

UNICAMP

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

**HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO COM
CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃: INFLUÊNCIA DO
PROMOTOR ZINCO**

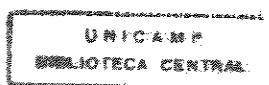
Autor: Cesar Mariano de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA
QUÍMICA COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Novembro / 1996

Campinas - SP



UNIVERSIDADE... BC
CHAMADA: Unicamp
253h
Ea.
CURSO: 30105
C281197
C D
ECO: RB 11 100
PA: 13-05-97
CPD

CM-00097444-5

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

C253h Carvalho, Cesar Mariano de
Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de
Ru/Al₂O₃: influência do promotor zinco / Cesar Mariano
de Carvalho.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

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

1. Catálise.* 2. Hidrogenação.* 3. Rutênio.* 4.
Catalisadores de metal.* I. Gomez Cobo, Antonio José. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) do Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP - Campinas - SP.

Ao Professor Dr. Antonio José Gomez Cobo pela sua dedicação e empenho na orientação dos trabalhos da tese.

Ao Professor Dr. Mário de Jesus Mendes pelo apoio profissional, tendo-me acolhido em seu laboratório para a realização dos ensaios de preparação e caracterização dos catalisadores.

À Rhodia S.A., por ter permitido a realização dos testes catalíticos e análises cromatográficas em seu Centro de Pesquisas de Paulínia.

À Professora Dra. Elizabete Jordão pelo interesse com o qual acompanhou o desenvolvimento deste trabalho, participando ativamente da sua realização e da banca examinadora desta tese.

Ao Dr. Dominique Richard, pesquisador do “Institut de Recherches sur la Catalyse (CNRS-Lyon-França)”, pela análise do Memorial de Tese e pela sua participação na banca examinadora desta tese.

Ao professor Dr. Yoshitaka Gushiken e à técnica de laboratório Neusa Maria Couto de Moraes, do Instituto de Química da UNICAMP, pela realização das análises de área superficial B.E.T..

Ao Professor Dr. Oswaldo Luiz Alves e à técnica de laboratório Helena Almeida da Silva, do Instituto de Química da UNICAMP, pela realização das análises de difração de raios-X.

Ao Sandro P. Zella, técnico de laboratório do LDPC-FEQ, pelo auxílio diário nos trabalhos experimentais.

Aos colegas do LDPC, Arislete, Antonio Benedito, Alexandre, Alberto, Marcos e Emerson.

Ao colega Marcelo Marcus Perim, pela sua essencial ajuda durante os meus primeiros meses de moradia na cidade de Campinas e pela sua amizade.

A todos os funcionários da FEQ e da UNICAMP pela sua amabilidade e companheirismo durante o período de minha estada nesta Universidade.

À CAPES pela confiança e auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

A Deus pela capacidade e oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais e irmãos pela educação e apoio durante toda a minha vida.

À minha esposa Jussara, pelo apoio psicológico, emocional e estrutural, sempre me incentivando a continuar este trabalho, abrindo mão de muitos momentos em que poderíamos estar compartilhando juntos.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência do zinco sobre as propriedades físicas e químicas de catalisadores à base de Ru-Zn/Al₂O₃, empregados na reação de hidrogenação parcial de benzeno, visando a obtenção de ciclohexeno.

Para tanto, catalisadores suportados em alumina contendo teores variados de rutênio e zinco foram preparados pelo método da co-impregnação a seco. A caracterização dos sólidos foi efetuada empregando-se as técnicas de DRX, área superficial B.E.T., análise química de cloro residual e TPR. Os desempenhos catalíticos para a reação de interesse foram avaliados em um reator trifásico, agitado, sob pressão de hidrogênio de 50 bar e temperatura de 140 °C, utilizando-se metilciclohexano como solvente. A composição do meio reacional ao longo da reação foi determinada por cromatografia gasosa, e o correspondente consumo de hidrogênio foi registrado em função do tempo.

Os resultados experimentais revelam que a incorporação de zinco aos catalisadores à base de rutênio conduz a alterações significativas nos perfis de TPR, no teor de cloro residual e nos valores da área superficial específica dos sólidos estudados. Estas mudanças também se verificam nas propriedades catalíticas, através de um aumento no rendimento em ciclohexeno até um determinado teor de zinco no catalisador. Contudo, este comportamento é acompanhado de uma diminuição da atividade do catalisador com o aumento do teor de zinco, de acordo com os resultados relatados na literatura para o caso de diferentes promotores.

ÍNDICE

Introdução	1
1 Capítulo I: Revisão Bibliográfica	3
1.1 Hidrogenação Parcial do Benzeno	3
1.1.1 Características da Reação	3
1.1.2 Breve Histórico	4
1.1.3 Importância Industrial	5
1.1.4 Sistemas Catalíticos	8
1.2 Influência das Condições de Reação em Meio Trifásico	9
1.2.1 Pressão de Hidrogênio	9
1.2.2 Velocidade de Agitação	9
1.2.3 Temperatura de Reação	11
1.3 Os Catalisadores à Base de Rutênio	13
1.3.1 Suporte	13
1.3.2 Sais Precusores	14
1.3.3 Promotores Metálicos	15
1.3.4 Influência da Massa de Catalisador	17
1.3.5 Ativação do Catalisador	19
1.4 Efeitos da Natureza do Meio Reacional	20
1.4.1 Solvente Orgânico	20
1.4.2 O Papel da Água	21
1.4.3 Aditivos	23
1.5 Conclusões	26

2	Capítulo II: Técnicas Experimentais	28
2.1	Formulação e Preparação dos Catalisadores	28
2.2	Caracterização dos Catalisadores	30
2.2.1	Área Superficial Específica B.E.T.	31
2.2.2	Difração de Raios-X	33
2.2.3	Redução a Temperatura Programada	35
2.2.4	Análise de Cloro Residual	37
2.3	Testes Catalíticos	38
2.3.1	Condições de Reação	39
2.3.2	Determinação da Velocidade Inicial da Reação	40
2.3.3	Análise Cromatográfica	42
3	Capítulo III - Resultados Experimentais	44
3.1	Caracterização dos Catalisadores	44
3.1.1	Área Superficial B.E.T.	44
3.1.2	Difração de Raios-X	45
3.1.3	Análise de Cloro Residual	47
3.1.4	Redução a Temperatura Programada (TPR)	48
3.2	Testes Catalíticos	53
3.2.1	Influência da Massa de Catalisador Sobre a Velocidade da Reação	53
3.2.2	Desempenho Catalítico na Hidrogenação de Benzeno	53
	Conclusões e Sugestões	57
	Referências Bibliográficas	59

INTRODUÇÃO

As olefinas têm sido compostos de grande interesse industrial, devido à sua dupla ligação altamente reativa, podendo servir de intermediários na obtenção de diversos produtos comerciais. O ciclohexeno, em particular, que pode ser obtido pela hidrogenação parcial do benzeno, tem aplicação como intermediário na produção do Nylon, passando anteriormente por uma reação de hidratação para a obtenção de ciclohexanol.

Dentre os catalisadores metálicos capazes de hidrogenar o benzeno, destacam-se aqueles à base de rutênio, uma vez que conduzem aos melhores rendimentos do produto intermediário na reação de hidrogenação consecutiva: benzeno \rightarrow ciclohexeno \rightarrow ciclohexano. Para esta reação, o rutênio é geralmente empregado na formulação de catalisadores bimetálicos, juntamente com outros metais tais como o zinco, o ferro, o níquel ou o cobalto.

Após a descoberta do aumento de rendimento no produto desejado em presença de água, os catalisadores de rutênio têm sido preferencialmente empregados em meio reacional líquido bifásico constituído por:

- uma fase aquosa contendo o catalisador sólido de caráter hidrofílico;
- uma fase orgânica, formada pelo benzeno e seus produtos de hidrogenação.

A obtenção de um melhor rendimento em ciclohexeno envolve ainda a adição de compostos à fase aquosa, os quais podem ser sais metálicos, como o ZnSO_4 e CoSO_4 , ou também ácidos e bases.

Com o intuito de desenvolver catalisadores à base de rutênio seletivos na hidrogenação parcial do benzeno, uma colaboração entre o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da UNICAMP e o Centro de Pesquisas da Rhodia S/A (Paulínia-SP) foi iniciada em 1992. Assim, num trabalho precedente, F. Mertzweiller empregou catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru}/\text{carvão}$ em condições reacionais simples (ausência de aditivos nos

catalisadores e no meio reacional), afim de avaliar os efeitos de diferentes solventes (isopropanol, octanol e metilciclohexano) e da água sobre o rendimento em ciclohexeno. Tal estudo foi ao mesmo tempo destinado a orientar pesquisas futuras quanto à preparação de catalisadores e sobre a maneira mais adequada de realizar os testes catalíticos (massa de catalisador, condições de ativação dos catalisadores, pressão e temperatura de reação, etc.).

O presente trabalho se enquadra no contexto da referida colaboração, com o objetivo de melhor conhecer a influência da adição de zinco a catalisadores de Ru/Al₂O₃, tanto do ponto de vista morfológico quanto do comportamento catalítico na reação de hidrogenação do benzeno em meio trifásico. Para tanto, diversos catalisadores com teores variados de rutênio e zinco foram preparados e estudados.

Após uma revisão bibliográfica, resumindo o estado do conhecimento sobre o assunto abordado, e de uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas, apresenta-se neste memorial os principais resultados obtidos através da caracterização físico-química dos catalisadores e dos estudos catalíticos na reação de hidrogenação do benzeno.

A discussão e a interpretação dos resultados, à luz das informações disponíveis na literatura, possibilitam finalmente formular as conclusões deste estudo.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Hidrogenação Parcial do Benzeno

1.1.1 - Características da Reação

A reação de hidrogenação do benzeno é exotérmica e do tipo sucessiva (FIGURA 1) ^(13,14). Com base nos valores da energia livre de Gibbs da reação, pode-se constatar que a hidrogenação do benzeno a ciclohexano é termodinamicamente favorecida com relação à hidrogenação parcial a ciclohexeno. Contudo, pesquisas recentes envolvendo catalisadores e condições de reação apropriados têm levado a rendimentos significativos em ciclohexeno, apesar de não se poder evitar a formação de ciclohexano em grandes quantidades.

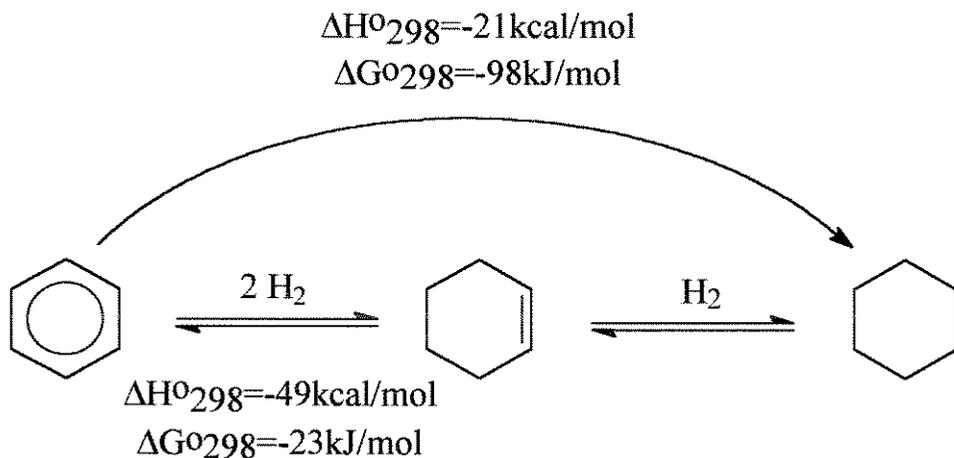


FIGURA 1: Características físico-químicas da reação de hidrogenação do benzeno. ^(13,14)

O mecanismo proposto para a reação catalítica heterogênea em meio trifásico (FIGURA 2) permite uma melhor visualização da adsorção e dessorção das espécies reacionais. Segundo o mesmo, o ciclohexeno adsorvido é a primeira espécie de superfície com efetiva chance de dessorver para a fase fluida. Tal fenômeno nunca se observou para o ciclohexadieno adsorvido (ausência de

ciclohexadieno na fase fluida), possivelmente devido à sua forte adsorção e alta reatividade, que o levaria a ser hidrogenado na superfície do catalisador a ciclohexeno adsorvido ^(7,15).

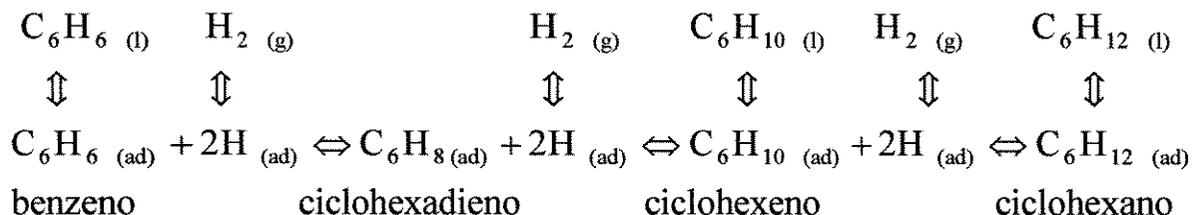


FIGURA 2: Mecanismo da reação catalítica de hidrogenação de benzeno em meio trifásico. ^(7,15)

O mecanismo apresentado sugere que as taxas para cada etapa da reação podem ser influenciadas de modo diferente pela pressão de hidrogênio, com taxas de adsorção/dessorção próprias. Assim sendo, seria possível melhorar a seletividade em ciclohexeno introduzindo-se modificadores no sistema, seja no meio reacional, seja no catalisador, de modo a favorecer a dessorção do ciclohexeno adsorvido.

1.1.2 - Breve Histórico

A primeira detecção de ciclohexeno dentre os produtos de hidrogenação do benzeno data de 1957 ⁽¹⁾, mas foi somente em 1963, após o trabalho de Siegel e colab. ⁽²⁾, que Hartog & Zwietering ⁽³⁾ realizaram o primeiro estudo sobre a hidrogenação seletiva do benzeno a ciclohexeno com catalisadores à base de rutênio. Em 1968, Hartog ⁽⁴⁾ patenteou o primeiro sistema catalítico para esta finalidade.

As pesquisas sobre o assunto, a princípio pouco promissoras, foram retomadas em 1975, quando da descoberta dos efeitos promotores da água e de

dopantes metálicos. Este estudo deu origem à primeira publicação sobre a hidrogenação do benzeno em meio aquoso e sobre a utilização de catalisadores bimetálicos, tendo como autores Johnson & Nowack ⁽⁵⁾.

Em 1980, Odenbrand & Lundin ⁽⁶⁾ publicaram o primeiro artigo que faz referências aos efeitos dos parâmetros físicos sobre a seletividade da reação. Paralelamente aos estudos realizados em fase líquida, Scholten e colab. ⁽⁷⁾ começaram a estudar a hidrogenação parcial do benzeno em fase gasosa, sempre com catalisadores à base de rutênio.

Outros sistemas catalíticos também foram utilizados para obter seletivamente ciclohexeno a partir do benzeno. Em particular, pode-se ressaltar a platina suportada em fibras de poliamida, a partir de 1973 ⁽⁸⁻¹⁰⁾, e os hidretos de zircônio (ZrH_2) ⁽¹¹⁾.

O interesse industrial pela reação foi crescendo, notadamente da parte de companhias japonesas (Mitsubishi a partir de 1976, Toray em 1978, Asahi em 1986, Sumitomo em 1986, Mitsui em 1989).

Em 1987, a companhia japonesa Asahi patenteou um sistema catalítico à base de rutênio, promovido com compostos metálicos, como o zinco, que apresentou rendimentos em ciclohexeno da ordem de 50% ⁽¹²⁾. Dois anos depois, a referida companhia construiu no Japão a primeira unidade de produção de ciclohexanol (60.000 t/ano), empregando a rota da hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno, seguida de sua posterior hidratação a ciclohexanol sobre um zeólito.

1.1.3 - Importância Industrial

A hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno é uma reação de interesse industrial ^(4,12,13,14,17,19,31,32,33). O ciclohexeno, com sua dupla ligação de alta reatividade, pode ser usado como intermediário na produção de uma série de

compostos, destacando-se o ciclohexanol, intermediário na rota de fabricação de poliamidas como o Nylon (FIGURA 3) ^(32,33).

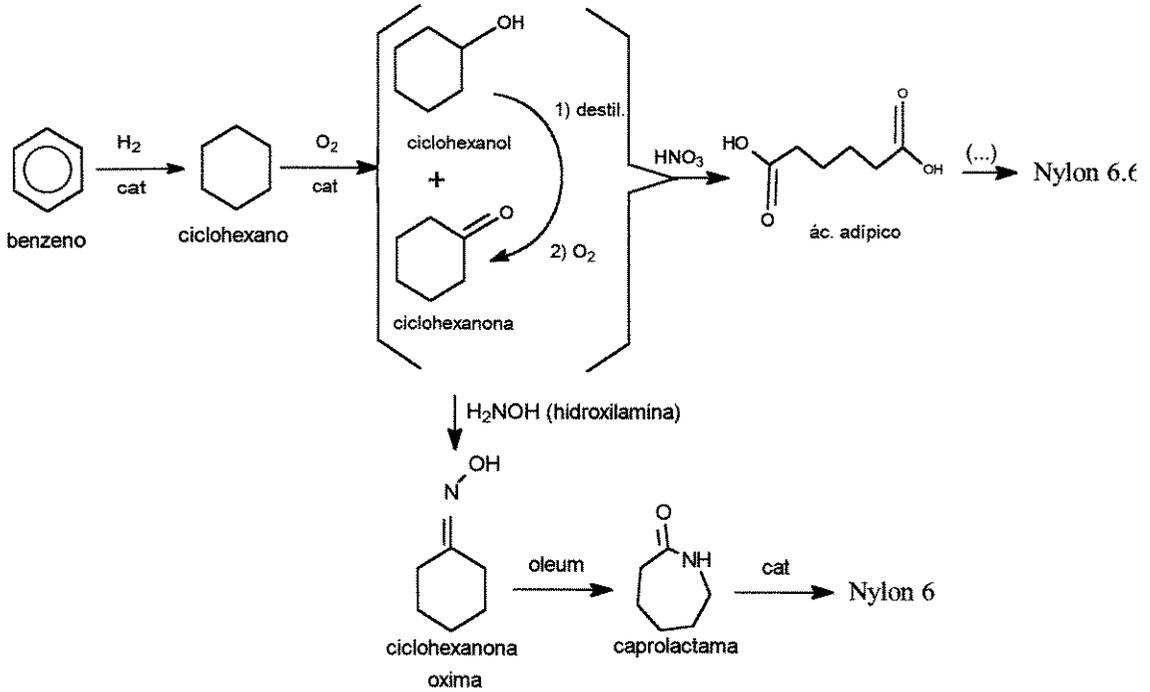
Um dos processos clássicos de obtenção de poliamidas parte de uma hidrogenação total do benzeno (FIGURA 3a), seguida de uma reação de oxidação que leva à formação de uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona. Esta mistura pode ser utilizada, sem prévia separação, em uma reação com o ácido nítrico para a formação de ácido adípico, usado na produção de Nylon 6.6. No caso da produção de caprolactama, para a obtenção do Nylon 6, o ciclohexanol e a ciclohexanona são separados por destilação. O ciclohexanol é então oxidado a ciclohexanona, que segue a rota de transformação: ciclohexanona → ciclohexanona oxima → caprolactama → Nylon 6 ^(32,33).

O processo partindo do fenol (FIGURA 3b) apresenta uma vantagem sobre o anterior, que é a de permitir um melhor ajuste na relação ciclohexanol/ciclohexanona produzidos, caso se queira obter o Nylon 6 ou 6.6. Sua principal desvantagem está no preço mais elevado do fenol frente ao benzeno ⁽³³⁾.

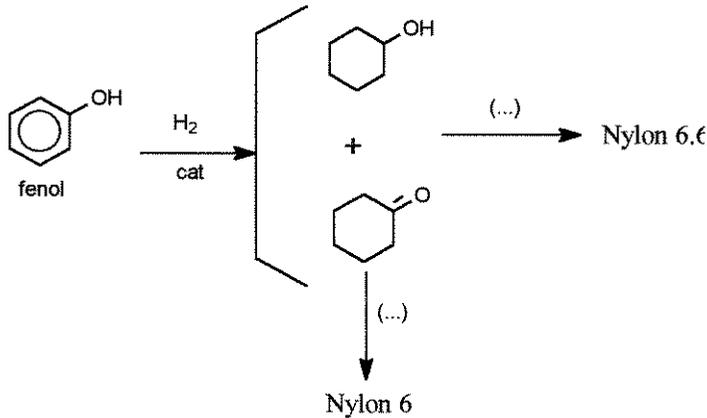
Por sua vez, o processo via hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno (FIGURA 3c) é vantajoso à medida em que permite obter o ciclohexanol puro, o qual pode ser empregado como intermediário na fabricação do Nylon, de inseticidas, plastificantes e estabilizantes, ou ainda como inibidor de corrosão, partindo-se de uma matéria-prima mais barata que o fenol ⁽³²⁾.

Encontram-se ainda na literatura referências a patentes sobre a produção de fenol a partir de ciclohexeno, obtido por hidrogenação parcial do benzeno ^(13,31). Tal processo só será economicamente competitivo à medida em que se verifique um aumento na diferença entre o preço do fenol e do benzeno.

a) Hidrogenação total do benzeno



b) Hidrogenação do fenol



c) Hidrogenação parcial do benzeno

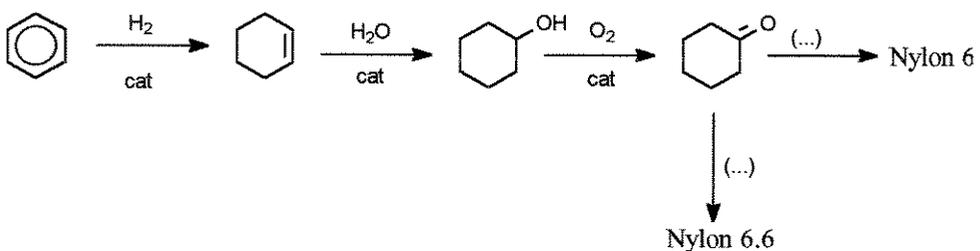


FIGURA 3: Rotas para a Produção de Nylon

1.1.4 - Sistemas Catalíticos

A reação de hidrogenação de benzeno não ocorre na ausência de um catalisador, pelo menos em temperaturas abaixo da temperatura de dissociação do hidrogênio. A hidrogenação catalítica, entretanto, se processa sob condições relativamente brandas sobre vários metais ⁽¹⁵⁾. Dentre os metais normalmente utilizados em reações de hidrogenação de benzeno, o rutênio tem-se revelado o mais seletivo em ciclohexeno, justificando um maior número de estudos com este metal ⁽³²⁾.

Os catalisadores que são utilizados na reação de hidrogenação parcial de benzeno podem ser mássicos ou suportados, apresentando diversas composições e teores metálicos. Além da composição do catalisador propriamente dita, as condições de preparação podem proporcionar ao sólido características que irão influenciar o seu desempenho catalítico. Em se tratando de catalisadores metálicos suportados, as etapas que normalmente fazem parte da preparação são: impregnação, secagem, calcinação e ativação. Além das condições empregadas nestas etapas, a natureza dos sais precursores e do suporte empregados também poderão determinar as propriedades físico-químicas do catalisador.

Embora encontrem-se trabalhos utilizando reatores de leito fixo com sistemas gás-sólido ^(7,10), a descoberta de efeitos promotores da água e de aditivos levou a um crescimento no número de estudos que utilizam reatores agitados com sistemas gás-líquido-sólido. Quando água é incorporada ao meio reacional, verifica-se a presença de duas fases líquidas, uma orgânica e outra aquosa.

O comportamento da reação é bastante influenciado pela presença de diversas espécies químicas. Dentre elas estão os promotores, que podem ser incorporados ao catalisador como dopantes e/ou adicionados ao meio reacional junto com a água e/ou solventes orgânicos. Várias publicações e patentes descrevem o comportamento da reação frente à incorporação destas espécies, resultando em uma grande variedade de condições empregadas.

Os principais fatores físicos e químicos que influenciam a reação em sistemas gás-líquido-sólido são apresentados a seguir.

1.2 - Influência das Condições de Reação em Meio Trifásico

1.2.1 - Pressão de Hidrogênio

O aumento da pressão de hidrogênio aumenta a taxa inicial da reação e o rendimento máximo em ciclohexeno^(7,17). Tal comportamento pode ser explicado considerando-se que, de acordo com o esquema reacional apresentado na FIGURA 2, a taxa de hidrogenação do ciclohexeno é menos dependente da pressão de hidrogênio do que a taxa de hidrogenação de benzeno. Foi observado também que, para pressões de hidrogênio muito elevadas ocorre um decréscimo no rendimento máximo em ciclohexeno, o que sugere uma outra etapa de reação competindo em paralelo, onde o benzeno seria convertido diretamente a ciclohexano na superfície do catalisador. Esta etapa, que tem uma necessidade ainda maior de átomos de hidrogênio disponíveis para reagir, só teria influência significativa para pressões de hidrogênio elevadas⁽¹⁶⁾.

1.2.2 - Velocidade de Agitação

A velocidade de agitação influencia o rendimento e a velocidade da reação, uma vez que interfere nas várias etapas de transferência de massa que podem estar envolvidas no sistema reacional. As fases presentes no meio reacional podem ser o catalisador sólido, o hidrogênio gasoso, e uma ou duas fases líquidas, no caso da adição de água. Na presença de água, a fase orgânica fica

dispersa na fase aquosa sob a forma de gotículas. O hidrogênio fica disperso sob a forma de bolhas espalhadas pelo seio do líquido e também no espaço acima do nível de líquido, quando o reator não está completamente cheio. Para sistemas deste tipo, as etapas de transporte de massa para o hidrogênio são as seguintes:

- i. difusão dentro da bolha de gás;
- ii. difusão no filme gás-líquido ao redor da bolha de gás;
- iii. difusão no filme líquido-catalisador ao redor da partícula do catalisador;
- iv. difusão pelos poros no interior da partícula.

Para o benzeno as etapas de transferência de massa são:

- i. difusão dentro da gota;
- ii. difusão no filme líquido-líquido ao redor da gota;
- iii. difusão no filme líquido-catalisador ao redor da partícula do catalisador;
- iv. difusão pelos poros no interior da partícula.

Os produtos da reação devem passar pelas mesmas etapas de transferência de massa do benzeno, porém em sentido oposto.

A agitação da mistura reacional é realizada com o propósito de manter o catalisador suspenso e dispersar tanto o gás hidrogênio quanto a fase orgânica na fase aquosa. O aumento da agitação irá aumentar a área interfacial do filme gás-líquido e do filme líquido-líquido, aumentando a taxa de transferência de massa. O rendimento em ciclohexeno também aumenta à medida em que aumenta a agitação do meio reacional, indicando que o regime cinético favorece o aumento da seletividade da reação. Para velocidades de agitação muito elevadas, não se observa mudança no comportamento da reação, sugerindo que não há limitações de transporte de massa no sistema reacional. ⁽⁶⁾

1.2.3 - Temperatura de Reação

O efeito da temperatura de reação sobre a hidrogenação do benzeno em reator agitado foi descrito por Odenbrand ⁽⁶⁾, para as seguintes condições: temperatura de reação entre 364 K e 485 K; presença de NaOH como aditivo, pressão de hidrogênio de 3,43 MPa; 1 g de catalisador à base de rutênio; agitação de 715 rpm. Nestas condições, o rendimento máximo em ciclohexeno aumentou de 3% a 390 K para 16% a 480 K (FIGURA 4).

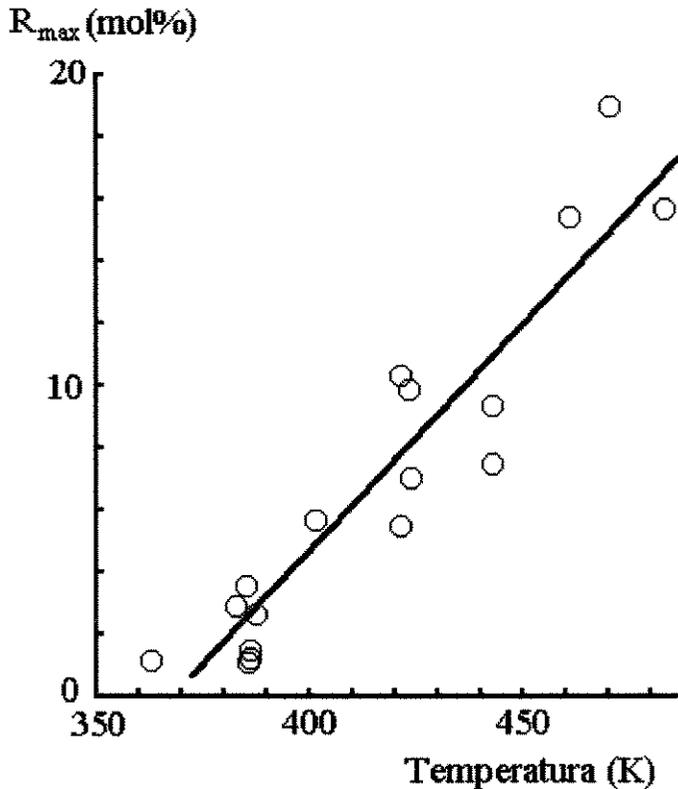


FIGURA 4: Influência da temperatura de reação sobre o rendimento máximo em ciclohexeno. ⁽⁶⁾

O gráfico da velocidade de reação em função do inverso da temperatura (FIGURA 5), indica uma elevação da velocidade com o aumento da temperatura até cerca de 460 K, onde um máximo é alcançado, e então a velocidade diminui para temperaturas mais altas.

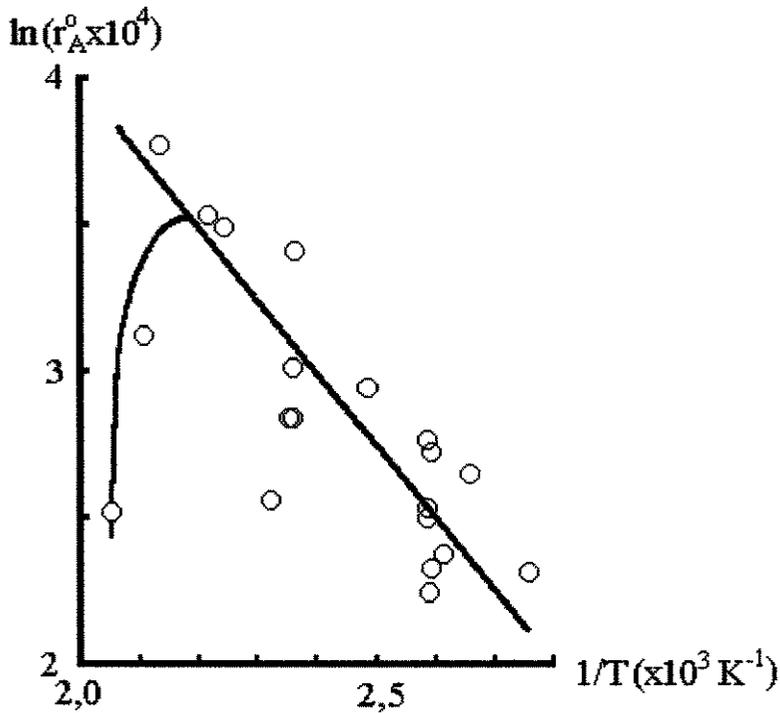


FIGURA 5: Influência da temperatura de reação sobre a taxa inicial de hidrogenação de benzeno. ⁽⁶⁾

A energia de ativação aparente calculada para a faixa de 360 K a 465 K foi de 22,0 kJ/mol, valor este abaixo dos reportados na literatura (entre 29,3 e 49,8 kJ/mol), levando o autor à conclusão de que o baixo valor de energia de ativação aparente obtido indica a presença de limitações difusionais nas condições estudadas, uma vez conhecido que a energia de ativação de difusão do hidrogênio em líquidos situa-se entre 12,5 e 16,7 kJ/mol.

1.3 - Os Catalisadores à Base de Rutênio

1.3.1 - Suporte

Diversas publicações relatam bons rendimentos em ciclohexeno com catalisadores mássicos ^(6,12,13,16,23). No entanto, continuam esforços no sentido de se desenvolver catalisadores suportados, visando sobretudo diminuir o seu custo. Para isso, vários tipos de suporte foram avaliados, principalmente Al_2O_3 ^(4,5,14,17,18,21), SiO_2 ^(4,14,15,18,20), carvão ativo ^(3,4,17,18,20) e os óxidos da série dos Lantanídeos ^(19,33). Além destes, encontram-se também trabalhos sobre CaCO_3 ⁽⁵⁾, ZrO_2 ⁽¹⁴⁾, Zeólitas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ⁽¹⁸⁾, Ca(OH)_2 ⁽⁵⁾, MgO ^(4,18), asbesto ⁽⁴⁾, TiO_2 ⁽¹⁴⁾, etc.

Viniegra e colab. ⁽¹⁸⁾ usando catalisadores à base de 2% Ru em fase gasosa, com a mesma dispersão, verificaram que os sistemas Ru/MgO e Ru/C eram, respectivamente, 50 e 1,5 vezes mais ativos que os catalisadores Ru/SiO₂.

Com catalisadores comerciais de 5% Ru em fase líquida, Mertzweiller e colab. ⁽¹⁷⁾ observaram um melhor desempenho para os sistemas suportados em alumina, com relação ao carvão ativado.

Por sua vez, Niwa ⁽¹⁴⁾ estudou catalisadores de rutênio promovidos com cobre, em presença de água e CoSO_4 como aditivo, encontrando uma maior seletividade para catalisadores suportados em SiO_2 do que em Al_2O_3 e ZrO_2 .

Nestes casos, o efeito do suporte sobre o desempenho do catalisador parece estar intimamente relacionado com as condições experimentais, em particular com a natureza do solvente empregado. Com efeito, Koopman ⁽²⁰⁾ observou que a atividade inicial de catalisadores Ru/SiO₂-TMS (trimetilsilicato) não era influenciada pela adição de 5% de água ao solvente ciclohexano. Por outro lado, com o catalisador Ru/SiO₂ a atividade inicial era menor para a mistura

ciclohexano-água(5%) do que nos casos onde somente ciclohexano ou água foram empregados como solvente.

1.3.2 - Sais Precusores

As propriedades do catalisador podem depender da natureza dos sais precusores utilizados na preparação. O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação, pode deixar contaminantes sobre o catalisador, os quais poderão influenciar, seja positiva ou negativamente, o desempenho catalítico do sólido. Em particular, os catalisadores de rutênio preparados a partir de RuCl_3 podem apresentar teores de cloreto. O cloreto remanescente pode, por sua vez, influenciar a dispersão metálica ⁽²⁸⁾ e a quantidade de hidrogênio adsorvido ⁽²⁹⁾, interferindo assim na atividade e seletividade dos catalisadores.

Shiflet ⁽²⁶⁾ estudando catalisadores de rutênio para a reação de síntese da amônia, verificou que o cloreto, introduzido durante impregnação dos catalisadores suportados em alumina, causou uma diminuição na energia de ativação da reação. Já o cloreto presente na formulação do suporte empregado causou tanto uma diminuição na velocidade da reação, quanto um aumento na energia de ativação. Os resultados mostraram que os efeitos da presença de cloreto em catalisadores de rutênio suportados são dependentes da maneira como este é introduzido no catalisador.

Os estudos de Lu e colab. ⁽²⁷⁾ mostraram uma alta energia de ativação (da ordem de 16 kcal/mol) para a quimissorção de hidrogênio em catalisadores de rutênio suportado sobre alumina, preparados a partir de RuCl_3 , enquanto a energia de ativação foi muito menor (por volta de 1 kcal/mol) para catalisadores preparados a partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Nunes ⁽²²⁾ estudou o grau de eliminação de cloro após as etapas de preparação de catalisadores de rutênio suportados em sílica e alumina,

preparados com diferentes precursores clorados (RuCl_3 e H_2RuCl_6). Foi verificado que o composto precursor tem grande influência na percentagem de descloração, e que para o precursor RuCl_3 tem-se maior dificuldade de descloração do que com H_2RuCl_6 . Para a reação de hidrogenólise do ciclohexano, os catalisadores com menor grau de descloração apresentaram uma energia de ativação sensivelmente menor do que os catalisadores totalmente desclorados (5,0 kcal/mol com 60% de descloração contra 12,0 kcal/mol com descloração total), indicando que pode haver algum efeito do cloro residual sobre o estado eletrônico do rutênio.

1.3.3 - Promotores Metálicos

O uso de dopantes metálicos em catalisadores de rutênio, com o objetivo de aumentar o seu desempenho na reação de hidrogenação parcial de benzeno, tem sido desenvolvido nos últimos anos. Diversos elementos foram utilizados na preparação de catalisadores bimetálicos, principalmente os metais do grupo VIII, IB e IIB, como Zn^(12,13,31,32,33), Fe^(5,16,23,33), Cu⁽¹⁴⁾, Ni⁽⁵⁾, Co⁽⁵⁾, Ti⁽¹⁶⁾ e Au⁽⁷⁾. Com estes metais, o aumento da seletividade vem geralmente acompanhado de uma diminuição da atividade do catalisador^(5,7,14,16,23,32).

Uma comparação dos efeitos promotores do Fe, Ni e Co em catalisadores de rutênio suportados em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (FIGURA 6) mostrou que o rendimento máximo em ciclohexeno apresenta diferentes graus de conversão para cada catalisador. Para as condições utilizadas, o catalisador promovido com Co apresentou o melhor rendimento em cicloolefina.⁽⁵⁾

Rendimento em
Ciclohexeno (mol%)

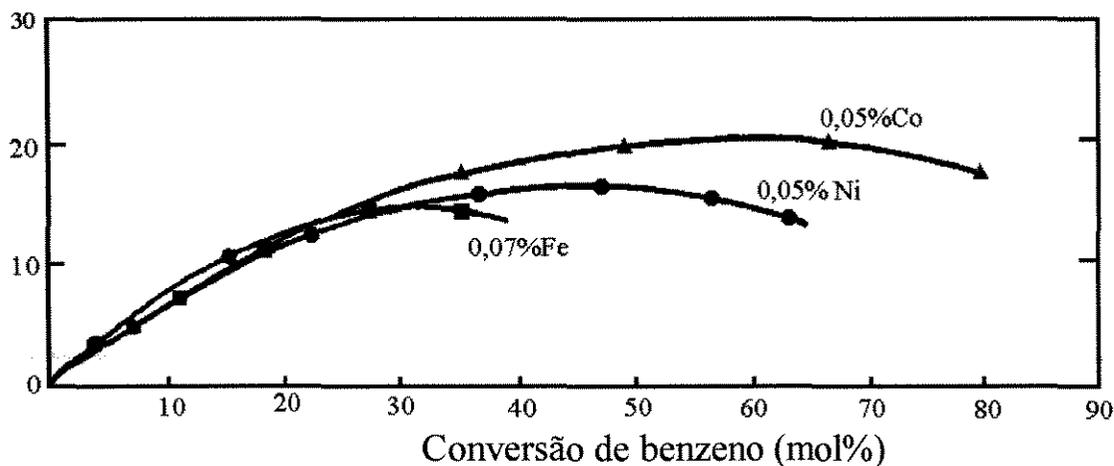


FIGURA 6: Efeito do promotor metálico em catalisadores de Ru(0,5%)/Ca(OH)₂ sobre o rendimento em ciclohexeno. ⁽⁵⁾

Estudos sobre a adição de cobre ao catalisador mostraram que o efeito deste metal depende da natureza do suporte utilizado (TABELA 1). O efeito promotor do cobre foi bem mais pronunciado no caso dos catalisadores suportados em alumina do que para os suportados em sílica. ⁽¹⁴⁾

TABELA 1: Efeitos da adição de cobre a catalisadores à base de Ru empregados na reação de hidrogenação do benzeno. ⁽¹⁴⁾

composição	rendimento máximo em ciclohexeno (%)	conversão de benzeno (%)
2% Ru - 0,2% Cu / SiO ₂	31,4	83,3
2% Ru / SiO ₂	27,0	86,8
2% Ru - 0,2% Cu / Al ₂ O ₃	24,3	74,1
2% Ru / Al ₂ O ₃	14,2	42,7

As teorias que pretendem explicar tal comportamento parecem ser complexas e dependentes de vários fatores. Uma proposta de interpretação é a seguinte: a hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno requer quatro átomos

de hidrogênio, enquanto a hidrogenação direta a ciclohexano requer seis. O recobrimento do catalisador pelo hidrogênio decresce com a adição de promotor, favorecendo assim a formação do ciclohexeno, e portanto aumentando a seletividade (efeito geométrico). Em paralelo a este efeito, a presença de promotor diminui a π -adsorção planar do benzeno, e conseqüentemente a atividade catalítica. O benzeno requer um sítio de adsorção maior, logo mais facilmente destruído pela presença do promotor, do que a π -adsorção do ciclohexeno. Para teores mais elevados de promotor, uma diminuição acentuada do benzeno adsorvido na superfície deixa o ciclohexeno disponível para reagir, resultando na queda de atividade e seletividade. ⁽¹⁶⁾

1.3.4 - Influência da Massa de Catalisador

Estudos realizados por Odenbrand ⁽⁶⁾ mostraram que o rendimento máximo em ciclohexeno aumenta linearmente com o aumento da massa de catalisador (FIGURA 7), no caso de ensaios efetuados a 448 K e 3,5 MPa de pressão de hidrogênio. A explicação dada para este fenômeno considera que para cargas elevadas de catalisador a taxa por unidade de massa de catalisador seria menor, resultando em menores gradientes internos de concentração de substrato.

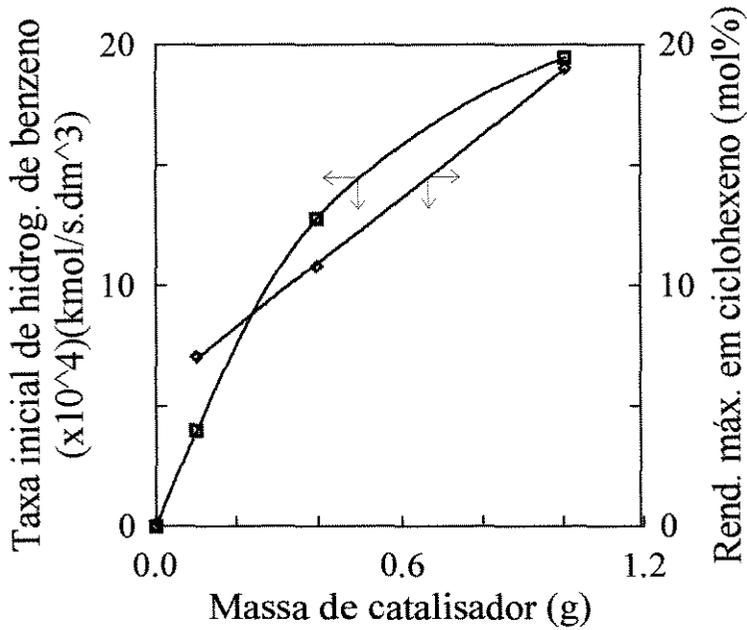


FIGURA 7: Influência da massa de catalisador sobre o desempenho catalítico. ⁽⁶⁾

Os estudos de Mertzweiler ⁽¹⁷⁾ empregando catalisador de Ru/C e isopropanol como solvente, mostraram um aumento linear da velocidade inicial de hidrogenação do benzeno com o aumento da massa de catalisador utilizada (FIGURA 8).

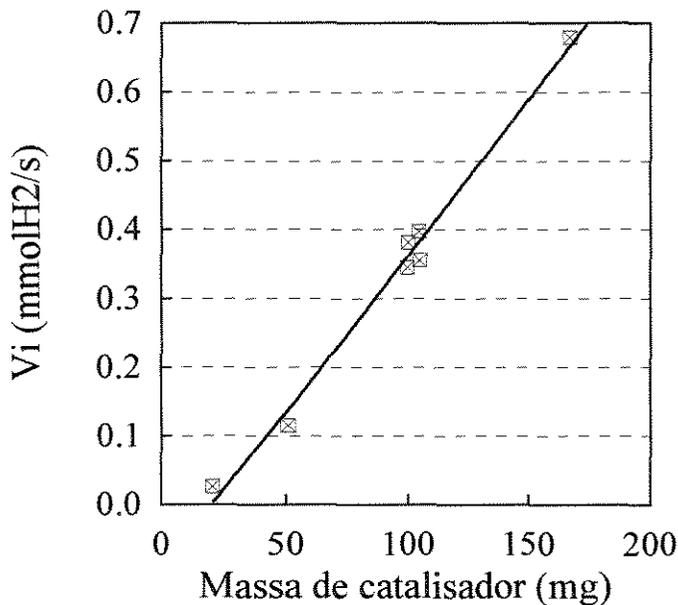


FIGURA 8: Influência da massa de catalisador na velocidade inicial de hidrogenação. ⁽¹⁷⁾

Segundo o autor, os resultados sugerem a ausência de limitações de transferência de massa gás-líquido nas condições analisadas. Verificou-se, porém, que uma parte do catalisador não participou da reação, atribuindo-se este fenômeno a um envenenamento parcial do mesmo, provavelmente por impurezas presentes no meio reacional ⁽³⁴⁾.

1.3.5 - Ativação do Catalisador

A influência das condições de ativação do catalisador sobre o seu desempenho na reação foi estudada por alguns autores. Zhanabaev ⁽²¹⁾ analisou a influência da temperatura de ativação de um catalisador Ru(1%)/Al₂O₃ sobre a atividade e a seletividade em meio aquoso. Foi verificado que a velocidade inicial de formação de ciclohexeno alcança um máximo para uma temperatura de ativação de 500 K.

Odenbrand ⁽¹⁶⁾ verificou, em seus estudos com catalisadores mássicos de rutênio dopados com ferro, que um catalisador ativado a 318 K (1 hora sob 3,44 MPa de pressão de hidrogênio) apresentava rendimentos superiores do que quando ativado a 293 K por 1 hora numa solução aquosa, sob borbulhamento de hidrogênio à pressão atmosférica. Nesta condições, com catalisadores submetidos a ativação a 473, 673 e 1003 K nenhum ciclohexeno foi detectado nos produtos da reação, o que parece indicar que os centros necessários para a produção de ciclohexeno são destruídos a temperaturas muito elevadas, no caso, superiores a 473 K.

Conforme exposto anteriormente, outro aspecto que deve ser considerado, quanto à influência das condições de ativação sobre o desempenho do catalisador, refere-se ao grau de eliminação de ânions provenientes do sal precursor. Para catalisadores preparados a partir de cloretos de metais, o cloreto

remanescente pode interferir na atividade e seletividade dos catalisadores, podendo levar a conclusões errôneas sobre os resultados dos testes catalíticos. Nunes ⁽²²⁾ estudou a influência da temperatura de redução de catalisadores de rutênio suportados em sílica na reação de hidrogenólise do ciclohexano, e verificou que o aumento da temperatura de ativação favorece a eliminação de cloreto. A energia de ativação para esta reação foi sensivelmente a mesma para os catalisadores que apresentaram uma descloração quase que total, enquanto que para uma descloração de apenas 60%, a energia de ativação obtida foi sensivelmente menor, indicando um possível efeito do cloro sobre o estado eletrônico do rutênio.

Mertzweiler ⁽¹⁷⁾, trabalhando com catalisadores de rutênio suportados em alumina e carvão, em sistemas com diferentes solventes (isopropanol, metilciclohexano e octanol), observou que o tempo de ativação influenciava tanto a atividade quanto a seletividade dos catalisadores, e que este efeito variava de acordo com o par solvente-catalisador utilizado. Contudo, em geral, um tempo de ativação de uma hora se revelou suficiente para estabilizar o sistema catalítico.

1.4. - Efeitos da Natureza do Meio Reacional

1.4.1 - Solvente Orgânico

A reação de hidrogenação catalítica do benzeno pode ser influenciada pela incorporação de um solvente orgânico ao meio reacional, formando uma fase orgânica composta também pelo benzeno e pelos produtos da reação. Vários trabalhos descrevem sistemas reacionais sem a presença de solventes orgânicos, mas alguns utilizam solventes, principalmente álcoois e hidrocarbonetos que, incorporados ao meio reacional, podem melhorar a seletividade em ciclohexeno.

Hartog ⁽⁴⁾ utilizou solventes álcoois com número de carbonos variando de 1 a 4 na hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos com catalisadores de rutênio. Os melhores rendimentos em cicloolefinas foram obtidos para composições entre 5 e 50% em massa de álcoois.

Vários fatores tem sido considerados para explicar o aumento de seletividade em ciclohexeno com a incorporação de um solvente orgânico, como por exemplo inibição na tendência de aglomeração do catalisador, alterações na solubilidade dos reagentes e do hidrogênio, a adsorção competitiva do solvente e a interação do solvente com o reagente adsorvido ⁽²⁰⁾. Para catalisadores suportados, observa-se ainda que o desempenho do solvente depende também do suporte utilizado. Mertzweiller ⁽¹⁷⁾ observou que um catalisador de rutênio suportado em carvão tende a sofrer desativação com o aumento da temperatura de reação, quando álcoois foram utilizados como solvente. Este fenômeno não foi observado quando empregou-se um catalisador suportado em alumina, verificando-se um comportamento normal, ou seja, um aumento da atividade com a temperatura de reação.

1.4.2 - O Papel da Água

A partir de 1975, depois do trabalho de Johnson & Nowack ⁽⁵⁾, todos os trabalhos sobre a hidrogenação parcial de benzeno, utilizando água no meio reacional líquido, demonstraram que a presença deste componente aumentou sistematicamente a seletividade em ciclohexeno.

Em fase gasosa, o papel promotor de seletividade da água é ainda mais evidente. No trabalho de Don e colab. ⁽⁷⁾, com a ausência de água no fluxo de alimentação, nenhum ciclohexeno é detectado nos produtos da reação. Quando a água foi adicionada ao fluxo de alimentação, detectou-se a formação de ciclohexeno, que aumentou até se alcançar o equilíbrio de adsorção de água na

superfície do catalisador. Quando a água foi previamente adsorvida na superfície do catalisador, obteve-se, logo no início da reação, uma razoável seletividade em ciclohexeno. Os autores explicaram o efeito promotor da água através do deslocamento do equilíbrio de adsorção do ciclohexeno pelas moléculas de água adsorvidas.

Em fase líquida, o papel da água parece ser de natureza física. A água e o benzeno são pouco miscíveis. A solubilidade do benzeno em água é de 0,19% em massa a 25 °C, e geralmente diminui rapidamente à medida que se adiciona sais ao sistema ^(24,25). O resultado da adição de água é a presença de não apenas uma, mas duas fases líquidas no meio reacional: uma fase orgânica e uma fase aquosa.

A influência da água na reação de hidrogenação parcial de benzeno em fase líquida foi estudada por Zhanabaev e colab. ⁽²¹⁾ (FIGURA 9), que constataram que a velocidade inicial de formação de ciclohexano diminui com a adição de água, enquanto a velocidade inicial de formação de ciclohexeno aumenta, passando por um máximo para composição de 50% em massa.

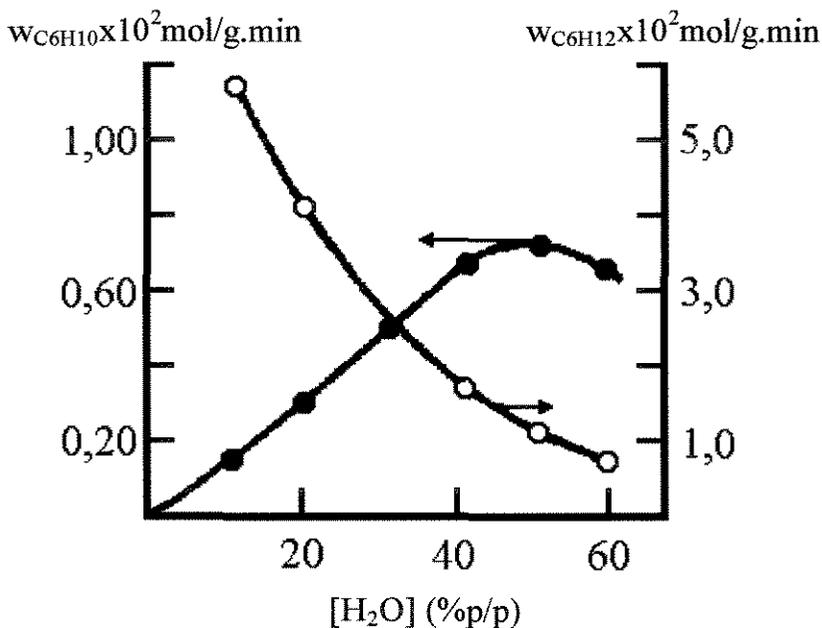


FIGURA 9: Dependência da taxa de formação de ciclohexeno e ciclohexano com a concentração de água no meio reacional. ⁽²¹⁾

Mertzweiller e colab. ⁽¹⁷⁾ observaram, para catalisadores de Ru/Al₂O₃, que a seletividade em ciclohexeno permaneceu quase que constante ao longo da reação de hidrogenação de benzeno, quando água estava presente, enquanto que na sua ausência, ela cai rapidamente com a conversão.⁽³⁵⁾

Neste caso, devido à presença de duas fases distintas, o papel da água parece estar relacionado com a constante extração do ciclohexeno das proximidades do catalisador, de caráter hidrofílico e por conseqüência preferencialmente situado na fase aquosa, impedindo assim a sua hidrogenação a ciclohexano.^(12,35)

1.4.3 - Aditivos

A incorporação de compostos inorgânicos à fase aquosa do meio reacional pode aumentar de maneira significativa os rendimentos em ciclohexeno. As patentes apresentam uma extensa lista de sais, óxidos, bases e ácidos que são usados em sistemas reacionais ^(12,19,31,33). Os compostos dissolvidos diminuem a solubilidade do hidrogênio e do benzeno na fase aquosa, e como o catalisador hidrofílico está preferencialmente localizado na fase aquosa, este efeito pode diminuir a adsorção do hidrogênio e do benzeno na superfície do catalisador, favorecendo assim a hidrogenação parcial a ciclohexeno. Com a presença de aditivos, a taxa global de reação tende a diminuir, embora a taxa de formação de ciclohexeno aumente. Uma curva típica do rendimento máximo em ciclohexeno em função da concentração de sais promotores é a representada na FIGURA 10.

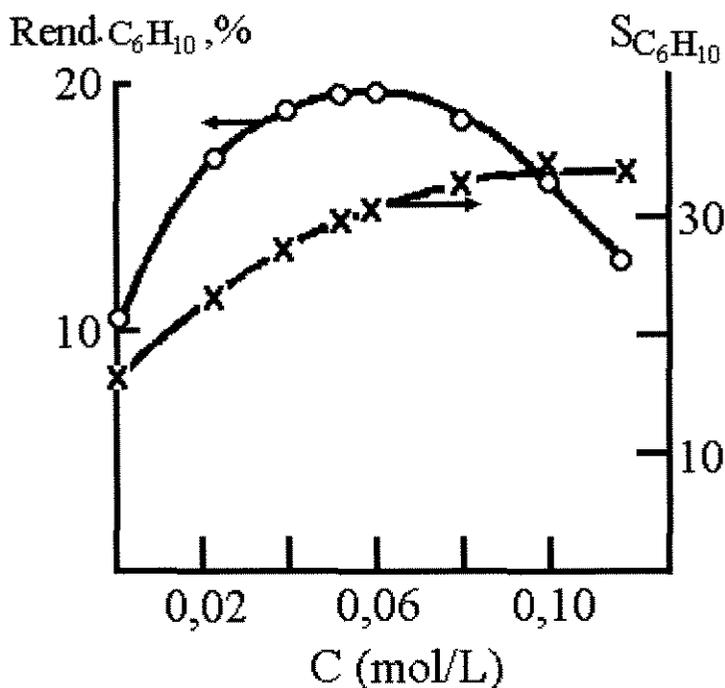


FIGURA 10: Rendimento e seletividade em ciclohexeno em função da concentração de sais na fase aquosa. ⁽²¹⁾

Zhanabaev ⁽²¹⁾ estudou o efeito de diferentes sais dissolvidos no sistema reacional para catalisadores de rutênio suportados. Os resultados, reproduzidos na TABELA 2, mostram que, com exceção do KI, a incorporação destes sais aumentaram a taxa de formação de ciclohexeno, embora a taxa global de formação de produtos diminua. A seletividade em ciclohexeno aumentou de 12,4% (sistema sem aditivos) para até 35,3% (com KI). O autor propôs que a queda na atividade é resultado da adsorção específica dos cátions, e sua habilidade em deslocar o hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador. No entanto, os resultados revelam uma influência mais marcante do ânion. Por exemplo, considerando a série dos cloretos de alcalinos, não há diferença significativa nos rendimentos em ciclohexeno, enquanto que para a série KCl, KBr, KI verifica-se nesta ordem uma queda acentuada no rendimento em ciclohexeno.

TABELA 2: Hidrogenação de benzeno com Ru(1,0%)/ γ -Al₂O₃, na presença de sais ($C_{\text{sais}} = 0,05 \text{ M}$).⁽²¹⁾

Sal	$w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot 10^2$	$w_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \cdot 10^2$	rendimento (%)		$S_{\text{C}_6\text{H}_{10}} (\%)$
	moles/g.min		C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	
H ₂ O	0,37	2,54	10,4	54,0	12,4
LiCl	0,61	1,44	19,8	40,0	29,5
NaCl	0,62	1,36	20,1	42,0	31,0
KCl	0,63	1,38	20,0	41,0	31,3
CsCl	0,66	1,39	20,4	44,1	32,2
KBr	0,43	0,96	14,0	31,3	31,4
KI	0,12	0,22	3,0	6,4	35,3
CaCl ₂	0,63	1,39	20,0	43,0	31,0
CrCl ₃	0,46	1,30	16,0	36,0	31,1
MnCl ₂	0,48	1,28	12,0	34,0	32,6
FeCl ₃	0,49	1,20	11,4	31,0	32,0
NiCl ₂	0,42	1,10	8,1	30,0	34,8

Odenbrand ⁽⁶⁾ estudou o efeito da adição de NaOH. O rendimento em ciclohexeno obtido variou desde 0,1% para 0,1 M de NaOH, chegando até um rendimento máximo de 19% com 3,6 M de NaOH. Acima desta concentração de hidróxido houve uma diminuição do rendimento em ciclohexeno. A concentração de hidróxido de sódio influencia a solubilidade do hidrogênio e do benzeno em água (TABELA 3). Observa-se que a taxa de hidrogenação de benzeno cai acentuadamente para um aumento de concentração de NaOH de 0,12 M para 1,19 M e de maneira menos pronunciada para concentrações maiores.

TABELA 3: Influência da concentração de NaOH sobre a taxa de hidrogenação e sobre a solubilidade de H_2 (S_{H_2}) e de benzeno (S_b) em água (1,0 g $RuCl_3$ hidratado, 448 K, 3,48 MPa de H_2 , 1100 rpm).⁽⁶⁾

Concentração de NaOH (M)	taxa de hidrogenação $\times 10^4$ ($mol.s^{-1}dm^{-3}$)	S_{benz} ($mol.dm^{-3}_{aq}$)	S_{H_2} ($mol.dm^{-3}$)
0,12	726	24,5	4,00
1,19	72,9	13,0	2,68
3,57	19,8	3,15	1,31
6,90	3,5	0,45	0,52

1.5 - Conclusões

- Sistemas gás-líquido-sólido em reatores agitados são os mais empregados nos estudos recentes, apresentando melhores resultados que os sistemas gás-sólido;
- Os catalisadores bimetálicos apresentam melhores seletividades, apesar de geralmente diminuírem a atividade catalítica;
- No caso de catalisadores suportados, bons resultados foram obtidos com os suportes La_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e carvão, entre outros;
- O aumento da temperatura de ativação favorece tanto a seletividade quanto a velocidade de formação do produto desejado, até cerca de 500 K;
- Os ânions remanescente do sal precursor, como o cloreto, por exemplo, podem interferir no desempenho do catalisador, seja positiva ou negativamente;
- A incorporação de água e aditivos inorgânicos, especialmente os compostos de zinco e de lantânio favorecem a seletividade a ciclohexeno;
- O aumento da temperatura da reação e agitação do meio reacional também favorecem o rendimento em ciclohexeno;

- O aumento da pressão de hidrogênio, até certo ponto, também contribui na formação da cicloolefina;
- O uso de solventes orgânicos, como álcoois e hidrocarbonetos, também pode contribuir para um melhor desempenho da reação.

Contudo, embora os estudos realizados tenham permitido acumular um significativo conhecimento sobre a hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio, numerosas questões devem ainda ser esclarecidas, notadamente no que diz respeito ao papel dos promotores sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores.

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 - Formulação e Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho são do tipo Ru-Zn/Al₂O₃ e foram preparados através da técnica da co-impregnação a seco.

Os sais precursores utilizados na impregnação do suporte foram o RuCl₃.xH₂O e o ZnCl₂ (ambos da Aldrich Chemical Company). O suporte empregado foi uma γ -alumina da ALCOA com área superficial específica de 63 m²/g, diâmetro médio da partícula de 40 Microns e volume poroso de 0.85 mL/g.

Os catalisadores foram formulados de modo a terem uma relação molar (Ru+Zn)/Al₂O₃ igual a $2,65 \times 10^{-2}$, que corresponde a um catalisador monometálico 5% em massa de Ru/Al₂O₃.

A TABELA 4 apresenta a composição nominal dos catalisadores preparados.

TABELA 4: Composição nominal dos catalisadores preparados

Catalisador	Fração atômica do metal (%)		% peso de metal	
	Ru	Zn	Ru	Zn
Ru100	100,00	0,00	5,00	0
RuZn5	94,42	5,58	4,75	0,16
RuZn15	85,10	14,90	4,28	0,48
RuZn28	72,62	27,38	3,62	0,91
RuZn50	49,94	50,06	2,50	1,65
Zn100	0,00	100,00	0	3,29

As etapas de preparação de cada catalisador seguiram um roteiro comum, descrito a seguir.

Primeiramente os sais precursores e o suporte foram deixados secar em estufa a 110 °C por 3 dias. A seguir a solução de impregnação era preparada, diluindo-se os sais precursores em água deionizada para a impregnação da alumina. A alumina impregnada foi deixada secar em estufa a 60 °C por cerca de 14 horas. Após esta secagem prévia, o sólido se encontrava na forma de um agregado, sendo então submetido a uma desagregação em um gral de ágata, de modo a se apresentar novamente sob a forma de um pó. A seguir, o sólido impregnado era introduzido em um célula de vidro pyrex, onde era submetido a nova secagem, calcinação e pré-redução subsequentes. Estas etapas de preparação foram realizadas sob atmosfera controlada, todas elas sob fluxo de gás constante de 18 mL /min. A atmosfera empregada em cada um das etapas e a programação do respectivo tratamento térmico estão representadas esquematicamente na FIGURA 11. Após a etapa de calcinação, era retirada uma pequena quantidade do sólido para análise de redução a temperatura programada, cujas condições serão apresentadas adiante. Após a etapa de pré-redução, o catalisador era resfriado dentro da célula sob um fluxo de argônio. Depois, a célula era deixada aberta, por cerca de 14 horas, de modo que o metal reduzido fosse lentamente oxidado através do contato com o ar, evitando-se eventuais fenômenos de sinterização.

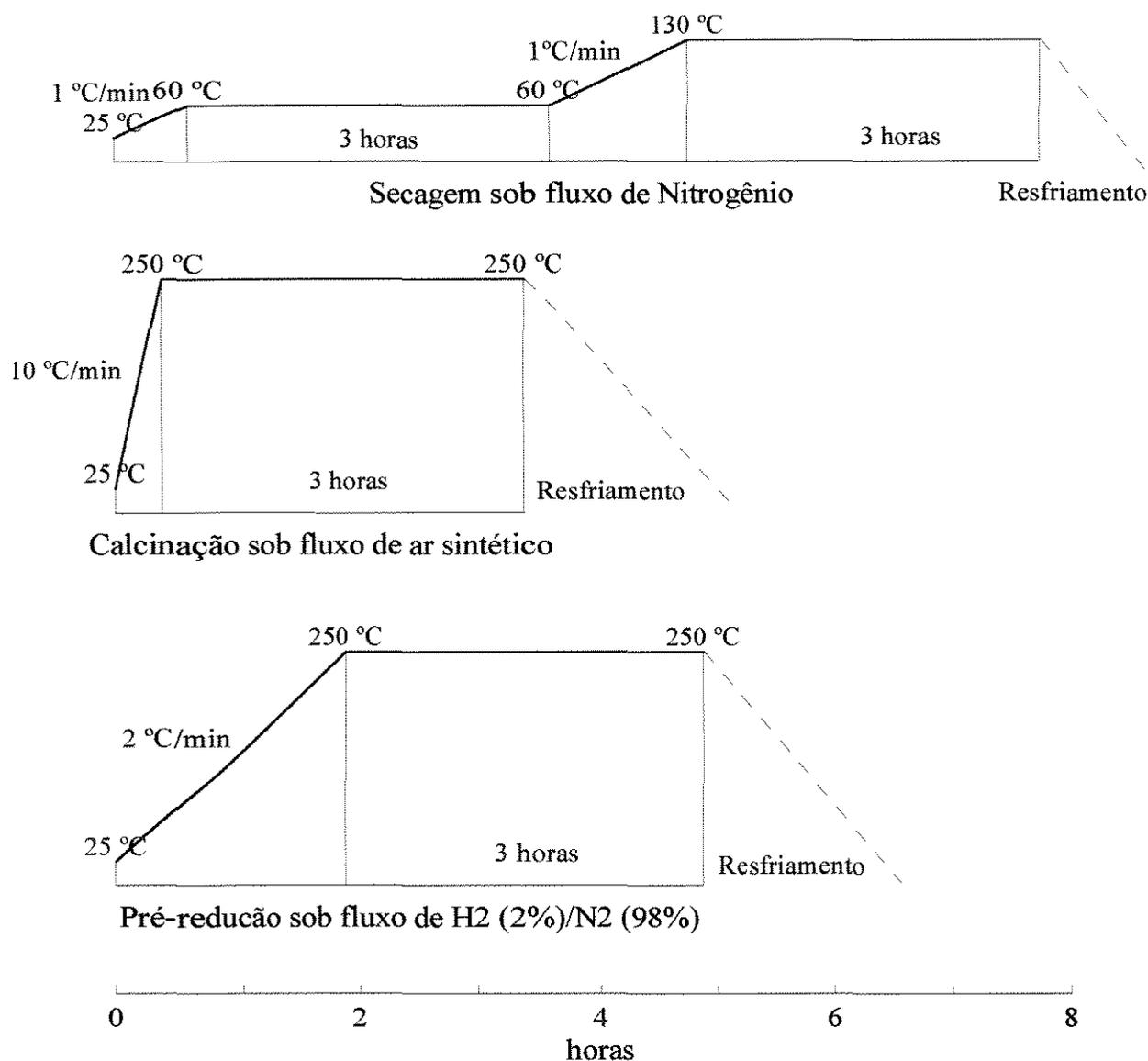


FIGURA 11: Esquema do tratamento térmico nas diferentes etapas de preparação dos catalisadores.

2.2 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização é um passo importante no desenvolvimento de catalisadores, e deve ser realizado com os seguintes propósitos:

- i. Controle de qualidade após as etapas de preparação;
- ii. Busca de causas de desativação;

iii. Como uma ajuda para encontrar uma ligação entre o desempenho do catalisador e suas características físico-químicas.

A TABELA 5 apresenta uma relação das principais técnicas de caracterização normalmente empregadas. As técnicas utilizadas neste trabalho em particular foram a medida de área superficial B.E.T., a difração de raios-X (DRX), a redução a temperatura programada (TPR) e a análise química de cloro.

TABELA 5: Métodos normalmente utilizados na caracterização de catalisadores sólidos

PROPRIEDADE	MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO
Estabilidade térmica e química	TGA, DTA, DSC
Área superficial metálica	B.E.T.
Massa específica e porosidade	porosímetro de Hg e fisissorção de gases
Composição das partículas	DRX
Heterogeneidade da superfície e espécies adsorvidas	TPD e IR
Perfil de redução e espécies redutíveis	TPR
Área metálica	quimissorção seletiva
Composição química total	AA (por ex.)

2.2.1 - Área Superficial Específica (B.E.T.)

É a técnica mais usada para determinação de área superficial de sólidos porosos, que se baseia na adsorção de moléculas de um gás sobre a superfície do sólido. Na análise de catalisadores faz-se necessário a utilização de um gás cujas moléculas sejam pequenas o suficiente para penetrar nos seus interstícios, que são da ordem de algumas dezenas de nanômetros. A área superficial é dada pela

quantidade de gás adsorvido, e para isso é necessário que a adsorção seja física, e não seja função, pelo menos em parte, da natureza do adsorvente. Os gases nobres e o N_2 são as substâncias cujo comportamento se adequa ao necessário para serem utilizadas em medidas de área superficial específica, e destes, o N_2 é o mais utilizado.

A determinação da área superficial pelo método da monocamada baseia-se na EQUAÇÃO 1, conhecida como equação de B.E.T., formulada a partir de dados experimentais:

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

onde:

V = volume de gás adsorvido à pressão P por grama de catalisador (cm^3/g_{cat});

V_m = volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3/g_{cat});

P_0 = pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura experimental;

P = pressão experimental;

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, e com o calor de condensação do adsorbato.

A EQUAÇÃO 1 pode ser re-arranjada, de modo a se obter a equação de uma reta do tipo $y = a \cdot x + b$, sendo:

$$a = \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \quad e \quad b = \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (2)$$

O cálculo dos coeficientes permitem então calcular os parâmetros C e V_m , e através destes, a área superficial específica pode ser calculada através da EQUAÇÃO 3:

$$S_g = a_m \cdot N_m \quad (3)$$

onde:

S_g = área superficial específica (cm^2/g);

a_m = área ocupada por cada molécula na monocamada ($cm^2/molécula$);

N_m = número de moléculas do adsorbato na monocamada (moléculas/g), dado por:

$$N_m = \frac{N_0 \cdot V_m}{V_r} \quad (4)$$

onde:

N_0 = número de Avogadro;

V_m = volume da monocamada (Ncm^3/g);

$V_r = 22400 \text{ Ncm}^3/\text{gmol}$.

Neste trabalho as medidas de área superficial B.E.T. foram realizadas em um equipamento dinâmico, modelo Micromeritics FlowSorb II 2.300, tomando-se as medidas de adsorção na temperatura do N_2 líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$), que foi utilizado como adsorbato. Os sólidos analisados foram submetidos a um tratamento prévio à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ cerca de 14 horas, e a seguir por meia hora sob fluxo de N_2 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, para retirar eventuais condensados no interior dos poros.

2.2.2 - Difração de Raios-X

O método de difração de raios-X (DRX) pode fornecer informações sobre a estrutura e a composição de materiais cristalinos. É possível também determinar o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra. O limite de detecção do método é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos. As informações fornecidas pelo DRX é da totalidade da amostra, e não apenas da superfície. O método se baseia no princípio de que a rede cristalina é composta de átomos que são regularmente espaçados, e podem funcionar como centros de difração para os raios-X, cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que as distâncias inter-atômicas dos retículos cristalinos.

Consideremos que os átomos e um cristal estão arranjados em planos paralelos, separados por uma distância “d”, e que este cristal sofre a incidência de um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda “ λ ”, segundo um ângulo “ θ ”. Na verdade, os átomos do cristal recebem a radiação incidente, e a reemitem em todas as direções. Em algumas dessas direções os feixes espalhados estão completamente em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas outras direções os raios estarão fora de fase.

A relação, que é conhecida como Lei de Bragg, que estabelece a condição essencial para que haja o fenômeno construtivo de difração, é:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (5)$$

onde:

d = distância interplanar (Å);

θ = ângulo de incidência do feixe;

n = números de comprimentos de onda;

λ = comprimento de onda (Å).

Na técnica de análise por difração de raios-X faz-se uma varredura de uma amostra do material, variando-se continuamente o ângulo de incidência do feixe monocromático de raios-X. Obtêm-se então um difratograma, que mostra a intensidade do sinal refletido pela amostra *versus* o ângulo de incidência dos raios-X. Os picos observados correspondem à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas refletidas, aumentando a intensidade do sinal emitido. Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina.

O equipamento utilizado para a obtenção dos resultados de DRX foi um difratômetro de raios-X modelo XD3A da marca SHIMADZU, utilizando a fonte de radiação do cobre $K\alpha$.

2.2.3 - Redução a Temperatura Programada

O método de redução a temperatura programada (TPR) é amplamente utilizado na caracterização de catalisadores, permitindo determinar o seu perfil de redução e as espécies redutíveis presentes. Este tem sido usado ainda no estudo da influência do suporte, na interação metal-suporte e na avaliação dos efeitos de promotores sobre a redutibilidade do catalisador.

Este método consiste, essencialmente, na redução do agente ativo do catalisador por um gás redutor (normalmente H_2), simultaneamente ao aumento da temperatura do sistema. Tal programação normalmente é linear, ou seja, do tipo:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (6)$$

onde,

T = temperatura da amostra ($^{\circ}C$);

T_0 = temperatura inicial da amostra ($^{\circ}C$);

β = taxa de aquecimento ($^{\circ}C/min$);

t = tempo de aquecimento (min).

Um perfil de redução típico é constituído de um ou mais picos de consumo de H_2 . Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico específico do catalisador. A posição do pico reflete a natureza química do componente, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no catalisador.

A aparelhagem experimental exigida para a realização do teste de TPR é relativamente simples, sendo em geral composta de:

- Reator
- Forno elétrico
- Programador linear de temperatura
- Detetor de condutividade térmica

- Registrador potenciométrico

Além destes, são necessários também:

a) um cilindro de gás redutor, em geral uma mistura contendo um pequeno teor de H_2 diluído em um gás inerte, normalmente He ou N_2 ;

b) um leito de peneira molecular, para remover a H_2O formada durante a redução, antes da mesma chegar ao detetor de condutividade térmica;

c) um fluxímetro para indicação da vazão gasosa e um termopar para a medição da temperatura da amostra.

Na figura 12 encontra-se o esquema da aparelhagem utilizada no ensaio de TPR.

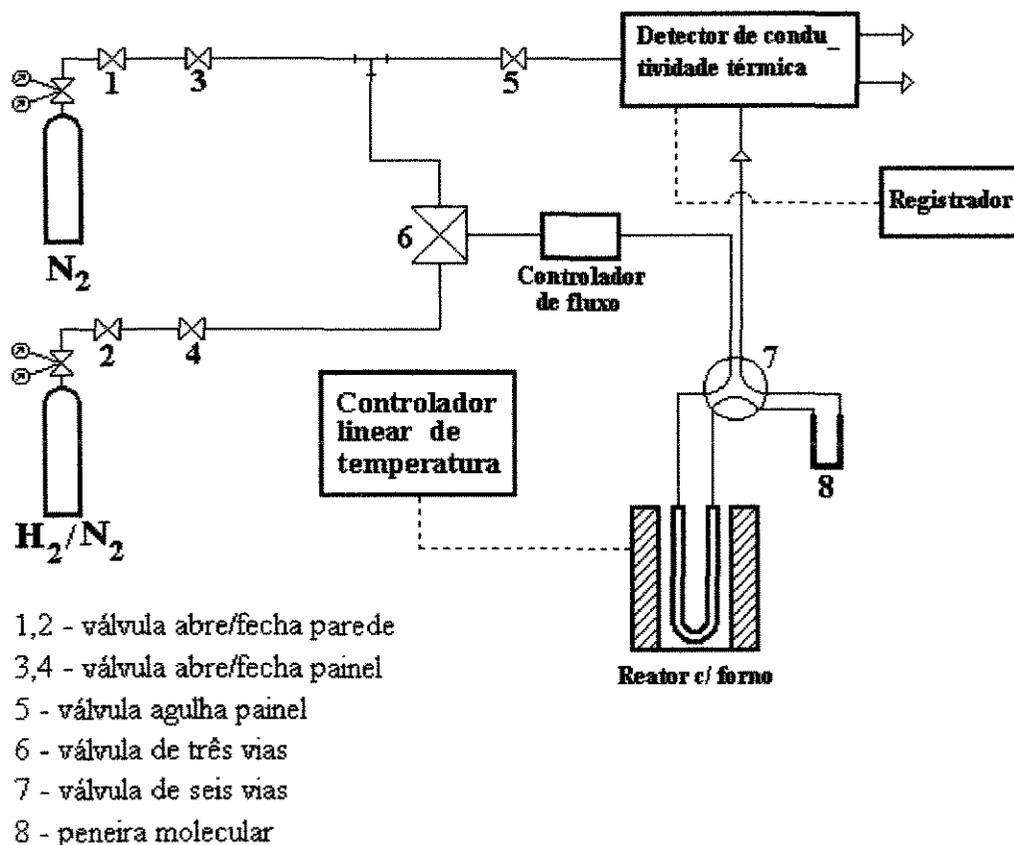


FIGURA 12: Representação esquemática da instalação de TPR

As condições experimentais utilizadas neste trabalho foram:

- massa de amostra: 30 mg;
- vazão da mistura 2% H_2 /98% N_2 : 17 ml/min;
- taxa de aquecimento 10°C/min;
- temperatura final de redução: 700°C.

As amostra foram mantidas em estufa à temperatura de 120°C durante cerca de 14 horas de modo a remover qualquer umidade existente antes de serem colocadas no reator.

Ao final dos experimentos de TPR, as amostras foram esfriadas lentamente até a temperatura de 300°C, ainda dentro do reator, e foram submetidas ao ensaio de quimissorção, retirando-se rapidamente o forno aquecido. Este procedimento leva à adsorção das moléculas de H_2 da fase gasosa nos sítios metálicos do catalisador, até se atingir o equilíbrio. Desta forma pode-se obter informações sobre a dispersão das fases metálicas e sobre os tipos de sítios de quimissorção.

2.2.4 - Análise de Cloro Residual

O cloro remanescente nos catalisadores foi avaliado por titulação do cloreto solúvel, através do método de Mohr⁽³⁰⁾. O método utilizado não garante, a princípio, que todo o cloro remanescente seja dosado, pois algum cloro poderia permanecer impregnado no sólido, ligado ao suporte, por exemplo. Esta determinação de cloreto solúvel, no entanto, pode servir de parâmetro para a avaliação do total de cloro que remanesceu no catalisador sem ser eliminado durante as etapas de preparação.

O procedimento da análise é apresentado a seguir:

- O catalisador foi deixado secar em estufa por 3 horas a 120°C;
- Após esfriar em dessecador, pesou-se aproximadamente 0,2 g de sólido;

- Adicionou-se ao sólido 25 mL de água deionizada, e deixou-se por meia hora sob agitação;
- Filtrou-se quantitativamente usando-se filtro de papel Whatman nº 41 (filtração rápida);
- Lavou-se o retido várias vezes com água deionizada até completar um volume de aproximadamente 100 mL;
- Titulou-se o filtrado com uma solução padronizada de AgNO_3 0,1N, usando-se K_2CrO_4 como indicador.

2.3 - Testes Catalíticos

A montagem experimental empregada para a realização dos testes catalíticos está representada esquematicamente na FIGURA 13. A reação foi conduzida num reator agitado com capacidade de 100 mL, do tipo autoclave, equipado com uma turbina Rushton auto-aspirante. O reator era dotado de válvulas reguladoras de pressão que mantinham constante a pressão de H_2 no seu interior, o qual era alimentado através de um tanque pulmão, mantido a uma pressão mais alta para compensar o consumo durante a reação. A pressão no tanque pulmão era registrada com intuito de monitorar o consumo de hidrogênio. Com o objetivo de simplificar os experimentos e buscar uma melhor visualização do efeito do promotor zinco no catalisador, não foi usada água no meio reacional, resultando em um sistema reacional trifásico, composto de uma fase gasosa (gás hidrogênio), uma fase líquida (solvente, benzeno e os produtos da reação), e uma fase sólida (catalisador).

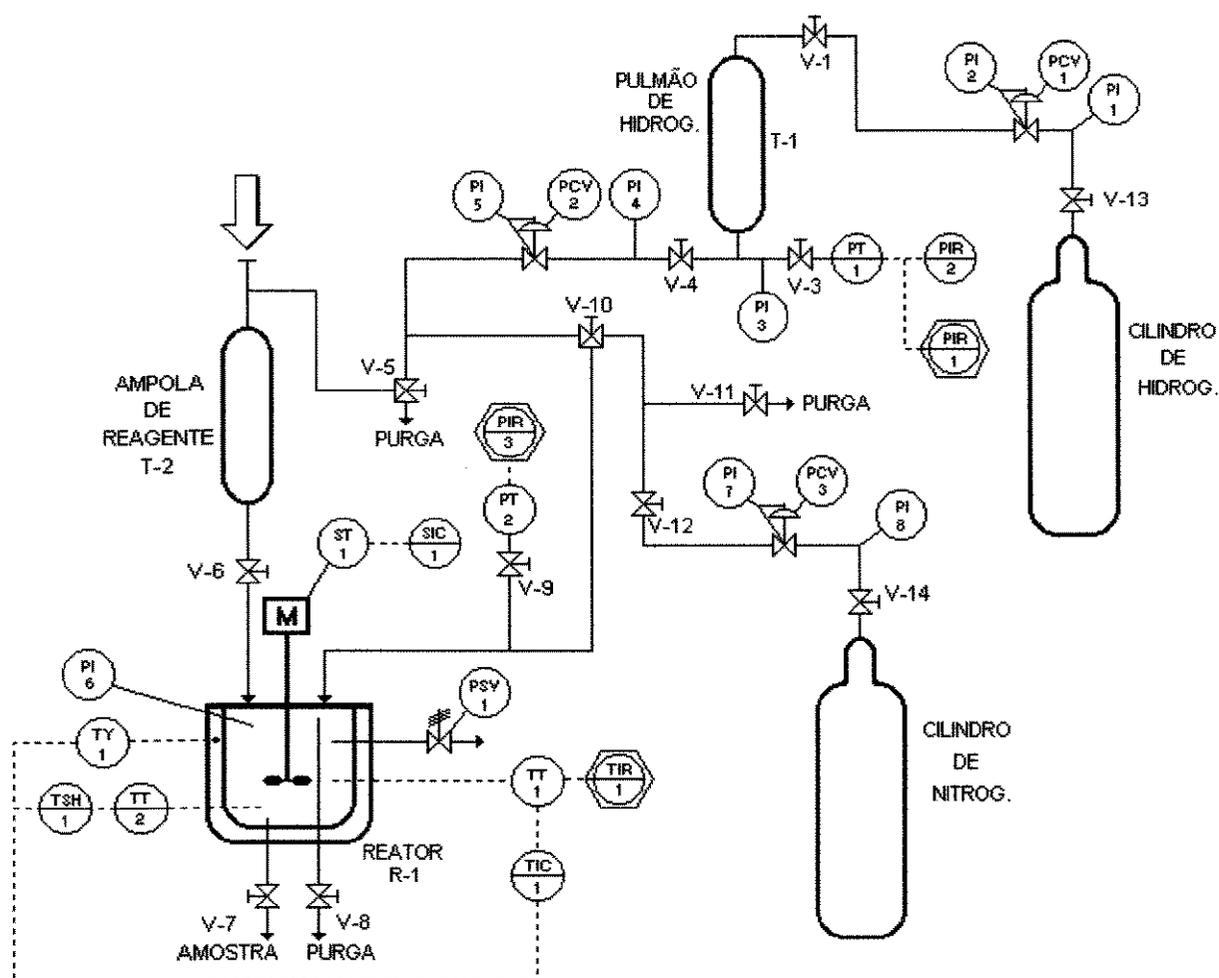


FIGURA 13: Esquema da montagem experimental de testes catalíticos

2.3.1 - Condições de Reação

As reações foram realizadas sob condições padronizadas, cujo procedimento é apresentado a seguir.

Uma massa de 55 g de metilciclohexano (Riedel de Haën), utilizado como solvente, era introduzida no reator, juntamente com 0,100 g de catalisador previamente seco em estufa a 110 °C por cerca de 14 horas. O reator era fechado hermeticamente, e purgado três vezes com gás nitrogênio (grau AP) a 8 bar, sob agitação, com intuito de eliminar outros gases dissolvidos. O reator era então

pressurizado a 35 bar com hidrogênio (grau AP) e levado a aquecimento a uma taxa de 4 °C/min até uma temperatura final de 140°C. A pressão de hidrogênio era então aumentada até 50 bar (pressão de reação), e o sistema submetido a agitação constante de 1500 rpm, permanecendo assim o catalisador sob ativação por um período de 1 hora. Durante a ativação, 5 g de benzeno (Merk PA) eram introduzidos na ampola de reagente, onde era purgado com hidrogênio a 50 bar, para retirar qualquer outro gás que pudesse estar nele dissolvido. Após completar o tempo de ativação, o benzeno era injetado da ampola de reagente para o reator, tendo assim início a reação. No decorrer da reação, eram feitas coletas de amostra do meio reacional líquido, através de uma válvula de amostragem equipada com um filtro de metal sinterizado, o qual impedia a retirada de catalisador durante a amostragem, obtendo-se assim uma amostra límpida sem sólido em suspensão. Para cada amostra coletada (cerca de 0,8 mL), era feita antes uma purga de 1 mL, estimada suficiente para eliminar a parte de líquido acumulada no volume morto do tubo de amostragem.

2.3.2 - Determinação da Velocidade Inicial da Reação

A velocidade inicial da reação foi calculada a partir do consumo de hidrogênio medido pela diminuição da pressão no tanque pulmão de hidrogênio. Pôde-se então fazer a determinação da quantidade de hidrogênio consumido na reação, a qual corresponde à quantidade de hidrogênio que é fornecido pelo tanque pulmão. Considerou-se então que o consumo de hidrogênio é proporcional à velocidade de reação. A Equação dos Gases Ideais foi empregada para o cálculo do consumo inicial de hidrogênio, expresso em mmol H₂ por segundo.

A pressão do tanque pulmão de hidrogênio foi registrada em função do tempo, obtendo-se um gráfico como o apresentado na FIGURA 14. Logo após a injeção do benzeno, inicia-se o consumo de hidrogênio, e neste ponto é obtida a

derivada da curva de pressão de hidrogênio no tanque pulmão, medida em atm, em função do tempo, medido em segundos. Durante as tomadas de amostra, verificou-se pequenas quedas de pressão no tanque pulmão devido às perdas de gás durante o procedimento de amostragem. No entanto, estas quedas de pressão não têm influência significativa na determinação da velocidade inicial, uma vez que ocorrem depois do ponto onde se obtém a derivada.

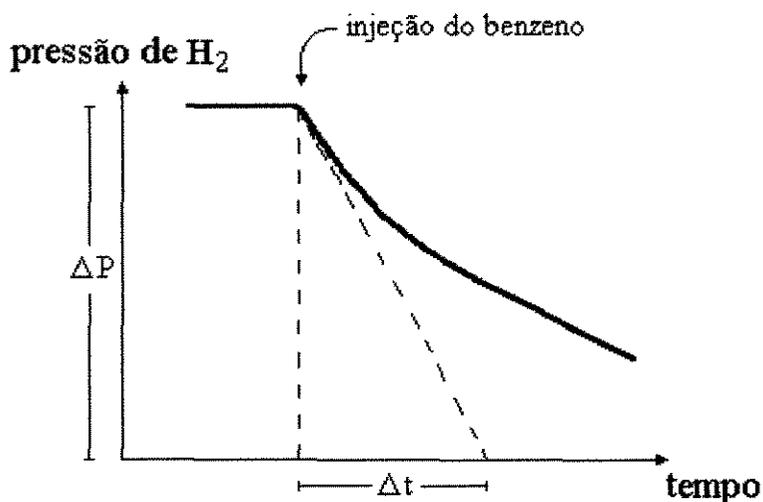


FIGURA 14: Consumo de H₂ no decorrer da reação.

O cálculo do consumo inicial de hidrogênio, em mmol H₂/s, é realizado a partir da curva P_{H_2} versus tempo, considerando-se comportamento gasoso ideal, segundo a equação:

$$P.V = n.R.T \Rightarrow \Delta P = \Delta n \frac{R.T}{V} \Rightarrow \Delta n = \frac{V}{R.T} \Delta P \quad (7)$$

sendo: $v = \frac{\Delta n}{\Delta t}$, obtém-se de (7):

$$v = \frac{V.\Delta P}{R.T.\Delta t} \quad (8)$$

onde:

v = consumo inicial de hidrogênio;

V = volume do tanque pulmão de hidrogênio;

T = temperatura ambiente na ocasião do ensaio;

R = constante universal dos gases ideais;

Δn = variação do número de moles de hidrogênio, obtida graficamente;

ΔP = variação da pressão no tanque pulmão de hidrogênio (FIGURA 14);

Δt = intervalo de tempo (FIGURA 14).

Considerando-se que para o presente estudo:

$$V = 238,2 \text{ mL} = 0,2382 \text{ L}$$

$$R = 0,0825 \times 10^{-3} \text{ atm.L}/(\text{mmol.K})$$

da equação (8):

$$v(\text{mmolH}_2 / \text{s}) = \frac{0,2382}{0,0825 \times 10^{-3}} \times \frac{\Delta P(\text{atm})}{T(\text{K}) \times \Delta t(\text{s})}$$

$$v(\text{mmolH}_2 / \text{s}) = 2887,272727 \frac{\Delta P(\text{atm})}{T(\text{K}) \times \Delta t(\text{s})} \quad (9)$$

2.3.3 - Análise Cromatográfica

As amostras coletadas durante a reação foram armazenadas para posterior análise cromatográfica. Para tanto, foi usado um cromatógrafo a ionização de chama modelo Varian 3400, equipado com uma coluna de aço inox SP-1000 a 1%, tendo 2,2 mm de diâmetro interno e 1,2 metros de comprimento. As condições usadas nas análises cromatográficas foram as seguintes:

- Programação de temperatura da coluna: 130 °C durante 5 minutos e posterior elevação de temperatura à taxa de 20 °C/min até se atingir 200°C, permanecendo nesta temperatura por 8,5 minutos
- tempo de cada análise: 17 minutos;
- Volume de amostra injetado no cromatógrafo = 0,6 µL;
- Gás de arraste: N₂ sob fluxo de 25 mL/min.

Estas condições permitiam uma boa separação dos compostos a serem analisados. Os tempos de retenção dos compostos analisados são apresentados na TABELA 6.

TABELA 6: Tempo de retenção obtidos por análise cromatográfica dos compostos presentes no meio reacional.

	benzeno	ciclohexeno	ciclohexano	metilciclohexano
tempo de retenção (min)	4,5	5,5	6,5	8,3

A presença de traços de outros componentes, com tempo de retenção entre 9 e 17 minutos, foi constatada. Análises do solvente metilciclohexano empregado revelaram tratar-se de contaminantes presentes no mesmo.

A determinação quantitativa das espécies envolvidas na reação permitem calcular o rendimento em ciclohexeno (R%) e a conversão da reação (X%), conforme as definições a seguir:

$$R\% = \frac{\text{ciclohexeno formado (moles)}}{\text{total de benzeno adicionado (moles)}} \times 100$$

$$X\% = \frac{\text{moles de benzeno reagido}}{\text{total de benzeno adicionado (moles)}} \times 100$$

CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Caracterização dos Catalisadores

3.1.1 - Área Superficial B.E.T.

Os valores da área superficial específica dos catalisadores pré-reduzidos, obtidos através do método B.E.T., são dados na TABELA 7. Os resultados mostram que as áreas superficiais apresentam valores relativamente próximos, entre cerca de 60 e 70 m²/g. Entretanto, conforme se observa na FIGURA 15, existe uma tendência de aumento de área à medida que o teor de Ru aumenta nos catalisadores e o zinco diminui.

TABELA 7: Área superficial específica B.E.T. dos catalisadores pré-reduzidos.

CATALISADOR	área B.E.T. (m ² /g)
Ru100	74
RuZn5	n.d.
RuZn15	70
RuZn28	66
RuZn50	61
Zn100	60

n.d.: não determinada

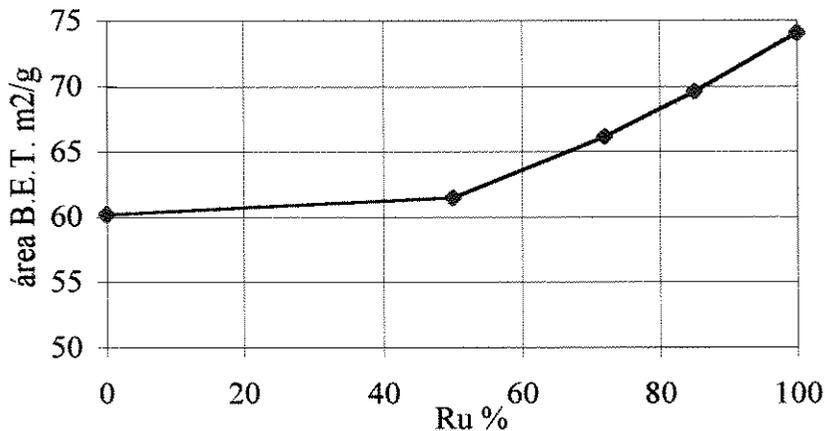


FIGURA 15: Evolução da área superficial específica com o teor de rutênio nos catalisadores pré-reduzidos.

3.1.2 - Difração de Raios-X:

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores pré-reduzidos Ru100, RuZn15, RuZn28 e Zn100 são mostrados juntamente como o suporte alumina na FIGURA 16.

Observa-se que em todos os casos as raias dos difratogramas correspondem à γ -alumina empregada, não sendo possível portanto a identificação de nenhuma fase contendo Ru e/ou Zn. A ausência de raios correspondentes a possíveis fases de Ru e Zn presentes nos catalisadores é muito provavelmente devida aos baixos teores metálicos nos catalisadores (cerca de 5%), assim como à formação de cristais de dimensões muito pequenas, abaixo do limite mínimo de detecção da técnica (cerca de 0,1 μm).

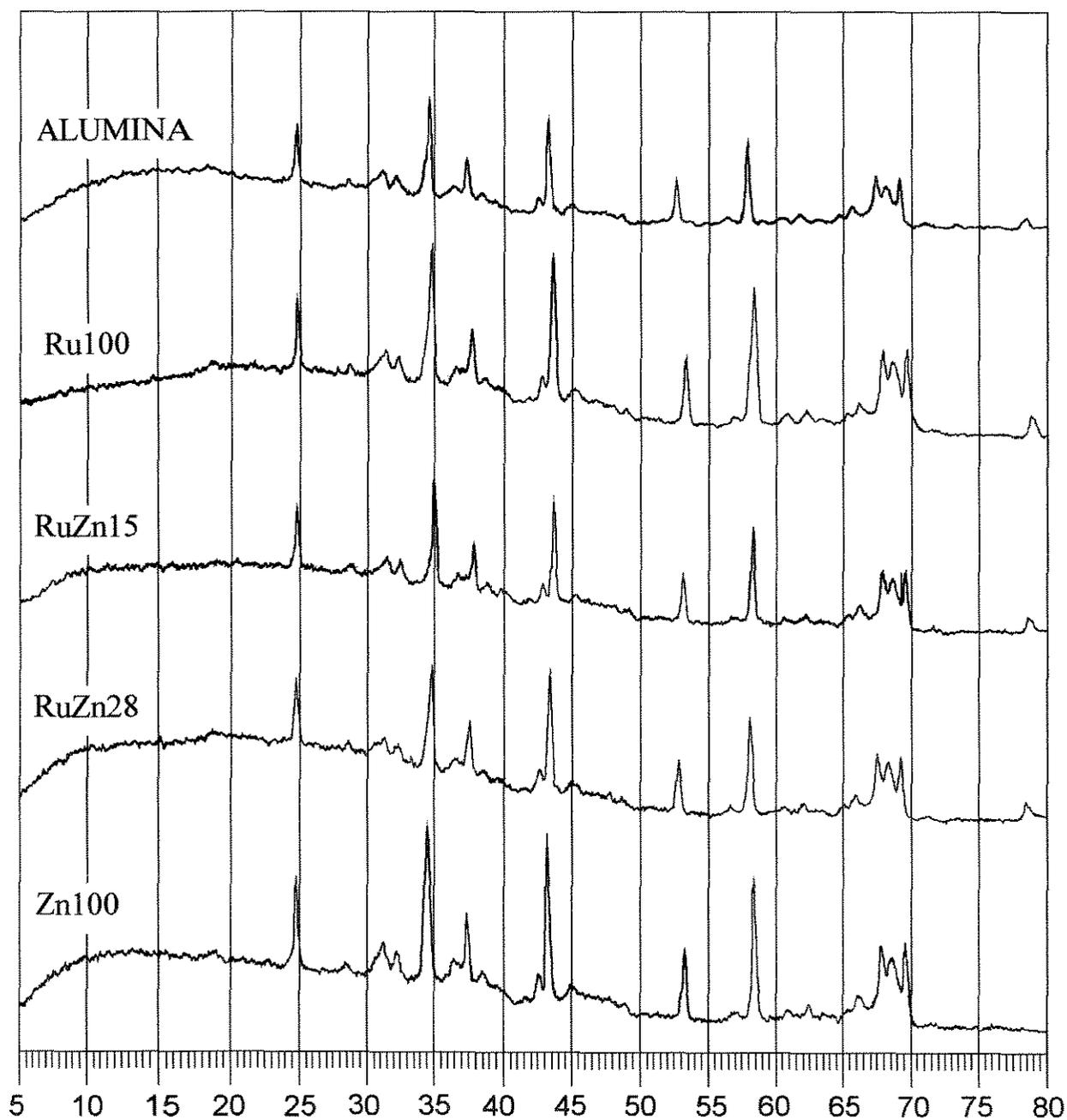


FIGURA 16: Difratoogramas de raios-X dos catalisadores pré-reduzidos e do suporte alumina.

3.1.3 - Análise de Cloro Residual

Os sólidos preparados foram analisados quanto ao teor de cloro residual nos mesmos, segundo o método de Mohr, conforme procedimento descrito no item 2.2.4. Os resultados são apresentados na TABELA 8 para cada catalisador preparado. Na FIGURA 17 pode-se verificar que o teor de cloro remanescente nos catalisadores aumenta com o teor de zinco nos mesmos, tanto no caso dos sólidos calcinados quanto pré-reduzidos. Considerando que a quantidade de cloro adicionada aos sólidos diminui com a adição de zinco, é provável que o cloro proveniente do $ZnCl_2$ seja mais difícil de ser eliminado, comparativamente ao caso do $RuCl_3$.

Comparando-se as retas obtidas para os dois casos, nota-se também que a etapa de pré-redução elimina uma parte do teor de cloro que remanesceu após a etapa de calcinação, de acordo com os resultados obtidos por Nunes durante o estudo de descloração de catalisadores preparados com $RuCl_3$ e H_2RuCl_6 . Contudo, o cloro não é totalmente eliminado após a preparação final do catalisador (pré-redução), o que, por sua vez, pode influenciar o desempenho catalítico dos mesmos. Cabe ainda observar que mesmo após a lavagem exaustiva dos sólidos com água é possível que parte do cloro adicionado tenha permanecido nos sólidos lavados, o que representaria um teor de cloro residual acima dos valores determinados.

TABELA 8: Teor de cloro nos sólidos preparados.

catalisador	cloro residual (% p/p)	
	calcinado	pré-reduzido
Ru100	1,423	1,218
RuZn5	1,500	1,190
RuZn15	1,842	1,380
RuZn28	2,049	1,596
RuZn50	2,511	1,963
Zn100	3,147	2,846

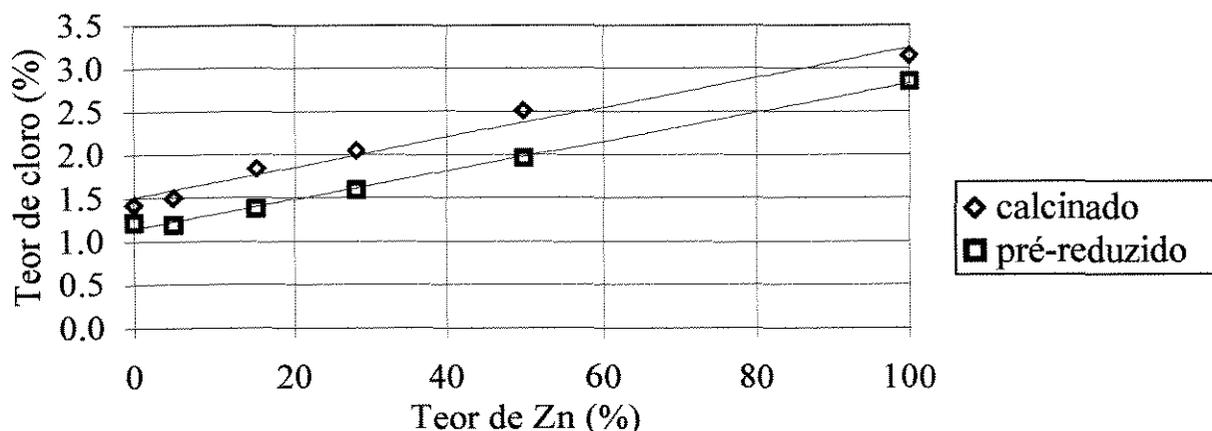


FIGURA 17: Evolução do teor de cloro residual com o teor de zinco nos sólidos preparados.

3.1.4 - Redução à Temperatura Programada (TPR)

Analisando-se inicialmente os perfis de redução dos catalisadores calcinados (FIGURA 18), pode-se notar que o sólido Ru100 apresenta pico principal de consumo de H_2 com máximo em torno de $145\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o perfil do sólido Zn100 não apresenta nenhum pico de redução significativo. Estes resultados sugerem, em princípio, que os picos de consumo de H_2 observados são principalmente devidos à redução do rutênio, embora possa haver um consumo de H_2 devido à eliminação de cloro dos sólidos.

Por sua vez, a adição do Zn leva a uma redução mais difícil do Ru (picos com máximo a temperaturas mais altas), exceto no caso do sólido RuZn15, onde a redução do Ru parece ser facilitada com relação ao sistema Ru100. Estes resultados sugerem a possibilidade de existir um teor ótimo de Zn no que diz respeito à redutibilidade do Ru.

Quanto aos perfis obtidos com os sólidos pré-reduzidos (FIGURA 19), a presença de picos de redução em todos os perfis indica uma possível oxidação do Ru quando os catalisadores pré-reduzidos são expostos ao ar, sugerindo ser aconselhável reativá-los antes da reação.

Como no caso dos sólidos calcinados, a adição de Zn leva a uma redução mais difícil do Ru nos sólidos pré-reduzidos. Neste caso, porém, a exceção é o catalisador RuZn5, para o qual a redução do Ru parece ser facilitada em relação ao sistema Ru100. Estes resultados reforçam a hipótese da existência de um teor ótimo de Zn com relação à redutibilidade do Ru.

Comparando-se finalmente os perfis dos catalisadores calcinados (FIGURA 18) com os perfis dos respectivos sólidos pré-reduzidos (FIGURA 19), pode-se notar que em todos os casos a redução do Ru é significativamente facilitada após o tratamento de pré-redução.

Uma possível explicação para os efeitos observados seria que a adição de pequenas quantidades de Zn pode promover uma melhor dispersão do Ru sobre o catalisador, facilitando a sua redução. Para teores mais elevados pode haver um recobrimento das fases à base de Ru pelo Zn, dificultando a acessibilidade do H_2 e conseqüentemente a redução.

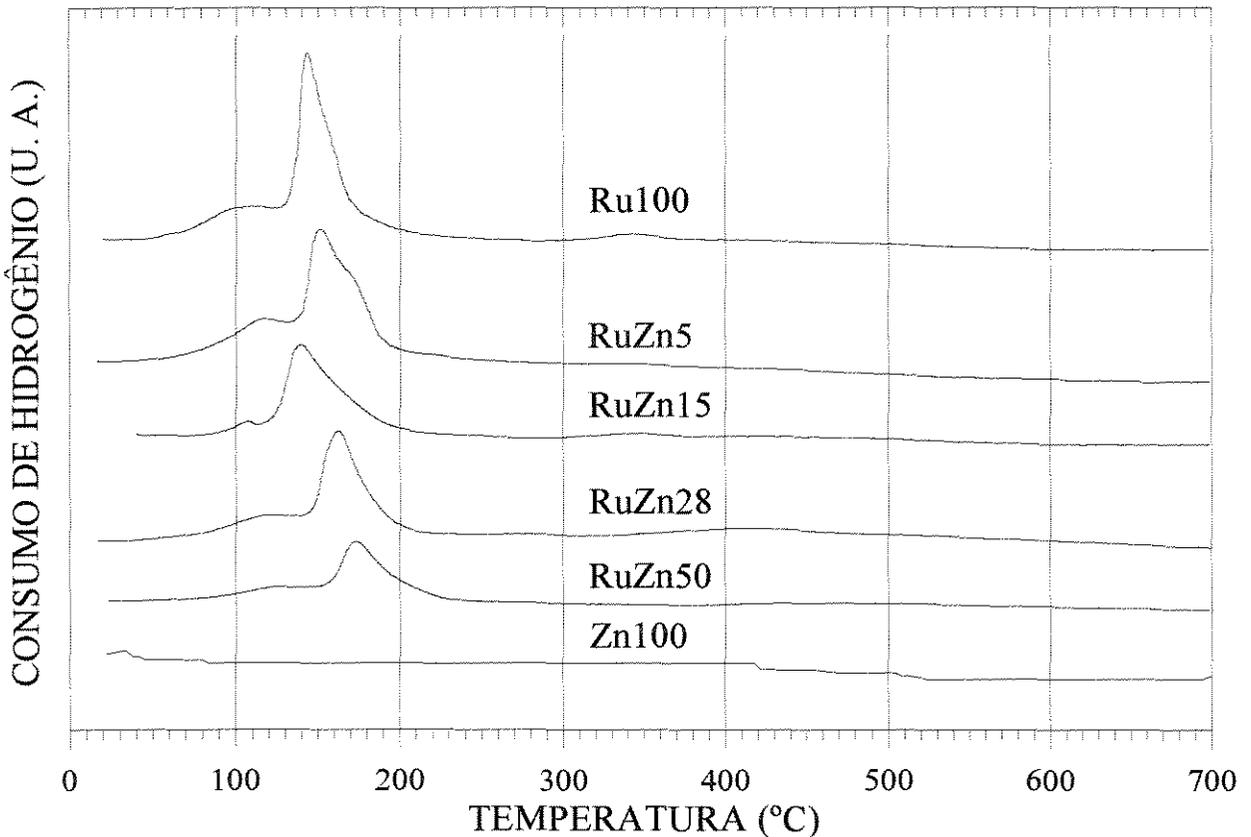


FIGURA 18: Perfis de TPR dos catalisadores calcinados.

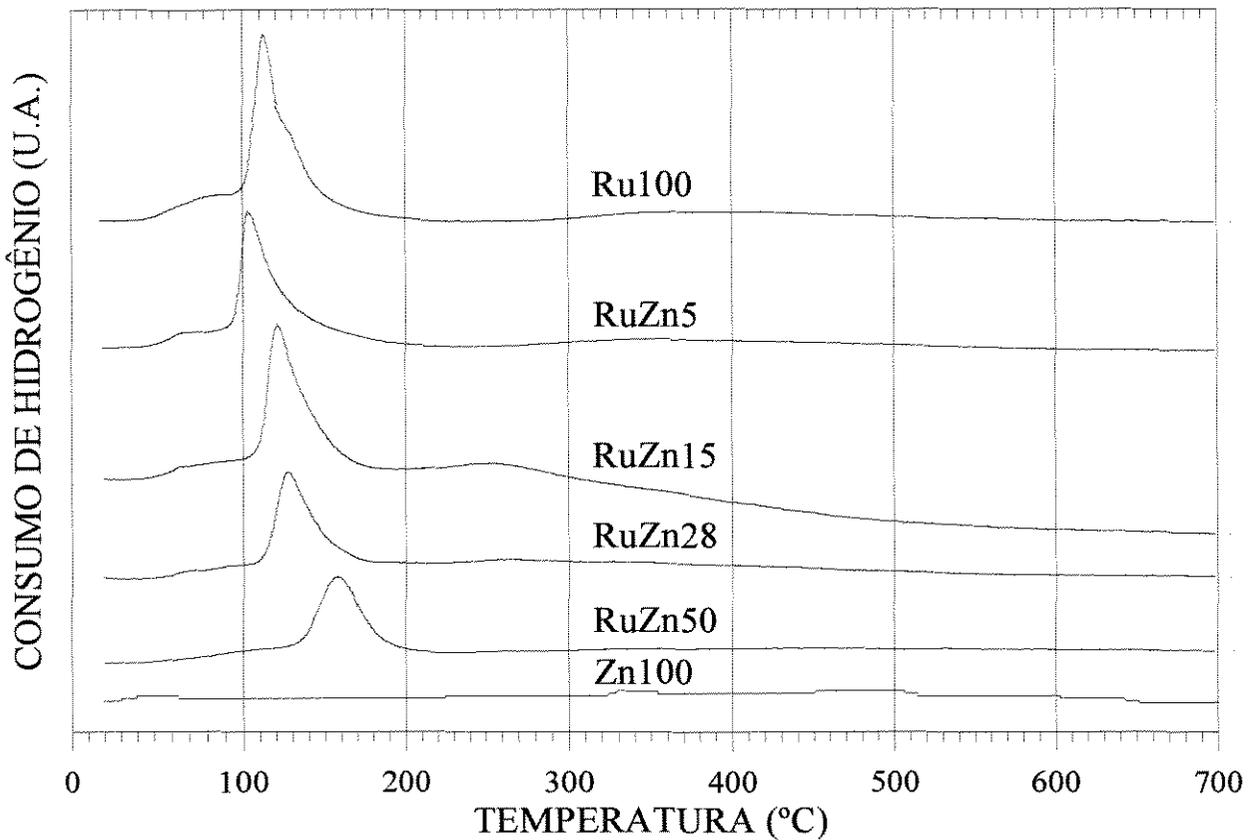


FIGURA 19: Perfil de TPR dos catalisadores reduzidos.

Os ensaios de adsorção/dessorção de H_2 ao final da determinação dos perfis de TPR, conforme descrito no item 2.2.3 buscaram verificar a existência de picos distintos de quimissorção de H_2 . Os perfis obtidos para os sólidos calcinados e pré-reduzidos são respectivamente apresentados nas FIGURAS 20 e 21. Embora não se tenha identificado mais de um sítio de adsorção em todos os casos, deve-se ressaltar que a redução dos catalisadores empregados na reação de hidrogenação do benzeno se deu a temperatura muito mais baixa que aquela correspondente ao final do TPR (250 °C e 700 °C, respectivamente). Deve ser considerado, portanto, que nas condições dos ensaios de adsorção/dessorção o estado de dispersão do rutênio é provavelmente muito diferente do seu estado nos catalisadores.

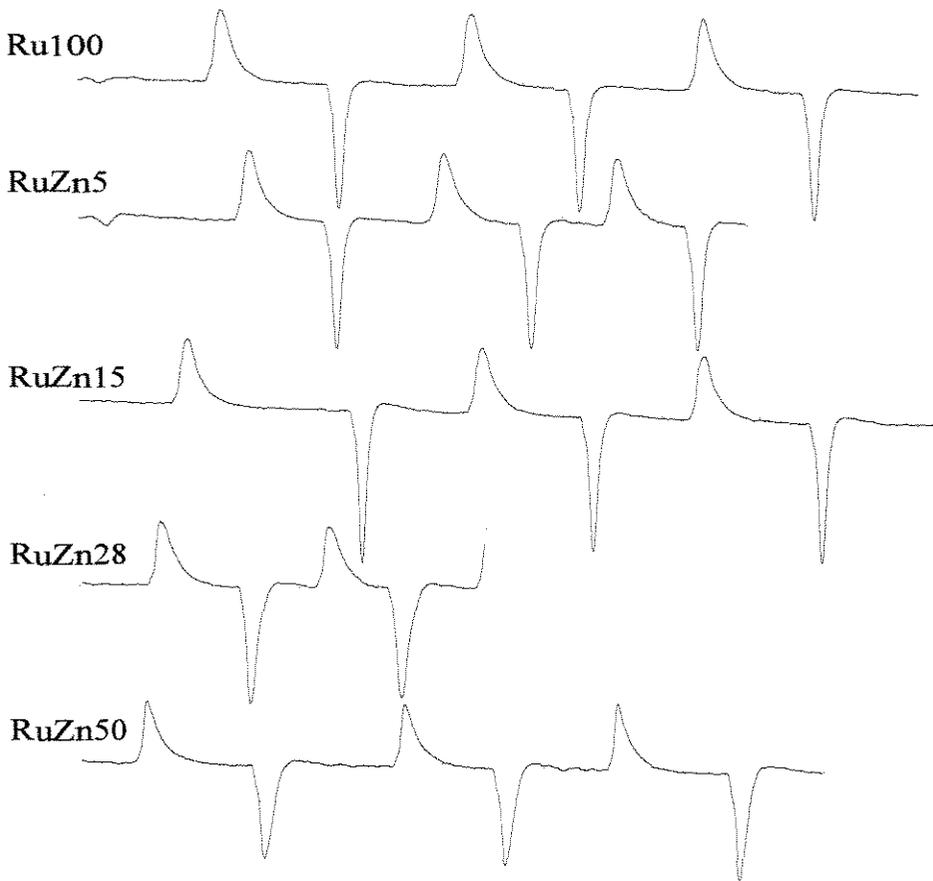


FIGURA 20: Adsorção/dessorção de H₂ nos catalisadores calcinados.

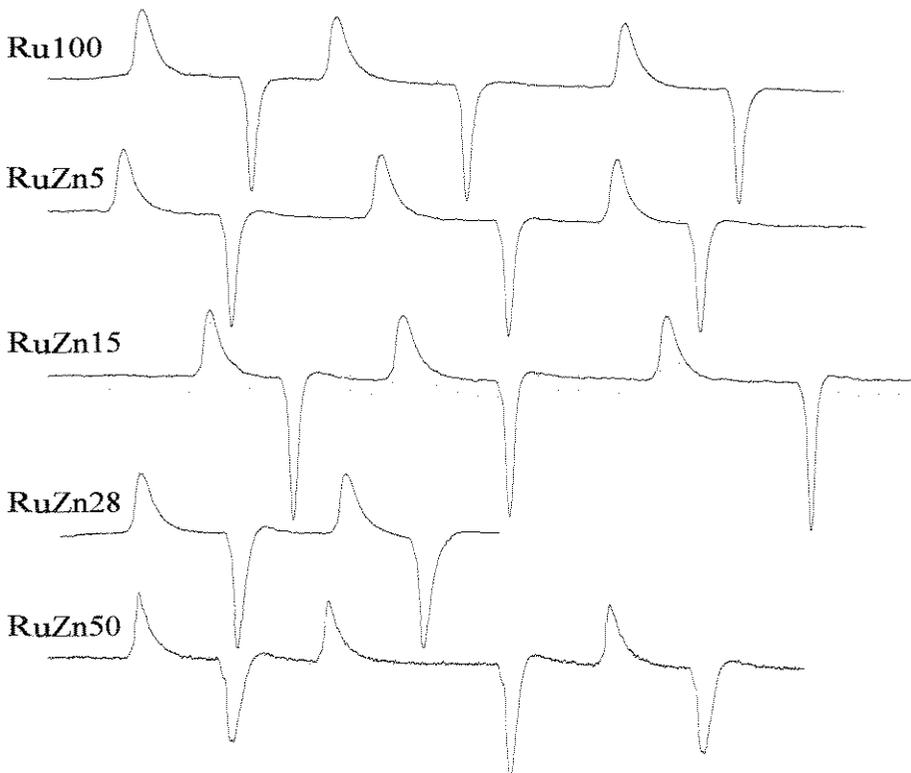


FIGURA 21: Adsorção/dessorção de H₂ nos catalisadores pré-reduzidos.

Numa tentativa de se ter uma estimativa, ainda que grosseira, da dispersão relativa do rutênio nos sólidos obtidos ao final do TPR, as áreas médias dos picos de dessorção de H₂ foram determinadas, com unidades arbitrárias, para efeitos de comparação. Os valores obtidos para cada sólido pré-reduzido são apresentados na TABELA 9.

TABELA 9: Áreas dos picos de dessorção de H₂ obtidos após o TPR.

catalisador	área (u. a.)	área (u. a.)/g Ru ^o
Ru100	487	320
RuZn5	461	320
RuZn15	548	430
RuZn28	568	520
RuZn50	440	590

Os resultados revelam um aumento da quantidade de hidrogênio dessorvido por grama de rutênio metálico à medida que aumenta o teor de zinco, sugerindo um aumento da dispersão do rutênio com a adição do promotor. Contudo, deve-se ter em consideração que caso exista de fato tal aumento de dispersão, este pode ser devido a uma menor quantidade de rutênio nos catalisadores com o aumento do teor de zinco nos mesmos, levando à formação de partículas menores de rutênio metálico (maior dispersão). Por outro lado, cabe mais uma vez observar a diferença entre as condições nos quais estes ensaios foram realizados (sólidos reduzidos a 700 °C) com relação às dos catalisadores empregados na reação (sólidos reduzidos a 250 °C).

3.2 - Testes Catalíticos

3.2.1 - Influência da Massa de Catalisador Sobre a Velocidade da Reação

A influência da massa de catalisador sobre a velocidade inicial da reação, calculada pelo consumo inicial de hidrogênio ($\text{mmol H}_2/\text{s}$), foi verificada com o catalisador Ru100. Os resultados obtidos, apresentados na FIGURA 22, indicam que nas condições experimentais utilizadas não há limitações de transferência de massa gás-líquido. Observa-se também que uma fração do catalisador, equivalente a 0,04 g, não participa da reação. Conforme colocado no item 1.3.4, este fenômeno tem sido observado em trabalhos anteriores, sendo atribuído a um envenenamento parcial do catalisador por impurezas presentes no meio reacional, e cuja consequência é uma diminuição no rendimento em ciclohexeno.

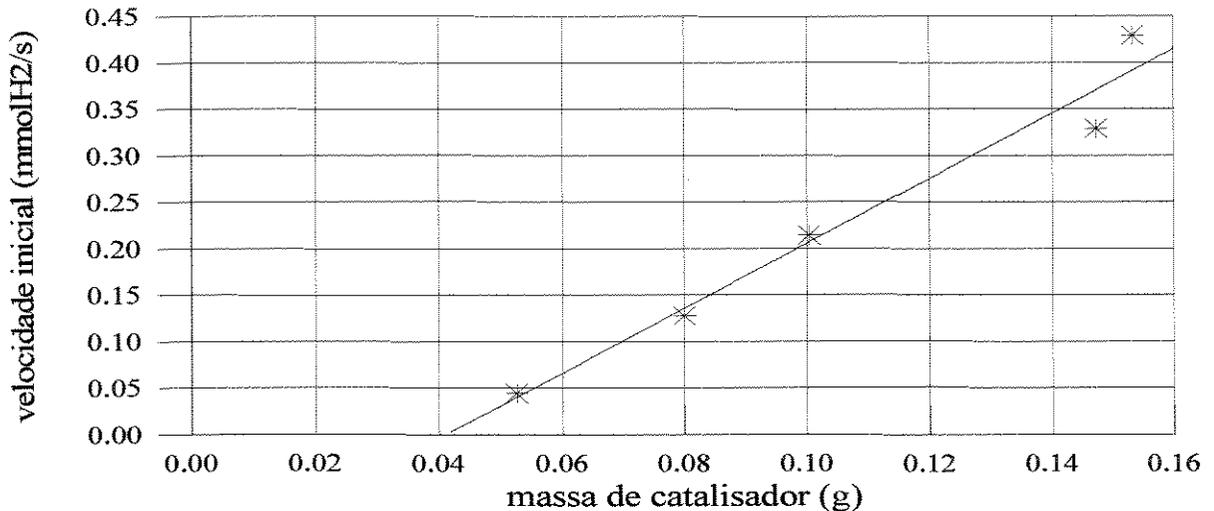


FIGURA 22: Influência da massa de catalisador sobre o consumo inicial de hidrogênio.

3.2.2 - Desempenho Catalítico na Hidrogenação de Benzeno

Os resultados dos testes catalíticos na reação de hidrogenação do benzeno são apresentados nas FIGURAS 23, 24 e 25. Os rendimentos obtidos para cada

catalisador no decorrer da reação (FIGURA 23) mostram um desempenho semelhante para os catalisadores Ru100, RuZn5, RuZn15 e RuZn28, enquanto o sistema RuZn50 apresenta um desempenho bem inferior. Por sua vez, o catalisador Zn100 mostrou-se completamente inativo para a reação.

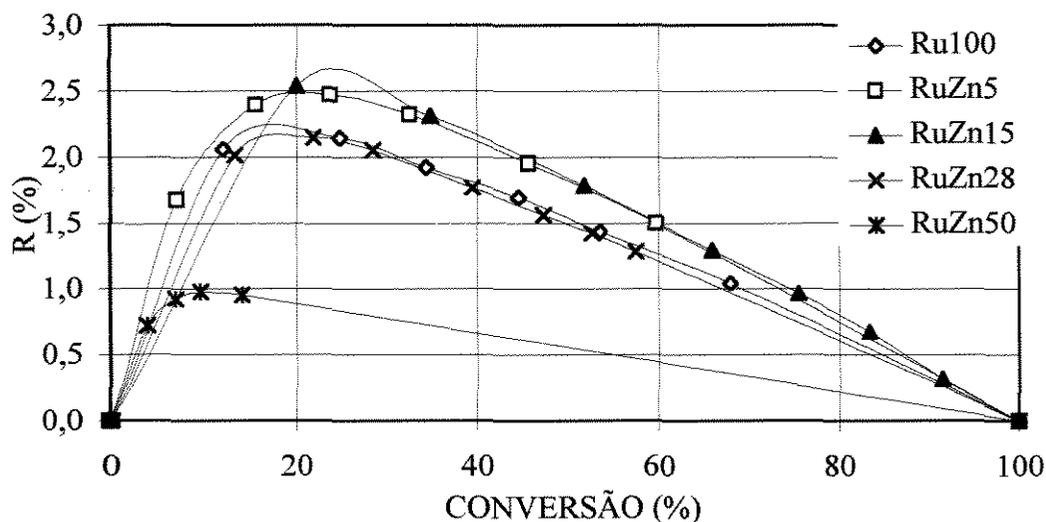


FIGURA 23: Rendimento em ciclohexeno no decorrer da reação.

Os rendimentos máximos em ciclohexeno, R_{max} , obtidos para cada catalisador são apresentados na FIGURA 24. Os resultados sugerem a existência de uma fração metálica ótima de zinco no catalisador, em torno de 10 %. No entanto, o consumo inicial de hidrogênio (FIGURA 25), diminui continuamente com a adição do promotor, de acordo com os resultados obtidos em outros trabalhos, mencionados anteriormente (item 1.3.3).

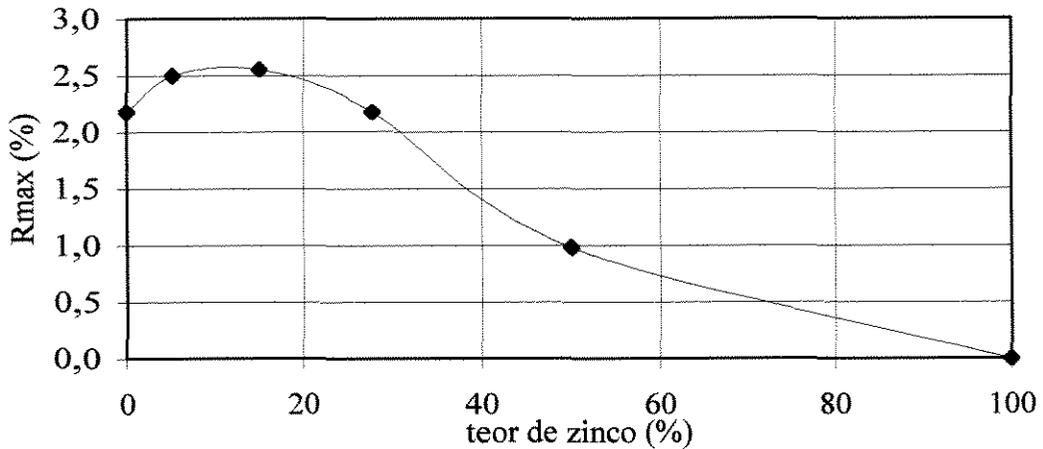


FIGURA 24: Efeito do teor de zinco sobre o rendimento máximo em ciclohexeno.

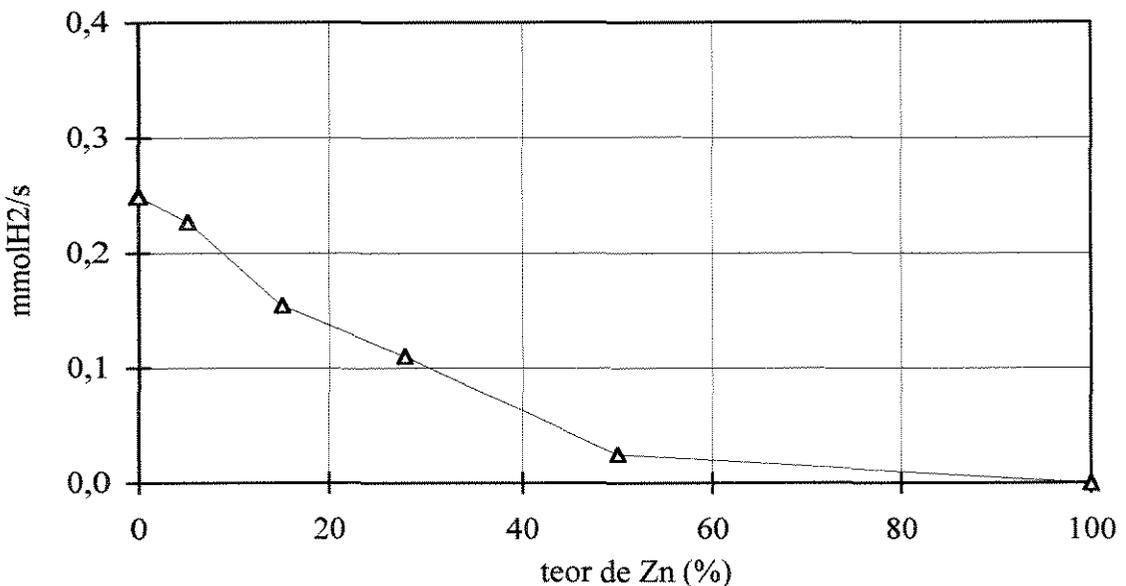


FIGURA 25: Efeito do teor de zinco sobre o consumo inicial de hidrogênio.

A interpretação dos comportamentos catalíticos observados com os catalisadores estudados neste trabalho não é evidente, em razão dos diferentes fatores que podem influenciá-los nas condições experimentais empregadas.

As teorias propostas para explicar os efeitos da adição de promotores em catalisadores de Ru consideram geralmente as modificações induzidas pela presença de promotor sobre a adsorção de reagentes (H_2 e benzeno) e produtos

(ciclohexeno). Tais modificações são principalmente atribuídas à existência de efeitos geométricos, embora a possibilidade de efeitos eletrônicos metal-promotor represente uma hipótese plausível em casos específicos.

Teoricamente, a adição de promotor diminui o recobrimento do catalisador pelo hidrogênio, favorecendo a formação de ciclohexeno em detrimento da de ciclohexano. Neste estudo, no entanto, os resultados obtidos pela quimissorção de H_2 indicam que adição de promotor aumenta o recobrimento da superfície em hidrogênio. Apesar destes resultados corresponderem a condições de caracterização dos sólidos provavelmente muito diferente daquelas onde ocorre a reação, eles levam a supor que o aumento do rendimento em ciclohexeno, observado para baixos teores de Zn (RuZn5 e RuZn15), pode estar relacionado a uma menor π -adsorção do ciclohexeno. Ao mesmo tempo, a adição de zinco dificultaria também a π -adsorção planar do benzeno, diminuindo a atividade catalítica com o aumento do teor do promotor, conforme observado experimentalmente.

Para teores mais elevados do promotor, uma diminuição acentuada do benzeno adsorvido na superfície deixaria o ciclohexeno disponível para reagir, havendo portanto uma queda significativa de atividade e de rendimento. Tal hipótese, proposta na literatura, permitiria explicar os resultados experimentais observados com o catalisador RuZn28 e RuZn50.

Contudo, cabe observar que em todos os catalisadores estudados foi detectada uma determinada quantidade de cloro residual, que aumenta com o teor de promotor no catalisador. Neste caso, portanto, não se pode descartar a possibilidade da existência de efeitos catalíticos associados à presença do ânion nos catalisadores, os quais podem ser favoráveis ou não para a reação de interesse.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a influência do teor de zinco sobre as propriedades de catalisadores de Ru/Al₂O₃, empregados na reação de hidrogenação do benzeno a ciclohexeno.

A partir dos resultados obtidos através dos ensaios de caracterização realizados pode-se concluir que, quando presente em quantidades significativas no catalisador (fração atômica metálica acima de cerca de 15%), o zinco modifica a redução do rutênio, tornando-a mais difícil. Por outro lado, ainda nestas condições, a adição do promotor favorece a capacidade de adsorção do hidrogênio pelo catalisador, ou seja, melhora a dispersão do rutênio. Por fim verifica-se que para tais teores de zinco o desempenho catalítico é desfavorecido, tanto em termos do rendimento em ciclohexeno quanto da atividade.

Para quantidades menores de zinco (fração atômica metálica entre cerca de 5 e 15%), observa-se sobretudo uma promoção da redução do rutênio e um ganho no rendimento em ciclohexeno, o qual, apesar de pequeno (cerca de 0,5%), está dentro dos limites de precisão dos métodos experimentais utilizados. Deve-se ainda ressaltar que neste estudo os desempenhos catalíticos dos sólidos preparados foram avaliados em condições reacionais simplificadas, em particular na ausência de água e de promotores no meio reacional, o que provavelmente desfavorece a obtenção de rendimentos mais elevados no produto desejado.

No que diz respeito à forma de interação entre o Ru e o Zn, os resultados não são conclusivos, embora tenham apontado novas informações. Os modelos propostos para explicar os fenômenos observados quando da adição de promotores a catalisadores de rutênio permitem interpretar boa parte dos resultados obtidos no presente trabalho, mas alguns dados aqui levantados apontam para a necessidade de aprofundar os estudos sobre a natureza de tais interações, notadamente para catalisadores contendo baixos teores de promotor.

Com o intuito de contribuir para um melhor conhecimento sobre catalisadores à base de rutênio especialmente formulados para a hidrogenação parcial do benzeno, sugere-se a realização de alguns estudos complementares abordando os aspectos seguintes:

- Utilização de outros sais precursores do agente ativo, que não contenham cloro, como por exemplo nitrato de rutênio, de modo a avaliar os efeitos do referido ânion.
- Preparação de catalisadores de rutênio promovidos com outros metais, como Co, Ni ou Fe, empregando-se diferentes tipos de suporte hidrofílicos.
- Estudos dos comportamentos catalíticos dos sistemas anteriormente mencionados, adicionando-se água ao meio reacional, uma vez que é conhecido o seu efeito promotor sobre o rendimento em ciclohexeno.
- Preparação de catalisadores de rutênio através de outros métodos, em particular aqueles que conduzem a sistemas do tipo coloidal, de modo a avaliar o desempenho dos mesmos em relação aos de catalisadores suportados tradicionais.

De uma maneira geral, no que se refere a caracterização dos catalisadores, propõe-se também a utilização de outras técnicas que podem contribuir de maneira significativa para uma melhor compreensão do comportamento de catalisadores à base de Ru (espectroscopia de infra-vermelhos da adsorção de CO, ESCA, TPD de H₂ e ciclohexeno, etc.). Contudo, o desenvolvimento de novos métodos de caracterização, que permitam estudar os catalisadores em condições mais próximas daquelas da reação em meio trifásico, seria de grande valia para um melhor conhecimento a respeito da origem dos diferentes desempenhos catalíticos observados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) J. R. Anderson, "The catalytic hidrogenation of benzene and toluene over evaporated films of nickel and tungsten.", Australian J. Chem., **10**, pp 409-416 (1957)
- (2) S. Siegel, G. V. Smith, B. Dmuchovsky, D. Dubbel e W. Halpern, "The stereochemistry of the hydrogenation of the isomeric Xylenes and p-tert-Butyltoluene over a platinum catalyst." J. Am. Chem. Society, **84**, pp 3136-3139 (1962)
- (3) F. Hartog e P. Zwietering, "Olefins as intermediates in the hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons." J. of Catalysis, **2**, pp 79-81 (1963)
- (4) F. Hartog, "Preparation of cyclic Alkenes." U. S. Patent 3.391.206 (1968)
- (5) M. M. Johnson e G. P. Nowack, "Cyclic olefins by selective hydrogenation of Aromatics." J. of Catalysis, **38**, pp 518-521 (1975)
- (6) C. U. I. Odenbrand e S. T. Lundin, "Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a ruthenium catalyst: influence of some reaction parameters." J. of Chem. Tech. Biotechnol., **30**, pp 677-687 (1980)
- (7) J. A. Don e J. J. F. Scholten, "Selectivity to Cyclohexene in the gas-phase hydrogenation of Benzene over Ruthenium." Faraday discussion, Chem. Society, **72**, pp 145-156 (1982)
- (8) P. Dini, D. Dones, S. Montelatici e N. Giordano, "A study of platinum-polyamide catalysts. Catalytic behavior in the Benzene hydrogenation reaction." J. of Catalysis, **30**, pp 1-12 (1973)
- (9) S. J. Teichner, C. Hoang-Van e M. Astier, "Properties of noble metals supported on polyamides and on transition metal carbides." B. Imelik et alli. (Editors), Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis, Elsevier Scientific Pub. Co., pp121-140 (1982)
- (10) C. Hoang-Van, G. Tournier e S. J. Teichner "Polyamide-Supported Platinum-Gold catalysts for selective hydrogenation of benzene." J. of Catalysis, **86**, pp 210-214 (1984)
- (11) G. P. Pez e R. K. Crissey, "Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with zirconium hydride catalysts." J. of Molecular Catalysis, **21**, pp 393-404 (1983)

- (12) H. Nagahara e M. Konishi, "Process for producing cycloolefins" European Patent Application, 0220525 (1986)
- (13) Stanford Research Institute, "Phenol from benzene via cyclohexene." **22c**, pp 7.1 - 7.21
- (14) S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama e T. Tsuchiya, "Partial hydrogenation of benzene with ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure: preparation and properties of the catalysts." J. of Chem. Tech. Biotechnol., **36**, pp 236-246 (1986)
- (15) M. C. Schoenmaker-Stolk, J. W. Verwijs, J. A. Don e J. J. F. Sholten, "The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts. 1 - Gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium-on-silica." Applied Catalysis, **29**, pp 73-90 (1987)
- (16) C. U. I. Odenbrand e S. T. Lundin, "Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported ruthenium catalyst: effect of Poisons." J. of Chem. Tech. Biotechnol., **31**, pp 660-669 (1981)
- (17) F. Mertzweiler, P. M. Donate, A. J. G. Cobo e M. J. Mendes, "Hidrogenação Parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio: influência do solvente e do suporte." 7º Seminário Brasileiro de Catálise, pp 361-371 (1993)
- (18) M. Viniestra, R. Gomez e R. D. Gonzalez, "The role of support in the catalytic hydrogenation of benzene over ruthenium catalysts." Journal of Catalysis, **111**, pp 429-432 (1988)
- (19) O. Mitsui e Y. Fukuoka, "Process for producing a cycloolefin." U. S. Patent 4,678,861, (1987)
- (20) P. G. J. Koopman, H. M. A. Buurmans, A. P. G. Kieboom e H. van Bekkum, "Solvent-Reactant-Support interactions in liquid phase hydrogenation." Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, **100/4**, pp 156-161 (1981)
- (21) B. Z. Zhanabaev, P. P. Zanozina e B. T. Utebaev, "Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst." Kinetics and Catalysis, **32**, pp 191-195 (1991)
- (22) P. P. Nunes e V. C. Almeida, "Influência do sal precursor nas características dos catalisadores de Ru suportado em sílica e alumina." 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, pp 467-475 (1990)
- (23) C. U. I. Odenbrand e S. L. T. Andersson, "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. of Chem. Tech. Biotechnol., **32**, pp 691-708 (1982)

(24) W. F. McDevit e F. A. Long, “The activity coefficient of benzene in aqueous salt solutions.” Journal of the American Chemical Society, **74**, pp 1773-1777 (1952)

(25) J. H. Saylor, A. I. Whitten, I. Claiborne e P. M. Gross, “The solubilities of benzene, nitrobenzene and ethylene chloride in aqueous salt solutions.” Journal of the American Chemical Society, **74**, pp 1778-1781 (1952)

(26) K. W. Shiflett e J. A. Dumesic, “Ammonia synthesis as a catalytic probe of supported ruthenium catalyst: the role of the support and the effect of chlorine”, Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, pp 246-250 (1981)

(27) K. Lu e B. J. Tatarchuk, “Activated chemisorption of hydrogen on supported ruthenium. Influence of adsorbed chlorine on accurate surface area measurements.” Journal of Catalysis, **106**, pp 166-175 (1987)

(28) T. A. Dorling, B. W. J. Lynch e R. L. Moss, “The structure and activity of supported metal catalyst.”, Journal of Catalysis, **20**, pp 190-201 (1971)

(29) T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda e R. D. Gonzalez, “The effect of reduction temperature on the chemisorptive properties of Ru/SiO₂: Effect of chlorine.” Journal of Catalysis, **103**, pp 492-495 (1987)

(30) O. A. Ohlweiler, “Química Analítica Quantitativa.” Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 3ª Edição, pp 120-127 (1981)

(31) F. Matsunaga, H. Fukuhara e M. Yasuhara, “Process for producing phenols.” European Patent Application 0316142 (1989)

(32) Y. Fukuoka e H. Nagahara, “A new cyclohexanol process via cyclohexene from benzene.” Symposium on Alkylation, Aromatization, Oligomerization and Isomerization of Short Chain Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts, pp 821-824 (1991)

(33) Y. Chin e C. Lee, “Cyclohexanol from benzene by Asahi Chemical process.” Stanford Research Institute, PEP review no. 87-3-3, pp 1-3 (1988)

(34) D. Goupil, “Hydrogénation sélective de l’aldéhyde cinnamique en alcool cinnamique en présence de catalyseurs Pt-Fe déposés sur charbon”, Thèse de Doctorat, Lyon, France (1986)

(35) F. Mertzweiller, P. M. Donate, M. J. Mendes e A. J. G. Cobo, “Hidrogenação Parcial do Benzeno em catalisadores de rutênio: o papel da água no solvente”, XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis, **1**, pp 157-160 (1994)