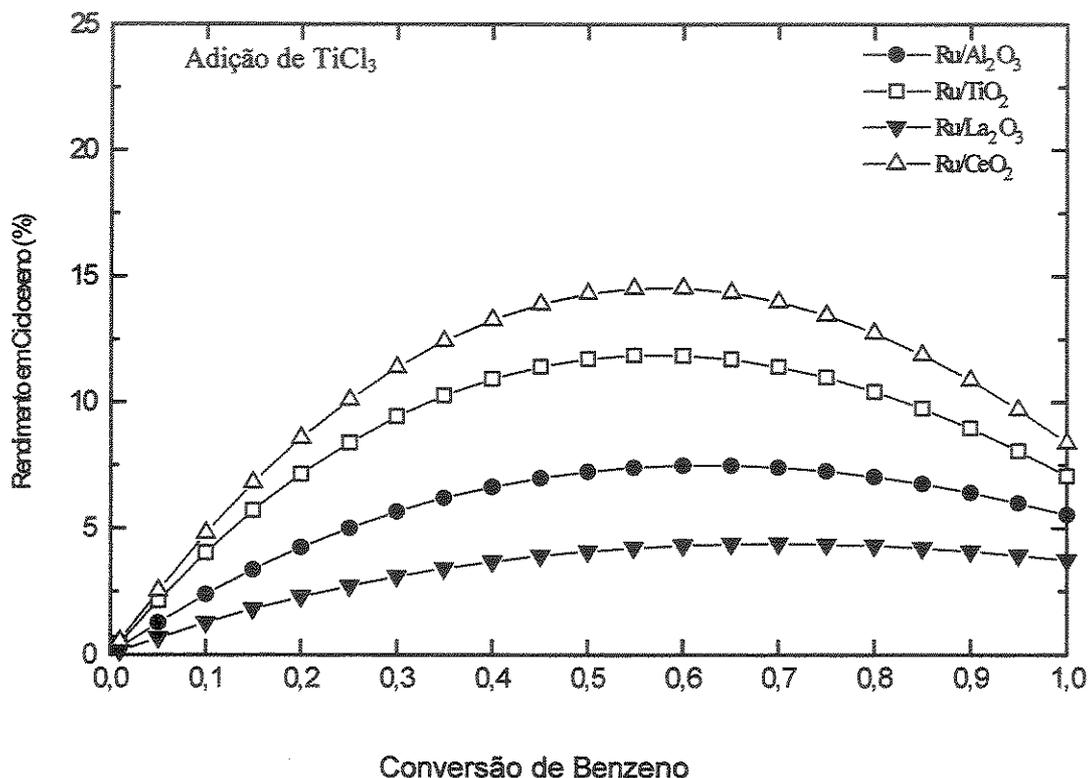
Os resultados dos testes catalíticos obtidos para esta série de catalisadores, do ponto de vista da área superficial e hidrofiliabilidade, parecem ser contraditórios com relação à literatura (SOEDE *et al.*, 1993), onde observa-se que os catalisadores com maiores áreas superficiais e menor interação com a água levam a rendimentos menores em cicloexeno. Isto porque o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou o melhor desempenho catalítico, embora seja o catalisador de maior área superficial específica, enquanto seu suporte, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é aquele que apresentou a menor interação com o meio aquoso. Contudo, deve-se ter em consideração que os rendimentos em cicloexeno obtidos podem ser influenciados por um amplo conjunto de fatores, dentre os quais está a adsorção de reagentes (especialmente o H<sub>2</sub>), diretamente relacionados às características de seus sítios de adsorção.

#### *b. Catalisadores Monometálicos na Presença do aditivo TiCl<sub>3</sub> no meio reacional*

A hidrogenação do benzeno também foi realizada com os catalisadores monometálicos Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub> no caso da presença do

aditivo  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional. A Figura 3.13 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação para esses sistemas.

Conforme se pode observar, o catalisador  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , que apresentou os piores resultados na ausência de  $\text{TiCl}_3$  é, neste caso, o que apresenta os maiores rendimentos em cicloexeno, tendo-se um rendimento máximo de 14% para uma conversão da ordem de 60%. Já o sistema  $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$  conduz aos menores rendimentos nas condições da reação, porém apresentando a maior conversão (70%) para o rendimento máximo (4,3%). De uma forma geral, os rendimentos máximos alcançados com  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional ficaram compreendidos entre cerca de 4 e 14%, para conversões na faixa de 60 a 70%.



**Figura 3.13 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos na presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional.**

Comparando-se estes resultados com os obtidos na ausência de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional, observa-se que há um significativo incremento nos rendimentos, conforme apresentado na Tabela 3.4. A adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio aumentou con-

seqüentemente o rendimento máximo, tendo-se uma maior conversão para o rendimento máximo e uma seletividade mais elevada para todos os catalisadores da série. As taxas de reação, contudo, caíram fortemente com relação aos valores obtidos com esses catalisadores monometálicos sem a presença de aditivos no meio reacional.

A tabela 3.4 reúne os valores obtidos para a velocidade inicial de reação, expressa em termos de consumo de benzeno, bem como para o rendimento máximo em cicloexeno e a respectiva conversão referente ao rendimento máximo, no caso dos ensaios realizados com os catalisadores monometálicos preparados, tendo-se as reações conduzidas sem a presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional e com a adição de 0,03mL da solução de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional.

**Tabela 3.4 – Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{\text{máx}}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_o$ ), para os catalisadores monometálicos na ausência e na presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio reacional	$v_o$ (mmol benz/l.min.g <sub>cat</sub> )	R máx. (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	135	4,7	50
Ru/ $\text{TiO}_2$	-	137	3,7	30
Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$	-	430	1,0	40
Ru/ $\text{CeO}_2$	-	340	1,1	40
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiCl}_3$	26	7,6	62
Ru/ $\text{TiO}_2$	$\text{TiCl}_3$	14	12	57
Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{TiCl}_3$	120	4,3	70
Ru/ $\text{CeO}_2$	$\text{TiCl}_3$	33	14	60

$X_{\text{máx}}$  = Conversão de benzeno para R máx.

O catalisador Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou, na presença de  $\text{TiCl}_3$ , um rendimento máximo de 7,6% para uma conversão de 62% (Tabela 3.4), tendo uma seletividade inicial de 26% (Tabela 3.5). O valor da seletividade inicial para este sistema praticamente não mudou com relação ao caso da ausência de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional (25%). Isto porque o parâmetro  $\beta$ , que representa a reação direta a ciclo-

xano, e estima a dessorção de cicloexeno para a fase orgânica, sofreu uma alteração mínima (passou de 3,0 para 2,8 com a adição de  $\text{TiCl}_3$ ). Como descrito anteriormente, a seletividade inicial é função apenas do parâmetro  $\beta$ , uma vez que a concentração de cicloexeno na fase orgânica é zero no início da reação. O fato do sistema com  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ter sido o único a não ter apresentado queda no valor do parâmetro  $\beta$  com a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio, pode estar relacionado com a sua maior área superficial dentre os catalisadores da série analisada. Uma maior presença de microporos no catalisador, dificulta a transferência do cicloexeno neles formado para a fase orgânica.

**Tabela 3.5 – Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para os catalisadores monometálicos na ausência e na presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio	$k_1 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_3 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2/k_1$ ( $\alpha$ )	$k_3/k_1$ ( $\beta$ )	$S_o$ (%)
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	8,8	94	26	11	3,0	25
$\text{Ru}/\text{TiO}_2$	-	17	330	38	19	2,2	31
$\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$	-	7,0	420	105	60	15	6,0
$\text{Ru}/\text{CeO}_2$	-	5,4	300	68	56	13	7,4
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiCl}_3$	3,1	16	8,7	5,0	2,8	26
$\text{Ru}/\text{TiO}_2$	$\text{TiCl}_3$	2,6	9,4	3,2	3,6	1,2	45
$\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{TiCl}_3$	3,7	26	23	7,0	6,3	14
$\text{Ru}/\text{CeO}_2$	$\text{TiCl}_3$	8,7	25	7,6	2,9	0,9	53

Desta forma, o principal motivo do aumento no rendimento máximo observado para o sistema  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 4,7% para 7,6% com  $\text{TiCl}_3$ ), parece estar associado ao parâmetro cinético  $\alpha$ , que sofreu um decréscimo de 11 para 5,0. Isto sugere que a taxa de adsorção do cicloexeno formado sofreu uma queda com a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional. Da mesma forma, verifica-se que também houve uma queda acentuada na taxa de adsorção do benzeno, uma vez que a taxa inicial da reação, obtida com adição de  $\text{TiCl}_3$ , foi de 26 mmol benzeno/L.min.g<sub>cat</sub>, contra 135 mmol benzeno/L.min.g<sub>cat</sub> para o sistema isento de aditivo (Tabela 3.4).

O efeito promotor da adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional foi mais acentuado para o sistema  $\text{Ru/TiO}_2$ , com relação ao sistema de referência  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ . Para o catalisador  $\text{Ru/TiO}_2$ , o rendimento máximo obtido na presença de  $\text{TiCl}_3$  foi de 12% para uma conversão de 57%. A seletividade inicial encontrada foi de 45%, com um valor de  $\beta$  igual a 1,2, o que representa uma taxa de reação direta a cicloexano menor que no caso da reação conduzida na ausência do aditivo ( $\beta=2,2$ ), favorável à dessorção de cicloexano para a fase orgânica. Para o catalisador  $\text{Ru/TiO}_2$ , assim como no caso do sistema  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ , o parâmetro  $\alpha$  também apresentou um valor menor (3,6) que no caso da reação realizada sem  $\text{TiCl}_3$  (19). Isto mostra um comportamento diferente desses sistemas quando da adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional, uma vez que a taxa de adsorção de cicloexano, dada pelo parâmetro  $\alpha$ , é menor no caso do sistema  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  (11) com relação ao  $\text{Ru/TiO}_2$  (19) quando o meio reacional está isento de  $\text{TiCl}_3$ . Isto pode estar relacionado ao maior caráter hidrofílico do catalisador suportado em  $\text{TiO}_2$ , conforme constatado pelo estudo da interação com a água. Pode-se esperar que, com a adição de  $\text{TiCl}_3$ , os catalisadores mais hidrofílicos sofram diminuições mais acentuadas no parâmetro  $\beta$  e, especialmente, no parâmetro  $\alpha$ , uma vez que uma camada mais espessa de água em torno da sua superfície catalítica levaria a um aumento mais acentuado na resistência à passagem dos reagentes ou intermediários. Contudo, o que se observa é que os catalisadores com menores áreas superficiais apresentaram maiores reduções nos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  (Tabela 3.6).

Para o catalisador  $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ , a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional também se mostrou favorável quanto ao aumento de rendimento, tendo-se um incremento no rendimento máximo de 1,0% sem aditivo para 4,4% com  $\text{TiCl}_3$ , para conversões de 40% e 70% respectivamente. A seletividade inicial também aumentou para 14% com a adição de  $\text{TiCl}_3$ , contra apenas 6% no caso da ausência do aditivo no meio reacional. O menor valor do parâmetro cinético  $\alpha$  encontrado para o sistema  $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$  c/  $\text{TiCl}_3$  (7,0), representa uma taxa de adsorção do cicloexano bem menor que para o caso da ausência do aditivo no meio ( $\alpha=60$ ). Para o sistema  $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ , a constante da taxa de adsorção do cicloexano aparece como sendo a maior quando comparada às dos demais sistemas catalíticos da série ( $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru/TiO}_2$  e  $\text{Ru/CeO}_2$ ), na presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional, uma vez

que esse catalisador apresenta o maior valor do parâmetro  $\alpha$  em relação aos demais (ver Tabela 3.5). Tal resultado pode significar que as resistências à transferência de massa são menores para o sistema Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dentro da série analisada, isto é, o cicloexeno isolado na fase orgânica tende a voltar mais facilmente para a superfície do catalisador. De fato, a velocidade inicial de reação (Tabela 3.4), dada pelo consumo de benzeno da fase orgânica, teve uma redução de apenas 3,6 vezes para o Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contra reduções da ordem de 5 vezes para o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 10 vezes para os sistemas Ru/CeO<sub>2</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub>. Deve-se ressaltar que a adição de TiCl<sub>3</sub> ao meio reacional influenciou, de maneira mais acentuada, as taxas de adsorção dos catalisadores com maior hidrofiliicidade, segundo a classificação encontrada através dos ensaios estimativos de hidrofiliicidade realizados no presente estudo.

Nota-se, também, que para o sistema Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional, o rendimento máximo ocorre na maior conversão da série, apesar do menor valor de rendimento máximo encontrado. Isto ocorre em razão da concentração de cicloexeno na fase orgânica ser menor que no caso dos demais sistemas, o que resulta numa taxa global de transferência de massa menor para a superfície do catalisador. Tal consideração está de acordo com a hipótese de que nesses sistemas a etapa controladora, para as reações de hidrogenação, é, de fato, a transferência de massa para a superfície do catalisador (STRUIJK *et al*, 1992.a.).

Por sua vez, o catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> apresentou os resultados mais expressivos em termos de rendimento, quando o TiCl<sub>3</sub> foi adicionado ao meio reacional (Tabela 3.4). Com TiCl<sub>3</sub>, o rendimento máximo passou de 1,1% a 40% de conversão para 14% a 60% de conversão, enquanto que a seletividade inicial em cicloexeno (Tabela 3.5) aumentou de 7,4%, na ausência de TiCl<sub>3</sub> para 53%. Os parâmetros cinéticos mostraram um aumento expressivo na constante da taxa de dessorção do cicloexeno, assim como uma forte redução no valor da constante da sua taxa de adsorção, quando TiCl<sub>3</sub> foi adicionado ao meio reacional. Isto é verificado, também, para a adsorção do benzeno, uma vez que o sistema Ru/CeO<sub>2</sub>

apresentou um decréscimo na taxa inicial da ordem de dez vezes, após a adição do  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional (Tabela 3.4).

Para todos os catalisadores analisados, a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional levou a um efeito bem mais pronunciado sobre os parâmetros  $\underline{\alpha}$ , relacionados predominantemente à constante da taxa de adsorção do cicloexeno, do que sobre os parâmetros cinéticos  $\underline{\beta}$ , predominantemente relacionados à taxa de dessorção do cicloexeno para a fase orgânica (Tabela 3.5). É importante notar aqui que tais considerações são baseadas na hipótese de que a adsorção de cicloexeno é a etapa controladora da constante aparente  $k_2$ , onde  $\underline{\alpha} = k_2/k_1$ . Por outro lado, supõe-se que a dessorção de cicloexeno é o fator preponderante para a diminuição da constante aparente  $k_3$  (a dessorção de cicloexeno interromperia a reação “direta” de benzeno a cicloexano), onde  $\underline{\beta} = k_3/k_1$ .

A Tabela 3.6 apresenta os valores de redução dos parâmetros  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$  calculados para cada catalisador monometálico, nos casos da presença e da ausência de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional. Os resultados revelam que a redução no valor do parâmetro  $\underline{\alpha}$  encontrado foi de 1,4 a 3,6 vezes maior do que a redução no valor do parâmetro  $\underline{\beta}$ , quando a reação foi conduzida com adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional

**Tabela 3.6 - Redução no valor dos parâmetros cinéticos  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$  dos catalisadores monometálicos com a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional.**

Catalisador	Redução em $\alpha^*$	Redução em $\beta^*$	Red $\alpha$ / Red $\beta$
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,2	1,1	2,0
Ru/ $\text{TiO}_2$	5,3	1,8	2,8
Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$	8,6	2,4	3,6
Ru/ $\text{CeO}_2$	19	14	1,4

\*valor encontrado para os ensaios realizados sem  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional dividido pelo valor encontrado para os ensaios com  $\text{TiCl}_3$ .

Tais resultados confirmam que a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio tem uma influência significativamente maior na constante da taxa de adsorção do cicloexeno, do que na constante da taxa de dessorção do intermediário. No caso do catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$  parece existir, ainda, um efeito adicional do  $\text{TiCl}_3$  sobre a constante da taxa de dessorção do cicloexeno, uma vez que a redução no parâmetro  $\beta$  é sensivelmente maior que no caso dos demais sistemas ( $\text{Red } \alpha/\text{Red } \beta$  tem o menor valor dentre os sistemas analisados, apesar da forte redução no parâmetro  $\alpha$ ).

Diversas hipóteses poderiam ser formuladas para explicar os resultados obtidos com o sistema  $\text{Ru/CeO}_2$ . Mas, para este sistema, a elevada seletividade obtida, associada a um também elevado rendimento obtido com a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional, não poderia ser explicada apenas com base nos fenômenos físicos de hidrofiliçidade do catalisador e de resistências às transferências de massa dos reagentes e do intermediário.

Nesse sentido, uma hipótese plausível, suportada pelos resultados experimentais obtidos neste trabalho, assim como em citações da literatura, baseia-se na consideração de que o  $\text{CeO}_2$  possui uma elevada capacidade de armazenar hidrogênio, conforme DATYE *et al.* (1995). Nessa condição, a capacidade de armazenagem de hidrogênio pelo suporte pode levar a uma competição entre o suporte e o rutênio pela quimissorção (forte ou fraca) do hidrogênio disponível na superfície do catalisador, durante a reação de hidrogenação do benzeno, a qual representaria uma etapa controladora na transferência de massa do reagente  $\text{H}_2$ . Dessa forma, quanto maior a resistência à transferência de massa do  $\text{H}_2$  para a superfície do Ru, mais acentuadamente tal competição provocaria um decréscimo na fração de recobrimento dos sítios de rutênio pelo hidrogênio. Através da equação (1.4), pode-se ver que quanto menor a fração de recobrimento dos sítios de rutênio pelo hidrogênio, maior é a seletividade em cicloexeno.

Os resultados cinéticos obtidos também nos permitem uma análise sobre o efeito hidrofílico dos catalisadores na obtenção do cicloexeno. Segundo a literatura (MIZUKAMI *et al.*, 1993; STRUIJK *et al.*, 1992), a hidrofiliçidade é um dos aspectos mais fundamentais na característica de um catalisador para a obtenção de rendimentos significativos em cicloexeno, no caso da hidrogenação parcial do

benzeno com adição de água ao meio reacional. Nessa situação, quanto maior a hidrofiliabilidade do catalisador menor seria a transferência de massa do cicloexeno da fase orgânica para a superfície do catalisador, com relação à transferência de massa do benzeno, uma vez que a solubilidade do benzeno em água é bem maior que a do cicloexeno, para a temperatura empregada nos ensaios catalíticos realizados no presente estudo (Figura 1.14). Esse fenômeno levaria a um rendimento de cicloexeno mais elevado, tanto mais pronunciado quanto maior a taxa de desorção do cicloexeno para a fase orgânica, favorecida no caso de catalisadores com baixa área superficial específica.

Os resultados apresentados na Tabela 3.7 visam avaliar a relação entre a transferência de massa do cicloexeno com relação à do benzeno, desde a fase orgânica até a superfície do catalisador, chamada de adsorção seletiva, dada pela relação  $k_2/(k_3+k_1)$ . Portanto, quanto maior o valor desta relação maior será a indesejada adsorção do cicloexeno com relação à adsorção de benzeno. Na ausência de  $TiCl_3$ , a adsorção seletiva ocorreu na ordem seguinte:  $Ru/TiO_2 > Ru/CeO_2 > Ru/La_2O_3 > Ru/Al_2O_3$ . Tal seqüência é a mesma que a obtida para o estudo de interação do suporte com o meio aquoso, porém inversamente ao resultado que permitiria relacionar diretamente o maior caráter hidrofílico do catalisador com uma menor adsorção seletiva. Com a adição de  $TiCl_3$ , a ordem da seqüência pouco se altera, tendo-se  $Ru/TiO_2 > Ru/CeO_2 > Ru/Al_2O_3 > Ru/La_2O_3$ .

**Tabela 3.7 – Adsorção seletiva de cicloexeno (relação  $k_2/(k_3+k_1)$ ) para os catalisadores monometálicos.**

Catalisador	$k_2/(k_3+k_1)$	
	sem $TiCl_3$	com $TiCl_3$
$Ru/Al_2O_3$	2,7	1,3
$Ru/TiO_2$	5,9	1,6
$Ru/La_2O_3$	3,8	0,96
$Ru/CeO_2$	4,1	1,5

Tais resultados mostram, portanto, que a adsorção seletiva do cicloexeno, com relação à do benzeno ocorre aproximadamente na seqüência inversa da ordem de hidrofiliçidade do catalisador, sendo fortemente influenciada pela adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional. É importante notar que tal adsorção seletiva não está diretamente relacionada ao rendimento máximo observado experimentalmente uma vez que os sistemas  $\text{Ru/TiO}_2$  e  $\text{Ru/CeO}_2$  apresentaram os maiores rendimentos na presença de  $\text{TiCl}_3$ . Isso porque o benzeno adsorvido pode reagir diretamente a cicloexano, ou seja, com baixo valor para a constante da taxa de dessorção do cicloexeno para a fase orgânica.

Para baixos valores de  $k_1$ , ou elevados valores de  $\beta=k_3/k_1$ , a adsorção seletiva tende a aumentar para catalisadores que apresentam baixos rendimentos e seletividades. Isto também explica, em parte, porque alguns catalisadores com baixos rendimentos apresentam máximo rendimento de conversões mais altas. Contudo, a dessorção do cicloexeno depende fortemente da competição entre a constante da taxa de dessorção e a constante da taxa de reação para cicloexano. Assim, os resultados levam a crer que os comportamentos catalíticos observados sejam devidos principalmente aos efeitos induzidos pelos suportes e pelo  $\text{TiCl}_3$  sobre a força da ligação do cicloexeno nos sítios ativos de Ru do que pelos efeitos induzidos sobre a hidrofiliçidade do catalisador .

Face aos interessantes resultados experimentais obtidos com o catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$ , notadamente no caso da adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional, o sistema foi escolhido para o estudo sobre a adição de  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  e  $\text{TiCl}_3$  aos catalisadores e ao meio reacional. No caso do estudo da incorporação dos aditivos ao catalisador, o sistema  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  também foi empregado como sólido de referência tendo em vista a natureza relativamente estável e inerte do suporte alumina.

### 3.6.2 – Influência da Presença de Aditivos no Meio Reacional sobre o Desempenho do Catalisador Ru/CeO<sub>2</sub>

A Figura 3.14 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação para o catalisador monometálico Ru/CeO<sub>2</sub>, no caso da presença dos aditivos EuCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>3</sub> no meio reacional. Os resultados revelam que os maiores rendimentos em cicloexeno são obtidos com aditivo TiCl<sub>3</sub>. Os aditivos EuCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub> e YbCl<sub>3</sub> conduziram a rendimentos próximos entre si, significativamente mais altos que no caso da ausência de aditivo no meio reacional.

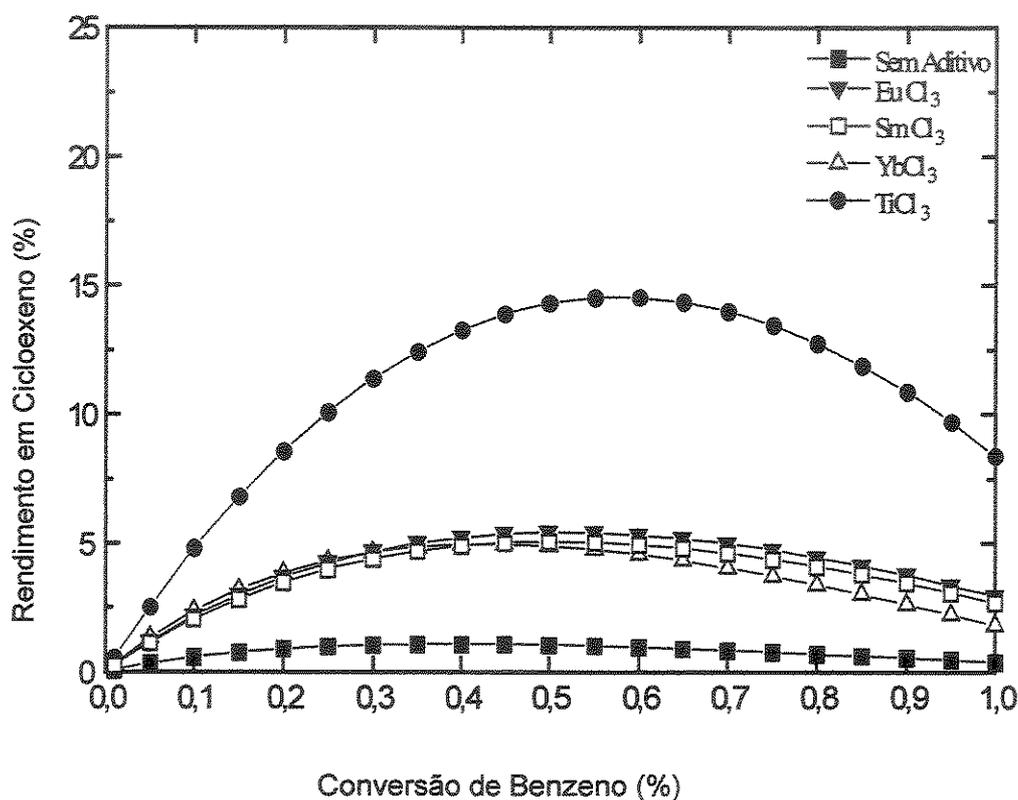


Figura 3.14 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para o catalisador monometálico Ru/CeO<sub>2</sub> na presença de aditivos no meio reacional.

Nota-se, ainda, uma diferença sensível na conversão correspondente ao rendimento máximo entre os aditivos, conforme resultados apresentados na Tabela 3.8. Enquanto o aditivo TiCl<sub>3</sub> conduz a um máximo de rendimento para conversões de 60%, o sistema isento de aditivos apresenta rendimento máximo para

uma conversão de 40% de benzeno. Os demais aditivos levam a rendimentos máximos em torno de 50%. Isto sugere um efeito físico menos pronunciado no caso dos sais de lantanídeos, com relação ao caso da presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional. Ou seja, a presença dos sais no meio reacional leva a uma diminuição da constante da taxa de adsorção do cicloexeno para a superfície do catalisador, o que impede a hidrogenação do mesmo a cicloexano. Isto pode ser ilustrado por meio da taxa de reação, que diminuiu em torno de 10 vezes com a presença de aditivos no meio reacional.

**Tabela 3.8 – Rendimento máximo de cicloexeno ( $R_{\text{máx}}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para o catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$  com a adição de diferentes aditivos no meio reacional.**

Aditivo no meio reacional	$v_0$ (mmol Benz/l.min.g <sub>cat</sub> )	R máx. (%)	X (%)
Sem Aditivo	339	1,1	40
$\text{EuCl}_3$	34	5,5	50
$\text{SmCl}_3$	35	5,1	50
$\text{YbCl}_3$	48	4,8	45
$\text{TiCl}_3$	33	14	60

A taxa de adsorção do cicloexeno também sofreu uma forte redução com a presença dos aditivos, traduzida pela diminuição do parâmetro  $\alpha_1$  de 56 para o sistema sem aditivo para 2,9 com  $\text{TiCl}_3$ , e em torno de 10 vezes para os aditivos lantanídeos (Tabela 3.9). A taxa de dessorção do cicloexeno também foi fortemente afetada pela presença dos aditivos, segundo observa-se a partir dos valores dos parâmetros  $\beta$  obtidos: 13 para a ausência do aditivo, 0,9 para o aditivo  $\text{TiCl}_3$  e em torno de 3,0 para os aditivos lantanídeos. Como consequência dos valores desses parâmetros, a seletividade inicial obtida para a ausência de aditivo foi de 7,4%, enquanto que para o sistema com  $\text{TiCl}_3$  se tem 53% e em torno de 25%

de seletividade inicial para os aditivos lantanídeos. Assim, como discutido anteriormente para o aditivo  $\text{TiCl}_3$ , provavelmente há uma significativa contribuição dos efeitos induzidos pelo aditivo associados à influência físico-química do Ti na superfície do catalisador, uma vez que a seletividade inicial, que é menos influenciada pelos efeitos físicos sobre a constante das taxas de adsorção dos reagentes, foi encontrada substancialmente maior que no caso da adição dos sais de lantanídeos no meio reacional.

**Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para o catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$  com a adição de diferentes aditivos no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio	$k_1 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_3 \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2/k_1$ ( $\alpha$ )	$k_3/k_1$ ( $\beta$ )	$S_o$ (%)
$\text{Ru/CeO}_2$	-	5,4	300	68	56	13	7,4
$\text{Ru/CeO}_2$	$\text{YbCl}_3$	6,4	7,3	16	11	2,5	29
$\text{Ru/CeO}_2$	$\text{EuCl}_3$	3,7	33	11	9,0	3,0	25
$\text{Ru/CeO}_2$	$\text{SmCl}_3$	4,5	44	14	9,8	3,2	24
$\text{Ru/CeO}_2$	$\text{TiCl}_3$	8,7	25	7,6	2,9	0,9	53

### 3.6.3 – Influência da Presença de Aditivos nos Catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru/CeO}_2$

#### a. Catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ na ausência de aditivos no meio reacional

A Figura 3.15 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru.Eu/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru.Sm/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru.Yb/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$ , na ausência de aditivos no meio reacional. Conforme se pode observar, o catalisador  $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$  é o que apresenta os maiores rendimentos em cicloexeno, durante o teste catalítico. Os sistemas com promotores lantanídeos apresentam curvas muito semelhantes entre si, conduzindo a rendi-

mentos menores que o do sistema de referência Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas condições da reação.

O rendimento máximo em cicloexeno ocorre, para esta série, em conversões entre 40 e 50%, sendo que a maior conversão de máximo rendimento é obtida com o catalisador sem aditivo (ver Tabela 3.10, item 3.6.3.b, pág. 119).

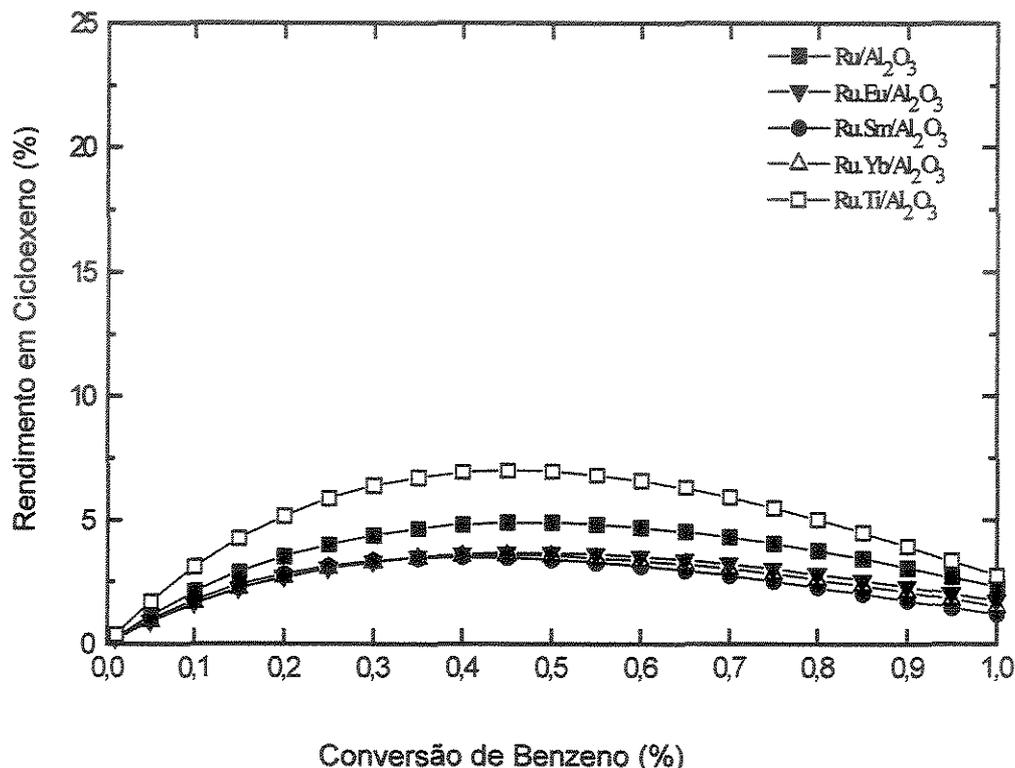


Figura 3.15 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados e na ausência de aditivos no meio reacional.

Para o sistema Ru.Eu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteve-se um rendimento máximo de 3,8% numa conversão de 45%, com seletividade inicial de 20%. Isto representa um desempenho inferior ao do catalisador de referência, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com o Eu, obtém-se um valor para o parâmetro  $\underline{\alpha}$  igual a 15 contra 11 no caso do sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que o parâmetro  $\underline{\beta}$  é igual a 4,2 contra 3,0 para o sistema de referência (Tabela 3.11, item 3.6.3.b, pág. 120). Isto significa um aumento na constante da taxa de adsorção do cicloexeno e uma redução na constante da taxa de dessorção na presença do aditivo Eu. Um comportamento similar foi obtido para os sis-

temas aditivados com Sm e Yb, com seletividade em torno de 20% e parâmetro  $\beta$  em torno de 4,0 em ambos os casos. O valor do parâmetro  $\alpha$  obtido para o sistema Ru.Yb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é igual a 15,5, muito próximo ao obtido com o promotor Eu. Já o parâmetro  $\alpha$  obtido para o catalisador Ru.Sm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi um pouco superior a 22,0, o que está relacionado a um rendimento máximo menor para esse sistema.

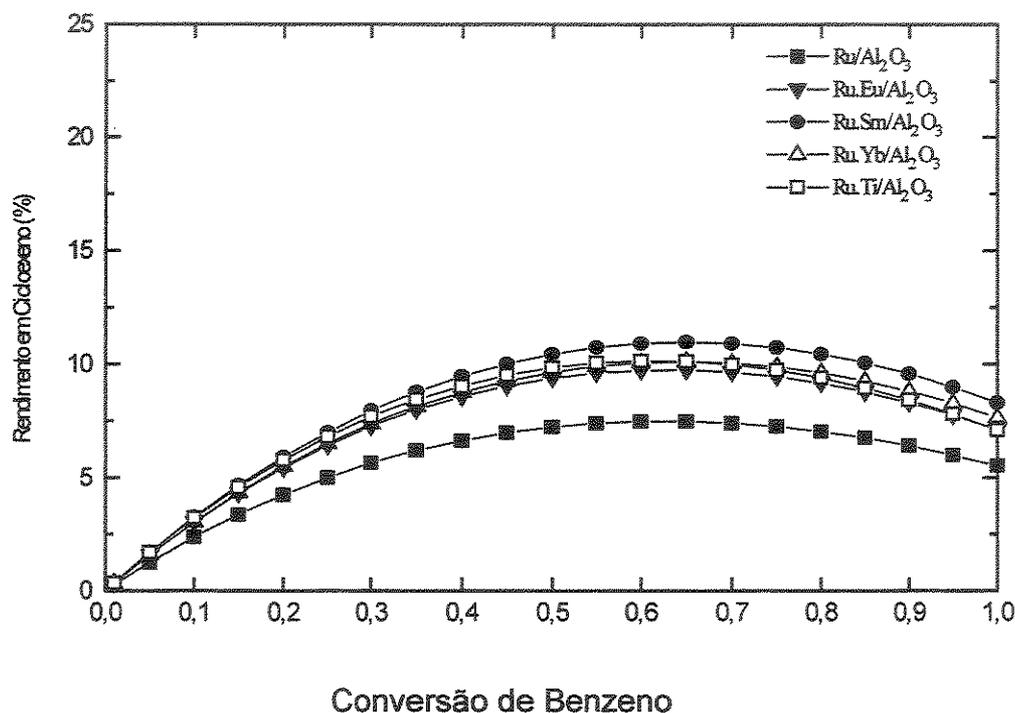
Com relação ao sistema Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um rendimento máximo de 7,1% foi obtido numa conversão de 45%. A seletividade inicial para o catalisador é de 37%, sendo a maior da série, levando aos menores valores dos parâmetros  $\alpha$  (1,7), e  $\beta$  (7,8), o que representa um menor valor da constante da taxa de adsorção de cicloexeno, associado a um maior valor da constante da taxa de dessorção do intermediário.

Tais resultados permitem supor que as diferenças nos comportamentos catalíticos encontrados devem ser devidas a um efeito do aditivo sobre os sítios ativos de rutênio. Nesse caso, a presença de cloro não poderia explicar tais diferenças, dado que os sistemas aditivados com lantanídeos clorados levaram a desempenhos inferiores ao do catalisador de referência Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que o sistema aditivado com Ti levou aos melhores desempenhos, em termos de rendimento e seletividade em cicloexeno. É importante também ressaltar que para esta série, a presença do aditivo praticamente não levou a uma queda na atividade do catalisador, tendo-se velocidades iniciais de reação na faixa de 130-170 mmol benzeno/l.min.gcat. Portanto, as taxas de reação foram praticamente iguais, da ordem de 150 mmolbenz/l.min.gcat, para todos os sistemas da série (Tabela 3.10), evidenciando que os efeitos de transferência de massa do benzeno para a superfície do catalisador foram muito pouco pronunciados. Desta forma, a presença dos aditivos lantanídeos, a qual influencia a formação dos sítios ativos de Ru, conforme se observa pelos perfis de RTP, (Figura 3.9), pode resultar em interações eletrônicas com o metal. Assim, os aditivos podem promover um aumento na energia de adsorção do cicloexeno formado, sobre sítios de Ru de menor energia, diminuindo sua constante da taxa de dessorção e aumentando a sua constante da taxa de reação para a formação de cicloexano. Tal comportamento é contrário ao esperado para promotores com baixa afinidade eletrônica, cuja função seria mais

próxima à da influência do Ti, observada com o catalisador  $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$ , no qual o promotor aumenta a constante da taxa de dessorção do cicloexeno e diminui a taxa de formação de cicloexano, provavelmente atenuando a ação dos sítios de Ru com maior energia (mais ativos).

*b. Catalisadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  na presença de aditivo  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional*

A Figura 3.16 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru.Eu/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru.Sm/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru.Yb/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$ , na presença de aditivos no meio reacional.



**Figura 3.16 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  na presença do aditivo  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional.**

Pode-se observar uma marcante diferença no comportamento catalítico dos sistemas  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  com a adição de  $\text{TiCl}_3$  ao meio reacional. Para todos os catalisadores da série, o máximo de rendimento de cicloexeno ocorre em conversões de 60 a 65%, tendo-se os maiores rendimentos em cicloexeno observados

para os sistemas aditivados, em torno de 9,7 a 11 %. Na ausência de aditivos no meio reacional, os catalisadores aditivados com lantanídeos apresentaram menores seletividade e rendimento máximo do que o catalisador de referência Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Após a adição de TiCl<sub>3</sub> ao meio reacional, o sistema de referência apresentou um rendimento máximo em torno de 7,6% para uma conversão de 62%, com seletividade inicial de 26%, tendo-se os parâmetros cinéticos  $\alpha = 5,0$  e  $\beta = 2,8$  (Tabelas 3.10 e 3.11). Já os catalisadores com aditivos lantanídeos apresentaram seletividade inicial em torno de 33%, tendo-se e valores de parâmetros  $\alpha = 3,5$  e  $\beta = 2,0$ . Tais valores de seletividade e dos parâmetros cinéticos são idênticos aos respectivos valores encontrados para o sistema Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os quais representam maiores constantes da taxa de dessorção e menores constantes da taxa de adsorção de cicloexeno, com relação ao catalisador de referência, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 3.10 – Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{max}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_o$ ) para os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados, na ausência e na presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio reacional	$V_o$ (mmol benz/l.min.g <sub>cat</sub> )	R máx. (%)	X (%)
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	135	4,7	50
Ru.Sm/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	129	2,7	40
Ru.Yb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	163	3,6	45
Ru.Eu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	170	3,8	45
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	140	7,1	45
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	26	7,6	62
Ru.Sm/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	25	11	65
Ru.Yb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	27	10	65
Ru.Eu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	25	9,7	63
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	27	10,5	60

Em comparação com os resultados obtidos na ausência de aditivo no meio reacional, os sistemas Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram uma atividade inicial de cerca de 5 vezes menor com TiCl<sub>3</sub>, evidenciando o efeito marcante da presença do aditivo provavelmente sobre as constantes de transferência de massa. O aumento induzido pelo TiCl<sub>3</sub> no rendimento máximo e na seletividade dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados com lantanídeos, para valores próximos ao sistema Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e acima dos valores obtidos para o catalisador de referência Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugere que também pode haver um efeito diferenciado do TiCl<sub>3</sub> sobre os sítios ativos de Ru desses catalisadores, o qual pode alterar as taxas de hidrogenação na superfície dos catalisadores.

**Tabela 3.11 – Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados, na ausência e na presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio	$k_1 \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$k_3 \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2/k_1$ ( $\alpha$ )	$k_3/k_1$ ( $\beta$ )	$S_o$ (%)
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,8	94	26	11	3,0	25
Ru.Eu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15	220	65	15	4,2	20
Ru.Sm/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16	350	56	22	3,5	22
Ru.Yb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15	230	60	16	4,0	20
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	23	180	40	7,8	1,7	37
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	3,1	16	8,7	5,0	2,8	26
Ru.Eu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	3,6	14	7,2	3,8	2,0	33
Ru.Sm/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	3,8	12	6,8	3,2	1,8	36
Ru.Yb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	3,7	13	7,4	3,5	2,0	33
Ru.Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	4,0	15	7,2	3,8	1,8	36

Na ausência de TiCl<sub>3</sub>, os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados com lantanídeos apresentam rendimentos máximos e seletividades menores que o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme pode se observar na Tabela 3.10. Após a adição de TiCl<sub>3</sub> ao meio reacional, todos os sistemas Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com aditivos lantanídeos tiveram suas

constantes da taxa de dessorção e de adsorção de cicloexeno afetadas, de tal forma que os resultados de seletividade e rendimento máximo obtidos com esse sistema foram muito próximos ao do sistema Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

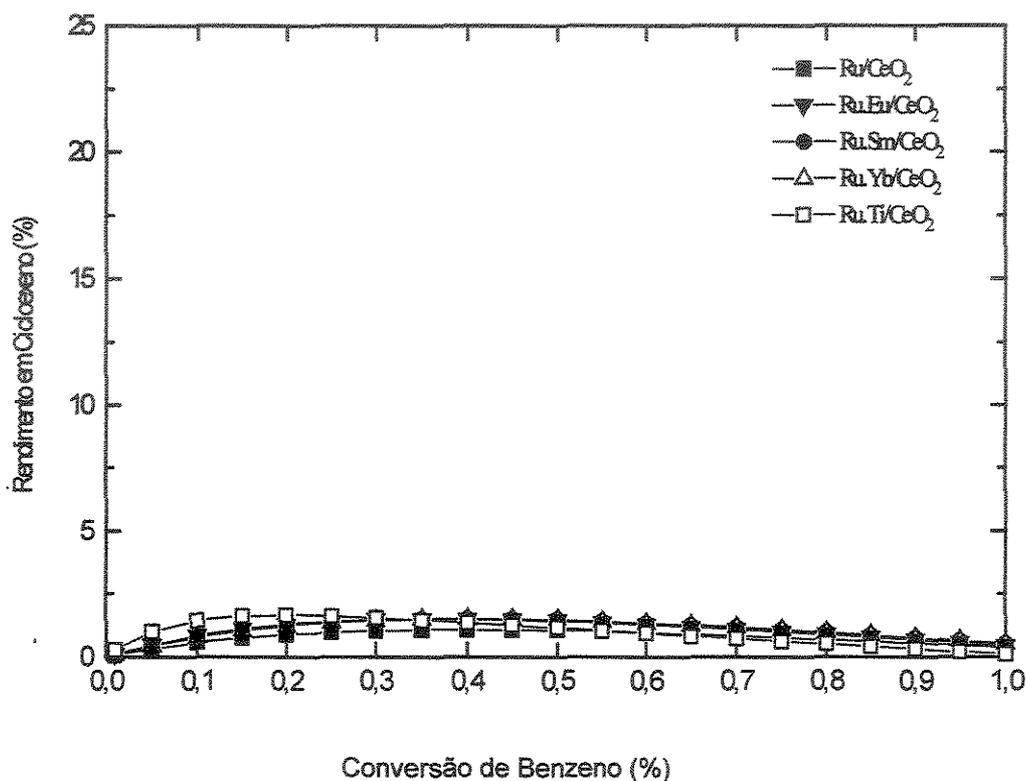
Desta forma, os resultados obtidos para os catalisadores da série Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levam a crer que o efeito do aditivo TiCl<sub>3</sub> não se dá somente sobre as constantes das taxas de adsorção e dessorção dos componentes, mas através de um aumento na resistência seletiva da camada aquosa à transferência de massa do benzeno, cicloexeno e hidrogênio. A presença do aditivo TiCl<sub>3</sub> no meio reacional pode ter, também, um efeito sobre as constantes das taxas de hidrogenação na superfície dos catalisadores, por meio de uma interação com os sítios ativos de Ru desses catalisadores, talvez induzido pelo Ti do aditivo, tanto no caso da presença quanto da ausência de aditivos nos catalisadores.

### *c. Catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> na ausência de aditivos no meio reacional*

A Figura 3.17 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru.Eu/CeO<sub>2</sub>, Ru.Sm/CeO<sub>2</sub>, Ru.Yb/CeO<sub>2</sub> e Ru.Ti/CeO<sub>2</sub>, no caso da ausência de aditivos no meio reacional. Conforme se pode observar, o rendimento de cicloexeno obtido para todos os catalisadores da série é praticamente igual ao do sistema Ru/CeO<sub>2</sub>, tendo-se um rendimento máximo em torno de apenas 1,5%.

A conversão do ponto de máximo rendimento de cicloexeno para os catalisadores da série é de 40%, exceto para o catalisador Ru.Ti/CeO<sub>2</sub>, que apresentou seu ponto de rendimento máximo para uma conversão da ordem de 25% (Tabela 3.12, item 3.6.3.d, pág. 124). A seletividade inicial do catalisador Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> está em 20%, maior que a seletividade dos demais catalisadores da série, que ficou em 10%. No entanto, o parâmetro  $\underline{g}$  para o sistema aditivado com Ti foi o maior da série, o que representa a maior constante da taxa de adsorção de cicloexeno. Desta forma, o rendimento máximo obtido para Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> foi da mesma ordem de grandeza dos demais catalisadores (1,5%). Os resultados obtidos com os catalisadores de Ru suportados em CeO<sub>2</sub>, na ausência de aditivos no meio re-

acional, sugerem que um aumento no rendimento de cicloexeno requer mais do que uma ação de aditivos sobre os sítios ativos de rutênio. Isso porque os efeitos dos mesmos aditivos, provenientes dos mesmos sais precursores levaram a resultados significativamente melhores quando utilizados como aditivos no meio reacional, conforme resultados apresentados na Figura 3.14.



**Figura 3.17 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados e na ausência de aditivos no meio reacional.**

Pode-se constatar, no entanto, que a presença de Ti na superfície do catalisador é responsável por uma seletividade em cicloexeno mais elevada (53%, Tabela 3.14, item 3.6.3.d pág. 125), nas condições relativas ao início da reação. Os resultados mostram também que as condições de transferência de massa não são favoráveis para os sistemas suportados em CeO<sub>2</sub> na ausência de aditivos no meio reacional, o que fica evidenciado pelas elevadas constantes da taxa de adsorção do cicloexeno, traduzidos pelos elevados valores observados para o parâmetro  $\alpha$  (na faixa entre 40 e 50).

*d. Catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> na presença do aditivo TiCl<sub>3</sub> no meio reacional*

A Figura 3.18 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru.Eu/CeO<sub>2</sub>, Ru.Sm/CeO<sub>2</sub>, Ru.Yb/CeO<sub>2</sub> e Ru.Ti/CeO<sub>2</sub>, no caso da presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional.

Os resultados são expressivamente melhores com relação aos obtidos na ausência do aditivo no meio reacional. Com a adição de TiCl<sub>3</sub> ao meio, os rendimentos máximos aumentaram de 1,5% para valores compreendidos entre cerca de 14 e 20% (Tabela 3.12), enquanto que as seletividades se elevaram de 10 a 20% para valores entre 50 e 85% (Tabela 3.13). Os parâmetros cinéticos, por sua vez, levaram a um expressivo aumento da constante da taxa de dessorção e a uma diminuição na constante da taxa de adsorção do cicloexeno.

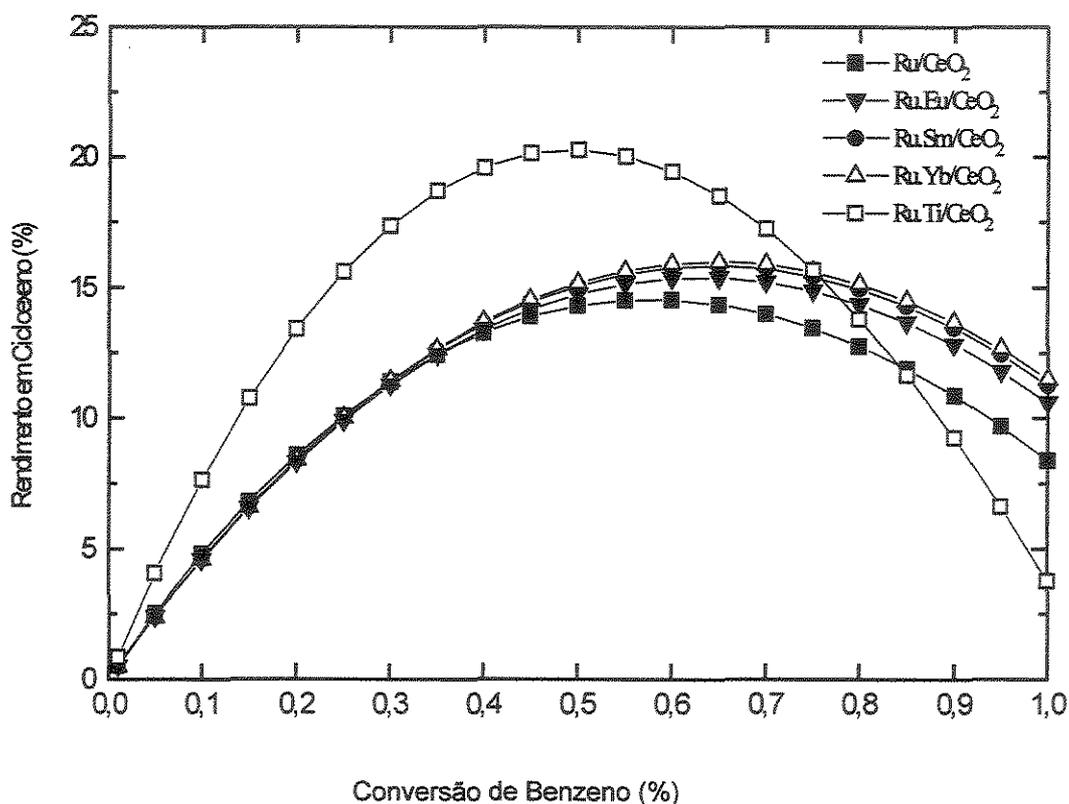


Figura 3.18 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> na presença do aditivo TiCl<sub>3</sub> no meio reacional.

Como se observam nas Tabelas 3.13 e 3.14, os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> com aditivos lantanídeos conduziram a rendimentos máximos e seletividades muito próximos aos do sistema de referência Ru/CeO<sub>2</sub>. Para esses catalisadores, o rendimento máximo obtido foi de aproximadamente 15% para uma conversão em torno de 65%. Os valores dos parâmetros cinéticos  $\alpha$  (em torno de 2,2) revelam uma baixa constante da taxa de adsorção de cicloexeno, menor que para o catalisador de referência Ru/CeO<sub>2</sub> ( $\alpha = 2,9$ ). O valor do parâmetro  $\beta = 1$ , no entanto, foi igual tanto para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> com aditivos lantanídeos quanto para o sistema de referência, tendo-se uma seletividade inicial em torno de 50% para esses sistemas.

**Tabela 3.12 – Rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{\max}$ ) e taxa inicial de reação ( $v_0$ ) para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados, na ausência e na presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio reacional	$V_0$ (mmol benz/l.min.g <sub>cat</sub> )	R máx. (%)	X (%)
Ru/CeO <sub>2</sub>	-	339	1,1	40
Ru.Sm/CeO <sub>2</sub>	-	160	1,5	40
Ru.Yb/CeO <sub>2</sub>	-	191	1,5	40
Ru.Eu/CeO <sub>2</sub>	-	166	1,4	40
Ru.Ti/CeO <sub>2</sub>	-	15	1,5	25
Ru/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	34	14,8	57
Ru.Sm/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	79	15,6	65
Ru.Yb/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	74	14,5	68
Ru.Eu/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	72	14,2	69
Ru.Ti/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	6	20	47

Tal como no caso da ausência do aditivo TiCl<sub>3</sub> no meio reacional, o sistema Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> conduziu aos maiores rendimentos em cicloexeno, tendo-se um rendimento máximo de 20% para a mais baixa conversão (em torno de 47% - Tabela 3.12) dentre os catalisadores da série. O fato de ter um rendimento máximo

para uma baixa conversão no caso do sistema Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> pode estar relacionado basicamente a dois fatores: 1 – uma elevada seletividade inicial em cicloexeno do catalisador (85%), levando a um aumento na concentração do intermediário na fase orgânica, o que resulta diretamente num aumento da taxa de adsorção do cicloexeno na superfície do catalisador; 2 – um valor do parâmetro  $\alpha$  para o sistema (2,7), representando uma constante da taxa de adsorção do cicloexeno, que ainda não é baixa o suficiente para manter o cicloexeno formado na fase orgânica. Por outro lado, quanto ao menor valor do parâmetro  $\beta$  obtido para o sistema Ru.Ti/CeO<sub>2</sub> (0,2 – Tabela 3.13), com relação aos demais sistemas desta série, o resultado revela uma constante da taxa extremamente favorável à dessorção do cicloexeno, em detrimento de hidrogenação a cicloexano, o que levou à elevada seletividade de 85% no início da reação.

**Tabela 3.13 – Parâmetros cinéticos e seletividade inicial obtidos para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> aditivados, na ausência e na presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional.**

Catalisador	Aditivo no meio	$k_1 \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$k_3 \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2/k_1$ ( $\alpha$ )	$k_3/k_1$ ( $\beta$ )	S <sub>0</sub> (%)
Ru/CeO <sub>2</sub>	-	5,4	300	68	56	13	7,4
Ru.Eu/CeO <sub>2</sub>	-	8,5	360	68	42	8,0	11
Ru.Sm/CeO <sub>2</sub>	-	7,4	300	67	40	9,0	10
Ru.Yb/CeO <sub>2</sub>	-	8,8	350	79	40	9,0	10
Ru.Ti/CeO <sub>2</sub>	-	0,8	40	3,2	50	4,0	20
Ru/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	8,7	25	7,6	2,9	0,9	53
Ru.Eu/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	17	39	17	2,3	1,0	50
Ru.Sm/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	18	41	18	2,2	1,0	50
Ru.Yb/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	18	38	18	2,2	1,0	50
Ru.Ti/CeO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	2,1	5,7	0,37	2,7	0,2	85

O conjunto de resultados obtidos no presente estudo revela que o catalisador Ru.Ti/CeO<sub>2</sub>, empregado na presença de TiCl<sub>3</sub> no meio reacional, reúne uma

série de características favoráveis para a hidrogenação parcial do benzeno, nas condições empregadas no trabalho experimental. Dentre essas características, podem-se destacar: 1-a natureza hidrofílica do suporte  $\text{CeO}_2$ , que age favorecendo a dessorção e isolamento do cicloexeno para a fase orgânica; 2- a baixa área superficial específica do  $\text{CeO}_2$ , que também favorece a dessorção do cicloexeno, inibindo a reação direta do benzeno a cicloexano; 3- os efeitos do aditivo Ti presente sobre os sítios ativos de Ru, o que parece diminuir a constante de hidrogenação do cicloexeno; 4 – Os efeitos da presença do aditivo  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional, que levam a uma menor taxa de adsorção do cicloexeno para a superfície do catalisador. 5 - Efeitos adicionais do Ti proveniente do  $\text{TiCl}_3$ , enquanto aditivo presente no meio reacional, levam também a uma diminuição da constante da taxa de hidrogenação do cicloexeno. 6 - A possibilidade da existência de efeitos de armazenagem do  $\text{H}_2$  pelo  $\text{CeO}_2$ , levando a uma competição entre o metal e o suporte pelo hidrogênio, o que diminuiria a fração de recobrimento de  $\text{H}_2$  nos sítios ativos de Ru na superfície do catalisador, aumentando a seletividade em cicloexeno.

Tais características levam a considerar o sistema  $\text{Ru/CeO}_2$  como sendo um catalisador promissor para a hidrogenação parcial do benzeno, notadamente quando aditivado com Ti e com a presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional.

## Conclusões e Sugestões

O presente trabalho permitiu estudar a influência dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  sobre o desempenho de catalisadores à base de rutênio, destinados a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com a presença de água. Além disso, este estudo possibilitou avaliar o emprego dos lantanídeos Eu, Sm, Yb, bem como do Ti, como aditivos utilizados tanto em catalisadores à base de rutênio, quanto no meio reacional.

A metodologia experimental adotada se mostrou adequada para a obtenção dos resultados pretendidos, cuja discussão foi realizada à luz das informações disponíveis na literatura especializada. Os resultados obtidos revelam que os suportes e aditivos estudados intervêm de maneira diversificada e complexa na formação da fase ativa dos catalisadores de Ru e, conseqüentemente, influenciam significativamente o comportamento catalítico do mesmo na hidrogenação do benzeno.

No estudo da influência do suporte sobre o teor de cloro residual no catalisador, observou-se que para todos os suportes estudados, após os tratamentos térmicos de secagem, calcinação e redução, cerca de 65% do cloro é removido do catalisador, restando ainda 35% do cloro adicionado quando da impregnação. Já a adição de promotores Eu, Sm, Yb e Ti ao catalisador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  praticamente não influenciou o teor de cloro residual no sólido, embora esse promotores sejam de origem de compostos clorados.

No estudo da influência dos suportes na quimissorção de  $\text{H}_2$ , observou-se que o catalisador  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  apresenta a maior capacidade de quimissorção de hidrogênio da série. Atribuiu-se tal resultado à grande capacidade de estocagem de hidrogênio do  $\text{CeO}_2$ , tanto para o óxido puro, quanto para os catalisadores metálicos suportados no óxido.

No estudo da influência do suporte sobre a redução do Ru nos catalisadores monometálicos calcinados, observam-se as presenças de picos de consumo de hidrogênio com máximo em torno de 180-210°C, atribuídos à redução

do Ru, cujos consumos de  $H_2$  sugerem que a redução desse metal ocorre predominantemente a partir de  $RuO_2$ .

Os catalisadores calcinados, reduzidos e expostos ao ar, como se esperava, apresentaram picos de consumo de  $H_2$  que representam um valor correspondente a 40% do consumo de hidrogênio estimado para a redução do metal nas análises de RTP realizados com os respectivos catalisadores apenas calcinados. Destaca-se que, para o catalisador  $Ru/CeO_2$ , a presença de três picos referentes à redução de Ru, sugere a formação de sítios metálicos com energia diferenciada neste catalisador. Com relação à influência dos aditivos Eu, Sm, Yb e Ti, na presença de aditivos nos sistemas  $Ru/Al_2O_3$  e  $Ru/CeO_2$  calcinados e reduzidos, observa-se uma oxidação ao ar menos intensa do Ru na presença de aditivos, com relação aos sistemas de referência,  $Ru/Al_2O_3$  e  $Ru/CeO_2$ . Esse efeito promotor dos aditivos Eu, Sm, Yb e Ti sobre a estabilidade da fase ativa dos catalisadores à base de  $Ru/Al_2O_3$  pode estar relacionada à baixa afinidade eletrônica desses elementos.

Os resultados dos testes catalíticos obtidos para os catalisadores monometálicos na ausência de  $TiCl_3$ , mostraram que a seqüência para o maior rendimento de cicloexeno obtida foi:  $Ru/Al_2O_3 > Ru/TiO_2 > Ru/La_2O_3 = Ru/CeO_2$ . Já com a adição de  $TiCl_3$  ao meio a situação mudou, sendo a seqüência de rendimento em cicloexeno para este caso:  $Ru/CeO_2 > Ru/TiO_2 > Ru/Al_2O_3 > Ru/La_2O_3$ . Destaca-se, no entanto, o grande incremento de rendimento e seletividade encontrado para o sistema  $Ru/CeO_2$ , que foi selecionado para estudos com aditivos, juntamente com o sistema de referência suportado em  $Al_2O_3$ . A adição de  $TiCl_3$  ao meio aumentou o rendimento máximo, tendo-se uma maior conversão no rendimento máximo e uma seletividade mais elevada, para todos os catalisadores da série. As taxas de reação, contudo, caíram fortemente com relação aos valores obtidos com esses catalisadores monometálicos sem a presença de aditivos no meio reacional. Para todos os catalisadores analisados, a adição de  $TiCl_3$  ao meio reacional levou a um efeito bem mais pronunciado sobre a constante da taxa de adsorção do cicloexeno, do que sobre a taxa de dessorção do cicloexeno para a fase orgânica.

---

Os resultados com adição de  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$  e  $\text{YbCl}_3$  ao meio reacional sugerem um efeito físico menos pronunciado no caso dos sais de lantanídeos, com relação ao caso da presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional.

Por fim, conclui-se que o catalisador  $\text{Ru.Ti/CeO}_2$ , quando empregado na presença de Ti no meio reacional, conduz aos melhores resultados para a hidrogenação parcial do benzeno, nas condições reacionais empregadas no presente estudo e representa um sistema promissor para a obtenção de cicloexeno em estudos futuros.

Desta forma, de forma a dar seqüência aos resultados obtidos, sugere-se o aprofundamento dos seguintes tópicos:

- Estudos mais aprofundados sobre a preparação de catalisadores  $\text{Ru.Ti/CeO}_2$ , bem como sobre o emprego do aditivo Ti no meio reacional.
- Influência dos tratamentos térmicos (calcinação e redução).
- Influência do teor de Ti no catalisador e no meio.
- Estudos sobre a influência da afinidade eletrônica do aditivo.
- Estudos sobre o papel do cloro no catalisador (precursores clorados e não-clorados).
- Estudos sobre a influência da área superficial específica dos catalisadores.

## Referências Bibliográficas

⇒ ABID M., TOUROUDE R. Pt/CeO<sub>2</sub> Catalysts in Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde: High Performance of Chlorine-free Catalysts. *Catal. Letters*, n.69, p.139, 2000.

⇒ ANDERSON J.R. The Catalytic Hydrogenation of Benzene and Toluene over Evaporated Films of Nickel and Tungsten. *Austr. J. Chem.*, n.10, p.409, 1957.

⇒ ANDERSON E BOUDART M. eds. *Catalysis Science and Technol.* Vol.5 Berlin, 1984.

⇒ BADANI M.V., MONNIER J.R., VANNICE M.A. Effects of Cesium and Chlorine on Butadiene Adsorption on Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *J. of Catalysis*, n.206, p.29, 2002.

⇒ BADYAL J.P.S., GELLMAN A.J. E LAMBERT R.M. Model Studies of the SMSI Phenomenon. I.CO and Hydrogen Chemistry at the Ru-Ti Interface. *J. Catalysis*, n.111, p.383, 1988.

⇒ BENESI H.A., ATKINS L.T., MOSELY R.B. Rapid Measurement of Hydrogen Chemisorption by Supported Catalytic Metals. *J. Catalysis*, n. 23, p.211, 1971.

⇒ BENSALÉM A., BOZON-VERDURAZ F. Palladium-Ceria Catalysts : Reversibility of Hydrogen Chemisorption and Redox Phenomena. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, n 91(14), p.2185, 1995.

⇒ BERNAL S. *et al.* Metal-support Interaction Phenomena in Rhodium/Ceria and Rhodium/Titania Catalysts: Comparative Study by High-resolution Transmissão Electrón Spectroscopy. *Appl. Catalysis A: Gen.*, n. 99, p.1, 1993.a.

⇒ BERNAL S. *et al.* Hydrogen Chemisorption on Ceria: Influence of the Oxide Surface Area and Degree of Reduction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, n. 89(18), p. 3499, 1993.b.

⇒ BETTA R.A.D. Measurement of Ruthenium Metal Surface Area by Chemisorption. *J. Catalysis*; n. 34, p.57, 1974.

⇒ BLANCHARD G., CHARCOSSET H. Caracterisation de Catalyseurs (bi) Metalliques (Pt,Ru) sur Support a l'aide d'un Appareil Chromatographique Automatise. *J. Chimie Physique*. n. 79/2, p.189, 1982.

⇒ BORADE R.B., ZHANG B., CLEARFIELD A. Selective Dehydrogenation of Cyclohexene to Benzene Using Pd-exchanged  $\alpha$ -zirconium Phosphate. *Catal. Letters*, n. 45, p. 233, 1997.

⇒ BORGNA A., GARETTO T.F., APESTEGUÍA C.R., NORMAND LE F., MORAWECK B. Sintering of Chlorinated Pt/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: An In Situ Study by X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Catalysis*, n.186, p.433, 1999.

⇒ CARVALHO C. M., JORDÃO E., COBO A. J. G. Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efeitos do Promotor Zinco. 11<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1996.

⇒ CARVALHO C. Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efeitos do Promotor Zinco. Campinas, Unicamp, 1996. Dissertação (Mestrado).

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

⇒ CUNHA D.S., CRUZ G.M. Hydrogenation of benzene and Toluene Over Ir Particles Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catalysis A: Gen.*, n.236, p.55, 2002.

⇒ DATYE A.K., KALAKKAD D.S., YAO M.H., SMITH DAVID J. Comparison of Metal-Support Interactions in Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub>. *J.Catalysis*. n.155, p.148, 1995.

⇒ DON J.A., PIJPERS P., SCHOLTEN J.J.F. Preparation and Surface Characterization of Nonsupported Ruthenium Catalysts. *J. of Catalysis*, n.80, p.296, 1983.

⇒ DON J.A. E SCHOLTEN J.J.F. Selectivity to Cyclohexene in the Gas-phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, n.72, p.145, 1981.

- ⇒ DRINKARD W.C.; NL Patent 7.205.832, 1972.
- ⇒ ERTL G., KNOZINGER H. E WEITKAMP J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH eds.; 1a. ed.; Weinheim, Alemanha, 1997.
- ⇒ FAJARDIE F., TEMPÉRE J., DJÈGA-MARIADASSOU G., BLANCHARD G. Benzene Hydrogenation as a Tool for the Determination of the Percentage of Metal Exposed on Low Loaded Ceria Supported Rhodium Catalysts. *J. of Catalysis*, n.163, p.77, 1996.
- ⇒ FRANK E.R., HAMERS R. J. Chlorine-Induced Restructured of Ag(111) Films Observed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Catalysis*, n.172, p.406, 1997.
- ⇒ FUKUOKA Y., NAGAHARA H. A New Cyclohexanol Process Via Cyclohexene from Benzene. in *Symposium on Alkylation, Aromatization, Oligomerization and isomerization of Short Chain Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts, Division of Petroleum Chemistry, ACS, American Chemical Society*, p. 821, 1991.
- ⇒ GAMEZ A. Étude de Catalyseurs à Base de Platine pour Électrodes de Piles à Combustible à membrane Échangeuse de Próton. Université Claude Bernard, Lyon, 1, 1996. Thèse de Doctorat,.
- ⇒ GAY I.D. Highly Disperse Ruthenium-Silica Catalysts. *J. of Catalysis*. n.80, p.231, 1983.
- ⇒ GOUPIL D. Hydrogénation Sélective de l'aldéhyde Cinnamique en Alcool Cinnamique en Présence de Catalyseurs Pt-Fe Déposés sur Charbon. Lyon, France, 1986. Thèse de Doctorat.
- ⇒ HALLER G. L. E RESASCO D. E. Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. *Adv. in Catalysis*, n.36, p.173, 1989.
- ⇒ HARTOG F. *Preparation of Cyclic Alkenes*. U.S. Patent, n.3.391.206, 1968.
- ⇒ HARTOG F., ZWIETERING P. Olefines as Intermediates in the Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons. *J. Catalysis*, n.2, p.79, 1963.

- ⇒ HEGEDOUS L.L., RUTHERFORD A. *Catalyst Design - Progress and Perspectives*. John Wiley & Sons. Inc., 1980.
- ⇒ HELGORSKY J., LÉVÊQUE A., PETZEL T., REINHARDT K.. *Rare Earth Metals*. in Ullmann's Enc. of Indl. Chem.; VHC Publisher, Inc., 1993.
- ⇒ HRONEC M., CVENGROSOVA Z., KRÁLIK M., PALMA G., CORAIN B. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Polymer-Suported Ruthenium Catalysts. *J. Molec. Catalysis A: Chem.*, n.105, p.25, 1996.
- ⇒ IMAMURA H., KONISHI T., SAKATA Y., TSUCHIYA S. Highly Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalysed by a SiO<sub>2</sub>- or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Immobilized Lanthanide Catalyst. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, n.24, p.1852, 1993.
- ⇒ IMAMURA H., KITAJIMA K., TSUCHIYA S. Selective Lanthanide-catalysed Reactions. Catalytic Properties of Sm and Yb Metal Vapour Deposition Products. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.1*, 85: 7, p.1647, 1989.
- ⇒ IMAMURA H., NISHIMURA K., SUMIOKI K., FUJIMOTO M., SAKATA Y. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexadiene and Cyclohexene by Lanthanide Precipitates Obtained from Eu or Yb Metal Solution in Liquid Ammonia. *Chem.Lett.*, n.5,p.450, 2001.
- ⇒ INGOLD K.U., SNELGROVE D.W., MACFAUL P.A., OLDROYD R.D., THOMAS J.M. Hydrophobic/hydrophilic effects on the titanium(IV)-catalyzed epoxidation of cyclohexene by tert-alkyl hydroperoxides: *Cat. Letters*, n.48, p.21, 1997.
- ⇒ IOANNIDES T., VERYKIOS X.E. Interaction of Benzene and Toluene with Rh Dispersed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Carriers. *J. of Catalysis* n.143, p.175, 1993.
- ⇒ ITO K., OHSHIMA M., KUROKAWA H., SUGIYAMA K., MIURA H. Effect of Residual Cl- derived from Metal Precursors on Catalytic Activity in the Hydrogenation of Naphtalene over Supported Pd Catalysts. *Catal. Communications*, n.3-11, p.527, 2002.

⇒ JOHNSON M.F.L., MOOI J. Cerium Dioxide Crystallite Sizes by Temperature-Programmed Reduction. *J. of Catalysis*, n.103, p.502, 1987.

⇒ JOHNSON M. M., NOWACK G. P. Cyclic Olefins by Selective Hydrogenation of Aromatics. *J. Catalysis*, n.38, p.518, 1975.

⇒ KANEKOA, E. Y., PULCINELLI S. H., SILVA V. T., SANTÍLLIA C. V. Sol-gel Synthesis of Titânia-Alumina Catalysts supports. *Appl. Catalysis A: Gen.*, n.235, p.71, 2002.

⇒ KIM J.G., SHYU J.Z., REGALBUTO J.R. The Effect of Calcination on H<sub>2</sub> Spillover in Pt/MoO<sub>3</sub>. *J. of Catalysis*, n.139, p.153, 1993.

⇒ KONDARIDES D.I., VERYKIOS X.E. Effect of Chlorine on the Chemisorptive Properties of Rh/CeO<sub>2</sub> Catalysts Studied by XPS and Temperature Programmed Desorption Techniques. *J. of Catalysis*, n.174, p.52, 1998.

⇒ KONDARIDES D.I., ZHANG Z., VERYKIOS X.E. Chlorine-Induced Alterations in Oxidation State and CO Chemisorptive Properties of CeO<sub>2</sub>-Supported Rh Catalysis. *J. Catalysis*, n.176, p.536, 1998.

⇒ KOOPMAN P.G., BUURMANS H.M.A., KIEBOOM A.P.G. E BEKKUM H. VAN. Solvent-Reactant-Support Interactions in Liquid Phase Hydrogenation. *J. of the Royal Nether. Chem. Soc.*, n.100/4, p.156, 1981.

⇒ KRYACHKO E. S., ARBUZNIKOV, A. V., HENDRICKX M. F. A. Modeling Chemisorption of Benzene and Its Hydrogenation on Platinum Surfaces. 1. Complexes of Benzene with Pt and Pt<sub>2</sub>. *J.Phys.Chem.B*, n.105,v.17, p.3557, 2001.

⇒ KUBICKA H., KUZNICKA B. Hydrogen Adsorption and Hydrogen-Oxygen Titration on  $\gamma$ -Alumina Supported Ruthenium. *React. Kinet. Catal. Lett.*, n.8/2, p.131, 1978.

⇒ LAACHIR A. *et al.* Reduction of CeO<sub>2</sub> by Hydrogen. *J. Chem. Soc. Faraday Tans.*, n.87(10), p.1601, 1991.

⇒ LEVY P-J., PRIMET M. States of Hydrogen Adsorption on Platinum-Alumina and Platinum-Ceria Catalysts. *Appl. Catalysis*, n.70, p.236, 1991.

- ⇒ LIN S.D., VANNICE M.A. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Over Supported Pt Catalysts. *J of Catalysis*, n.143, p.563, 1993.
- ⇒ LU K. E TATARCHUK B. Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium: Influence of Adsorbed Chlorine on Accurate Surface area Measurements. *J. Catalysis*, n.106, p.166, 1987.
- ⇒ MATSUNAGA F., FUKUHARA H., YASUHARA M. (A)Process for Producing Phenol. EP 0 316 142 A2, 1988.
- ⇒ MERTZWEILLER F., DONATE P. M., COBO A. J. G., MENDES M. J. Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio: Influência do Solvente e do Suporte. *7º Seminário Brasileiro de Catálise*, pp. 361, 1993.
- ⇒ MERTZWEILLER F., DONATE P. M., MENDES M. D. J., COBO A. J. G. Hidrogenação Parcial do Benzeno em Catalisadores de Rutênio: o Papel da Água no Solvente. *XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise*, n.1, p.157, 1994.
- ⇒ MILONE C., NERI G., DONATO A., MUSOLINO M. G., MERCADANTE L. (A) Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catalysis*, n.159, p.253, 1996.
- ⇒ MITSUI O., FUKUOKA Y. (A)Process for Producing Cycloolefins. Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka, Japan, U.S. Patent 4,678,861, 1987.
- ⇒ MIYAZAKI A., BALINT I., AIKA K., NAKANO Y. Preparation of Ru Nanoparticles Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Novel Catalytic Activity for Ammonia Synthesis. *J. Catalysis*, n.204, p.364, 2001.
- ⇒ MIZUKAMI F., NIWA S.-I., OHKAWA S., KATAYAMA A. Properties of Sol-Gel Derived Ru.Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts and Role of Water in the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with the Catalysts. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*. M. Guisnet, et al. eds; Elsevier, Amsterdam, p337, 1993.
- ⇒ MOLINA R., PONCELET G. Hydrogenation of Benzene over Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Ni(II) Acetylacetonate. *J.of Catalysis*, n.199, p.162, 2001.

⇒ MONTI D.A. E BAIKER A. TPR. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters. *J.Catalysis*, n.83, p.323, 1983.

⇒ MOURA A.G., COBO A.J.G., RICHARD D. Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à base de Ru/TiO<sub>2</sub>. in *XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Porto, 2000.

⇒ MOURA A.G., COBO A.J.G., RICHARD D. Influência do Ti em Catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a Hidrogenação Parcial do Benzeno. in *10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1999.a.

⇒ MOURA A.G., COBO A.J.G., RICHARD D. Catalisadores de Ru.Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a Hidrogenação Parcial do Benzeno. in *I Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química / Unicamp*, Campinas, 1999.b.

⇒ MOURA A.G. Influência do Titânio em Catalisadores à base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno. Unicamp, 1998, 94p, Dissertação (Mestrado).

⇒ NAGAHARA H. E KONISHI M. *Process for Producing Cycloolefins*. European Patent Application, 0220525, 1986.

⇒ NAWDALI M., BIANCHI D. The Impact of the Ru Precursor on the Adsorption of CO on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Amount and Reactivity of the Adsorbed Species. *Appl. Catalysis A: Gen.* n.231, p.45, 2002.

⇒ NIWA S., MIZUKAMI F., ISOYAMA S. E TSUCHIYA T. Partial Hydrogenation of Benzene with Ruthenium Catalysts Prepared by a Chemical Mixing Procedure: Preparation and Properties of the Catalysts. *J. of Chem. Tech. Biotechnol.*, n.36, p.236, 1986.

⇒ NORMAND F. LE, HILAIRE L., KILI K., KRILL G., MAIRE G. Oxidation State of Cerium in Cerium-based Catalysts Investigated by Spectroscopic Probes. *J. Phys.Chem.*, n.92, p.2561, 1988.

⇒ NUNES P.P E ALMEIDA V.C. Influência do Sal Precursor nas Características dos Catalisadores de Ru Suportado em Sílica e Alumina. *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, p.467, 1990.

⇒ ODENBRAND C. U. I., ANDERSON S. L. T. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst : Physical and Chemical Characterisation of Iron-Poisoned Catalysts in Relation to Their Catalytic Performance. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, n.32, p.691, 1982.

⇒ ODENBRAND C. U. I., ANDERSON S. L. T. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst : An ESCA Study of Titanium Poisoned Catalysts. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, n.33A, p.150, 1983.

⇒ ODENBRAND C. U. I., LUNDIN S. T. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane on a Ruthenium Catalyst : Influence of Some Reaction Parameters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, n.30, p.677, 1980.

⇒ ODENBRAND C. U. I., LUNDIN S. T. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst : Effect of Poisons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, n.31, p.660, 1981.

⇒ PÁAL Z. E MENON P. G. Hydrogen Effects in Metal Catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, n.25(2), p.229, 1983.

⇒ PAULIS M., PEYRARD H., MONTES M. Influence of Chlorine on the Activity and Stability of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Complete Oxidation of Toluene. *J. of Catalysis*, n.189, p.30, 2001.

⇒ PERRICHON V., LAACHIR A., BERGERET G., FRÉTY R., TOURNAYAN L. Reduction of Cerias with Different Textures by Hydrogen and their Reoxidation by Oxygen. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* n.90(5), p.773, 1994.

⇒ PÉZ, G.P. E CRISSEY R.K. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with Zirconium Hydride Catalysts. *J. of Molecular Catalysis*, n.21, p.393, 1983.

⇒ REBHAN D.M., HAENSEL V. A Kinetic and Mechanistic Study of Cyclohexene Disproportionation: Na Example of Irreversible Hydrogen Transfer. *J. of Catalysis*. n.111, p.397, 1988.

⇒ RICHARD D. Préparation, Caractérisation et propriétés Catalytiques de Petits Agrégats sur Supports Carbonés. Université Claude Bernard Lyon, 1, 1988. Tese (Doutorado).

⇒ RICHARD D., TANCHOUX N., GALLETOT P. Novos Catalisadores Coloidais à Base de Rutênio para a Hidrogenação Seletiva de Tolueno em Metilciclohexeno. *in XVI Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Córdoba, 2, 1311, 1996.

⇒ RONCHIN L., TONIOLO L. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using a suspended Ru Catalyst in a Mechanically Agitated Tetrphase Reactor. *Catal. Today*, n. 48/1-4, p.255, 1999.

⇒ ROSYNEK M.P. Catalytic Properties of Rare Earth Oxides. *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, n.16(1), p.111, 1977.

⇒ SAYARI A., WANG H.T., GOODWIN JR. J.G. Surface Structure of Reversible/Weak H<sub>2</sub> Chemisorption on Supported Ru. *J. Catalysis*, n.93, p.368, 1985.

⇒ SCHOENMAKER-STOLK M.C., VERWIS J.W., DON J.A. E SCHOLTEN J.J.F. The Catalytic Hydrogenation of Benzene over Supported Metal Catalysts. 1-Gas-phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium-on-Silica. *Applied Catalysis*, n.29, p.73, 1987.

⇒ SHIFLETT K.W. E DUMESIC J. A. Ammonia Synthesis as a Catalytic Probe of Supported Ruthenium Catalyst: the Role of the Support and the Effect of Chlorine. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, n.20, p.246, 1981.

⇒ SCIRÈ S., MINICÒ S., CRISAFULLI C. Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Supported Pd and Pd-Ca Catalysts: An Investigation on the Influence of Different Supports and Pd Precursors. *Appl. Catalysis A: Gen.*, n.235, p.21, 2002.

⇒ SIEGEL S., SMITH G. V., DMUCHOVSKY B., DUBBEL B., HALPERN W.; "The Stereochemistry of Hydrogenation of the Isomeric Xylenes and *p*-tert-Butyltoluene over a Platinum Catalyst." *J. Am. Chem. Society*, 84, 3136, 1962.

⇒ SILVA, J.W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em Catalisadores à base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*"; Tese de Mestrado ; Unicamp, 2000.

⇒ SILVESTRE-A J., RODRIGUEZ-R. F., SEPÚLVEDA-E. A. *Improved Metal-Support Interaction in Pt/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts after Zinc Addition*. J. Catalysis, 210-1, 127, 2002.

⇒ SIMON L.J., VAN OMMEN J.G., JENTYS A., LERCHER J.A. *Sulfur-Tolerant Pt-Supported Catalysts for Benzene Hydrogenation*"; J. Catalysis 203, 434, 2001.

⇒ SOEDE M. *The Partial Hydrogenation of Aromatics*. Tese de Doutorado ; Technische Universiteit Delft, Holanda, 1996.

⇒ SOEDE M., MAKKEE M., SCHOLTEN J. J. F. E MOULIJN J. A. *Selective Hydrogenation and Dehydrogenation*. in DGMK-Conference, Kassel, Germany 103, 1993.

⇒ SRINIVAS S.T., KANTA RAO P. *Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and Its Influence on the Hydrogenation of Benzene*"; J.of Catalysis 148, 470, 1994.

⇒ Stamicarbon, N.V. Belgian Patent, 660 742, 1965

⇒ STEEN V. DER P.J., SCHOLTEN J.J.F. *Selectivity to Cyclohexene in the .. – I. Adsorption of the Reaction Modifiers, Water and e-Caprolactam, on Ruthenium*. Appl. Catalysis 58, 281, 1990.

⇒ STEEN V. DER P.J., SCHOLTEN J.J.F. *Selectivity to Cyclohexene in the .. – II. Catalytic Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene and Cyclohexane*. Appl. Catalysis 58, 291, 1990.

⇒ Stanford Research Institute. *Phenol from benzene via cyclohexene*. N.22c, p.7.1 - 7.21.

⇒ STRUIJK J., D'ANGREMOND M., REGT W. J. M. L.-D., SCHOLTEN J. J. F. *Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysts in the Presence of an Aqueous Salt Solution. I. Preparation,*

Characterization of the Catalyst and Study of a Number of Process Variables. *Appl. Catal., A*, n.83, p.263, 1992.a.

⇒ STRUIJK J., MOENE R., KAMP T. V. D., SCHOLTEN J. J. F. Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysts in the Presence of an Aqueous Salt Solution. II. Influence of Various Salts on the Performance of the Catalyst. *Appl. Catal., A*, n.89, p.77, 1992.b.

⇒ STRUIJK J., SCHOLTEN J. J. F. Selectivity to Cyclohexenes in the Liquid Phase Hydrogenation of Benzene and Toluene over Ruthenium Catalysts, as Influenced by Reaction Modifiers. *Appl. Catal., A*, n.82, p.277, 1992.

⇒ SURYAWANSHI P.T. E MAHAJANI V.V. Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst. *J. Chem. Tech. Biotechnology*; n.69, p.154, 1997.

⇒ TAUSTER S. J., FUNG S. C., GARTEN R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO<sub>2</sub>. *J. Amer. Chem. Soc.*, n.100, p.170, 1978.

⇒ THOMAS J.M. E LAMBERT R.M. *Characterisation of Catalysts*. John Wiley & Sons, 1a. edição, London, 1980.

⇒ TOURNAYAN L., MARCILIO N.R., FRETY R. Promotion of Hydrogen Uptake in Cerium Dioxide. *Appl. Catalysis*, n.78, p.31, 1991.

⇒ TROVARELLI A. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-containing Materials. *Catal. Rev- Sci. Eng*, n.38, p.439, 1996.

⇒ TROVARELLI A. ET AL. Rh-CeO<sub>2</sub> Interaction Induced by High-Temperature Reduction. *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, n.88(9), p.1311, 1992.

⇒ VANNICE M. A., GARTEN R. L. The Influence of the Support on the Catalytic Behavior of Ruthenium in CO/H<sub>2</sub> Synthesis Reactions. *J. Catalysis*, n.63, p.255, 1980.

⇒ VINIEGRA M., GOMEZ R., GONZALEZ R. D. The Role of Support in the Catalytic Hydrogenation of Benzene over Ruthenium Catalysts. *J. Catalysis*, n.111, p.429, 1988.

⇒ VLEEMING J.H., KUSTER B.F.M., MARIN G.B. Effect of Platinum Particle Size and Catalyst Support on the Platinum Catalyzed Selective Oxidation of Carbohydrates. *Cat. Letters*, n.46, p.187, 1997.

⇒ WU K., WANG D., WEI X., CAO Y., GUO X. The Role of Chlorine in Oxygen Adsorption on Ag(111). *J.of Catalysis* n.140, p.370, 1993.

⇒ WULFF-DOERING J. E POLANEK P.; EP 4,331,839,20 , 1993.

⇒ YAMAGUCHI T., IKEDA N., HATTORI H., TANABE K. *Surface and Catalytic Properties of Cerium Oxide*, 67, 324, 1981.

⇒ YANG C. E GOODWIN Jr. J.G. Reversible Chemisorption on Highly Dispersed Ru Catalysts. *J. Catalysis*, n.78, p.182, 1982.

⇒ YOSHIDA T. ; AONUMA T, *Kogyo Kagaku Zasshi*, n.73, p.1931, 1970.

⇒ ZHANABAEV B. Z., ZANOZINA P. P., Uteibaev B. T. Selective Hydrogenation of Benzene on a Ruthenium Catalyst. *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, n.32, p.191, 1991.

⇒ ZOTIN F. M. Z.; Estudo das Propriedades Físico-químicas de Catalisadores à base de CeO<sub>2</sub> e Pd-CeO<sub>2</sub> Modificados por Alcalinos. Unicamp, 1985. Tese (Doutorado).

⇒ ZOTIN F.M.Z., Tournayan L.,Varloud J., Perrichon V., Fréty R. Temperature-programmed Reduction : Limitation of the Technique for Determining the Extent of Reduction of Either Pure Ceria or Ceria Modified by Additives.*App. Catalysis A: Gen.*, n.98, p.99, 1993.