

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

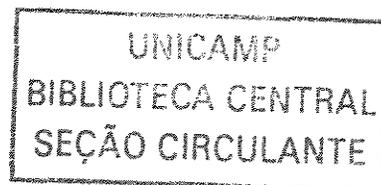
***HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO***  
***COM CATALISADORES DE Ru/CeO<sub>2</sub>:***  
***EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO***

**AUTORA:** Priscila da Costa Zonetti

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

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão organizadora de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Fevereiro de 2003  
Campinas - São Paulo



UNIDADE	80
Nº CHAMADA	TUNICAMP Z76h
V	EX
TOMBO BC/	53987
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/03
Nº CPD	

CM00182853-1

BIB ID 289985

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

Z76h

Zonetti, Priscila da Costa

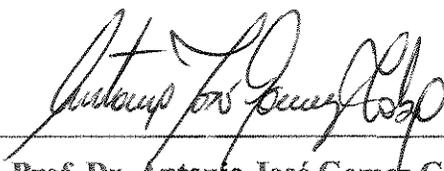
Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub>: efeitos do tratamento térmico / Priscila da Costa Zonetti.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

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

Dissertação de Mestrado, defendida por Priscila da Costa Zonetti, em 28 de Fevereiro de 2003 e aprovada pela banca examinadora, constituída pelos seguintes membros:



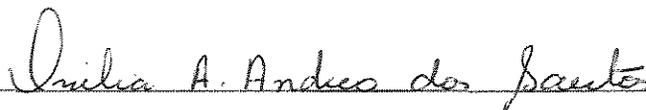
---

**Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo**  
FEQ/ UNICAMP



---

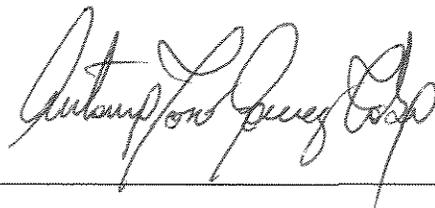
**Prof. Dr. Dilson Cardoso**  
DEQ/ UFSCAR



---

**Profa. Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos**  
DEQ/UEM

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia  
Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Antonio José Gomez Cobo', written in a cursive style.

---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo - Orientador

Aos meus pais, por tudo que eles me proporcionaram com sua atenção, carinho, amor durante toda a minha vida e pelo apoio, incentivo, paciência nos momentos mais difíceis.

Dedico

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho:

A Deus, por sua bondade, proteção e estar sempre presente em minha vida.

Ao professor Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, confiança, incentivo e amizade no desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca: Prof. Dra. Onélia A. Andreo dos Santos e Prof. Dr. Dílson Cardozo.

À Professora Dra. Elizabete Jordão, pelo apoio e ajuda a todos os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimentos de Processos Catalíticos.

Ao Técnico do LUC, Luis, pelo apoio técnico, nas análises de quimissorção, raios X e microscopia.

À Rita, do Instituto de Física (IFGW) da UNICAMP, pelas análises de XPS.

Ao Pervane “Help-DesK”, pela paciência e ajuda constante no decorrer deste trabalho.

À todos os funcionários da FEQ.

À CAPES, pelo auxílio em forma de bolsa.

Aos amigos do Laboratório, Adler, Adriana, José Wilson, Fabiana, Sabrina, Ana e André pela amizade, valiosa ajuda, apoio e dedicação no decorrer desse trabalho.

Aos meus pais, que tornaram possíveis, mas esta etapa de minha formação, pelo amor, carinho e incansável estímulo nos momentos mais difíceis.

Às companheiras e amigas de república, Ana e Tatiana, pela paciência e incentivo constante.

A todos meus amigos, por simplesmente existirem.

Em especial e com carinho ao Márcio, pelo apoio, incentivo, compreensão e carinho.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; portanto, é o que temos de mais valioso”.

Albert Einstein

## RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub>, destinados à reação de hidrogenação parcial do benzeno para a obtenção de cicloexeno.

Para tanto, catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> foram preparados pelo método da impregnação a seco, partindo-se de uma solução aquosa do precursor metálico RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O. Após a impregnação, os sólidos foram secos a 358K, por um período aproximadamente de 24 h. A seguir, os catalisadores foram submetidos aos tratamentos de calcinação em atmosfera de ar nas temperaturas de 473K e 673K, e/ou reduzidos em atmosfera de H<sub>2</sub> nas temperaturas de 523K, 773K e 1023K.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por meio das técnicas de análise termogravimétrica, medida de área superficial específica (método B.E.T.), difração de raios X, quimissorção de O<sub>2</sub>, RTP e XPS. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenação do benzeno, empregando-se um reator trifásico do tipo leito de lama (“slurry”). A reação foi conduzida sob pressão constante de 5,0 MPa de H<sub>2</sub> e à temperatura de 373K, em meio reacional trifásico, contendo água e o aditivo TiCl<sub>3</sub>.

Os perfis de TPR dos catalisadores preparados sugerem que uma oxidação profunda do Ru é induzida pelo tratamento de calcinação. Os resultados das análises de XPS confirmam tal suposição, mostrando que o rutênio se encontra na forma de RuO<sub>2</sub> na amostra calcinada a 673K, enquanto que no sólido reduzido a 773K tem-se Ru no estado metálico. No entanto, a etapa de calcinação, seguida ou não de redução, é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico, provavelmente devido à forte oxidação do rutênio, a qual pode ser promovida pelo suporte CeO<sub>2</sub>. Por sua vez, a redução direta conduz a catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> mais ativos, bem como a maiores rendimentos em cicloexeno, ao longo de toda a reação.

Palavras Chaves: Hidrogenação, Benzeno, Rutênio e Óxidos.

## ABSTRACT

The aim of the present work is to study the influence of the activation conditions (calcination and reduction) on the performance of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts, to the benzene partial hydrogenation reaction for cyclohexene production.

Therefore, Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method, through an aqueous solution of the RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O metallic precursor. After the impregnation, the solids were dried at 358K, for a period of 24h. To follow, the catalysts were submitted to the treatments of calcination in air atmosphere at the temperatures of 473K and 673K and/or reduction in H<sub>2</sub> atmosphere at the temperatures of 523K, 773K and 1023K.

The solids obtained were characterized by means of termogravimetric analysis, measure ofn specific superficial area (BET method), x-ray diffraction, oxygen chemisorption, RTP and XPS techniques. The performance of the catalysts was evaluated in the benzene hydrogenation reaction, with a slurry three-phase reactor. The reaction was lead under constant H<sub>2</sub> pressure of 5,0MPa at the temperature of 373K, in a three-phase reactional medium with water and TiCl<sub>3</sub> additive.

RTP profiles of the prepared catalysts suggest that a deep oxidation of the Ru is induced for the calcination treatment. The results of the XPS analyses confirm such assumption, showing that in the calcinated sample at 673K the ruthenium form is RuO<sub>2</sub>, while in the solid reduced at 773K there is Ru in its metallic state. Howerer, the calcination step, followed or not of reduction, is strongly harmful to the catalytic performance. That is probably due to strong oxidation of the ruthenium, which can be promoted by the CeO<sub>2</sub> support. In turn, the direct reduction leads to Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts more actives, as well as to higher yields of cyclohexene, throughout all the reaction.

Keywords: Hydrogenation, Benzene, Ruthenium and Oxide.

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b>	viii
<b>Abstract</b>	ix
<b>Lista de Figuras</b>	xii
<b>Lista de Tabelas</b>	xv
<b>Introdução</b>	01
<b>Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica</b>	
1.1 - Características da Reação	04
1.2 - Importância Industrial	05
1.3 – Catalisadores	08
1.4 - Catalisadores de Rutênio	09
1.4.1 - Influência do suporte	09
1.4.2 - Óxido de Cério como Suporte	11
1.4.3 - Sais Precursores	14
1.4.4 - Promotores	16
1.4.5 - Ativação do Catalisador	17
1.5 - Meio Reacional	20
1.5.1 - O Papel da Água	21
1.5.2 - O Papel dos Aditivos	22
1.5.3 - O Papel dos Solventes	25
1.6 - Influência das Variáveis de Reação	26
1.6.1 - Influência da Temperatura	26
1.6.2 - Influência da Pressão	28
1.6.3 - Influência da Taxa de Agitação	30

**Capítulo 2 - Métodos Experimentais**

2.1 - Preparação de Catalisadores	32
2.2 - Análise Termogravimétrica	34
2.3 - Área Superficial Específica	35
2.4 - Difração de Raios X	36
2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X	38
2.6 – Quimissorção de Oxigênio	39
2.7 - Redução à Temperatura Programada	42
2.8 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	44
2.9 - Testes Catalíticos	45
2.9.1 - Condições Reacionais	46
2.9.2 - Condições das Análises Cromatográficas	47
2.9.3 - Determinação da Velocidade Inicial da Reação	48
2.9.4 - Cálculo da Seletividade e do Rendimento da Reação	53

**Capítulo 3 - Resultados Experimentais**

3.1 - Estudo da Estabilidade Térmica do Suporte e do Precursor	55
3.2 - Estudo Morfológico dos Catalisadores	57
3.3 - Composição Química dos Catalisadores	58
3.4 - Análise da Dispersão Metálica	62
3.5 - Estudo da Formação de Fases Ativas	63
3.6 - Estudo da Composição Superficial	67
3.7 - Avaliação do Desempenho Catalítico	72

**Capítulo 4 – Conclusões e Sugestões** 79**Referências Bibliográficas** 81

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.1	Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno.	4
1.2	Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno sob metais do grupo VIII.	5
1.3a)	Rota da Oxidação catalítica do cicloexano para a produção do Nylon.	6
1.3b)	Rota para a produção do Nylon através da hidrogenação parcial do benzeno	7
1.3c)	Hidrogenação do fenol para a produção do Nylon.	7
1.4	Desempenho catalítico de catalisadores Ru/TiO <sub>2</sub> e Ru/CeO <sub>2</sub> na hidrogenação parcial do benzeno.	11
1.5	Efeito do teor de Zn sobre o rendimento máximo em cicloexeno.	16
1.6	Influência da temperatura de redução sobre o rendimento em cicloexeno do catalisador Ru/TiO <sub>2</sub> .	19
1.7	Efeito da temperatura de ativação de catalisadores de Ru sobre a velocidade de formação de cicloexeno.	20
1.8	Representação esquemática do meio reacional trifásico na hidrogenação do benzeno.	21
1.9.1	Representação dos perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água.	22
1.10	Desempenho catalítico do catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> com e sem o aditivo TiCl <sub>3</sub> no meio reacional.	25
1.11	Influência da temperatura na velocidade da reação e na seletividade de cicloexeno.	27
1.12	Influência da pressão de hidrogênio na velocidade de reação e rendimento em cicloexeno.	29

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.13	Esquema reacional para a hidrogenação do benzeno em catalisadores de rutênio na presença de fase aquosa.	29
1.14	Influência da pressão na velocidade de reação e na seletividade de cicloexeno.	30
1.15	Influência da velocidade de agitação na velocidade de reação.	31
2.1	Isotermas de adsorção do monóxido de carbono sobre catalisadores de Fe. (a) isoterma de adsorção total, (b) isoterma de adsorção física e (c) isoterma de adsorção química.	40
2.2	Esquema da instalação experimental do equipamento de TPR.	43
2.3	Esquema do sistema reacional.	46
2.4	Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno.	48
2.5	Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de hidrogênio.	49
3.1	Termograma do suporte CeO <sub>2</sub> .	55
3.2	Termograma do precursor RuCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O.	56
3.3	Difratograma de raios X do suporte e dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> .	58
3.4	Micrografia do suporte CeO <sub>2</sub> .	60
3.5.	Micrografia do catalisador 5%Ru/CeO <sub>2</sub> NCNR.	60
3.6	Micrografia do catalisador 5%Ru/CeO <sub>2</sub> NCR500.	61
3.7	Micrografia do catalisador 5%Ru/CeO <sub>2</sub> C400NR	61
3.8	Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas	64
3.9	Perfis de RTP dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> calcinados e/ou reduzidos.	65
3.10	Influência da adição do cloreto do catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> calcinado a 673K.	66
3.11	Espectro XPS do Cloro no catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> NCNR.	68
3.12	Espectro XPS do Cloro para o catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> NCR500.	69

---

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
3.13	Espectro XPS Cloro no catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> C400NR.	69
3.14	Influência do tratamento de redução sobre o rendimento do catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> na reação de hidrogenação do benzeno.	73
3.15	Influência do tratamento de calcinação sobre o desempenho do catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> na reação de hidrogenação do benzeno.	74
3.16	Influência do cloro sobre o rendimento do catalisador Ru/CeO <sub>2</sub> C400NR na reação de hidrogenação do benzeno.	76

## LISTA DE TABELAS

Figura	Título	Página
1.1	Efeito da natureza dos sais precursores sobre as propriedades de catalisadores de Ru	15
1.2	Influência da razão molar Ru:Zn na conversão, rendimento e seletividade da hidrogenação parcial do benzeno.	24
1.3	Influência da temperatura de reação na conversão, rendimento e seletividade da hidrogenação parcial do benzeno.	28
2.1	Temperaturas de calcinação e de redução dos catalisadores preparados.	33
2.2	Condições reacionais.	47
2.3	Condições da análise cromatográfica	48
3.1	Frações mássicas obtidas pela análise de EDX.	59
3.2	Volume de oxigênio quimissorvido, diâmetro de partícula metálica e dispersão metálica para os catalisadores NCR500 e C400R500.	62
3.3	Razões atômicas Ru/Cl para os catalisadores Ru/CeO <sub>2</sub> .	70
3.4	Energia de Ligação do Ru (eV).	70
3.5	Energia de ligação obtida experimentalmente para os componentes presentes nos catalisadores.	71
3.6	Desempenhos dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas na hidrogenação parcial do benzeno.	74
3.7	Desempenhos dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> calcinados e/ou reduzidos a diferentes temperaturas na hidrogenação parcial do benzeno.	75
3.8	Influência cloro no desempenho dos catalisadores de Ru/CeO <sub>2</sub> calcinados a 673K na hidrogenação parcial do benzeno.	77
3.9	Parâmetros cinéticos das reações	78

## INTRODUÇÃO

A hidrogenação parcial do benzeno é uma reação química de grande interesse industrial, especialmente para a produção do nylon e diversos produtos da química fina, a partir do cicloexeno obtido. A reação de hidrogenação do benzeno é uma reação química sucessiva (benzeno-cicloexeno-cicloexano) exotérmica, termodinamicamente favorável à produção de cicloexano. Para se obter maior seletividade em cicloexeno é necessário utilizar uma estratégia cinética, com o uso de catalisadores e meios reacionais adequados.

Diversos catalisadores têm sido empregados na hidrogenação do benzeno, podendo-se destacar a utilização desde metais nobres, tais como rutênio, ródio e platina, até cobalto e níquel. Os catalisadores que apresentam os melhores resultados são à base de rutênio, tanto em termos de atividade, quanto de seletividade, especialmente quando empregados em meio reacional trifásico na presença de água.

Os tipos de suportes variam desde os mais comuns, como as sílicas e aluminas, até as zeólitas, hidróxidos e óxidos de metais de terras raras. Todos eles quando usados na presença de sais no meio reacional, melhoram o rendimento em cicloexeno. A seletividade do catalisador parece ser influenciada principalmente pela natureza do suporte e pela interação deste com o metal, sendo que os óxidos mais hidrofílicos levam aos melhores resultados, por motivos que serão expostos adiante.

Os metais a serem depositados no suporte de um catalisador podem ser encontrados sob diferentes formas químicas. A natureza dos sais precursores da fase ativa pode influenciar a atividade e seletividade catalítica. Catalisadores obtidos a partir de  $\text{RuCl}_3$  são mais seletivos do que os preparados com  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ou  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ , para a reação de hidrogenação parcial do benzeno (MILONE et al., 1996). Promotores podem ainda ser adicionados aos catalisadores, com o objetivo de melhorar o desempenho na produção do cicloexeno a partir do benzeno.

Em geral, um meio reacional trifásico é utilizado para a hidrogenação do benzeno, sendo composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida, contendo substâncias orgânicas (benzeno e produtos da reação), água e aditivos, e uma fase sólida (catalisador).

Com a adição de água ao meio reacional, o grau de complexidade do sistema aumenta, pois se têm duas fases líquidas e a transferência de massa é fortemente afetada, uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para então reagirem sobre seus sítios ativos. No caso da presença de água no meio reacional, para obter uma alta seletividade em cicloexeno, é necessário que as partículas do catalisador estejam envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno formado, como também para evitar a sua adsorção e posterior hidrogenação a cicloexano. Com isso, é necessário que o catalisador tenha um caráter hidrofílico, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional. A presença de aditivos no meio reacional, como  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{ZnSO}_4$ , dentre outros, é uma condição importante para obter alta seletividade em cicloexeno. Nesses casos, parece que o papel dos aditivos é o de alterar a natureza das partículas de rutênio, desde hidrofóbicas para hidrofílicas. Ultimamente, observou-se também que os aditivos podem agir como veneno, bloqueando os sítios ativos desfavoráveis à produção de cicloexeno. Já a utilização de solventes no meio reacional, pode controlar o tipo de substrato a reagir, bem como e a quantidade do mesmo em solução.

Nesse contexto, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou, em 1992, pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno, através de uma colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia em Paulínia –SP. Num trabalho inicial, MERTZWEILLER et al (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, do tipo de solvente e das condições de reação na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, em meio reacional trifásico. Em 1996, CARVALHO estudou a influência do aditivo Zn em catalisadores de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posteriormente, MOURA (1998) desenvolveu um estudo sobre a influência dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , bem como da adição de  $\text{TiO}_2$  como promotor no catalisador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A seguir, SILVA (2000) verificou em seus estudos a influência de aditivos Fe, Sn e Zn nos catalisadores  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ .

Estudos recentes realizados por MOURA revelaram que catalisadores à base de rutênio suportado em  $\text{CeO}_2$  apresentam desempenhos interessantes, quando empregados em meio reacional trifásico com a presença de água e de  $\text{TiCl}_3$ . Como as propriedades de catalisadores metálicos suportados dependem fundamentalmente do método de preparação, o principal objetivo deste trabalho foi o de estudar a influência das etapas de ativação

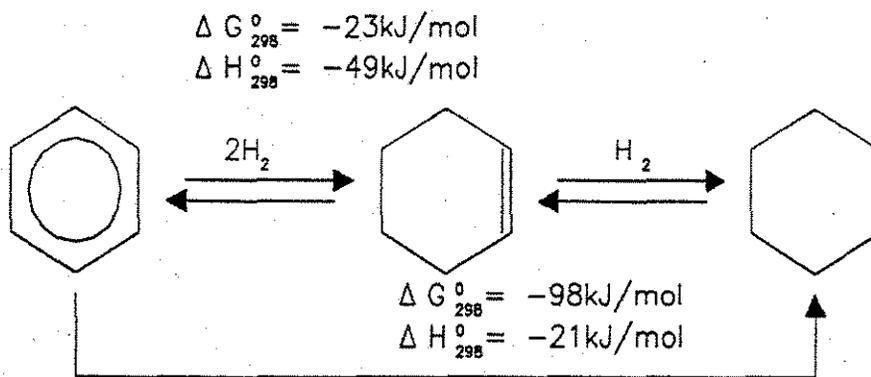
---

(calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico do sistema Ru/CeO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno.

## CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. – CARACTERÍSTICAS DA REAÇÃO

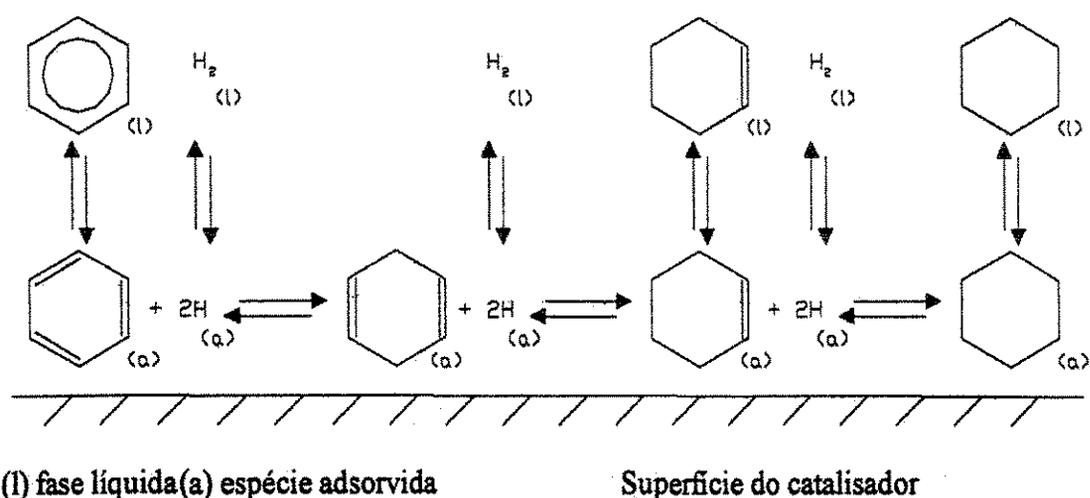
A reação de hidrogenação do benzeno é uma reação química exotérmica sucessiva, favorável termodinamicamente à produção do cicloexano (CARVALHO, 1996). A Figura 1.1 apresenta os parâmetros termodinâmicos para a reação de hidrogenação do benzeno. Pode-se constatar, pelos valores das energias de Gibbs e de entalpia de reação, que a obtenção do produto intermediário, cicloexeno, é amplamente desfavorável. Para se obter maior seletividade em cicloexeno, é necessária a aplicação de estratégias cinéticas para o problema. Diversos pesquisadores têm estudado diferentes catalisadores e meios reacionais, com a finalidade de se obter rendimentos máximos do produto desejado.



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

O mecanismo de hidrogenação catalítica do benzeno sobre metais é bastante complexo e alguns detalhes ainda são desconhecidos. No entanto, o mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi, segundo STRUIJK et al. (1992), aplicado a esse sistema reacional, é o mais aceito, devido à sua boa concordância com os resultados experimentais (Figura 1.2). O

mecanismo, no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir ou sofrer dessorção para o meio, permite uma melhor visualização dos mecanismos cinéticos envolvidos. Uma alta seletividade em cicloexeno somente pode ser esperada quando o intermediário está fracamente ligado à superfície do catalisador, podendo dessorver antes de sua hidrogenação a cicloexano. Pelo mecanismo apresentado, pode-se observar que as taxas de adsorção e dessorção das espécies envolvidas em cada uma das etapas influenciam na seletividade em cicloexeno, podendo ser alteradas com a introdução de modificadores no sistema, de forma a maximizar a taxa de formação e dessorção do cicloexeno (STRUIJK et al., 1992).



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

## 1.2 – IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL

A hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno é uma reação química que tem recebido recentemente atenção em diversas literaturas [CARVALHO (1992), HRONEC et al. (1996), MILONE et al. (1996), STRUIJK et al. (1996), MOURA (1998), SILVA (2000), RONCHIN et al. (2001)]. O cicloexeno é um atrativo químico industrial para a síntese de compostos orgânicos (HRONEC et al., 1996), e também material bruto para a produção de cicloexanona e cicloexanol, os quais são utilizados para a produção de

poliamidas como o Nylon, além de seus derivados serem estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina [SETOYAMA et al. (1992), RICHARD et al. (1995), ASHIDA et al. (1999), RONCHIN (2001)].

A Figura 1.3a) apresenta o processo para produção de Nylon mais difundido industrialmente. O processo parte da hidrogenação total do benzeno; o cicloexano formado sofre uma oxidação catalítica, produzindo os intermediários para a produção do Nylon: cicloexanol e cicloexanona.

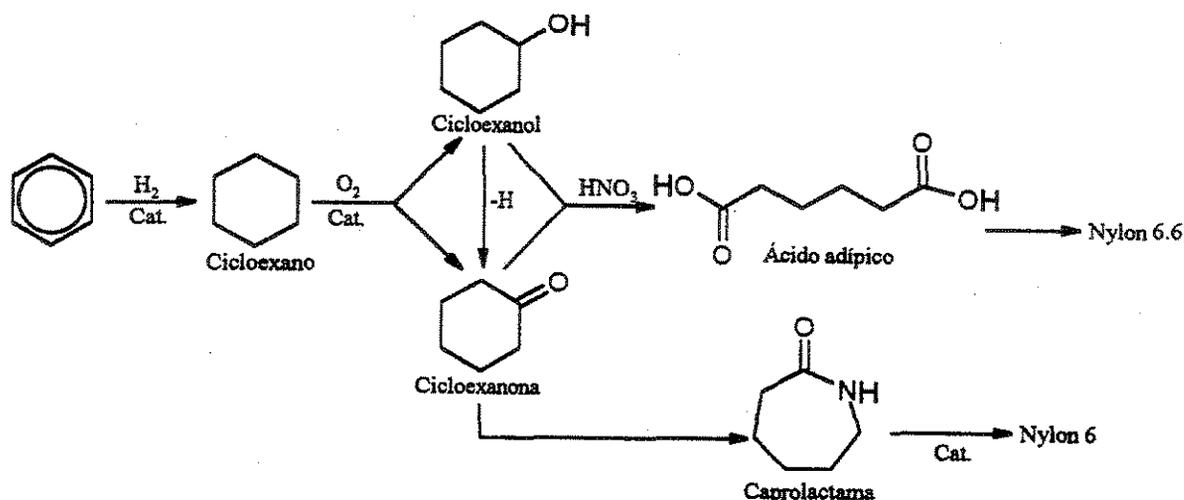


Figura 1.3a): Rota da Oxidação catalítica do cicloexano para a produção do Nylon (CARVALHO, 1996).

Outro processo, não muito utilizado industrialmente, é o que parte da hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno (Figura 1.3b). Nesse processo, o cicloexanol é obtido através da hidratação catalítica do cicloexeno, seguida de uma desidrogenação em cicloexanona (para a produção do Nylon 6), ou de uma oxidação com ácido nítrico (para a produção de Nylon 6.6). Uma das desvantagens em relação ao processo anterior é a formação de misturas de benzeno, cicloexeno e cicloexano, de difícil separação e custo alto. A primeira planta para a hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno foi construída por Asahi Chemical Industry Co., Japan, em 1990. Nesse processo, o benzeno é convertido em cicloexeno, utilizando-se um catalisador de Ru-Zn. A fase aquosa contém sais e óxidos como aditivos, e a reação é conduzida a uma temperatura

de 420-450K e pressão de H<sub>2</sub> de 5-7 MPa, em um reator agitado ou em reatores em série agitados.

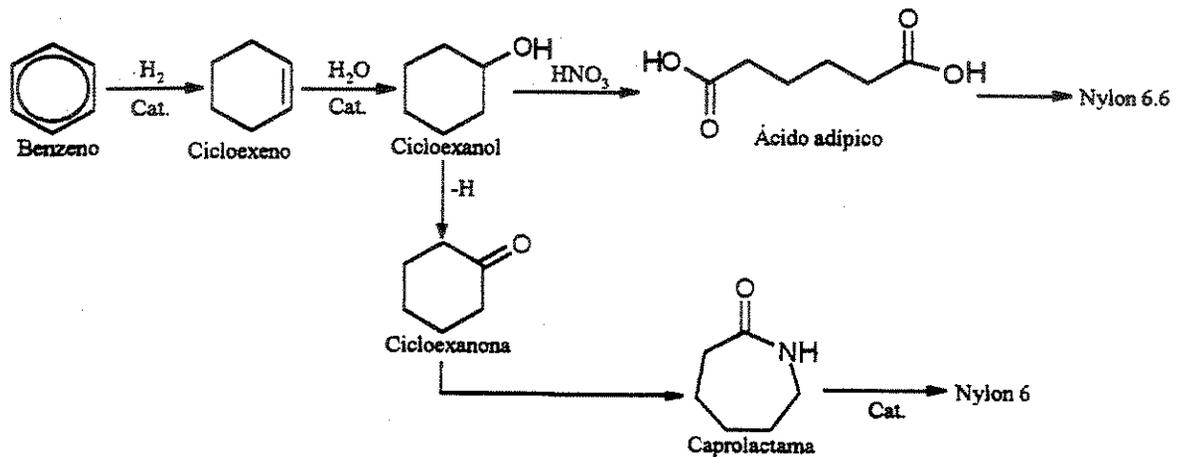


Figura 1.3b): Rota para a produção do Nylon através da Hidrogenação parcial do benzeno (CARVALHO, 1996).

Além desses processos, há também o processo de produção de Nylon a partir da hidrogenação do fenol, no qual se obtém diretamente o ciclohexanol, com o uso de catalisadores a base de Ni contendo Co, Cu, Mn e outros suportados em alumina, e a ciclohexanona, utilizando metais nobres como catalisadores, como Pt, Pd, Ru, Ir. A principal vantagem dessa rota industrial é a obtenção direta do ciclohexanol e da ciclohexanona, e uma desvantagem é o custo elevado do fenol em relação ao benzeno.

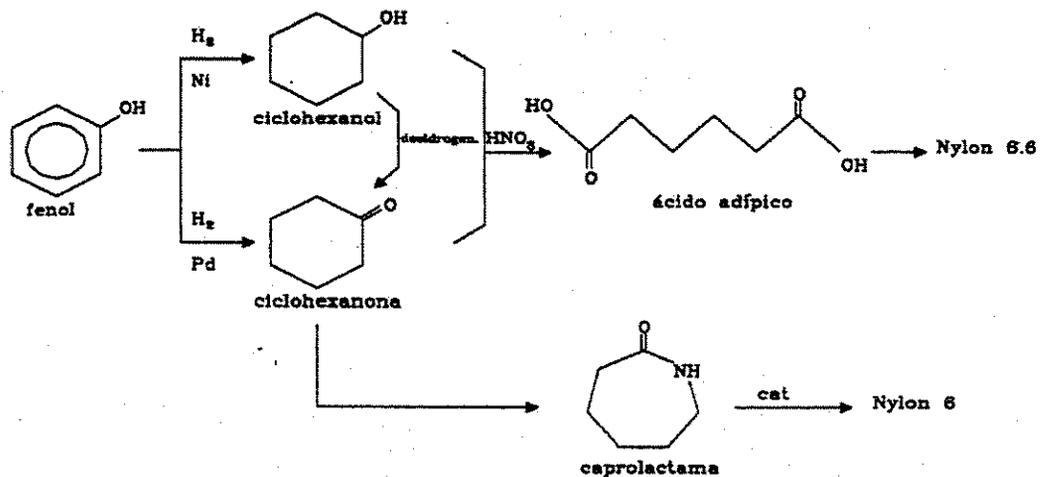


Figura 1.3c): Hidrogenação do fenol para produção do Nylon (CARVALHO, 1996).

### 1.3 – CATALISADORES

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

Conforme visto anteriormente, a reação de hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno ocorre somente na presença de um catalisador e de um meio reacional adequado, por ser termodinamicamente favorável à produção do cicloexano. Os catalisadores utilizados na reação podem ser mássicos ou suportados. A maioria dos metais utilizados como catalisadores são: Ni, Pd, Pt e Ru (HRONEC et al., 1996), sendo o Ru o metal mais ativo, o que resulta em maior seletividade em cicloexeno [KLOSON et al. (1995 e 1997), MIZUKAMI E NIWA (1993), NAGAHARA et al. (1997), RONCHIN et al. (1999), STRUIJK et al. (1992)].

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

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

cicloexeno. No entanto, isso não ocorreu para os sólidos preparados pelo método sol-gel, ativados com hidrogênio antes mesmo da calcinação. Foi atribuído o desempenho do catalisador à menor capacidade de adsorção de hidrogênio, o que diminui a taxa de hidrogenação direta a cicloexano, bem como a adsorção de cicloexeno.

## 1.4 – CATALISADORES DE RUTÊNIO

Os catalisadores de rutênio foram utilizados em vários estudos para a hidrogenação parcial do benzeno [STRUIJK et al. (1992), RICHARD et al. (1995), FISCHER et al. (1996), ASHIDA et al. (1999), entre outros]. Os catalisadores mássicos associados ao uso de aditivos no meio reacional fornecem ótimos resultados [STRUIJK et al. (1992), RONCHIN et al. (1999)]. No entanto, os catalisadores de rutênio suportados vêm sendo utilizados freqüentemente em muitas pesquisas. Além de conduzirem a excelentes resultados, os suportes também são economicamente vantajosos em metais nobres como: SiO<sub>2</sub> (MIZUKAMI et al., 1993), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MERTZWEILLER et al., 1994), Carvão (HRONEC et al., 1996), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DÖBERT et al., 1996) e TiO<sub>2</sub> [MOURA (1998), SILVA (2000)].

### 1.4.1 - INFLUÊNCIA DO SUPORTE

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a manutenção da área superficial específica do catalisador. O suporte ideal para um determinado catalisador é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas, e que não apresente atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

Resultados obtidos por HRONEC et al. (1996) mostraram que a seletividade para a formação de cicloexeno é significativamente influenciada pela natureza do suporte. As condições da reação de hidrogenação parcial do benzeno foram: 373K, 1,5 MPa, 2 mL de benzeno, 0,75 mL de água e 200mg de catalisador rutênio suportado. Os suportes utilizados foram carvão e diferentes polímeros aniônicos. Os resultados mostraram uma maior seletividade para os catalisadores suportados em polímeros microporosos mais hidrofílicos;

segundo os autores, os resultados podem ser explicados com base na maior acessibilidade das partículas de metais dispersas no interior do polímero hidrofílico.

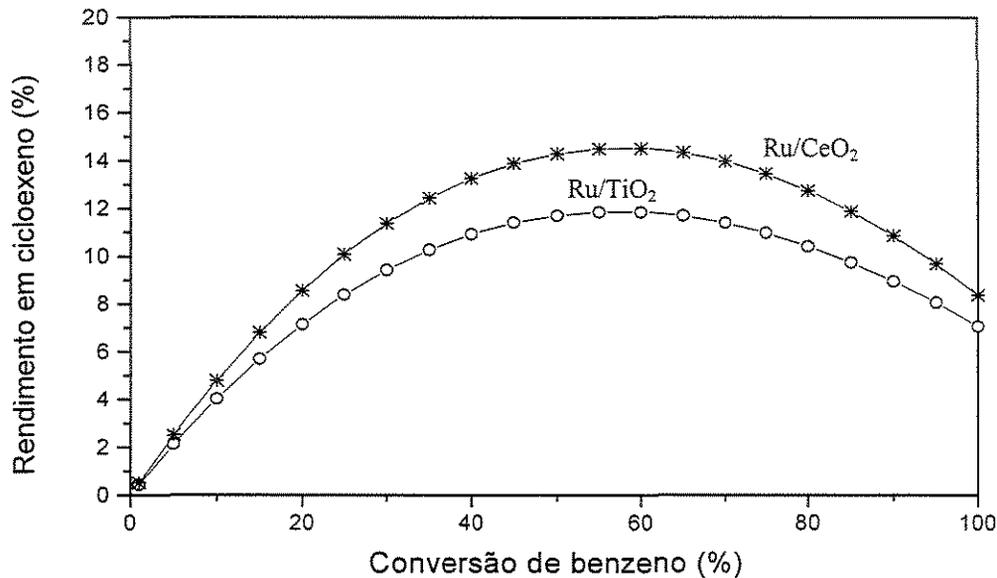
Por sua vez, MOURA (1998) estudou a influência dos suportes nos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e RuTiO<sub>2</sub> reduzidos a 573K na hidrogenação parcial do benzeno. As reações foram conduzidas a P=5,0MPa, T=373K, m<sub>cat.</sub>=200mg, 1500rpm. Os resultados dos testes catalíticos em presença e ausência de água revelaram que o rutênio suportado em titânia apresentou rendimentos maiores do que quando suportado em alumina, independentemente da presença de água no meio reacional. Segundo o autor, o desempenho superior do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> pode ser devido à sua menor porosidade frente ao sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diminuindo assim a hidrogenação do cicloexeno no interior das partículas do catalisador.

Similarmente, SILVA (2001) estudou o papel do suporte SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> em catalisadores de rutênio e obteve resultados semelhantes aos de MOURA (1998). Os testes catalíticos ocorreram a T=373K, P=5,0MPa, 1500rpm e 200mg de catalisador, utilizando-se como solvente o metilcicloexano, e com água no meio reacional. Seus resultados mostraram desempenhos superiores para o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> em relação ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> para a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os perfis de RTP indicaram que a redução do RuO<sub>2</sub> ocorreu mais facilmente quando o Ru estava suportado em SiO<sub>2</sub> do que em TiO<sub>2</sub>. Segundo o autor, a TiO<sub>2</sub> estabiliza as partículas de Ru<sup>0</sup>, no sentido de impedir a oxidação, o que não ocorre com a sílica.

RONCHIN et al., em 2001, estudaram a reação de hidrogenação seletiva do benzeno em cicloexeno, usando catalisadores de Ru suportados em Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e policetona (polímero). As reações ocorreram em um reator tetrafásico do tipo “slurry”, a 423K e 5,0MPa de pressão de hidrogênio, em presença de duas fases líquidas (benzeno e uma solução aquosa de ZnSO<sub>4</sub>). Os melhores resultados foram observados para os catalisadores Ru/ZrO<sub>2</sub>. Segundo os autores, a seletividade do catalisador parece ser influenciada pela natureza do suporte e pela interação com o metal. O catalisador suportado no polímero mostra os piores resultados em relação aos demais, provavelmente devido às partículas do polímero serem hidrofóbicas, favorecendo assim a hidrogenação a cicloexano.

Moura (em andamento) estudou o comportamento do CeO<sub>2</sub> e da TiO<sub>2</sub> como suporte do catalisador de rutênio na hidrogenação parcial do benzeno. As reações ocorreram a 373K, 5,0MPa, 1500rpm, 25mL de benzeno, 30mL de água e 200mg de

catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>. Os resultados das reações mostraram um desempenho superior do catalisador de Ru/CeO<sub>2</sub> em relação ao catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>. A Figura 1.4 apresenta o rendimento em cicloexeno e a conversão de benzeno para os catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>.



**Figura 1.4:** Desempenho catalítico de catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub> na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA, em andamento).

#### 1.4.2 – ÓXIDO DE CÉRIO COMO SUPORTE

O cério, quando utilizado como suporte de catalisadores metálicos, apresenta algumas propriedades que podem afetar a dispersão do metal, as propriedades de redução e oxidação e a interação entre metal-suporte (FEITOSA et al., 2002). Os metais nobres suportados em óxido de terras raras têm apresentado, em algumas ocasiões dependendo do metal, o efeito SMSI, relativo a fortes interações entre o metal e o suporte. Esse fenômeno é evidenciado por uma quase completa supressão da quimissorção de H<sub>2</sub> (ou de CO) nas partículas metálicas, após a redução a altas temperaturas (cerca de 773K), e pela sua recuperação após a reoxidação, seguida de redução à baixa temperatura (cerca de 473K) (ZOTIN, 1995).

Metais nobres suportados em  $\text{CeO}_2$ , ou materiais contendo o cério, mudam completamente o sistema redox do sistema. A adição de uma pequena quantidade de metal nobre promove uma redução do oxigênio da superfície do  $\text{CeO}_2$ , a uma temperatura mais baixa. Observa-se que a quantidade de  $\text{H}_2$  consumido nesse processo é sempre maior do que a quantidade requerida, pois há a redução do metal e da superfície  $\text{Ce}^{4+}$  ocorrendo ao mesmo tempo, mesmo em temperaturas baixas (TROVARELLI et al., 1992). Uma outra característica importante é a capacidade que o  $\text{CeO}_2$  tem, na presença de metais, de estocar oxigênio [YAO et al. (1984), ZOTIN (1995) e OLIVEIRO (2001)].

TROVARELLI et al., em 1992, demonstraram, a partir de análises de RTP do  $\text{CeO}_2$  e do  $\text{Rh/CeO}_2$ , o importante papel do metal promovendo a redução do  $\text{CeO}_2$ : em presença de Rh, o primeiro pico correspondente à redução da superfície do  $\text{CeO}_2$  ocorrendo em temperaturas mais baixas, enquanto que o pico correspondente à redução do volume do  $\text{CeO}_2$  não é afetado pela presença do metal. Sugerem, assim, que o metal interage principalmente com a superfície do óxido de cério e não com o volume do óxido.

Alguns autores têm observado que a redução do  $\text{CeO}_2$  ocorre em 2 etapas, correspondendo à redução da superfície (pico em aproximadamente 803K), seguida pela redução do volume (pico acima de 903K) [TOURNAYON et al. (1991), BARBIER et al. (1992) e ZOTIN (1995)].

(ZOTIN, 1995; MONTEIRO, 1993) estudou sistemas catalíticos contendo paládio como metal e  $\text{CeO}_2$  como suporte, com área específica de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ . O precursor metálico usado para preparar o catalisador foi o  $\text{PdCl}_2$ . Os resultados de RTP mostraram que não ocorre redução do catalisador à temperatura ambiente, sendo que o processo se inicia logo em seguida à elevação de temperatura, com um pico grande (em torno de 413K), que o autor atribuiu à redução do paládio e de parte da superfície do  $\text{CeO}_2$ . O pico em aproximadamente 733K foi atribuído à redução restante superficial do óxido de cério. Observou também nos experimentos a presença de um pico negativo, que pode estar relacionados a espécies do tipo hidretos  $[(\text{Ce-H})^{+3}]$ ; após esse pico, verifica-se a redução do interior do  $\text{CeO}_2$ .

Estudos da adsorção de CO, NO e  $\text{H}_2$  em catalisadores  $\text{Pt/CeO}_2$  foram realizados por ZAFIRIS et al. (1992). Tais estudos sugerem que as interações entre a Pt e o cério são relativamente fracas dentro da temperatura e das condições de pré-tratamento estudadas, e

que a presença de cério não afeta substancialmente as propriedades de adsorção da Pt. ZAFIRIS et al. (1993) também observaram evidências da migração de oxigênio do cério para o Rh, em temperaturas baixas, tendo esse sistema interações fortes entre Rh e cério.

BERNAL et al. (1988) estudaram a caracterização de vários catalisadores de Rh suportados em  $\text{CeO}_2$ . As temperaturas de redução selecionadas foram 623 K e 773K, e carga de metal de 1% e 2,5 %. As áreas superficiais das amostras foram  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Resultados de TPD mostraram a dificuldade na estimativa da quantidade de  $\text{H}_2$  adsorvido no metal para o sistema Rh/ $\text{CeO}_2$ . O efeito SMSI não foi observado, mas sim a existência de uma relação epitaxial entre o metal-suporte que deverá conduzir a um certo tipo de interação metal-suporte.

A oxidação em ar úmido do ácido maleico na presença de catalisadores a base de rutênio, suportados em óxido de cério, foi estudada por OLIVIERO et al. (2001), às temperaturas de 433K e 473K e pressão de 2,0 MPa. Experimentos não catalisados também foram realizados para fins de comparação dos sistemas catalíticos. Sistemas com catalisadores foram capazes de aumentar as velocidades das reações para o ácido maleico. Os autores observaram, em seus estudos, que os catalisadores de rutênio suportados em cério de alta área superficial ( $125 \text{ m}^2/\text{g}$ ) são mais eficientes do que os de baixa área superficial ( $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Essas diferenças na atividade dos catalisadores de alta e baixa áreas superficiais foram atribuídas à diferença da morfologia do suporte e às interações metal-suporte. Segundo IMAMURA et al. (2002), o estado do Ru na superfície do  $\text{CeO}_2$  varia drasticamente, dependendo do método de preparação do catalisador. Os autores observaram ainda que o processo de redução e oxidação do suporte tem um papel crítico na atividade catalítica do Ru na oxidação úmida.

Os métodos de preparação dos catalisadores podem influenciar as interações entre o metal e o suporte. DELANÖE et al. (2001) estudaram dois métodos diferentes de preparação do catalisador 2% Ru/ $\text{CeO}_2$  (impregnação e troca ácida) na atividade catalítica de ozonização de ácido succínico. Seus resultados mostraram que o modo de preparação induz a diferentes interações entre o rutênio e o suporte cério. Eles verificaram que os catalisadores preparados pelos dois métodos possuem a mesma dispersão, sendo que a diferença entre um e outro encontra-se na distribuição do metal no suporte: o rutênio está presente somente na periferia dos grãos do cério após a impregnação, enquanto que, após a troca ácida, o rutênio se encontra no grão inteiro do cério.

Observa-se que o óxido de cério e os metais nobres estão sujeitos a interações mútuas, que dependem do metal nobre, da temperatura e da atmosfera gasosa onde o catalisador se encontra. A natureza dessa interação não é ainda bem entendida. Algumas hipóteses podem ser citadas:

- 1) Formação de ligas Ce-MN;
- 2) Promoção de reações redox sobre o  $\text{CeO}_2$ ;
- 3) Envolvimento de vacâncias aniônicas do  $\text{CeO}_2$  na estabilização do metal nobre ou como sítios catalíticos parciais.

Conforme FEITOSA et al. (2002), um aumento na temperatura de redução, leva a um aumento na interação rutênio-cério.

### 1.4.3 – SAIS PRECURSORES

As propriedades catalíticas de catalisadores metálicos dependem do método de preparação, da maneira como o sal precursor é depositado sobre o suporte, e das condições de calcinação e redução. Como já mencionados anteriormente, os sais precursores utilizados na preparação dos catalisadores influenciam tanto na seletividade do produto desejado quanto na atividade catalítica da reação. O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação (redução), pode deixar contaminantes no catalisador, os quais poderão influenciar positiva ou negativamente o desempenho catalítico do sólido. Catalisadores preparados a partir de precursores clorados podem apresentar teores de cloro na amostra. O cloreto remanescente pode interferir na atividade e seletividade dos catalisadores, influenciando a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido (NUNES et al., 1990).

Em geral, os catalisadores preparados a partir de precursores clorados mostram-se mais seletivos na hidrogenação parcial do benzeno do que os não clorados. MILONE et al. (1996) investigaram o papel do precursor no desempenho catalítico de catalisadores de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados apresentados na Tabela 1.1 mostram que catalisadores obtidos de  $\text{RuCl}_3$  são mais seletivos que os sólidos preparados de  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ou de  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ . É

provável, segundo os autores, que o melhor desempenho catalítico das amostras de  $\text{RuCl}_3$  seja devido ao cloro residual presente na superfície do catalisador.

**Tabela 1.1: Efeito da natureza dos sais precursores sobre as propriedades de catalisadores de Ru (MILONE et al., 1996).**

Precursor	% Ru	diâmetro (nm)	Seletividade $\text{C}_6\text{H}_{10}$ (%)
$\text{RuCl}_3$	0,5	7,1	16
$\text{RuCl}_3$	1	4,8	15
$\text{RuCl}_3$	2	7,4	16
$\text{RuCl}_3$	4	8,4	17
$\text{RuCl}_3$	10	13,2	18
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	1	1,6	10
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	2,5	3,0	8
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	4	5,4	11
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	1	5,8	6
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	2,5	5,8	6
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	4	5,2	7
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	20	7,0	8

Segundo MILONE et al. (1996), algumas hipóteses podem explicar o efeito benéfico do cloro no aumento da seletividade. Dentre estas, têm-se:

1) A presença de íons cloro pode modificar o estado eletrônico dos sítios de rutênio, favorecendo a formação de espécies  $\text{Ru}^{(\delta+)}$ , e evitando a hidrogenação direta do benzeno a cicloexano.

2) Os íons de cloro ocupam os sítios com energia mais alta, tornando a dessorção do cicloexeno mais fácil em sítios fracos.

3) Os íons junto à superfície do catalisador podem ligar-se às moléculas de água através das pontes de hidrogênio, o que pode melhorar a produção do cicloexeno.

#### 1.4.4 – PROMOTORES

Os promotores são adicionados aos catalisadores para obtenção de um material mais ativo, seletivo e estável. A principal função do promotor é a de melhorar tanto a função do suporte como a da fase ativa, bem como melhorar o desempenho na produção de cicloexeno a partir do benzeno. O uso de promotores ou dopantes metálicos em catalisadores de rutênio na reação de hidrogenação de benzeno, como Cu (MIZUKAMI et al., 1993), Zn [CARVALHO (1996), NAGAHARA et al. (1997)], Ti (MOURA, 1998), B (XIE et al., 1999) e Fe (SILVA, 2000), tem sido observado freqüentemente em algumas pesquisas.

Segundo NAGAHARA et al. (1997), sais de zinco, como promotores, melhoram, de forma marcante, a seletividade em cicloexeno. Em seus estudos, os autores encontraram uma alta seletividade e rendimentos de 60% em cicloexeno. Um estudo sobre a adição de Zn nas propriedades físicas e químicas de catalisadores de Ru-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação parcial do benzeno foi realizado por CARVALHO (1996). As reações foram conduzidas a 413K e 5,0 MPa de H<sub>2</sub>.

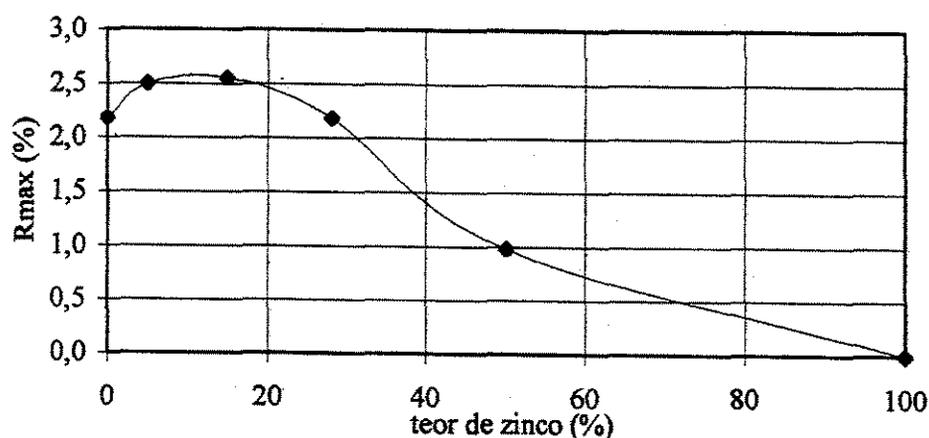


Figura 1.5: Efeito do teor de Zn sobre o rendimento máximo em cicloexeno (CARVALHO, 1996).

Os rendimentos máximos obtidos para os catalisadores com diferentes teores de Zn são apresentados na Figura 1.5. Os resultados mostraram que, para uma fração atômica de zinco entre 5 e 15%, observou-se uma redução mais fácil do rutênio e um rendimento máximo de 25% em cicloexeno.

Silva (2000), estudou a influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores à base de rutênio suportados em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre a hidrogenação parcial do benzeno. Os testes catalíticos foram conduzidos a 373K, 5MPa e 1500 rpm em presença de água e do solvente metilcicloexano. Segundo o autor, os resultados dos catalisadores aditivados com ferro, estanho e zinco revelam que os aditivos com menor afinidade eletrônica (ferro e zinco) são mais eficientes na hidrogenação parcial do benzeno.

Catalisadores amorfos de Ru-B/ $\text{SiO}_2$  foram preparados por impregnação e redução química partindo de uma solução de  $\text{KBH}_4$ , e foram testados na hidrogenação seletiva de benzeno em cicloexeno. As reações ocorreram em presença de  $\text{ZnSO}_4$  dissolvido em água, a 423K, 4,0 MPa e 1000rpm. Os resultados dos testes catalíticos obtidos com os catalisadores amorfos Ru-B/ $\text{SiO}_2$  foram melhores do que aqueles obtidos com os catalisadores convencionais de Ru/ $\text{SiO}_2$ . De acordo com as técnicas de caracterização utilizada no estudo (XPS, XRD, ICP, SEM e quimissorção de hidrogênio), verificou-se o efeito promotor do boro. Os autores associaram o efeito da adição de boro no catalisador à adsorção de água na superfície catalítica: segundo eles, a existência de boro oxidado na superfície do sólido Ru-B/ $\text{SiO}_2$  e a transferência de alguns elétrons do elemento boro para o rutênio podem ser atribuídas a um aumento na adsorção de água na superfície do catalisador, resultando em um aumento na seletividade do cicloexeno (XIE et al., 1999).

#### 1.4.5 – ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

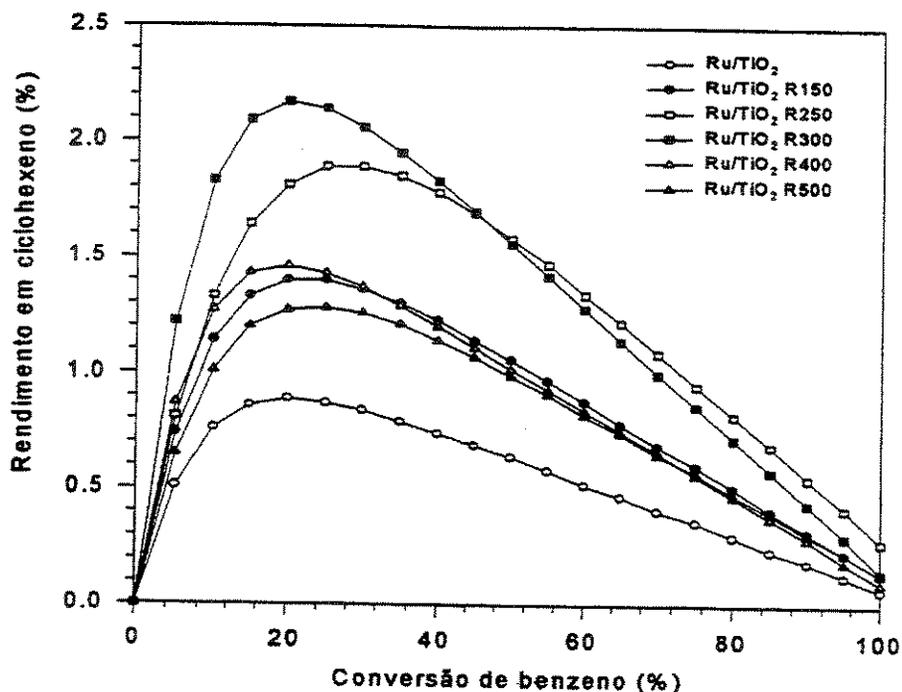
O desempenho dos catalisadores depende do método de preparação e da disposição experimental dos tratamentos de calcinação e/ou redução do precursor catalítico. O metal ativo após a etapa de impregnação do precursor metálico no suporte, não se encontra em sua forma final: é necessário que os sólidos sejam submetidos aos tratamentos térmicos de calcinação e redução para atingir este objetivo, além de obter a melhor dispersão possível do agente ativo. Normalmente, a etapa de calcinação é anterior à de

redução, e tem como principais objetivos fixar a estrutura do precursor e eliminar quase que em sua totalidade o cloro que provém de precursores clorados, além de outros contaminantes orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa.

O efeito da temperatura de calcinação foi avaliado por REYES et al (1997). Os suportes utilizados foram  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os sólidos foram calcinados em fluxo de oxigênio a 573K ou a 673K e reduzidos em fluxo de hidrogênio a 773K. A partir dos resultados obtidos no estudo, concluíram que as dispersões do metal dos catalisadores de Ru suportados são afetadas pela temperatura de calcinação e pela natureza do suporte. O aumento na temperatura de calcinação facilita a aglomeração das partículas, afetando a dispersão dos sólidos. Resultados de XPS indicam que espécies de Ru se encontram principalmente no estado reduzido.

A influência da calcinação antes da etapa de redução foi verificada por NUNES et al. (1990), juntamente com a percentagem de descloração dos sistemas preparados por diferentes precursores clorados. Os catalisadores foram preparados utilizando-se como precursores o  $\text{RuCl}_3$  e o  $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ . A temperatura de calcinação foi de 473K por 2 horas e a de redução foi de 723K por 8 horas. Os resultados experimentais mostraram que a percentagem de descloração das amostras foi alterada pela mudança do composto precursor para os sólidos reduzidos diretamente. Entretanto, quando se introduz a etapa de calcinação no sistema, não se observa diferença na percentagem de descloração das amostras preparadas de precursores diferentes.

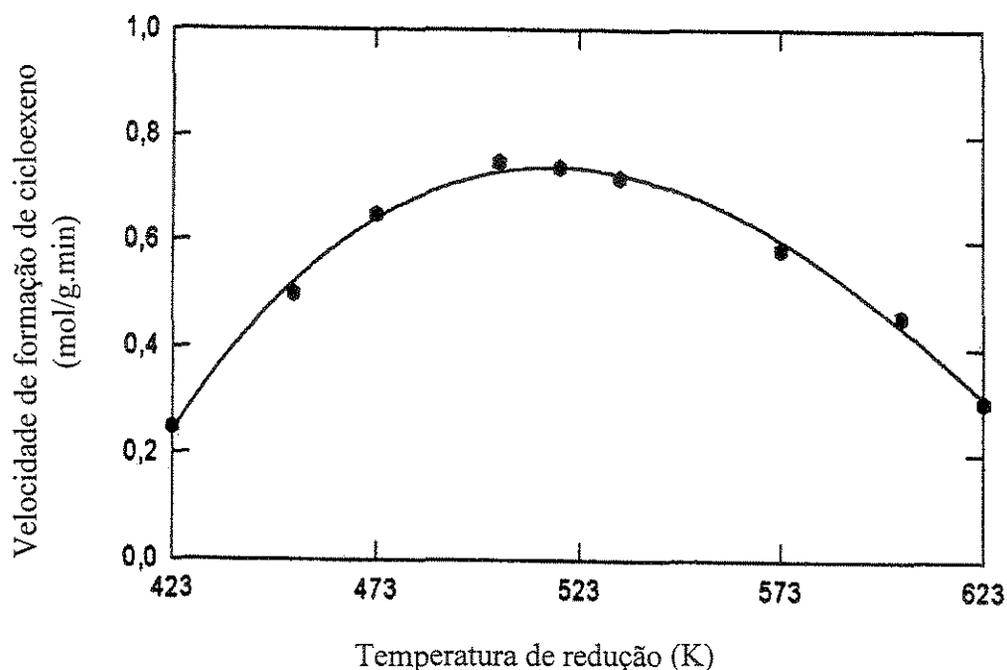
MOURA (1998) estudou a influência da temperatura de redução sobre o desempenho catalítico do sistema Ru/ $\text{TiO}_2$ . Para tanto, os sólidos foram preparados pelo método de impregnação a seco, utilizando-se o  $\text{RuCl}_3$  como precursor. Os catalisadores foram calcinados a 573K e reduzidos a diferentes temperaturas (423K, 523K, 573K, 673K, 773K). Os resultados dos testes catalíticos realizados na ausência de água no meio reacional mostraram que o rendimento em cicloexeno é afetado pela temperatura de redução (Figura 1.6). Segundo o autor, o melhor rendimento obtido foi para o sólido reduzido a 573K. Esse resultado pode estar associado à formação de sítios ativos apropriados para a formação do cicloexeno.



**Figura 1.6:** Influência da temperatura de redução sobre o rendimento em ciclohexeno do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (MOURA, 1998).

MAZZIERI et al. (2002), estudaram a influência do tempo de redução no desempenho do catalisador 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida, usando RuCl<sub>3</sub> como precursor metálico. Após a síntese, os catalisadores foram secos a 473K por 24h e reduzidos em atmosfera de hidrogênio a 673K em tempos de 3h e 6h. Os resultados das análises de XPS mostraram que o cloro não é eliminado completamente, mesmo após redução por 6h. Segundo os autores, o tempo de redução tem um papel importante no grau de redução do rutênio e na eliminação do cloro, podendo influenciar a atividade e a seletividade do catalisador.

O efeito da temperatura de ativação sobre o desempenho de catalisadores de rutênio mássico na hidrogenação do benzeno foi estudado por ZHANABAEV et al. (1991). A temperatura da reação foi de 433K, a pressão utilizada foi de 4MPa de H<sub>2</sub> e a razão molar água:benzeno empregada foi de 1:1. O máximo rendimento em ciclohexeno foi obtido para a temperatura de ativação de 473K; acima dessa temperatura, o rendimento começa a diminuir. Nota-se, pela Figura 1.7, que a velocidade de formação de ciclohexeno atinge um máximo para a temperatura de ativação de 520K.



**Figura 1.7:** Efeito da temperatura de ativação de catalisadores de Ru sobre a velocidade de formação de cicloexeno (ZHANABAEV et al., 1991).

### 1.5 - MEIO REACIONAL

O meio reacional utilizado para a hidrogenação parcial do benzeno, em geral, é o meio reacional trifásico. O meio reacional é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida contendo substâncias orgânicas (benzeno, solventes e produtos da reação), água e aditivos inorgânicos, e uma fase sólida (catalisador). A adição de água ao meio reacional pode aumentar o rendimento em cicloexeno (JOHNSON E NOVACK, 1975). De acordo com STRUIJK et al. (1992), a adição de água ao meio reacional aumenta de modo significativo o grau de complexidade do sistema, pois há duas fases líquidas, e a transferência de massa é fortemente afetada, uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para então reagirem sobre seus sítios ativos. A representação esquemática do meio reacional trifásico na hidrogenação do benzeno é apresentada na Figura 1.8 (STRUIJK et al., 1992).

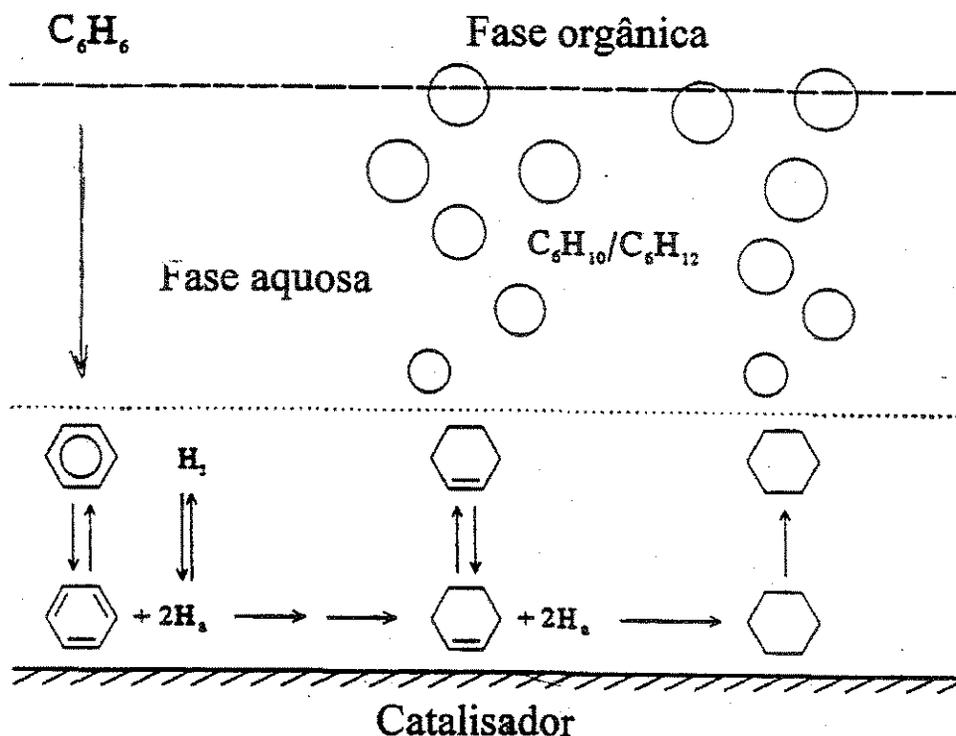


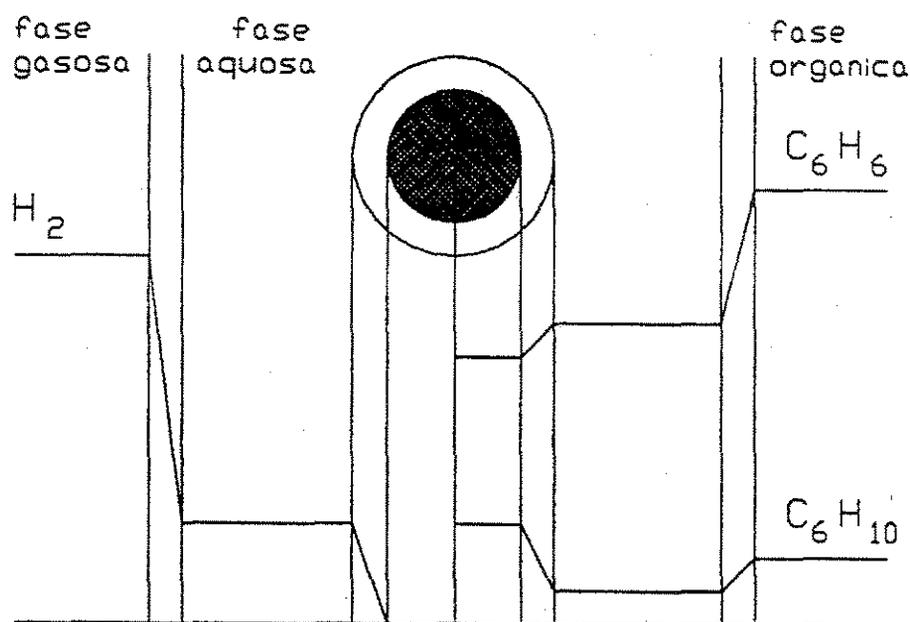
Figura 1.8: Representação esquemática do meio reacional trifásico na hidrogenação do benzeno (STRUIJK et al., 1992).

### 1.5.1- O PAPEL DA ÁGUA

Estudos (MILONE et al., 1996; Niwa et al., 1987) revelaram que na superfície catalítica hidrofílica, a água é adsorvida mais fortemente que o benzeno e cicloexeno, expulsando facilmente o cicloexeno formado da superfície do catalisador por meio de uma adsorção competitiva. Segundo STRUIJK et al. (1992), a água pode unir-se ao intermediário, cicloexeno, por meio de pontes de hidrogênio, diminuindo, assim, a força de adsorção do cicloexeno. Por outro lado, observa-se que a água tem a capacidade de controlar indiretamente as quantidades de reagentes que chegam às partículas de rutênio, devido à baixa solubilidade do benzeno e do hidrogênio na água (SIVA, 2000; ARICH et al., 1975).

Portanto, parece que o papel principal da água na hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno é o de expelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador, evitando

sua hidrogenação indesejada a cicloexano [MILONE et al. (1993), MIZUJKAMI et al. (1993), MOURA (1993), STRUIJK et al. (1992)]. Para que se obtenha alta seletividade em cicloexeno, é preciso que as partículas do catalisador estejam envolvidas por uma camada de água, tanto para promover a dessorção do cicloexeno como para evitar sua posterior adsorção e hidrogenação em cicloexano. Para tanto, é necessário que o catalisador tenha um caráter hidrofílico por si só, ou que seja forçado pela adição de promotores ao meio reacional. A Figura 1.9 (STRUIJK et al., 1992) mostra os perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água. Como o catalisador está rodeado por uma camada de água, procura-se utilizar suportes com caráter hidrofílico nos catalisadores para essa reação em particular.



**Figura 1.9:** Representação dos perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água (STRUIJK et al., 1992).

### 1.5.2 – O PAPEL DOS ADITIVOS

Para melhorar o rendimento e a seletividade em cicloexeno, é necessário afetar a morfologia do catalisador, ou fornecer condições para que o transporte dos reagentes e

produtos na superfície seja favorável a uma rápida dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador. A adição de sais e outros modificadores da reação é uma condição extremamente importante para se obter alta seletividade em cicloexeno a partir do benzeno. Desta forma, a presença de aditivos no meio reacional, tais como  $ZnSO_4$  [STRUIJK et al. (1992), SOEDE et al. (1993) e HRONEC et al. (1996)], NaOH (RONCHIN et al., 2001) e  $TiCl_3$  (MOURA, 2002), pode ter um papel importante na reação.

A função do sal adicionado ao meio reacional parece ser a de aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, ou de alterar a natureza das partículas de hidrofóbicas para hidrofílicas. Foi também observado por alguns autores que os aditivos como  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_3$  e  $O_2$  (ODENBRAND et al., 1991) podem agir como venenos, bloqueando os sítios ativos desfavoráveis à produção do cicloexeno, afetando, assim, o rendimento em cicloexeno e a velocidade de hidrogenação. SOEDE et al. (1993) verificaram que a adição de cátions metálicos como aditivos diminui a velocidade da reação, podendo indicar a existência do efeito dos aditivos de envenenamento dos sítios catalíticos.

RONCHIN et al. (1999) estudaram a influência do procedimento de preparação e do tratamento do catalisador com aditivos na atividade catalítica e seletividade de catalisadores não reduzidos de rutênio na reação de hidrogenação do benzeno. A reação foi realizada na temperatura de 423 K e pressão de 5MPa, com uma solução aquosa contendo 0,6mol/L de  $ZnO_4$ . Os catalisadores preparados foram Ru (não tratado), Ru- $H_2O$  (tratado com água por 3hs, a 353K) e Ru-NaOH (tratado com 1 mol/L de NaOH por 3hs, a 353K). Os resultados mostram que a atividade catalítica e a seletividade são fortemente influenciadas pela interação da superfície Ru metálico com o NaOH durante a preparação do catalisador. Segundo os autores, essa melhora pode ser devida a um aumento da hidrofiliabilidade das partículas pelo tratamento com NaOH.

Segundo STRUIJK et al. (1992), reações com sais de zinco no meio reacional fazem com que as partículas dos catalisadores passem de hidrofóbicas para hidrofílicas, aumentando a seletividade em cicloexeno. Com a camada de água estagnada existente, há um aumento na retardação difusional, resultando em rendimentos de até 46%. SOEDE et al. (1993) estudaram a influência da concentração de sulfato de zinco: os resultados demonstraram que, aumentando-se a quantidade de sal, a velocidade de reação diminui, devido a um aumento da hidrofiliabilidade ou ao envenenamento do catalisador.

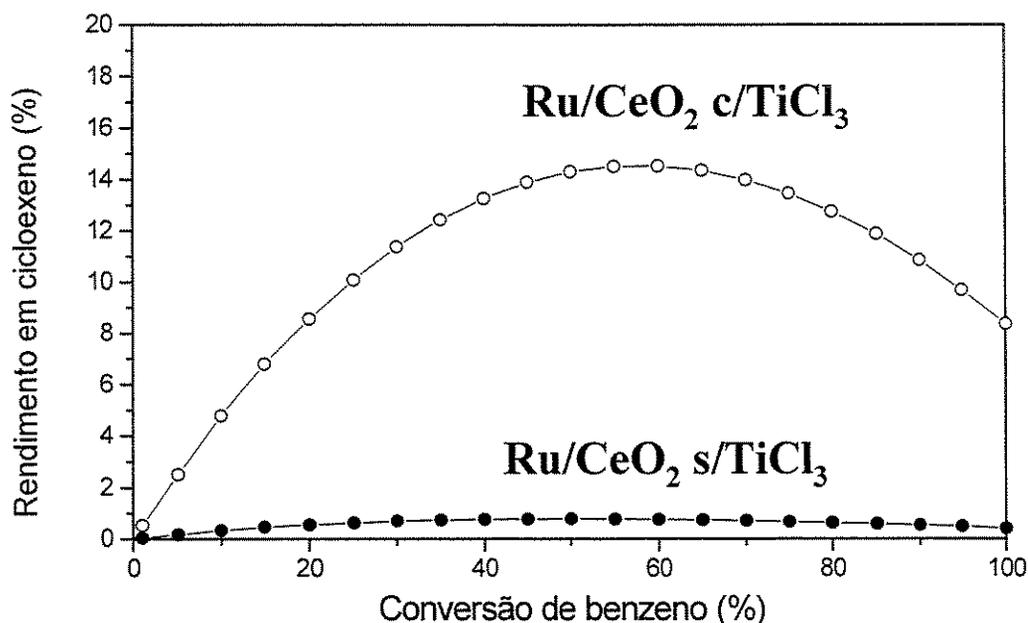
Outros trabalhos confirmaram que os sais de sulfato de zinco apresentam os melhores resultados na hidrogenação parcial do benzeno. SPINACÉ et al. (2001) também estudaram a influência da razão molar Ru:Zn em catalisadores de Ru/SiO<sub>2</sub>. As reações ocorreram em fase líquida, utilizando-se uma temperatura de 423K, pressão de 5,0 MPa, 0,050g de catalisador, 25 mL de H<sub>2</sub>O e 25 mL de benzeno. Os resultados são mostrados na Tabela 1.2.

**Tabela 1.2: Influência da razão molar Ru:Zn na conversão, rendimento e seletividade da hidrogenação parcial do benzeno (SPINACÉ et al., 2001).**

t(min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S) (%)	Razão molar (Ru:Zn)		
		1:0	1:5	1:10
15	C	52,3	14,8	-
	R	15,5	7,6	-
	S	29,6	51,4	-
40	C	88,7	28,0	12,7
	R	17,5	12,4	6,3
	S	19,7	44,3	49,6
120	C	100	64,8	29,5
	R	0	16,2	10,6
	S	0	25,0	35,9

Como já observado por STRUIJK et al. (1992), de um modo geral, o aumento da concentração de zinco conduz a uma diminuição na conversão e um aumento na seletividade para o mesmo tempo de reação. Segundo os autores, a adição de sulfato de zinco, apesar de melhorar a seletividade inicial da reação, não aumenta o rendimento em cicloexeno, como descrito para os catalisadores não suportados, o qual apresenta uma seletividade muito baixa na ausência de aditivo.

Moura (em andamento) estudou a influência do aditivo  $\text{TiCl}_3$  no catalisador de rutênio suportado em óxido de cério na hidrogenação parcial do benzeno. As reações ocorreram a 373K, 5,0MPa, 1500rpm, 25mL de benzeno, 30mL de água, 0,3 mL de  $\text{TiCl}_3$  e 200mg de catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$ . Os resultados das reações mostraram um desempenho superior do catalisador na presença de  $\text{TiCl}_3$ . A Figura 1.10 apresenta o rendimento em cicloexeno e a conversão de benzeno para os catalisadores  $\text{Ru/TiO}_2$  e  $\text{Ru/CeO}_2$ .



**Figura 1.10: Desempenho catalítico do catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$  com e sem o aditivo  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional (MOURA, em andamento).**

### 1.5.3 – O PAPEL DOS SOLVENTES

A utilização de solventes no meio reacional tem a função de possibilitar um melhor controle de consumo de reagente ao longo da reação. O solvente pode também competir pelos sítios ativos da superfície catalítica, modificar a intensidade das forças de adsorção e selecionar o grupamento químico a ser atacado (AUGUSTINE et al., 1996), apesar de a maioria dos trabalhos realizados sobre a hidrogenação parcial do benzeno não utilizar solventes no meio reacional [STRUJIK et al. (1992), MIZUKAMI et al. (1993), HRONEC et al. (1996), MILONE et al. (1996), ROCHIN et al. (1999)]. Sabe-se que os

solventes podem agir de forma positiva na seletividade do cicloexeno (MERTZWEILLER et al., 1993).

MERTZWEILLER et al. (1993) estudaram a influência do solvente no meio reacional sobre a reação de hidrogenação do benzeno. Dentre os solventes utilizados, perceberam que o metilcicloexano mostrou-se superior aos álcoois isopropanol e octanol para catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/carvão. MOURA (1998) e SILVA (2000) também utilizaram, em suas pesquisas, o metilcicloexano como solvente e obtiveram bons resultados.

## 1.6 - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE REAÇÃO

### 1.6.1 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

STRUIJK et al. (1992), a partir de experimentos, demonstraram a influência da temperatura sobre a velocidade de reação e sobre a seletividade de cicloexeno (Figura 1.10). Os experimentos foram conduzidos à pressão de 5,0 MPa, taxa de agitação de 1500 rpm, na presença de 200 mg do catalisador, volume de água de 75 cm<sup>3</sup>, razão do volume inicial benzeno/água de 2,67, e na presença de 3,50 g de sal de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

Pode-se observar, pela Figura 1.11, que a velocidade da reação cai em 425 K, e a seletividade de cicloexeno aumenta com o aumento da temperatura. Por exemplo, um aumento de temperatura de 323 K para 473 K resulta em um aumento da seletividade do cicloexeno de 3,4 % para 71,7%.

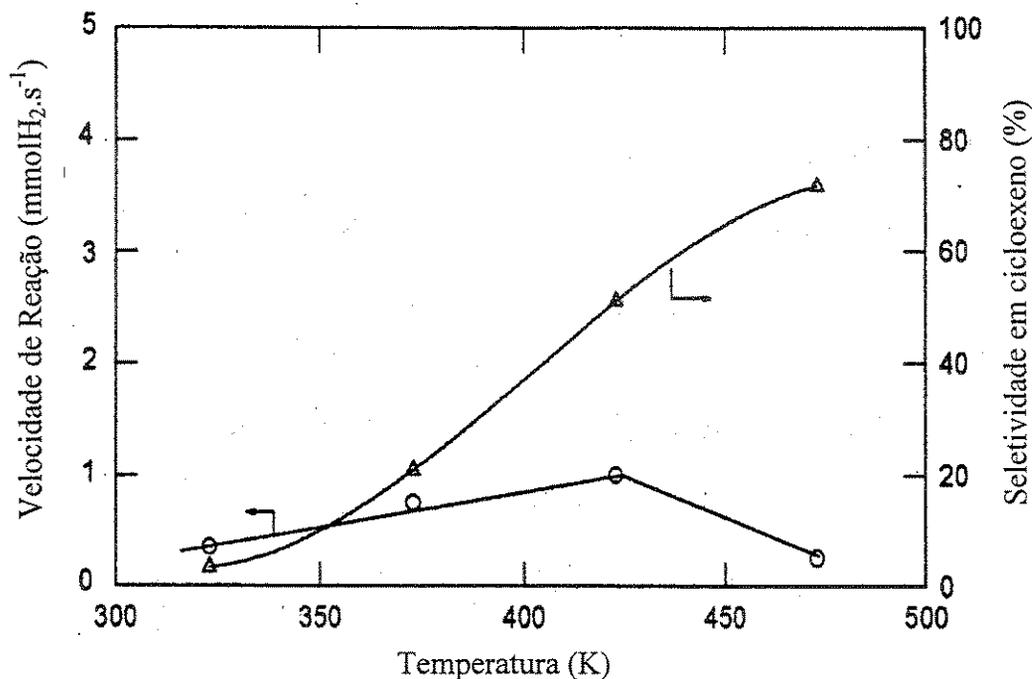


Figura 1.11: Influência da temperatura na taxa da reação e na seletividade de cicloexeno (STRUIJK et al., 1992).

A influência da temperatura foi também estudada por SPINACÉ et al. (2001), utilizando-se 0,050g de catalisador 2% Ru/SiO<sub>2</sub>, 5,0 MPa, 1000rpm, 25 mL de H<sub>2</sub>O e 25 mL de benzeno. Pode-se observar, pela Tabela 1.3, que a elevação da temperatura de 373 K para 423K ocasiona um aumento tanto da conversão quanto da seletividade; quando a temperatura é elevada a 453K, a conversão diminui, enquanto a seletividade aumenta. Os resultados encontrados são semelhantes aos de STRUIJK et al. (1992), que atribuíram a diminuição da velocidade da reação, com o aumento de temperatura, à desativação do catalisador. Já o aumento da seletividade foi explicado pelo aumento da velocidade de dessorção do cicloexeno para a fase aquosa.

**Tabela 1.3: Influência da temperatura na conversão, rendimento e seletividade da hidrogenação parcial do benzeno (SPINACÉ et al., 2001).**

t(min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S) (%)	Temperatura (K)		
		373	423	473
15	C	35,9	52,3	26,3
	R	4,7	15,5	12,5
	S	13,1	29,6	47,5
40	C	68,6	88,7	43,0
	R	8,0	17,5	16,9
	S	11,7	19,7	39,3
120	C	100	100	56,8
	R	2,5	0	16,0
	S	2,5	0	28,2

### 1.6.2 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

A pressão de hidrogênio afeta diretamente a velocidade de reação e o rendimento máximo em cicloexeno na hidrogenação catalítica do benzeno (ODENBRAND et al., 1981). Os experimentos foram realizados com 0,25g de  $\text{RuCl}_3$  hidratado, sem adição de sais promotores, e com água no meio reacional, à temperatura de 317K. A Figura 1.12 demonstra que a velocidade de hidrogenação aumenta linearmente até a pressão de 1MPa. Um máximo é observado em 1mmol de benzeno/s.dm<sup>3</sup> em 4 MPa, e então diminui lentamente com o aumento da pressão. O rendimento aumenta com a pressão, alcançando um máximo de 5% em 4-5 MPa, e depois diminui com o aumento da pressão. Segundo os autores, o rendimento máximo pode ser explicado pelo esquema reacional representado na Figura 1.13, onde uma molécula de benzeno pode reagir simultaneamente com três moléculas de hidrogênio.

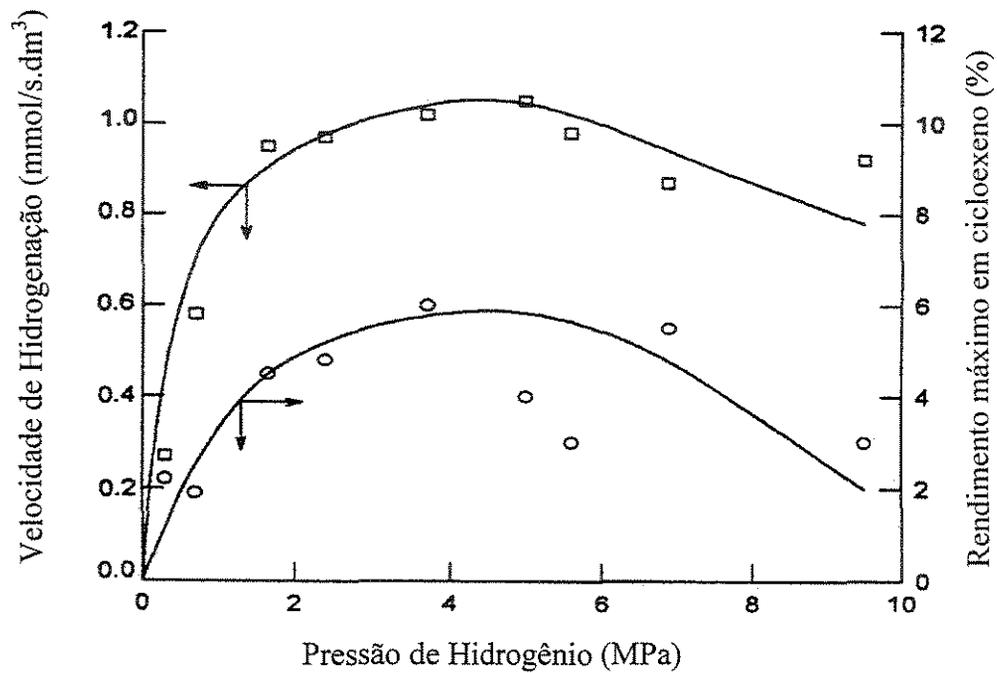


Figura 1.12: Influência da pressão de hidrogênio na velocidade de reação e rendimento em cicloexeno (ODENBRAND et al., 1981).

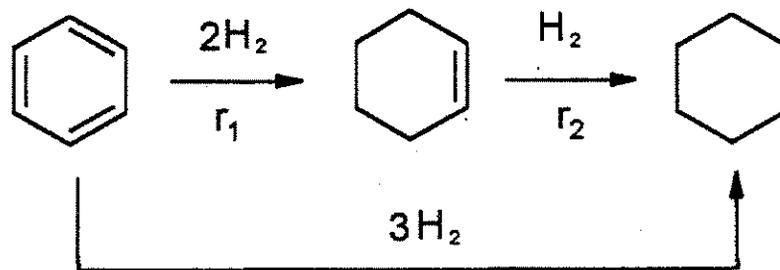


Figura 1.13: Esquema Reacional para hidrogenação do benzeno na presença de catalisadores de rutênio em fase aquosa (ODENBRAND et al., 1981).

STRUIJK et al. (1992) também estudaram a influência da pressão de hidrogênio sobre o comportamento do sistema reacional (Figura 1.14). Os estudos foram conduzidos sob temperatura de 423K e taxa de agitação de 1500 rpm, com massa de catalisador de

0,200 g de rutênio mássico, volume de água de 75 cm<sup>3</sup>, razão volume inicial benzeno/água de 2,67 e 3,5g de sal de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

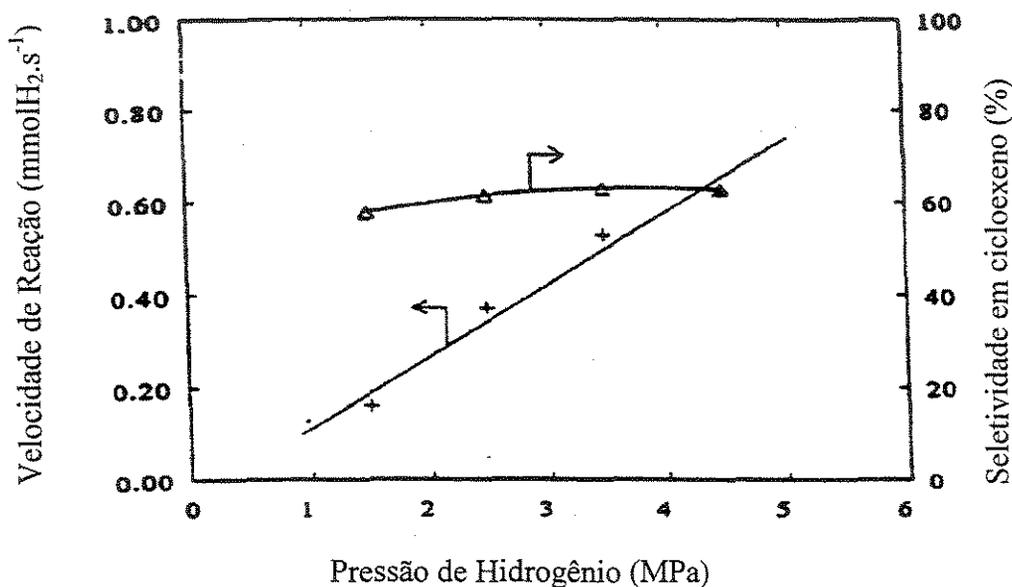


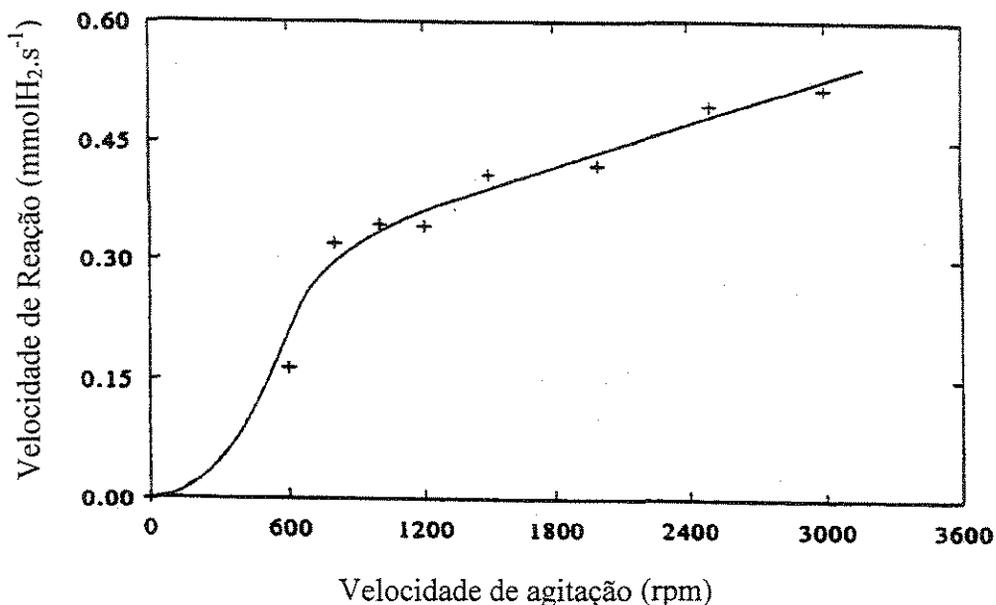
Figura 1.14: Influência da pressão na velocidade da reação e na seletividade de cicloexeno (STRUIJK et al., 1992).

Os resultados revelaram que a seletividade do cicloexeno é quase independente da pressão. Segundo os autores, essa dependência da seletividade está relacionada à cobertura de hidrogênio na superfície do rutênio, sendo essa provavelmente constante, enquanto a velocidade de hidrogenação é dependente da taxa de transferência de massa do hidrogênio na interface água/catalisador, que é proporcional à pressão de hidrogênio no reator.

### 1.6.3. - INFLUÊNCIA DA TAXA DE AGITAÇÃO

Hidrogenações catalíticas são sensíveis a limitações de transferência de massa. A taxa de agitação é uma variável importante, porque influencia a dispersão das partículas do catalisador no meio reacional e do benzeno na fase líquida. A influência da taxa de agitação na velocidade inicial da reação está representada na Figura 1.15 (STRUIJK et al., 1992). O estudo foi conduzido sob pressão de 3,5 MPa, temperatura de 423K, massa de catalisador

de 0,150g de rutênio, 75cm<sup>3</sup> de água, razão de volume inicial de benzeno/água de 1,67 e 3,5g de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.



**Figura 1.15: Influência da velocidade de agitação na velocidade da reação (STRUIJK et al., 1992).**

Pode-se observar que, em taxas de agitação abaixo de 1000 rpm, a velocidade da reação aumenta gradualmente; a 2000 rpm e acima, verificou-se que o catalisador pode sofrer atrito e adesão na parede interna do reator. A taxa ótima de agitação encontrada para produção do cicloexeno foi de 1500 rpm. Aparentemente, acima de 1000 rpm ocorre a retardação difusional da velocidade de reação, pelo fato de o transporte de massa do hidrogênio na interface gás/líquido e do benzeno na interface líquido/líquido ser minimizado.

Segundo MERTZWEILLER et al. (1993), uma taxa de agitação ótima de 1500 rpm evita resistências à transferência de massa dos reagentes.

## CAPÍTULO 2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Os catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> foram preparados pelo método de impregnação a seco. O método da impregnação consiste em colocar em contato a solução contendo o precursor metálico com o suporte de modo que, sob a ação de forças capilares, a solução seja introduzida nos poros do suporte. A quantidade máxima de precursor que pode ser introduzido no suporte depende de 2 fatores: da solubilidade do sal precursor no solvente e do volume de poros do suporte. A técnica de impregnação a seco é muito utilizada na preparação de catalisadores, pois é rápida e fornece bons resultados. Na impregnação a seco o volume de solvente empregado na dissolução do sal precursor da fase ativa é igual ao volume de poros do suporte.

Os precursores empregados na preparação dos catalisadores foram:

Óxido de cério ( $A_{\text{BET}} = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) adquirido da Aldrich;

Cloreto de rutênio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) da Sigma.

Os catalisadores foram preparados de forma a se obter uma carga nominal de rutênio, em peso, de 5%. Os teores de água contidos nos precursores, tanto o metálico como o suporte, foram determinados via análise termogravimétrica (TGA) e o volume de poros do suporte foi determinado por absorção de água. Na etapa da impregnação dos catalisadores, 1,6809 g de  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  foram diluídos em 6,75 mL de água deionizada. A solução aquosa resultante foi adicionada lentamente a 14,26 g de CeO<sub>2</sub>. Após a impregnação do suporte, o material resultante foi deixado em repouso por 12 horas em temperatura ambiente, a fim de permitir que os íons difundissem no interior do suporte. Posteriormente, o sólido passou por uma etapa de secagem em estufa, por aproximadamente 24 horas a 358 K. O material depois de seco foi triturado em gral de ágata. Por fim, os catalisadores foram submetidos aos tratamentos térmicos: calcinação por 3 horas com fluxo de 50 mL/min de ar sintético e/ou redução por 3 horas com fluxo de 40

mL/min de 2% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Os sólidos foram submetidos à passivação (exposição lenta ao O<sub>2</sub>), a fim de obter uma oxidação superficial dos catalisadores. As temperaturas tanto de calcinação como de redução estão listadas na Tabela 2.1 abaixo.

**Tabela 2.1: Temperaturas de Calcinação e Redução dos Catalisadores Preparados.**

CATALISADOR	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (K)	TEMPERATURA DE REDUÇÃO (K)
NCNR	----	----
NCR250	----	523
NCR500	----	773
NCR750	----	1023
C200R250	473	523
C400R500	673	773
C400NR	673	----
C400NR c/ HCl	673	----

\* NC: não calcinado.

NR: não reduzido.

O catalisador (C400NR c/HCl) calcinado a 673K e não reduzido foi impregnado com cloreto, com a finalidade de estudar a influência do cloro residual sobre o desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenação parcial do benzeno. A impregnação consistiu em preparar uma solução de 5mL de HCL 15%, sendo essa adicionada em 500mg de catalisador. O sólido foi deixado em repouso por aproximadamente 24 h e depois seco em cima da estufa.

## 2.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A utilização de métodos de análise térmica permite determinar as seguintes propriedades: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, caracterização de fibras, etc. O campo da análise térmica compreende vários métodos dos quais os principais são os seguintes: crioscopia, ebuliometria, calorimetria, titulações, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA). Em caracterização de catalisadores, os métodos mais utilizados são: TG, DTG e DTA, os quais permitem determinar a variação da massa da amostra com a temperatura, as faixas de temperatura ótimas onde ocorrem um determinado fenômeno e a natureza endotérmica ou exotérmica do processo, respectivamente.

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização de catalisadores, que consiste em medir a variação da massa de uma dada substância em função da variação de temperatura a qual é submetida, em condições de atmosfera controlada.

Os equipamentos para a termogravimetria consistem de uma balança analítica de alta sensibilidade, um forno, um sistema de purga de gás para manter uma atmosfera inerte (ou algumas vezes reativa), e um microcomputador/microprocessador para o controle do equipamento, aquisição e exibição de dados. Para a execução do experimento, coloca-se, primeiramente, a massa na balança, e então, o aquecimento é acionado, com as condições pré-determinadas, dando início ao ensaio. A coleta de dados é obtida mediante um software de forma on-line, em tempo real, gerando, assim, o gráfico de perda de massa em função da temperatura, denominado termograma.

O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas neste trabalho foi uma microbalança *PERKIN-ELMER* modelo TGA7. O experimento consistiu em submeter à amostra (10 mg) a um aquecimento programado de temperatura de 308 a 1173 K, uma velocidade de 10 K/min, sob fluxo de nitrogênio (25 mL/min). A partir dos termogramas resultantes foi possível determinar a quantidade de água presente nos precursores, com a finalidade de preparar o catalisador com o teor metálico nominal desejado.

### 2.3 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A área superficial específica de um sólido poroso foi determinada segundo o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), através da fisissorção em multicamada de gases sobre sua superfície. Os gases utilizados são sempre gases inertes, tais como  $N_2$  e gases nobres. A determinação da área superficial pelo método B.E.T. utiliza a equação 2.1, formulada através de dados experimentais.

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

Onde:

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

$P$  = Pressão do gás na temperatura do experimento;

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

$V_m$  = Volume de gás correspondente à monocamada;

$C$  = Constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida e com o 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  $P / V.(P_0 - P)$  em função de  $P$ , ou de  $P_0 / P$ , e obter assim  $V_m$  e  $C$ . Determina-se, então, a constante  $V_m$ , e o número de moléculas adsorvidas na monocamada ( $N_m$ ) é obtido facilmente pela equação de gases ideais. A área superficial é determinada a partir de:

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

Onde:

$S_g$  = área superficial específica;

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

Para as medidas experimentais, utilizou-se o medidor de área superficial modelo Gemini III 2375. O aparelho, que consiste em um método estático, utiliza o  $N_2$  como gás de adsorção. A técnica consiste em adicionar  $N_2$  a um tubo padrão e a outro tubo de mesmo volume, contendo a amostra. A seguir ambos os tubos são resfriados até a temperatura do nitrogênio líquido (77K), até atingirem a mesma pressão desejada, num dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve  $N_2$  e, com isso, é necessária a injeção de uma certa quantidade de  $N_2$ , até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Foi realizada a análise de BET somente para o suporte  $CeO_2$ , o qual foi previamente seco a 403 K, durante 24 horas. A adsorção de  $N_2$  foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35, a temperatura de 77 K, com a dessorção sendo realizada a 298 K (temperatura ambiente).

## 2.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O método do DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno determinou-se a relação entre a radiação utilizada, com o comprimento de onda  $\lambda$ , e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com a distância  $d$  funcionam como rede de

difração, produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para os ângulos  $\theta$  que satisfaçam a relação de Bragg:

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

Onde:

$d$  = distância interplanar (Å);

$\theta$  = ângulo de incidência do feixe;

$n$  = número de comprimento de ondas;

$\lambda$  = comprimento de onda (Å).

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre os planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe.

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

As principais análises que podem ser realizadas pelo DRX são:

- a) Determinação dos arranjos atômicos
- b) Identificação de compostos
- c) Análise quantitativa de fase
- d) Determinação do tamanho dos grãos dos cristalitos

- e) Orientação cristalina
- f) Deformação
- g) Falha de empilhamento.

Utilizou-se nesse estudo para análises de identificação de fases dos sólidos o equipamento X' Perts, da Phillips Co., com uma radiação de cobre  $K\alpha$ , uma tensão de 40 Kv e uma corrente de 40 mA.

## **2.5 -MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSSONDA PARA ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DE RAIOS X (MEV + EDX)**

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

A MEV fornece informações morfológicas e topográficas sobre a superfície do sólido, sendo usualmente necessária no entendimento do comportamento das superfícies. Os elétrons secundários são os responsáveis pela formação da imagem que é construída em seqüência no tempo, à medida que o material é varrido. Para que este emita elétrons é necessário vaporizar sobre ele uma fina camada de metal pesado, por exemplo, o ouro, que aumenta sua capacidade de reflexão de elétrons. Desta forma, a microscopia eletrônica é de grande valia no estudo das propriedades da superfície do sólido. O EDX, a partir da fluorescência de raios X, fornece informações quantitativas a partir da variação do peso

atômico das espécies presentes nos sólidos. A MEV atinge ampliações de até  $10^5$  vezes, com excelente profundidade de foco.

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

## 2.6 - QUIMISSORÇÃO DE OXIGÊNIO

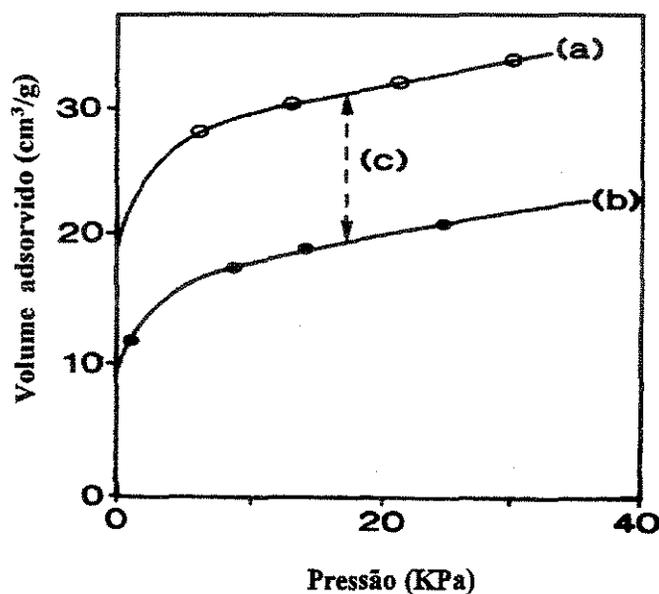
A área específica de um metal depositado em um determinado suporte pode ser determinada através da quimissorção empregando um gás que seja adsorvido no metal, mas não no suporte. O método da análise consiste em expor o catalisador, a um gás que irá adsorver fortemente sobre a superfície metálica.

Medida de consumo do gás são realizados por vários métodos de adsorção de gases; métodos estáticos, tais como volumetria e gravimetria, e métodos dinâmicos baseados na condutividade térmica do gás. Os gases mais usados na determinação da área metálica são, geralmente, o  $H_2$ ,  $O_2$  e  $CO$ .

Muitos estudos são desenvolvidos pelo método volumétrico estático. Esquemáticamente o aparelho consiste de um dispositivo de dosagem de gás, um medidor de pressão, um sistema de bombeamento, uma célula para a amostra e um forno. O catalisador é previamente pré-tratado e submetido a vácuo e em seguida o sólido entra em contato com uma quantidade conhecida de gás. A quantidade de gás adsorvida é determinada por medidas de pressão em um determinado tempo até alcançar o equilíbrio de adsorção. Doses sucessivas de gases permite determinar a quantidade de gás adsorvido versus pressão de equilíbrio, isto é, isoterma de adsorção.

O procedimento usado nas análises de quimissorção é a obtenção de duas isotermas para cada experimento (Figura 2.1). A primeira isoterma (a) refere-se a adsorção

total (gás quimissorvido fortemente e fracamente). A segunda isoterma (b), é a isoterma de adsorção física. A diferença da isoterma (a) com a isoterma (b) produz a isoterma (c), que corresponde a quantidade de gás quimissorvido apenas fortemente. A quantidade de gás requerida para formar a monocamada é determinada extrapolando-se a parte linear da isoterma (c) para pressão nula.



**Figura 2.1:** Isotermas de adsorção do monóxido de carbono sobre catalisadores de Fe. (a) isoterma de adsorção total, (b) isoterma de adsorção física e (c) isoterma de adsorção química. (Silva, 2000).

Para partículas esféricas, relações entre a dispersão metálica, área superficial e diâmetro médio das partículas podem ser determinados por suposições da natureza dos planos cristalinos expostos na superfície do metal.

Com os volumes de gás obtidos para formar a monocamada ( $V_m$ ), é possível obter a dispersão metálica ( $D$ ) e diâmetro de partícula ( $d_p$ ). A dispersão é um termo muito usado para os catalisadores metálicos, embora pode ser estendido para outros tipos de catalisadores. A dispersão é a fração de átomos na superfície e usualmente esta entre 0 e 1 (ou 0 e 100%) e pode ser deduzida usando relações entre a área superficial e o tamanho de

partículas. As equações válidas para determinar esses parâmetros são relatadas por ERT et al., 1997):

$$D(\%) = \frac{\frac{V_m \cdot n}{22414 \cdot m}}{\frac{C_m}{100 \cdot M}} \quad (2.4)$$

$$d_p (m^2 \cdot g^{-1}) = 6 \frac{\left( \frac{V_m}{a_m} \right)}{D} \quad (2.5)$$

Onde:

$V_m$  = volume na monocamada ( $cm^3$ );

$m$  = massa de amostra (g);

$n$  = estequiometria de quimissorção;

$N_A$  = número de Avogrado =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;

$M$  = massa atômica do metal = 101,07 g/mol;

$a_m$  = área superficial ocupada por um átomo do gás a ser adsorvido ( $cm^2$ );

$C_m$  = teor do metal no catalisador (5%).

O aparelho utilizado para obter as isotermas de adsorção foi um aparelho ASAP 2000 da Micromeritics Inc. As medidas foram realizadas usando uma massa de aproximadamente 800 mg de catalisador, numa faixa de pressão de 10 até 400 mmHg, mantendo-se a temperatura constante em 300 K. Inicialmente, as amostras foram degaseificadas sob vácuo na ordem de  $10^{-6}$  torr, na temperatura de 393K. Para o rutênio o valor tabelado de  $a_m$  é  $6,35 \text{ \AA}^2$ . Posteriormente, deu-se início à etapa quimissorção de oxigênio, onde as isotermas foram obtidas na temperatura de 299 K.

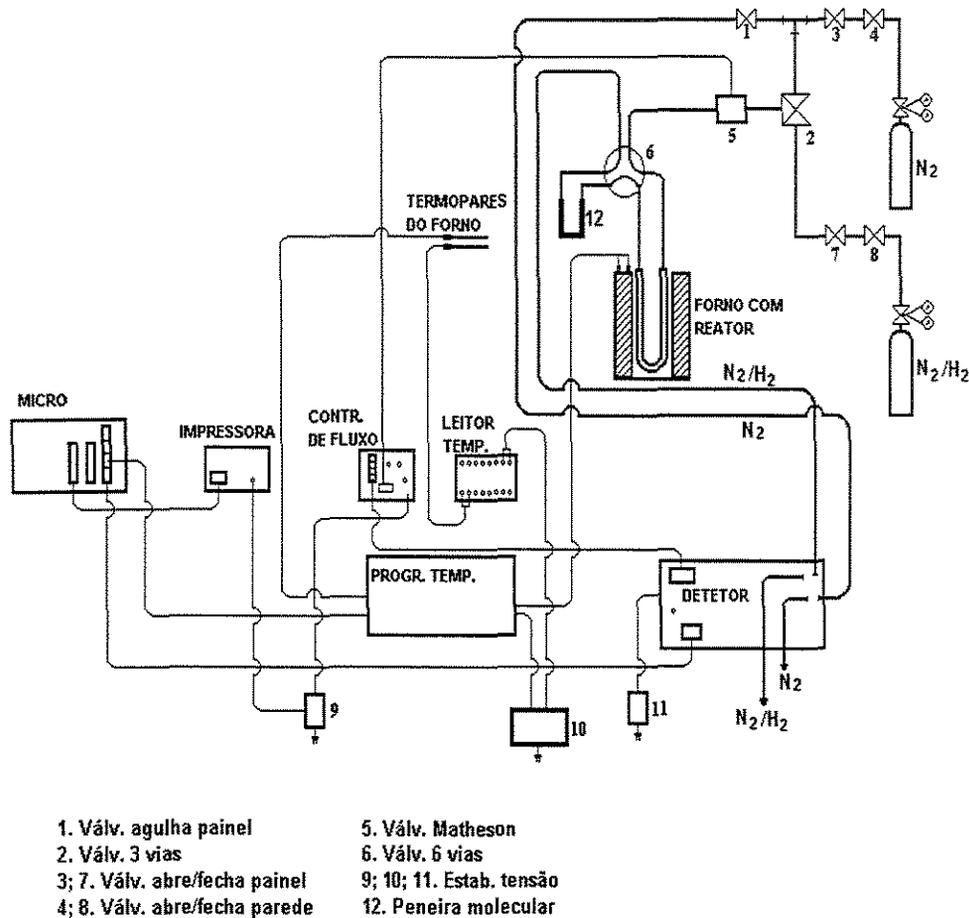
## 2.7 - REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

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

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

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

Os ensaios de redução à temperatura programada foram realizados em um equipamento convencional como o ilustrado pela Figura 2.2, empregando um reator em quartzo, utilizando-se uma massa de aproximadamente 50 mg de catalisador submetida a um fluxo de 60 mL/min de uma mistura gasosa composta de hidrogênio e nitrogênio (2% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). A faixa de temperatura da análise está correspondida entre 298 K e 773 K, com taxa de aquecimento de 10 K/min.



**Figura 2.2:** Esquema da Instalação Experimental do Equipamento de RTP

## 2.8 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – x-ray photoelectron spectroscopy) tem como principais características a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. A técnica é utilizada em diversas áreas, tais como catálise, adesão, corrosão, cristalização, semicondutores e polímeros.

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X, de energia conhecida, e a medida do número de elétrons característicos gerados na interação do fóton com a matéria em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular onde seus picos possuem intensidades e energias características, que estarão associados à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais. Os elétrons gerados nas últimas camadas são detectados. Uma amostra com vários elementos fornecem vários picos correspondentes a cada elemento e a intensidade dos picos está associada à distribuição e dispersão dos elementos.

A espectroscopia de fotoelétrons tem seus fundamentos no efeito fotoelétrico e consiste em irradiar uma amostra com raios X de energia conhecida e medir a distribuição de energia cinética dos elétrons gerados na interação do fóton com a matéria. A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a energia conhecida do fóton incidente ( $h\nu$ ) e a energia cinética medida dos elétrons que deixam a amostra ( $E_K$ ), dada em primeira aproximação por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_S \quad (2.6)$$

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis excitados pelos fótons de raios X irão constituir o espectro XPS. Eles deixarão o

átomo se a energia do fóton ( $h\nu$ ) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação ( $E_B$ ). Ainda, para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra igualado à função trabalho do espectrômetro ( $\phi_s$ ). Os elétrons que deixam a amostra, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia, são chamados de fotoelétrons.

Os principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons são a fonte de radiação, o analisador em energia dos elétrons, o detector de elétrons, o sistema de vácuo e as unidades de controle e aquisição de dados.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das amostras (NCNR, NCR500 e C400NR) foram obtidos com um analisador hemisférico HA100 VSW operando em modo de transmissão fixo (energia de passagem 44 eV), o qual fornece uma largura da linha de 1.6 eV de Au 4f7/2. Radiação AlK $\alpha$  (1486,6 eV) foi utilizada para a excitação e a pressão durante as medidas foram sempre menores do que  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar.

## 2.9 - TESTES CATALÍTICOS

O equipamento de hidrogenação onde foram realizados os testes catalíticos está representado esquematicamente na Figura 2.3. As reações de hidrogenação do benzeno ocorreram em um reator Parr. Foi adicionado no reator o catalisador, a água, o aditivo (TiCl $_3$ ) e o padrão interno, enquanto o frasco do reagente continha o benzeno. O sistema foi purgado inicialmente com nitrogênio e em seguida com hidrogênio para a retirada total de oxigênio. A pressão de hidrogênio no reator foi mantida constante no decorrer da reação, na medida que o hidrogênio era consumido na reação, um tanque pulmão com pressão superior à do reator alimentava-o. A temperatura dos testes catalíticos foi monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o intuito de se evitar a limitação da reação por transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação constante, a qual foi regulada através de um sistema de agitação mecânica.

Após a purga do sistema, o catalisador foi ativado in situ por 45 minutos na temperatura da reação e em seguida a válvula de admissão do reagente foi aberta, passando

o benzeno rapidamente para o reator, dando assim início à reação. O curso da reação de hidrogenação do benzeno foi monitorado por meio da análise de amostras do meio reacional, coletadas em intervalos periódicos de tempo, as quais foram analisadas mediante cromatografia gasosa.

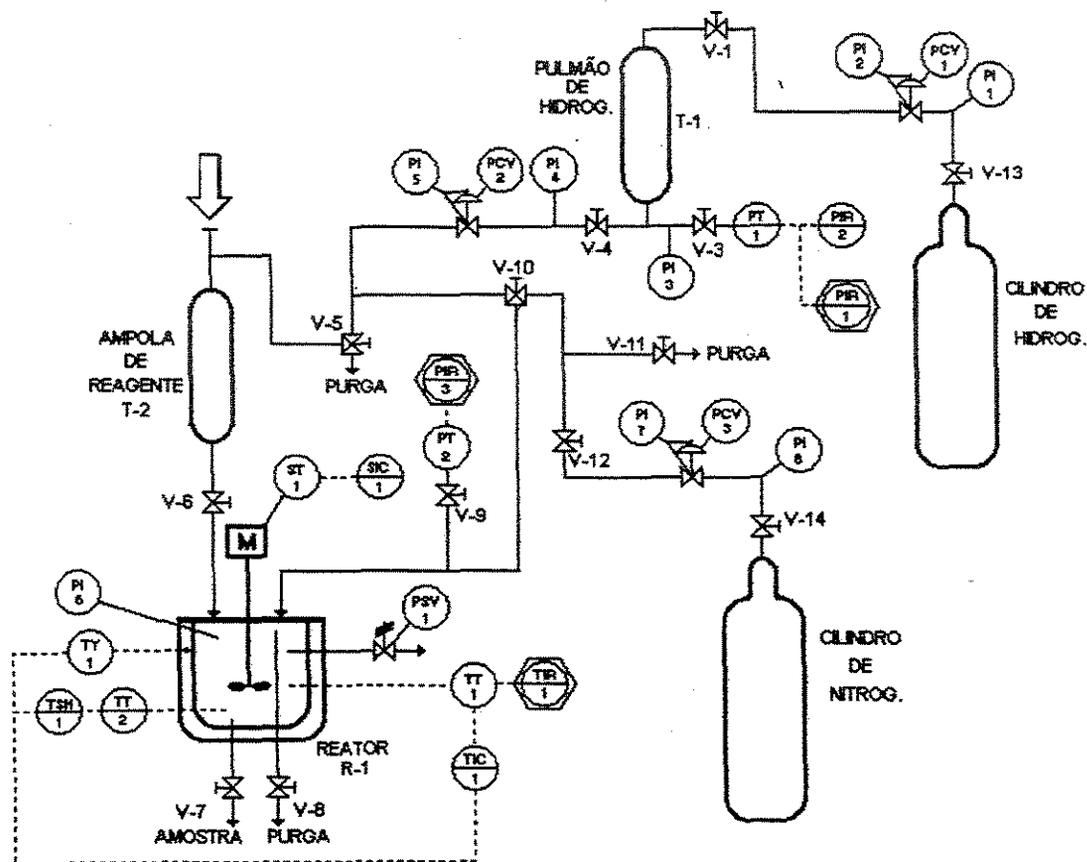


Figura 2.3: Esquema do Sistema Reacional.

### 2.9.1 - CONDIÇÕES REACIONAIS

As condições na qual todas as reações foram realizadas foram obtidas em estudos anteriores no laboratório e estão apresentadas na Tabela 2.2:

**Tabela 2.2: Condições Reacionais.**

Velocidade de Agitação	1500 rpm
Pressão de Hidrogênio	5,0 MPa
Temperatura da Reação	373K
Temperatura de Ativação	373K
Tempo de Ativação	45 minutos
Massa do Catalisador	200 mg
Volume do Meio Reacional	60,3 mL
Volume de Benzeno	25 mL
Volume de Água	30 mL
Volume de n-Heptano	5 mL
Volume de $TiCl_3$	0,3 mL

### 2.9.2 - CONDIÇÕES DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

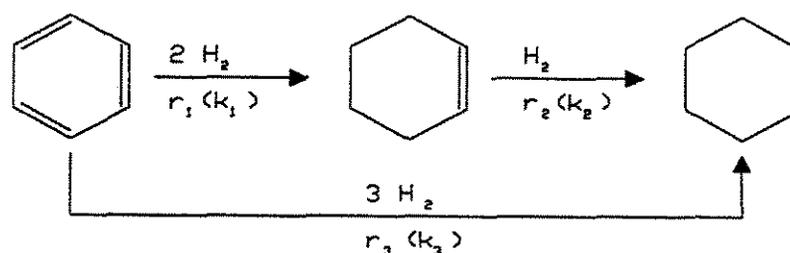
As análises do meio reacional foram realizadas a partir de cromatografia gasosa. O aparelho utilizado nas análises foi um cromatógrafo com detector de ionização de chama (FID) modelo CG 3537, com coluna capilar CG-151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano, com diâmetro de 0,25 mm e 25 m de comprimento. A Tabela 2.3 apresenta as condições de todas as análises cromatográficas:

**Tabela 2.3: Condições da Análise Cromatográfica.**

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

### 2.9.3 - DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE INICIAL DE REAÇÃO

A Figura 2.4 apresenta o esquema reacional para a hidrogenação do benzeno (MOURA, 1998). JOHNSON E NOWACK (1975), propuseram uma cinética de primeira ordem em relação ao benzeno para as reações envolvendo o intermediário cicloexeno ( $r_1$  e  $r_2$ ) e de ordem zero para a hidrogenação direta do benzeno a cicloexano ( $r_3$ ).



**Figura 2.4 – Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno.**

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

$$\frac{-d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3 \quad (2.7)$$

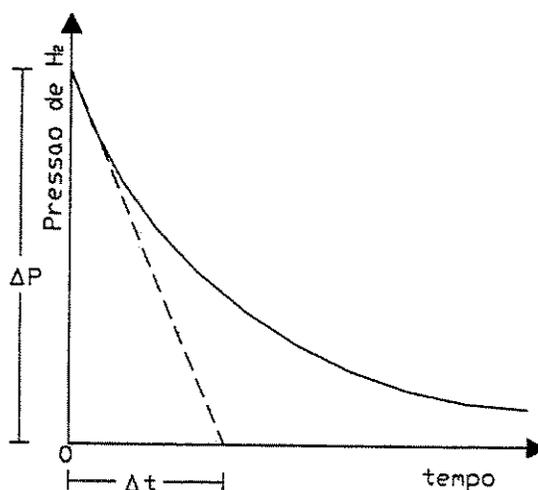
$$\frac{-d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_2(C_6H_{10}) \quad (2.8)$$

Sendo que  $(C_6H_6)$  e  $(C_6H_{10})$  representam, respectivamente, as concentrações de benzeno e cicloexeno, em fração molar.

A velocidade inicial da reação  $V_0$  foi expressa em termos de consumo de benzeno, podendo ser calculada por duas formas diferentes: a partir do consumo de hidrogênio ao longo da reação ou da determinação das constantes cinéticas (MOURA, 1988). Nesse trabalho a velocidade inicial da reação foi obtida pelo método da determinação das constantes cinéticas.

*a) Velocidade inicial da reação a partir do consumo de hidrogênio*

A determinação da velocidade inicial, a partir da queda de pressão de hidrogênio no tanque pulmão com o tempo de reação, foi feita através da derivada da curva de pressão em função do tempo (Figura 2.5), para os valores iniciais da reação.



**Figura 2.5:** Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de hidrogênio (MOURA, 1998).

Relacionando-se a variação de pressão do tanque pulmão ( $\Delta P_R$ ) com o número de moles de  $H_2$  consumidos na reação ( $\Delta n_{H_2}$ ) pela equação dos gases ideais, obtém-se a velocidade de consumo de  $H_2$  ( $v_{H_2}$ ) por meio do quociente entre a variação do número de moles de hidrogênio num dado intervalo de tempo ( $\Delta t$ ):

$$v_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} \quad (2.9)$$

Sendo:

$$\Delta n_{H_2} = \frac{V_R}{R.T} \cdot \Delta P_R \quad (2.10)$$

Sendo que:

$v_{H_2}$  = taxa de consumo de  $H_2$  (moles de  $H_2$ /tempo);

$V_R$  = volume do tanque pulmão = 171,4 mL;

$R$  = constante dos gases;

$T$  = temperatura absoluta.

Segundo o autor, a aplicação dos gases ideais representa uma aproximação plausível no caso estudado, pois a faixa de pressão no reservatório esta correspondida entre 5,0 e 9,0 MPa.

Para se obter a velocidade inicial de reação expressa em consumo de benzeno, foi empregado o balanço estequiométrico da reação global envolvendo o consumo de benzeno e hidrogênio, conforme a equação:

$$\Delta n_B = \frac{\Delta n_{H_2}}{(3-S)} \quad (2.11)$$

Onde:

$S$  = seletividade em cicloexeno =  $\Delta n_{CHE}/\Delta n_B$ ;

$\Delta n_{CHE}$  = variação inicial do número de moles de cicloexeno;

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

Combinado às equações (2.9), (2.10) e (2.11), temos a seguinte expressão para a velocidade inicial da reação:

$$v^o = \frac{\Delta n^o_{H_2}}{(3-S^o)\Delta t} \quad (2.12)$$

Onde:

$v^o$  = velocidade inicial de reação expressa em consumo de hidrogênio;

$S^o$  = seletividade inicial do cicloexeno.

*b) Velocidade inicial de reação a partir da determinação das constantes cinéticas*

Os valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação parcial do benzeno podem, ser obtidos das equações (2.7) e (2.8), a partir da determinação dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , definidos como sendo:  $\alpha = k_2/k_1$  e  $\beta = k_3/k_1$ .

Determinou-se o valor de  $\alpha$  considerando o ponto de máximo rendimento em cicloexeno, quando a equação (2.8) é igual a zero, obtendo-se:

$$\alpha = \frac{C_6H_6}{C_6H_{10}}, \quad \text{para}(C_6H_{10})_{\text{máximo}} \quad (2.13)$$

O valor de  $\beta$ , é determinado a partir da combinação das equações (2.7) e (2.8) no início da reação, quando a fração molar de cicloexeno é aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1.

$$\frac{1}{1+\beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)}, \quad \text{para}(C_6H_6)=1 \quad (2.14)$$

Determinado  $\alpha$  e  $\beta$ , pode-se obter os valores das constantes da taxa  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ . Pela integração direta da equação (2.8), obtém-se:

$$\ln(1+\beta-X) = \ln(1+\beta) - k_1 t \quad (2.15)$$

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

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.16)$$

De acordo com a equação (2.15), plotando-se o gráfico de  $\ln(1+\beta-X)$  em função de  $T$ , obtém-se o valor de  $k_1$  a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será  $\ln(1+\beta)$ . Sabendo-se 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 parcial do benzeno.

Portanto a taxa inicial da reação pode ser obtida pela equação (2.7) para as condições do início da reação, ou seja, quando  $(C_6H_6) = 1$ :

$$v^0 = \left( \frac{-d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.17)$$

#### 2.9.4 - CÁLCULO DA SELETIVIDADE E DO RENDIMENTO DA REAÇÃO

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

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.18)$$

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

$$R = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{(C_6H_6)^0} \quad (2.19)$$

O rendimento e a seletividade estão relacionados pela equação:

$$R = S.X \quad (2.20)$$

Apesar da equação (2.14) estar relacionada com a seletividade para o cálculo de  $\beta$ , na verdade nem sempre têm-se dados confiáveis no início da reação, especialmente no caso de reações rápidas. Na prática, 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 seletividades para conversões baixas. O melhor ajuste da curva de rendimento em função da conversão, no entanto, é o qual fornece os valores de  $\alpha$  e

$\beta$  finais, e da seletividade em qualquer conversão  $X$ , que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação (PÉZ et al., 1983).

$$S = \frac{1-X+\beta}{\alpha.X} \left[ \left( \frac{1-X+\beta}{1+\beta} \right)^{\alpha-1} \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1+\beta} \right) - \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] - \frac{\beta}{\alpha.X} \quad (2.21)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento dadas pelas equações 2.18 e 2.19, e relacionando-as com as definições dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  pelas equações 2.13 e 2.14, obtêm-se as relações para o cálculo do rendimento máximo e da seletividade inicial, respectivamente:

$$\alpha = \frac{1}{R_{\text{máximo}}} \quad (2.22)$$

e

$$\frac{1}{1+\beta} = S^0 \quad (2.23)$$

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

### CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 - ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO SUPORTE E DO PRECURSOR

Em uma etapa inicial, anterior à preparação dos catalisadores, a quantidade de água contida no sal precursor e no suporte, utilizados na preparação dos sólidos, foi determinada por meio de análise termogravimétrica (TGA). Desta forma, os catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> foram preparados com carga metálica nominal de 5% em peso de metal. A Figura 3.1 apresenta o termograma TGA/DTG do CeO<sub>2</sub>, no qual observa-se que o suporte praticamente não apresenta nenhuma perda de massa, além de mostrar que o CeO<sub>2</sub> é um sólido de grande estabilidade térmica.

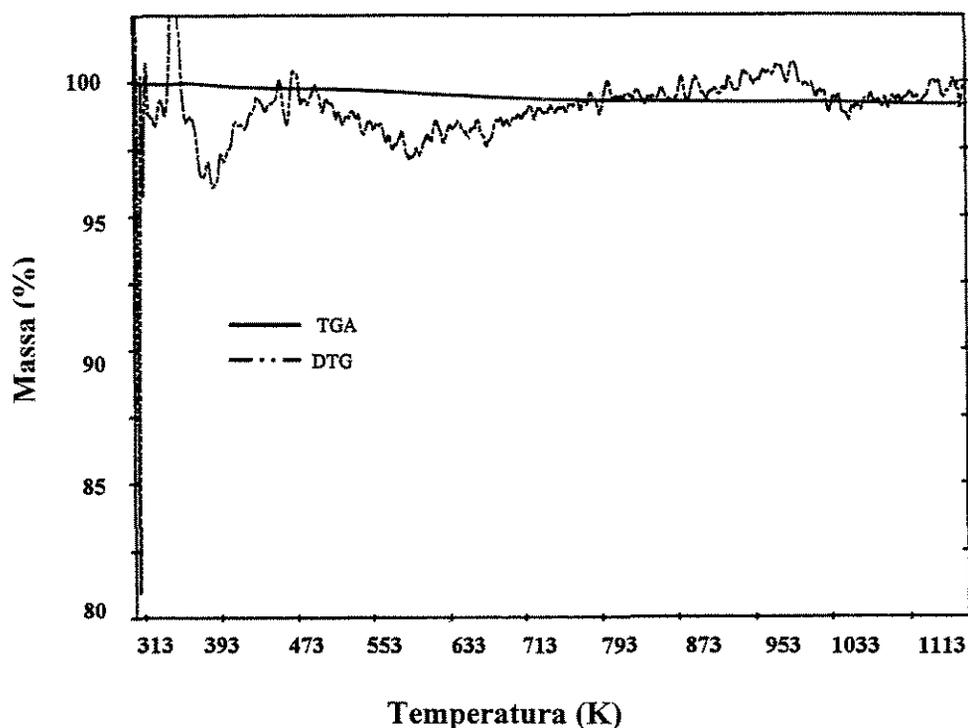


Figura 3.1: Termograma do suporte CeO<sub>2</sub>.

O Perfil de TGA obtido para o precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , usado na preparação dos catalisadores, é apresentado na Figura 3.2. Neste caso, as curvas TGA /DTG revelam perdas de massa significativas em diferentes regiões de temperatura. A primeira perda de massa ocorreu entre as temperaturas de 313K e 373K, a qual foi atribuída por SILVA (2000) à eliminação da água adsorvida e/ou retida nas partículas do precursor metálico. Já no caso da perda de massa entre 373K e 773K, SILVA (2000) considerou-a como estando relacionada à eliminação da água de hidratação. A perda de massa entre aproximadamente 773K e 978K foi considerada por SILVA (2000), como sendo correspondente à remoção de íons cloro presente no sal precursor. É pouco provável que essa eliminação de íons cloro ocorra na sua totalidade, pois os estudos realizados nesse trabalho com XPS indicam a presença de íons cloro nas amostras, mesmo após serem submetidas aos tratamentos térmicos de calcinação a 673K ou redução a 773K.

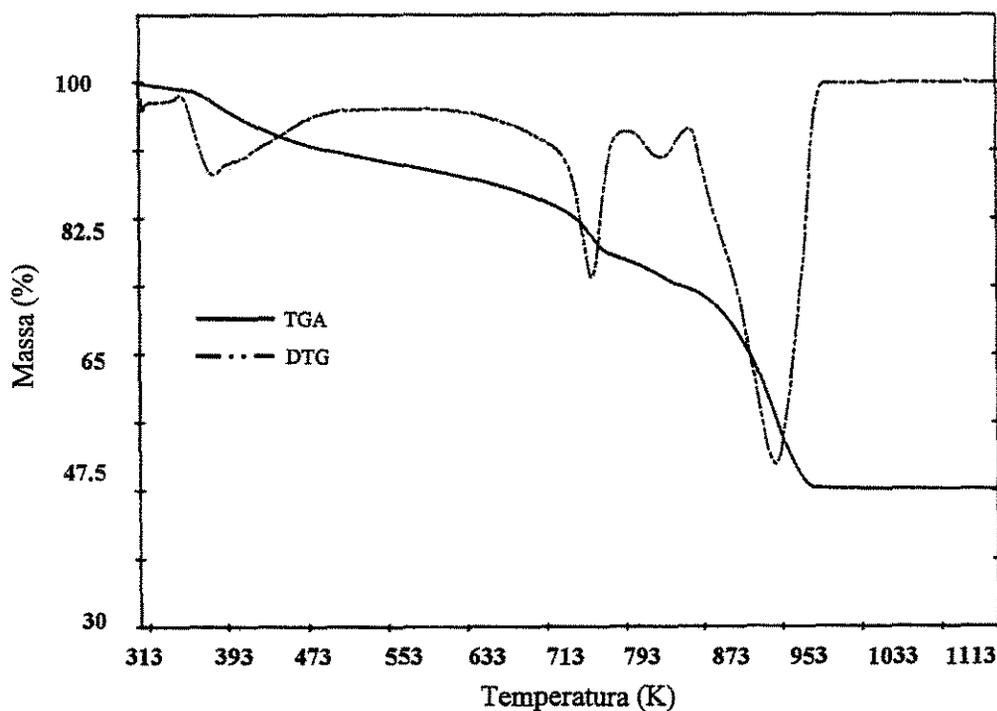


Figura 3.2: Termograma do precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2 - ESTUDO MORFOLÓGICO DOS CATALISADORES

O valor da área superficial específica do suporte  $\text{CeO}_2$ , obtido por meio do método de BET, foi de  $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Como a área superficial do suporte é relativamente baixa, tem-se uma estrutura não muito porosa, facilitando-se, assim, a dessorção do cicloexeno formado e evitando-se uma possível adsorção do mesmo, que pode levar à sua hidrogenação em cicloexano.

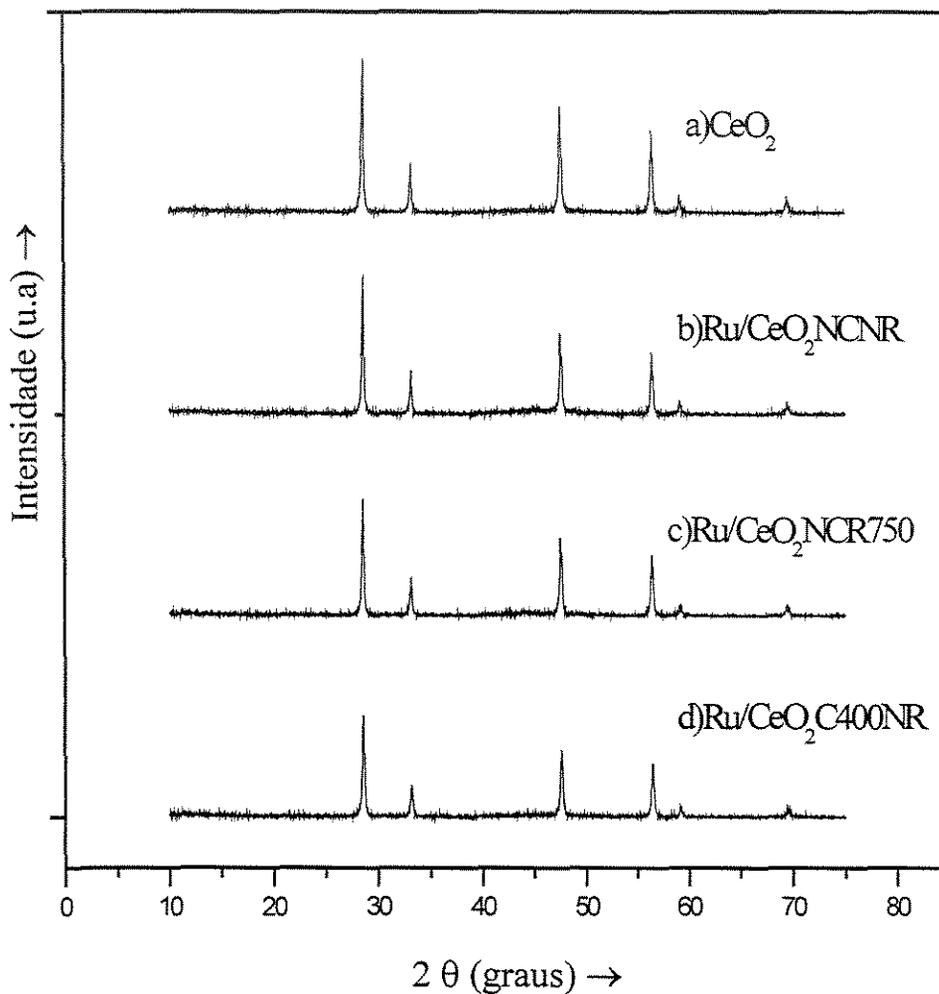
Estudos realizados por MOURA (1998), na presença de catalisadores de Ru suportados em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostraram que suportes de baixa área específica impregnados com Ru resultam em catalisadores com áreas superficiais muito próximas às do suporte empregado. Portanto, no presente estudo, optou-se por não determinar as áreas superficiais específicas dos catalisadores preparados.

Os estudos de difração de raios X (DRX) foram realizados com o intuito de identificar e caracterizar as fases cristalinas presentes nos catalisadores 5% Ru/ $\text{CeO}_2$ . Na Figura 3.3 são apresentados os difratogramas de raios X dos seguintes sólidos: suporte  $\text{CeO}_2$ , Ru/ $\text{CeO}_2$  NCNR (não calcinado e não reduzido), Ru/ $\text{CeO}_2$  NCR750 (não calcinado e reduzido a 1023K) e Ru/ $\text{CeO}_2$  C400NR (calcinado a 673K e não reduzido). Comparando-se os difratogramas obtidos para as diferentes amostras, observa-se que a adição de Ru ao  $\text{CeO}_2$  não conduz a modificações nos difratogramas. As raiais de difração que aparecem nos difratogramas são relativas apenas ao suporte  $\text{CeO}_2$  (IMAMURA et al., 2002). Portanto, nenhuma fase de rutênio foi observada para os catalisadores 5% Ru/ $\text{CeO}_2$ , levando a crer que o rutênio encontra-se finamente disperso e/ou que a quantidade de Ru incorporada foi muito pequena, não podendo, assim, ser detectado pela técnica. Desta forma não foi possível identificar modificações estruturais nos catalisadores por esta técnica.

IMAMURA et al. (2002), estudando catalisadores 3% Ru/ $\text{CeO}_2$ , também não encontraram nenhuma espécie de rutênio nos seus catalisadores. Já para sólidos contendo 7% e 12,5 % de rutênio, os difratogramas apresentaram raiais de difração relacionadas com a fase  $\text{RuO}_2$ .

Contudo, cabe salientar que uma nova fase pode surgir nas amostras após redução a 673K:  $\text{CeOCl}$  foi detectado em estudos usando precursores clorados de Rh (KONDARIES et al., 1998) e de Pd (KEPINSKI et al., 2000), tendo-se como suporte o

CeO<sub>2</sub>. Apesar de não haver evidências da formação dessa fase nos catalisadores deste estudo, plausível considerar provável que a mesma ocorra também nos casos estudados.



**Figura 3.3:** Difratoograma de raios X do suporte e dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub>.

### 3.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CATALISADORES

Análises de microscopia eletrônica de varredura, juntamente com de fluorescência de raios X (MEV + EDX), foram realizadas com o suporte CeO<sub>2</sub> e com os catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> NCNR, NCR500 e C400NR, com a finalidade de tentar identificar alterações na morfologia dos catalisadores, decorrentes dos tratamentos térmicos realizados.

Os resultados de EDX são apresentados na Tabela 3.1, em forma de fração mássica dos componentes analisados.

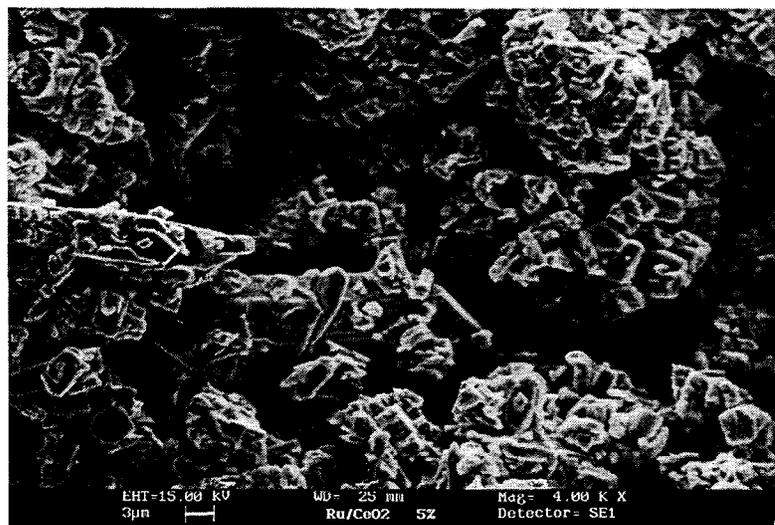
**Tabela 3.1: Frações mássicas obtidas pela análise de EDX.**

Sólido	Frações Mássicas (%)			
	O	Ce	Cl	Ru
CeO <sub>2</sub>	22	78	0,0	0,0
NCNR	13	81	2,6	3,5
NCR500	16	78	1,0	5,5
C400NR	19	74	0,7	6,0

Cabe lembrar que as frações mássicas obtidas podem conter erros significativos em termos absolutos. As quantidades dos componentes presentes nos catalisadores podem variar, principalmente devido ao fato das partículas não serem totalmente homogêneas, mas também a uma possível perda de material nas etapas de preparação do catalisador. No entanto, em termos relativos é possível fazer uma comparação quantitativa entre os sólidos.

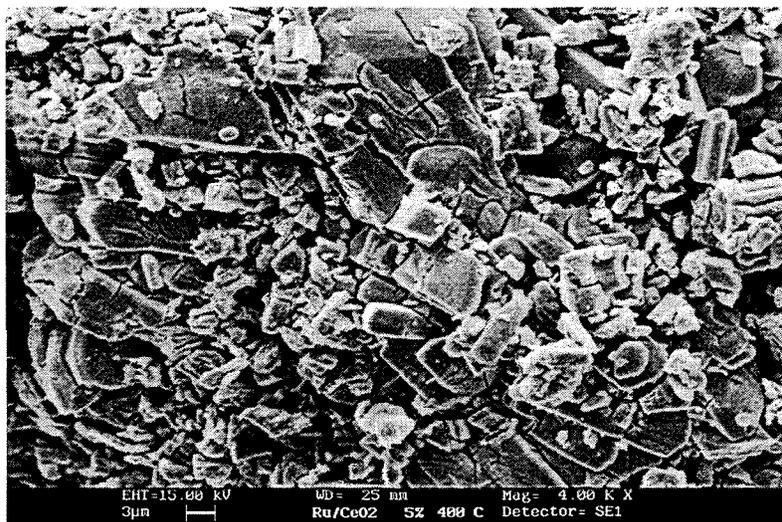
Para o óxido de cério empregado como suporte, observa-se uma fração mássica de 22 % para o oxigênio e de 78 % para o cério, muito próxima à composição mássica teórica para o óxido de cério (19% de O e 81% de Ce). Após a impregnação do suporte com rutênio (sólido NCNR), as frações mássicas dos componentes mudam significativamente, tendo-se 13% de oxigênio, 81% de cério, 2,6% de cloro e 3,5% de rutênio. Vale lembrar que os íons cloro são provenientes do sal precursor, e espera-se que seja eliminado parcialmente durante os tratamentos térmicos. Com efeitos, comparando-se os sólidos NCNR, C400NR e NCR500, nota-se que a fração mássica de cloro diminui no caso dos sistemas submetidos aos tratamentos de ativação, quando comparados ao sólido NCNR. Cabe observar que dentre os catalisadores analisados, a maior quantidade de oxigênio corresponde ao sistema C400NR. Esse resultado pode indicar que o sólido C400NR teria armazenado oxigênio, quando exposto ao tratamento de calcinação sob ar, a qual pode resultar numa interação entre o rutênio e o óxido de cério. Por sua vez, os teores de Ru

A Figura 3.6 mostra a micrografia obtida para o catalisador NCR500 (não calcinado e reduzido a 773K), também com um aumento de 4.000 vezes. Comparando-se as micrografias das Figuras 3.4, 3.5 e 3.6, nota-se que praticamente não há diferenças significativas entre os cristalitos de  $\text{CeO}_2$  presentes no suporte e nos catalisadores NCNR e NCR500.



**Figura 3.6:** Micrografia do catalisador 5%Ru/CeO<sub>2</sub> NCR500.

Já na Figura 3.7 mostra-se a micrografia do catalisador C400NR (calcinado a 673K e não reduzido). Neste caso, os cristalitos de  $\text{CeO}_2$  apresenta uma morfologia muito diferente em relação aos outros sólidos analisados ( $\text{CeO}_2$ , NCNR e NCR500), apresentando-se na forma de grandes blocos (sinterização do suporte).



**Figura 3.7:** Micrografia do catalisador 5%Ru/CeO<sub>2</sub> C400NR.

### 3.4 - ANÁLISE DA DISPERSÃO METÁLICA

A dispersão da fase metálica nos catalisadores NCR500 (não calcinado e reduzido a 773K) e C400R500 (calcinado a 673K e reduzido a 773K), foi avaliada por meio da quimissorção de oxigênio. Os resultados do volume de oxigênio adsorvido, da estimativa do diâmetro de partícula e da dispersão metálica foram estimados a partir das correlações (2.4) e (2.5) do Handbook editado por ERTL et al. (1997), e são apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2: Volume de oxigênio quimissorvido, diâmetro de partícula metálica e dispersão metálica para os catalisadores NCR500 e C400R500.**

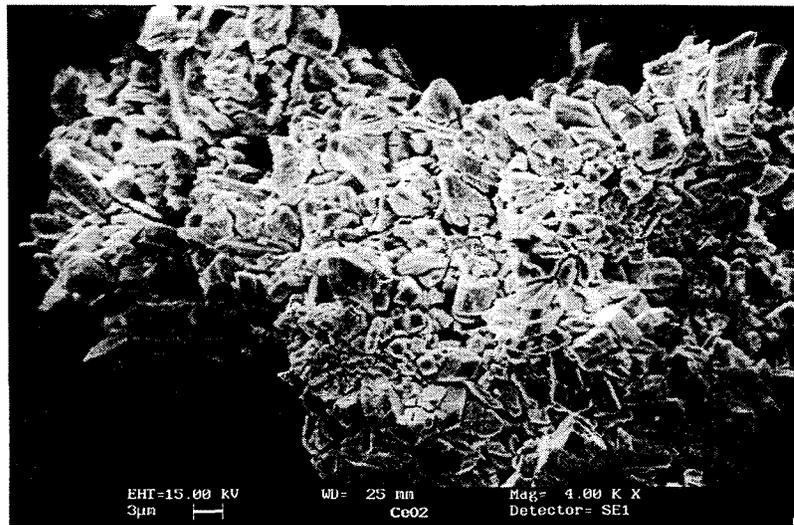
Catalisador	V <sub>02</sub> (cm <sup>3</sup> /g <sub>cat.</sub> )	dp (nm)	D (%)
NCR500	0,9	7,0	19
C400R500	0,7	9,2	14

Normalmente, utiliza-se a quimissorção de hidrogênio para a determinação da área metálica específica de catalisadores. Contudo, SILVA (2000) em seus estudos com catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>, não encontrou resultados representativos utilizando a quimissorção de hidrogênio. Desta forma o autor optou pelo uso de moléculas de oxigênio para as análises de quimissorção, encontrando resultados quantitativos confiáveis.

Em catalisadores suportados, podem ocorrer ainda alguns problemas de adsorção pelo suporte. O CeO<sub>2</sub> é um dos suportes que possuem essa característica de interagir com o H<sub>2</sub>, com o CO, formando espécies carbonatos e bicarbonatos, e também com o oxigênio. O óxido de cério pode interagir com as moléculas de oxigênio dependendo do estado inicial da superfície e do pré-tratamento efetuado no suporte, formando assim espécies peróxidos e superóxidos (ZOTIN, 1995). Diante disso, é possível que o volume de O<sub>2</sub> adsorvido durante a análise de quimissorção não seja relativo apenas ao metal, mas também ao suporte. Uma outra provável fonte de erro é a incerteza com relação à estequiometria de adsorção do oxigênio no Ru (SILVA, 2000).

obtidos estão próximos ao valor nominal de 5%, tendo em vistas as fontes de erro anteriormente mencionadas.

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram as micrografias obtidas, respectivamente, para o suporte  $\text{CeO}_2$  e para o catalisador  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  NCNR. Devido às limitações do aparelho, não é possível observar as partículas de rutênio, mas pode-se observar a morfologia do suporte. A fim de realizar uma análise comparativa entre os sólidos, todas as fotos foram obtidas com um aumento de 4.000 vezes.



**Figura 3.4: Micrografia do suporte  $\text{CeO}_2$ .**



**Figura 3.5: Micrografia do catalisador  $5\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$  NCNR.**

Apesar desses problemas citados, a análise por quimissorção foi realizada como forma comparativa da influência do tratamento de calcinação a 673K. Os resultados apresentados na Tabela 3.2 sugerem uma menor dispersão do Ru ao sólido calcinado e reduzido (C400R500), com tamanhos de partículas maiores. O tratamento de calcinação a 673K pode ter levado a sinterização do suporte, e conseqüentemente do metal presente no suporte.

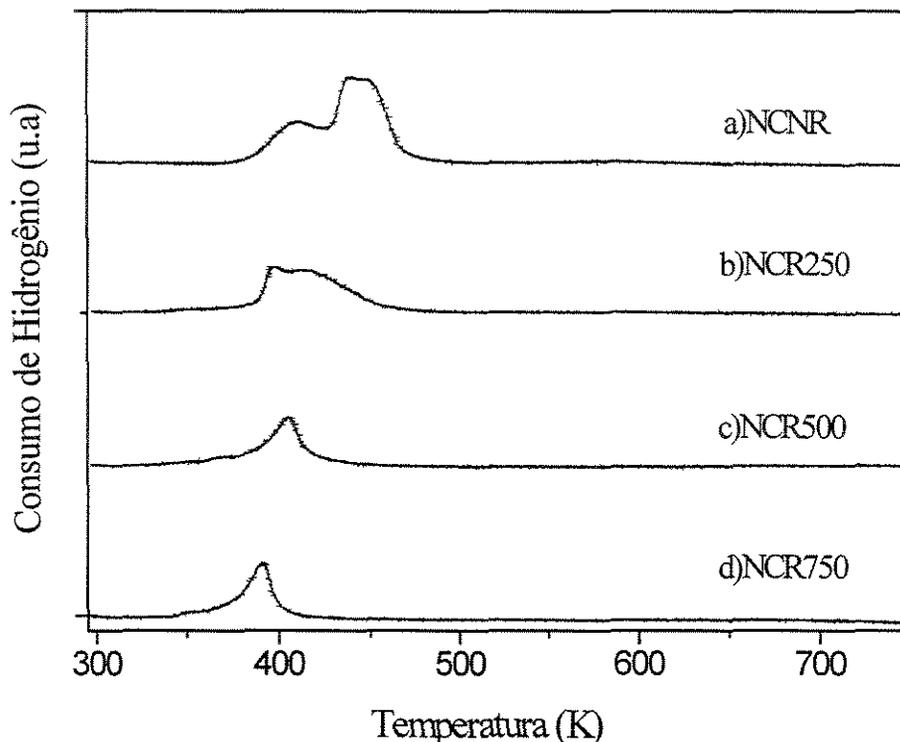
### 3.5 - ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES ATIVAS

A análise dos perfis de redução à temperatura programada (RTP) para os sistemas catalíticos Ru/CeO<sub>2</sub>, permitiu estudar a formação da fase ativa dos catalisadores. A Figura 3.8 apresenta os perfis de RTP para os catalisadores reduzidos diretamente a diferentes temperaturas. Os perfis de RTP para os sólidos calcinados e/ou reduzidos são apresentados na Figura 3.9. A influência do cloreto adicionado ao catalisador calcinado a 673K está representada na Figura 3.10. Para todos os sólidos analisados, as escalas de consumo de hidrogênio dos perfis de RTP são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

Os perfis de RTP obtidos para todos os sólidos apresentam um pico principal de consumo de H<sub>2</sub>, atribuído à redução do rutênio. De acordo com BETANCOURT et al. (1998), o RuCl<sub>3</sub> não suportado é reduzido a 433K, enquanto que o Ru suportado em óxidos é reduzido a 490K. Por sua vez, o CeO<sub>2</sub> é um óxido parcialmente redutível e alguns autores tem observado que a redução do óxido de cério ocorre em duas etapas, correspondendo à redução da superfície (pico a aproximadamente 803K), seguida pela redução do volume (pico acima de 903K) [BARBIER et al. (1992), ZOTIN (1995) e TOURNAYON et al. (1991)]. Como nesses estudos, as análises de RTP do CeO<sub>2</sub> foram realizadas até 773K, não se observou, portanto nenhum consumo de hidrogênio relativo à redução superficial do CeO<sub>2</sub> nem do seu volume (“bulk”).

Na Figura 3.8 apresenta-se o perfil de RTP obtido para o sólido Ru/CeO<sub>2</sub> NCNR, o qual não foi submetido a nenhum tipo de tratamento de ativação. Nesse caso, observa-se um pico principal com máximo a 453K, aproximadamente, com um ombro em torno de 423K. Esses picos podem corresponder à redução de duas formas de cloreto de rutênio: o

pico a menor temperatura pode corresponder à redução do  $\text{RuCl}_3$  com fraca interação com o  $\text{CeO}_2$ , enquanto o pico a temperatura mais elevada estaria relacionado à redução do  $\text{RuCl}_3$  em interação com o suporte.

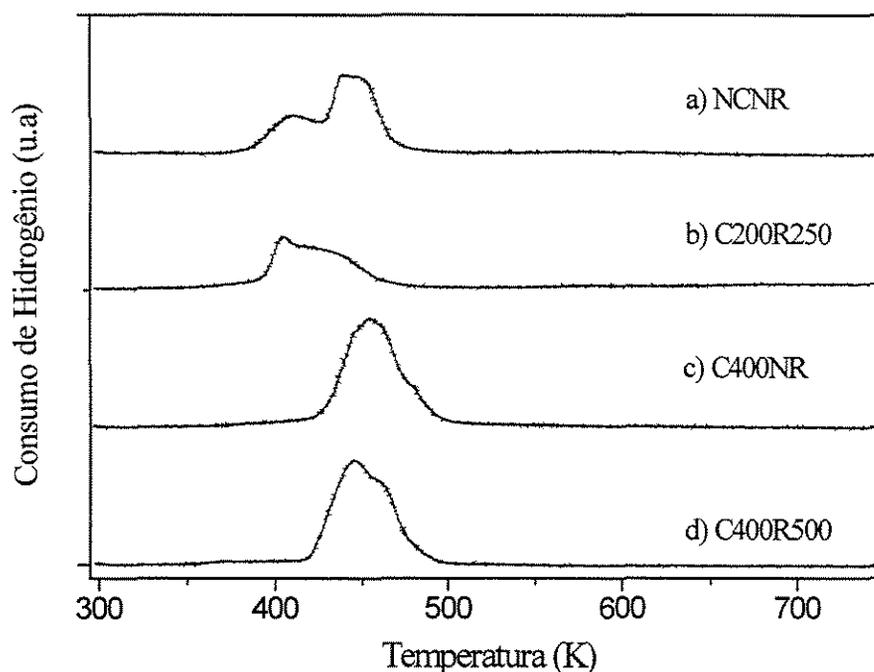


**Figura 3.8:** Perfis de RTP dos catalisadores de  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  reduzidos a diferentes temperaturas.

Os perfis de RTP para os sólidos NCR500 e NCR750 estão apresentados na Figura 3.8 (c) e (d), respectivamente. Ambos os perfis apresentam picos, com máximos em torno 423K e 393K, respectivamente. Esses resultados sugerem que para temperaturas de redução acima de 773K, o  $\text{RuCl}_3$  foi totalmente reduzido a  $\text{Ru}^0$  que, por sua vez, sofreria uma ligeira oxidação superficial durante a etapa de passivação (exposição lenta ao oxigênio atmosférico). Já o catalisador NCR250 (Figura 3.8 b) apresenta um pico principal com máximo a aproximadamente 393K e um pequeno ombro a 423K. Nesse caso, o  $\text{RuCl}_3$  pode ter sido parcialmente reduzido a  $\text{Ru}^0$  na etapa de ativação a 523K. Assim, o pico a 393K corresponderia à redução de  $\text{RuO}_2$ , formado pela oxidação parcial do  $\text{Ru}^0$ , na etapa de

passivação. O pico a 423K estaria relacionado à redução de  $\text{RuCl}_3$ , de forma análoga ao sólido NCNR.

O perfil de RTP para o sistema C200R250, apresentado na Figura 3.9 (b), é bastante semelhante ao perfil do sólido NCR250 da Figura 3.8 (b). Tal resultado sugere que a calcinação prévia a 473K praticamente não influenciou o estado final do Ru no catalisador. No caso dos catalisadores calcinados previamente a 673K, seguidos ou não de redução a 773K, observa-se pelas Figuras 3.9 (c) e (d) que os perfis de RTP para ambos os sólidos são semelhantes. Nesses dois casos, os consumos totais de hidrogênio são significativamente maiores que o do sólido NCNR (Figura 3.9 a). O catalisador C400R500 (Figura 3.9 d) apresenta o pico principal com máximo a 453K e um ombro a 473K, enquanto que o sólido C400NR (Figura 3.9 c) mostra um pico centrado com máximo a 453K.

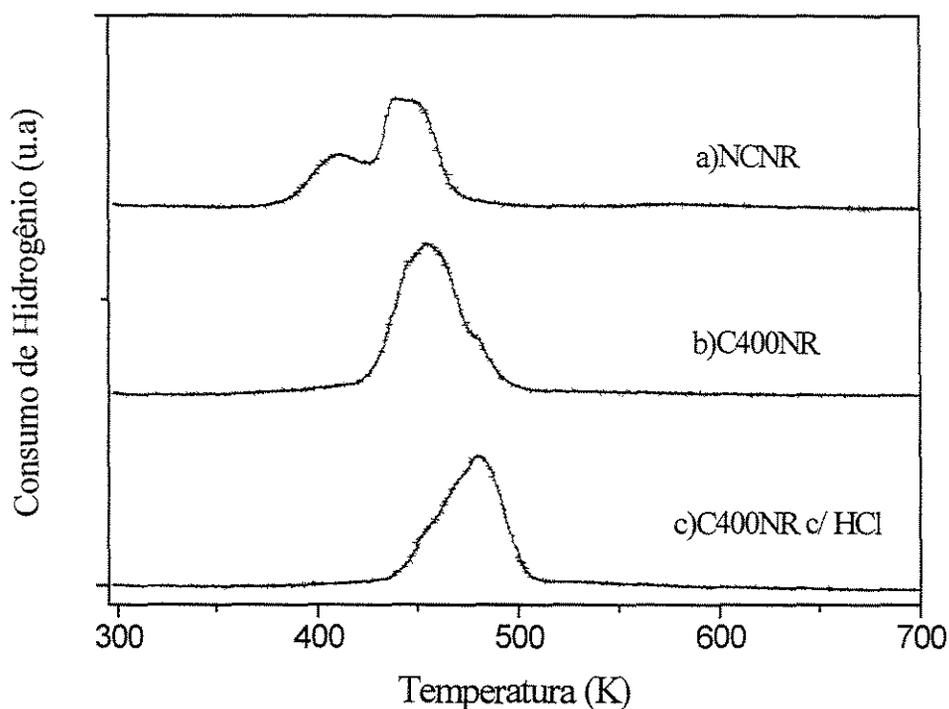


**Figura 3.9:** Perfis de RTP dos catalisadores de  $\text{Ru/CeO}_2$  calcinados e/ou reduzidos.

As áreas dos picos dos catalisadores submetidos ao tratamento de calcinação a 673K, (C400NR e C400R500) são cerca de 3 vezes maiores do que as obtidas para os sólidos não calcinados NCR500 e NCR750. Esse resultado pode estar associado a uma oxidação profunda do Ru ocasionado pelo tratamento de calcinação sob ar. De acordo com

REYES et al (1997), após calcinação a 673K, o Ru se encontraria principalmente na forma de  $\text{RuO}_2$ , no caso de catalisadores de  $\text{Ru/SiO}_2$ ,  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru/TiO}_2$ . Deve-se ainda levar em consideração algumas propriedades do suporte, como sua propriedade de armazenar  $\text{O}_2$  [YAO et al. (1984), IMAMURA et al. (2002)]. Tal propriedade pode ter promovido uma oxidação profunda do Ru no catalisador durante o tratamento de calcinação ou até mesmo após a redução do catalisador. Como sugere o perfil de RTP para o sistema C400R500 (Figura 3.9 d), que foi reduzido a 773K após a etapa de calcinação.

A Figura 3.10 apresenta os perfis de RTP para o catalisador calcinado a 673K, e do sólido impregnado com cloreto.



**Figura 3.10: Influência da adição de cloreto ao catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$  calcinado a 673K.**

A adição de cloreto ao sistema C400NR foi um método empregado para estudar a influência de íons de cloro residual sobre o desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Cabe lembrar que uma determinada quantidade de íons cloro é introduzida em todos os catalisadores durante a etapa de impregnação por meio do sal precursor,  $\text{RuCl}_3$ . Segundo MILONE et al. (1996), o cloro residual no catalisador

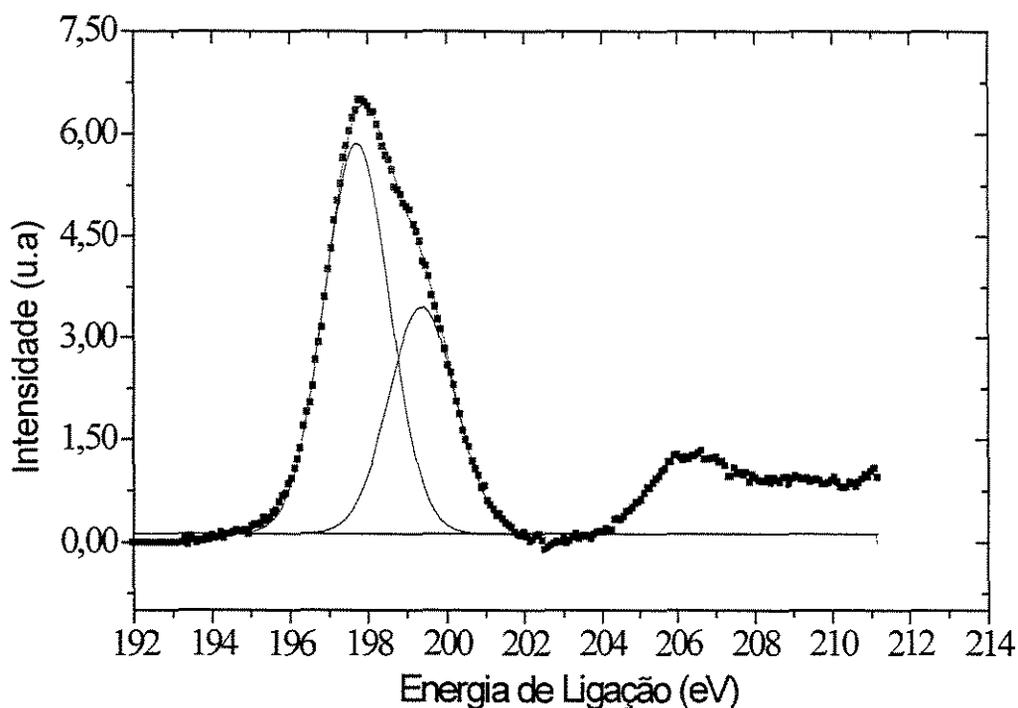
promoveria um melhor desempenho catalítico na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Observa-se nas Figuras 3.10 (b) e (c) que as intensidades dos picos de consumo de hidrogênio são muito próximas no caso dos sólidos C400NR e C400NR c/ HCl, ocorrendo apenas uma mudança na temperatura do pico de 453K para o sólido C400NR, para uma temperatura de 475K para o sistema C400NR impregnado com cloreto. Tal deslocamento do pico de consumo de hidrogênio pode ser devido a um ataque químico do HCl sobre os grãos de  $\text{RuO}_2$ , levando a formação de espécies de Ru, cuja redução é ainda mais difícil.

### 3.6 - ESTUDO DA COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de caracterização muito utilizada para obter informações sobre a superfície de catalisadores. Os espectros de XPS foram obtidos com o objetivo de identificar fases presentes nos sólidos, bem como avaliar a quantidade de cloro residual nos catalisadores de rutênio suportado em óxido de cério, oriundo do precursor clorado empregado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Tal análise pode ser muito importante para o presente estudo, devido à suspeita de que o cloro residual pode ser responsável pelos efeitos principais observados nos testes de avaliação do desempenho catalítico dos sólidos  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  na reação de hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno.

Nas Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 são apresentados os espectros de XPS do Cloro presentes nos catalisadores de  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  NCNR (não calcinado e não reduzido), NCR500 (não calcinado e reduzido a 773K) e C400NR (calcinado a 673K e não reduzido), respectivamente. O pico do Cl 2p, em torno de 198 eV, corresponde à espécie cloro presente na amostra.

Os espectros obtidos revelam que há íons de cloro na superfície dos sólidos Ru/CeO<sub>2</sub> NCNR, NCR500 e C400NR. Portanto, o cloro não foi totalmente eliminado, mesmo após os tratamentos térmicos de calcinação a 673K ou de redução a 773K. Tal constatação está de acordo com estudos realizados com catalisadores de Rh/CeO<sub>2</sub> (KONDARIDES et al., 1998) e de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MAZZIERI et al., 2002). Nestes estudos os autores também encontram íons cloro em suas amostras preparadas a partir de precursores clorados, mesmo após terem sido submetidas a redução com hidrogênio a 573K e 673K, respectivamente.



**Figura 3.11: Espectro XPS do Cloro no catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> NCNR.**

Pelas Figuras 3.12 e 3.13 nota-se uma diminuição do pico de cloro para os sistemas reduzidos a 773K ou calcinados a 673K, respectivamente, em relação ao catalisador NCNR (Figura 3.11).

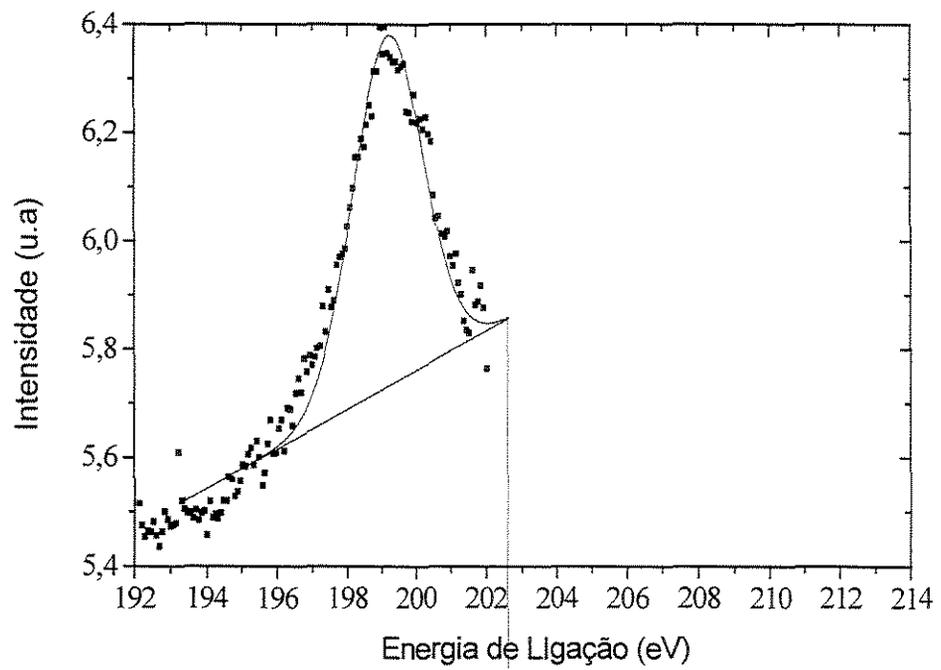


Figura 3.12: Espectro XPS do Cloro no catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> NCR500.

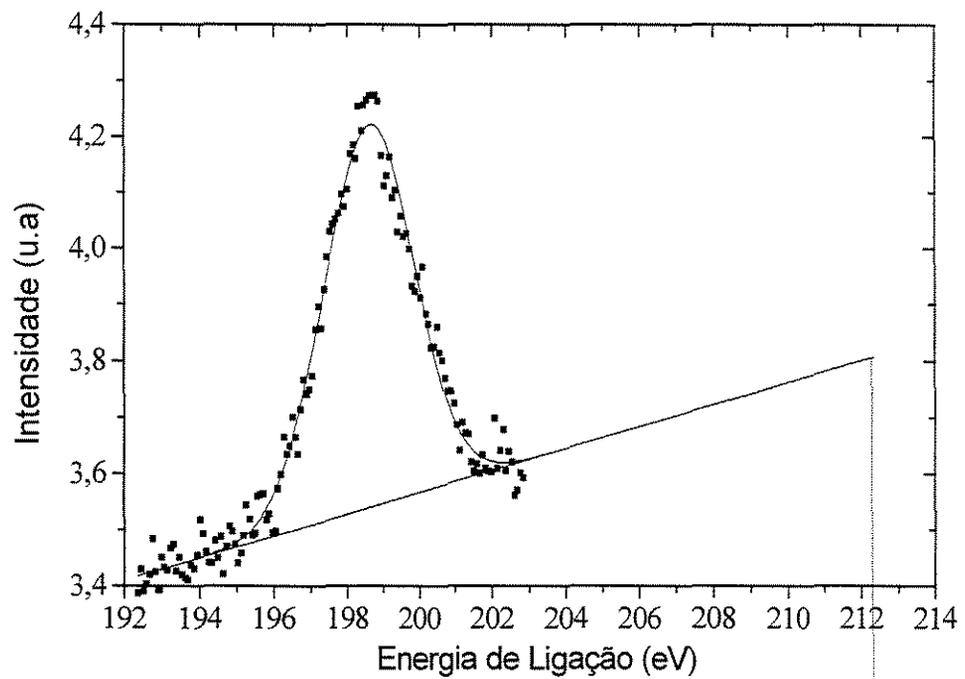


Figura 3.13: Espectro XPS do Cloro no catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> C400NR.

Para o cálculo das razões atômicas Ru/Cl 2p empregou-se a concentração da linha do Ru 3d5/2, pois a do Ru 3d3/2 sobrepõe-se à linha de Cl 1s. As razões atômicas Ru/Cl 2p estão dadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3: Razões atômicas Ru/Cl para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub>.**

Catalisador	Razões atômicas (~20%) Ru/Cl 2p
NCNR	0,3
NCR500	2,1
C400NR	1,6

Os resultados da Tabela 3.3 mostram que o catalisador NCNR possui uma elevada quantidade de cloro. Após o tratamento de calcinação a 673K (C400NR), o teor de cloro na amostra diminui significativamente (cerca de 80%). Para o tratamento de redução direta a 773K (NCR500), a quantidade de cloro diminui um pouco mais (cerca de 86%), com relação à amostra C400NR.

Os valores de referência das energias de ligação do Ru para os prováveis componentes presentes nos catalisadores preparados são dados na Tabela 3.4:

**Tabela 3.4: Energia de Ligação do Ru (eV).**

Componente	Energia de Ligação do Ru (eV)
Ru <sup>0</sup>	280.0
RuO <sub>2</sub>	280.7 a 281.5
RuO <sub>3</sub>	282.5
RuCl <sub>3</sub>	281.8
CeO <sub>2</sub>	882.4

Fonte: url: [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)

A Tabela 3.5 apresenta as energias de ligação obtidas para as espécies presente nas amostras.

**Tabela 3.5: Energia de ligação obtida experimentalmente para os componentes presentes nos catalisadores.**

Catalisador	Energia de Ligação (eV)				
	C 1s	O 1s	Cl 2p	Ru 3d5/2	Ce 3d5/2
NCNR	286.9	533.3	197.7	281.4	882.3
		531.4	199.4		
		529.3			
NCR500	289.1	533.5	199.2	280.6	882.2
		532.2			
		529.8			
C400NR	287.5	533.2	198.6	281.2	882.9
		531.7			
		529.7			

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 3.5 com os da Tabela 3.4, verifica-se que na amostra NCNR o rutênio pode se encontrar tanto na forma de  $\text{RuO}_2$  ou de  $\text{RuCl}_3$ . Contudo, considerando-se que esse catalisador não foi submetido a tratamento de calcinação nem de redução após a impregnação, é plausível a hipótese de que o Ru se encontra na forma de  $\text{RuCl}_3$ . Já o catalisador NCR500 tem uma energia de ligação bem próxima às das fases  $\text{RuO}_2$  e  $\text{Ru}^0$ . Portanto, nesse sólido ambas as fases podem estar

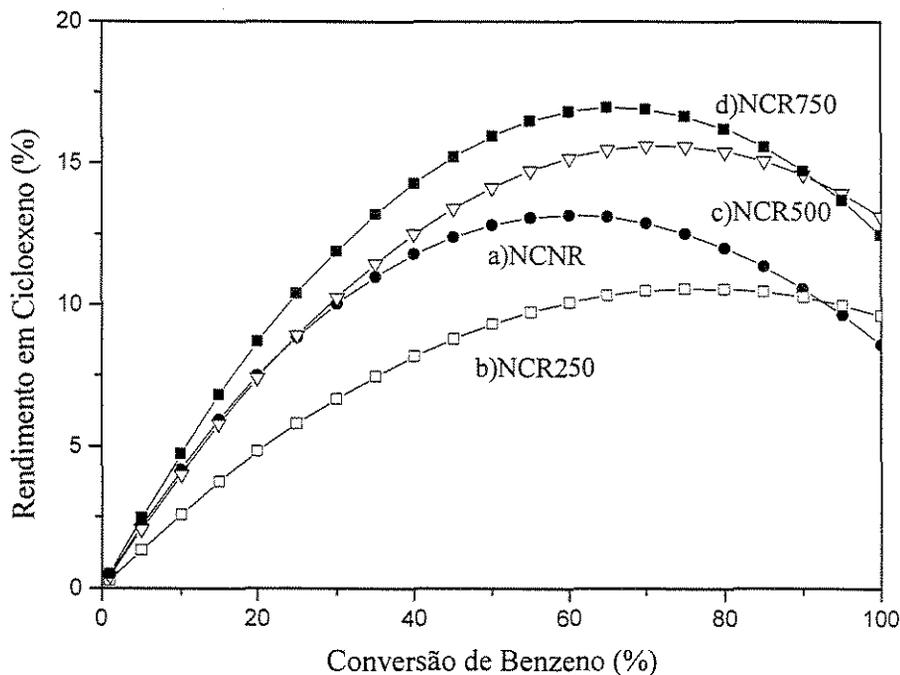
presente. No entanto, é provável que o Ru se encontre principalmente na forma metálica e uma pequena parte na forma óxida, como sugerem os resultados obtidos com os ensaios de RTP. Para o sólido C400NR, o Ru provavelmente está na forma de  $\text{RuO}_2$ , como sugere REYES et al. (1997). Nesse caso do sistema C400NR, vale observar que a energia de ligação do Ce (882.9 eV) é ligeiramente superior às dos sólidos NCNR (882.3 eV) e NCR500 (882.2 eV). Tal diferença pode ser uma indicação de que o  $\text{CeO}_2$  sofreu modificações induzidas pelo tratamento de calcinação a 673K.

### 3.7 - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO

Os resultados obtidos para os desempenhos catalíticos dos sólidos Ru/ $\text{CeO}_2$  na reação de hidrogenação parcial do benzeno estão apresentados nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.16, por meio dos quais serão analisadas a influência do tratamento de redução, do tratamento de calcinação e do cloro residual nos catalisadores de Ru/ $\text{CeO}_2$ , respectivamente.

A Figura 3.14 apresenta os rendimentos em cicloexeno obtidos ao longo da reação, para os catalisadores de Ru/ $\text{CeO}_2$  submetidos a diferentes temperaturas de redução (523K, 673K e 1023K).

Os resultados da Figura 3.14 e da Tabela 3.6 mostram um rendimento máximo de 17% para uma conversão de 65% no caso do sólido NCR750 (Figura 3.14 d), o qual apresenta os maiores rendimentos. O catalisador NCR500 (Figura 3.14 c) apresenta comportamento semelhante ao do sistema NCR750. Já com o sistema NCR250 (Figura 3.14 b) obteve-se um rendimento máximo de apenas 9%, numa conversão de 70%, enquanto que o sólido NCNR (Figura 3.14 a), apresentou um rendimento máximo de 13% para uma conversão de 60%. Cabe observar, que os sistemas estudados apresentam um rendimento máximo para conversões relativamente elevadas (entre 60% e 70%), o que é muito interessante do ponto de vista produtivo. Após alcançar o rendimento máximo, o rendimento do catalisador decresce, devido à hidrogenação do cicloexeno em cicloexano.



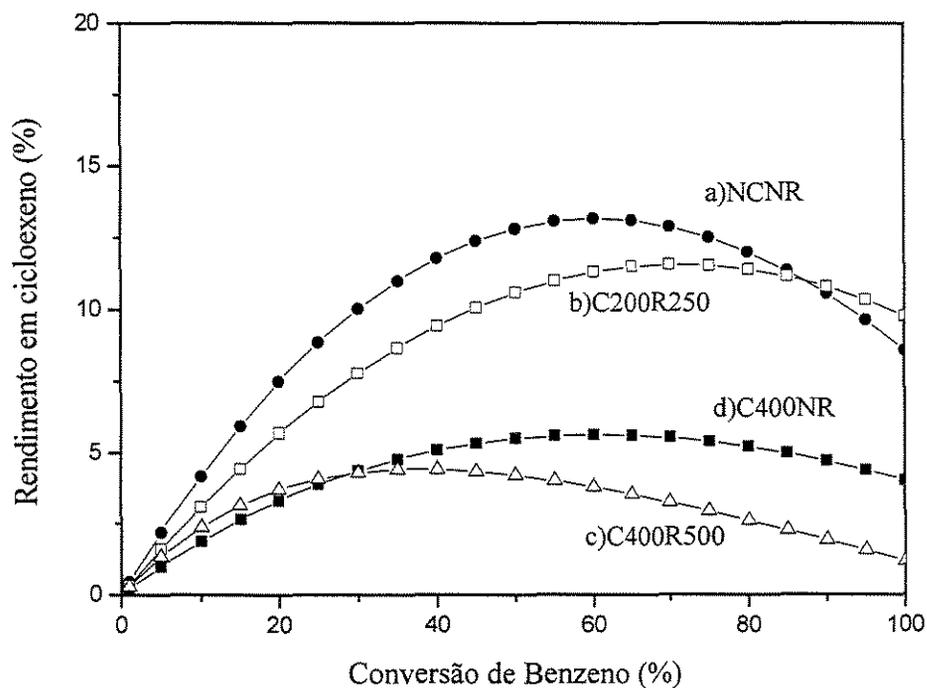
**Figura 3.14: Influência do tratamento de redução sobre o rendimento do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação do benzeno.**

No que se refere à atividade catalítica dos sistemas em questão, observa-se, pelos dados da Tabela 3.6, que o catalisador NCNR apresentou uma velocidade inicial de 110 mmol de H<sub>2</sub>/(min.L.g<sub>cat.</sub>), a qual é muito maior do que a obtida com os demais sistemas. Apesar da velocidade inicial do sólido NCR750 ser a mais baixa dentre esses sistemas, o catalisador apresentou rendimentos e seletividade inicial superiores aos dos demais catalisadores da Tabela 3.6. No entanto, apesar dos rendimentos serem um pouco menores para o catalisador NCR500, em relação ao sistema NCR750, esse sólido possui uma maior atividade catalítica inicial. Sendo assim, o sistema NCR500 se apresenta como um catalisador dos mais interessantes para a hidrogenação parcial do benzeno.

**Tabela 3.6: Desempenhos dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas na hidrogenação parcial do benzeno.**

Catalisador	R <sub>Máximo</sub> (%)	X (%)	S <sub>0</sub> (%)	Velocidade Inicial (mmolH <sub>2</sub> /l.min.g <sub>cat.</sub> )
NCNR	13	60	46	110
NCR250	9	70	28	68
NCR500	16	70	43	49
NCR750	17	65	51	21

A influência da temperatura de calcinação sobre o rendimento dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> será analisada com base nos resultados apresentados na Figura 3.15.



**Figura 3.15: Influência do tratamento de calcinação e/ou redução sobre o rendimento do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação do benzeno.**

Os maiores rendimentos observados são os do sistema NCNR (Figura 3.15a), que não foi calcinado nem reduzido. Na seqüência, o catalisador C200R250 (Figura 3.15b) levou a valores de rendimentos próximos aos obtidos com o catalisador NCNR. Em particular, os sistemas que sofreram o tratamento de calcinação a 673K (Figura 3.15 c e d) levaram aos menores rendimentos, mesmo após redução sob fluxo de hidrogênio a 773K. O rendimento máximo obtido para o sistema C400NR foi de 5,7% em apenas 60% de conversão, enquanto que com o sistema C400R500 o rendimento máximo foi em torno de 4,3% para uma conversão de 30%.

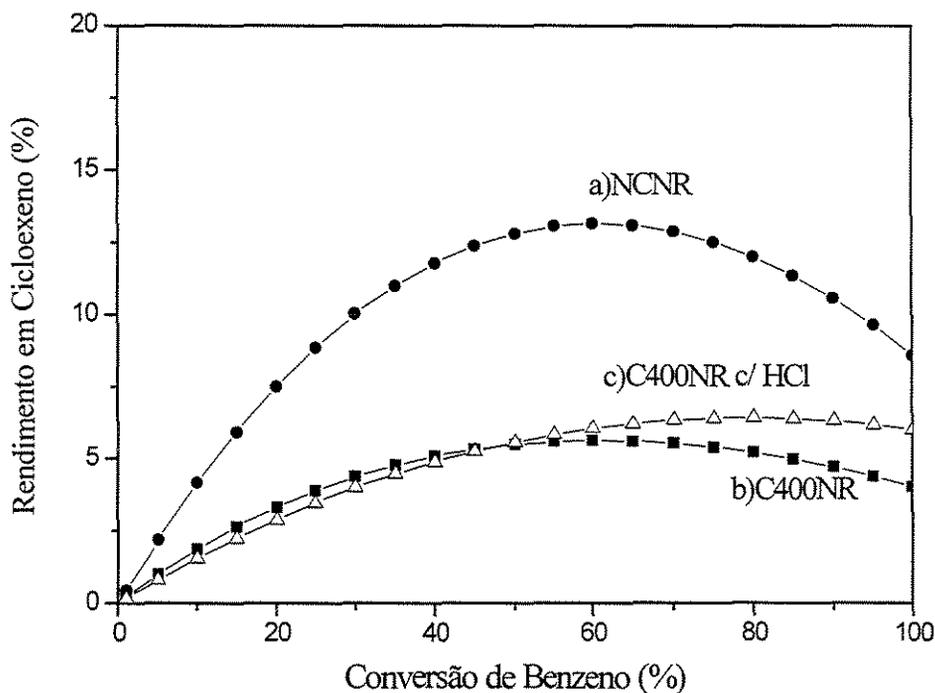
Dentre os sistemas relacionados na Tabela 3.7, o maior valor da taxa inicial, é a do catalisador NCNR, seguido pelo do sistema C200R250, sendo esses valores de 110 e 80 mol de  $H_2$ /(min.L.g<sub>cat.</sub>), respectivamente. Os sólidos calcinados previamente a 673 K (C400NR e C400R500), além de apresentarem rendimentos menores em relação aos sistemas NCNR e C200R250, também mostraram velocidades iniciais muito baixas (em torno de 20 unidades). Em relação à seletividade inicial, verifica-se pelos dados da Tabela 3.7 que o sólido NCNR também apresenta o melhor desempenho (46% para seletividade inicial). Já o sistema C400NR apresenta-se como o menos seletivo para reação de hidrogenação parcial do benzeno, com uma seletividade inicial de 21%.

**Tabela 3.7: Desempenhos dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> calcinados e/ou reduzidos a diferentes temperaturas na hidrogenação do benzeno.**

Catalisador	R <sub>Máximo</sub> (%)	X (%)	S <sub>0</sub> (%)	Velocidade Inicial (mmolH <sub>2</sub> /l.min.g <sub>cat.</sub> )
NCNR	13	60	46	110
C200R250	10	70	33	80
C400R500	4,3	30	30	21
C400NR	5,7	60	21	20

Portanto, os desempenhos catalíticos verificados com os sistemas C400NR, C400R500 e C200R250 mostram que o tratamento de calcinação, em particular a 673K, é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico dos sólidos Ru/CeO<sub>2</sub>. Essa influência prejudicial da calcinação pode estar provavelmente relacionada com a oxidação profunda do rutênio, induzida pelo processo de calcinação a 673K sob ar, como sugerem os ensaios de RTP e as análises de XPS. É possível que o processo de calcinação leve a uma forte interação Ru-CeO<sub>2</sub>, cuja a intensidade aumentaria com a temperatura de redução (FEITOSA et al., 2002). Por sua vez, o CeO<sub>2</sub> pode também afetar fortemente o estado de oxidação do rutênio, uma vez que esse óxido possui como característica a capacidade de armazenar O<sub>2</sub> (IMAMURA et al., 2002).

A Figura 3.16 e a Tabela 3.8 resumem os resultados dos desempenhos catalíticos obtidos para os catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> calcinados a 673K, sem e com a adição de cloreto ao sistema.



**Figura 3.16: Influência do cloro sobre o rendimento do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> C400NR na reação de hidrogenação do benzeno.**

Para efeitos comparativos, incluiu-se na mesma Tabela 3.8 os resultados relativos ao sistema NCNR. Os resultados dos testes catalíticos (Figura 3.16), revelam que a adição de cloreto ao sólido C400NR aumentou o rendimento em cicloexeno para conversões acima de 60% quando o cloreto é adicionado ao catalisador. Tal resultado reforça a suposição de que o cloro tem um papel importante no desempenho de catalisadores de Ru, quando empregados na hidrogenação parcial do benzeno na presença de água. O expressivo valor do rendimento final, obtido no caso do sólido impregnado com HCl (cerca de 5%), leva a crer que o cloro promove a hidrofiliabilidade do catalisador. Em relação à atividade catalítica, os valores das velocidades iniciais apresentados na Tabela 3.8, mostram que a mesma não variou significativamente com a adição de cloreto, o mesmo ocorrendo quanto à seletividade inicial.

**Tabela 3.8: Influência do cloro no desempenho dos catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> calcinados a 673K na hidrogenação parcial do benzeno.**

Catalisador	R <sub>Máximo</sub> (%)	X (%)	S <sub>0</sub> (%)	Velocidade Inicial (mmolH <sub>2</sub> /l.min.g <sub>cat.</sub> )
NCNR	13	60	46	110
C400NR	5,7	60	21	20
C400NR c/ HCl	6,3	80	17	19

Os resultados de XPS e EDX mostraram que os valores do cloro residual presente nos catalisadores NCR500 e C400NR são muito próximos, enquanto que seus desempenhos catalíticos são bastante diferentes. Portanto, o efeito do cloro residual não deve ser o principal responsável pelo desempenho dos catalisadores. No caso do presente estudo, os resultados indicam que o principal efeito sobre desempenho catalítico é oriundo do suporte CeO<sub>2</sub>, que promove uma oxidação profunda do Ru, após calcinação a 673K.

A tabela 3.9 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  obtidos para os catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> testados na reação de hidrogenação parcial do benzeno.

**Tabela 3.9: Parâmetros cinéticos das reações.**

Catalisador	$k_1 * 10^3 (s^{-1})$	$k_2 * 10^3 (s^{-1})$	$k_3 * 10^3 (s^{-1})$	$k_2/k_1 (\alpha)$	$k_3/k_1 (\beta)$
NCNR	24,3	72,9	28,4	3	1,1
NCR250	8,5	18,7	22,1	2,2	2,6
NCR500	10,2	18,4	13,6	1,8	1,3
NCR750	4,9	9,8	4,7	2	0,96
C200R250	12,8	32	25,6	2,5	2
C400R500	3,1	43,4	7,1	14	2,3
C400NR	2	14	7,5	7	3,8
C400NR c/ HCl	1,4	4,5	7	3,2	5

## CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos no presente estudo confirmam as observações de que os catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> são sistemas bastante promissores para a obtenção de cicloexeno, por meio da hidrogenação parcial de benzeno em sistemas reacionais trifásico, com a presença de água e TiCl<sub>3</sub>.

As análises de XPS e de EDX mostram que os teores de cloro residual são praticamente os mesmos para os sistemas Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado a 673K e não reduzido, e Ru/CeO<sub>2</sub> não calcinado e reduzido a 773K. Os tratamentos de simples calcinação a 673K, bem como de redução direta a 773K, conduzem a uma decloração em torno de 80% para ambos os catalisadores.

As micrografias dos sólidos preparados revelam que os cristalitos do suporte CeO<sub>2</sub>, no caso do catalisador Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado a 673K e não reduzido, se encontram na forma de grandes blocos, evidenciando um processo de sinterização da céria durante a etapa de calcinação.

Por sua vez, as análises de quimissorção de oxigênio mostram que as partículas de rutênio metálico são aproximadamente do mesmo tamanho no sistema Ru/CeO<sub>2</sub> não calcinado e reduzido a 773K e no sólido Ru/CeO<sub>2</sub> calcinado a 673K e reduzido a 773K. Dessa forma, tais resultados indicam que a calcinação tem pouca influência sobre a dispersão metálica no catalisador Ru/CeO<sub>2</sub>.

Os resultados da redução à temperatura programada dos catalisadores estudados sugerem que uma oxidação profunda do Ru é induzida pelo tratamento de calcinação, em particular para a temperatura de 673K. Por outro lado, a redução direta do sólido Ru/CeO<sub>2</sub> parece levar à formação de partículas de rutênio metálico estáveis (resistentes à oxidação do metal pelo oxigênio do ar).

Na reação de hidrogenação parcial do benzeno, o tratamento de calcinação a 673K, seguido ou não de redução a 773K, é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO<sub>2</sub>. Por sua vez, a redução direta entre temperaturas de 573K e 773K conduz

a catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> ativos, os quais chegam a apresentar rendimentos máximos em cicloexeno da ordem de 17%.

De modo geral, o conjunto de resultados obtidos confirma a hipótese de que o desempenho catalítico do sistema Ru/CeO<sub>2</sub> pode ser influenciado pelo cloro residual no sólido, oriundo do precursor clorado RuCl<sub>3</sub>. Contudo, os efeitos do suporte CeO<sub>2</sub> sobre o rutênio, em particular no processo de redução e oxidação do metal, parece ter um papel fundamental no desempenho do catalisador.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se o desenvolvimento de um estudo relativo ao papel do suporte CeO<sub>2</sub> sobre as propriedades adsorptivas do rutênio. Para tanto, uma técnica que pode ser muito útil é o TPD de H<sub>2</sub>, CO ou NO, assim como de benzeno e cicloexeno. Através das análises de TPD também é possível observar o efeito do cloro sobre as propriedades do suporte CeO<sub>2</sub>, uma vez que a presença de cloro no catalisador pode levar à formação de fases do tipo CeOCl, responsáveis pela redução de Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup>.

Outros pontos importantes podem ser esclarecidos por meio de um estudo comparativo entre catalisadores de Ru/CeO<sub>2</sub> e sistemas de Ru suportado em óxido não redutível, como por exemplo o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesse caso, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução também pode trazer importantes informações acerca do fenômeno de interação metal-suporte.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ARICH, G., KIKIC, I., ALESSI, P. Liquid-liquid equilibrium for activity-coefficient determination. *Chem. Eng. Sci.* v.30, p.187, 1975 apud SILVA, J.W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn e catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.

AUGUSTINE, R.L. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemistry*. Marcel Dekker, Inc. 1996. Cap.5: Reaction Variables, p.67-78.

BARBIER, Jr. J., MARSOLLIER, F., DUPREZ, D.; Reduction of nitrates by dihydrogen in CeO<sub>2</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A*, v.99, p.11,1992.

BERNAL, S., BOTANA, F.J., GARCIA, R., KANG, Z., LÓPEZ, M.L., PAN, M., RAMÍREZ, F., RODÍGUEZ-IZQUIERDO, J.M. Characterization of rare earth oxide supported metal catalysts. study of some ceria supported rhodium phases. *Catalysis Today*, v.2, p.653,1988.

BERNAL, S., CALVINO J.J., CAUQUI, M.A., GATICA, J.M., LARESE, C., OMIL J.A.P., PINTADO, J.M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO<sub>2</sub> (NM: noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, v.50, p.175, 1999.

BETANCOURT, P., RIVES A., HUBAUT, R., SCOTT, C.E, GOLDWASSER, J. A study of the ruthenium-alumina system. *Applied Catalysis A: General*. v.170, p.307, 1998.

CARVALHO, C.M., *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: influência do promotor zinco*. Campinas(SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.

DELANÖE, F., ACEDO, B., KARPEL, V.L.N, LEGUBE, B. Relationship between the structure of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.29, p.315, 2001.

DÖBERT, F., GAUBE, J. Kinetics and reaction engineering of selective hydrogenation of benzene towards cyclohexene. *Chemical Engineering Science*. v.51, n°11, p.2873, 1996.

ERTL, G., KNOZINGER, H., WEITKAMP, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Germany: VCH, v.22, p.442, 1997.

FIGUEIREDO, J.L., RIBERIRO, R.F. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Edição de Fundação Calouste Gulbenkion, 1989.

FISCHER, R., DOSTALEK, R., MAROSI, L. Basf Alktingellschaft. *Preparation of cyclohexene by partial hydrogenation of benzene*. Patent: USS5589600, 1995.

FEITOSA, L.F., RIGUETTO, B.A., BUENO, J.M.C, MARQUES, C.M.P. Estudo dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub> utilizando a técnica Drifts com adsorção de monóxido de carbono. *V Encontro Regional de Catálise – Conferências e Resumos*. p.32, 2002.

HRONEC, M., CVENGROSOVÁ, Z., KRÁLIK, M., PALMA, G., CORAIN, B. Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*. v.105, p.25, 1996.

IMAMURA, S., TANIGUCHI, Y., IKEDA, Y., HOSOKAWA, S., KANAI, H., ANDO, H. Reduction behavior of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity for wet oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett*. V.76, n°2, p.201, 2002.

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

KEPINSKI, L., OKAL, J. Occurrence and mechanism of formation of CeOCl in Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*. V.192, p.48, 2000.

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

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

KONDARIES, D.I, VERYKIOS, X.E. Effect of chlorine on the chemisorptive properties of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts studied by XPS and temperature programmed desorption techniques. *Journal of Catalysis*. v.174, p.52, 1998.

MAZZIERI, V., COLOMA-PASCUAL, F., GONZÁLEZ, M., L'ARGENTIERE, P., FÍGOLI, N. Preparation of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from RuCl<sub>3</sub>. *Reaction Kinet. Catal. Lett.* v.76, n1, p.53, 2002.

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

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

MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G., MERCANDANTE, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, v.159, p.253, 1996.

MIZUKAMI, F., NIWA, S., OHKAMA, S., KATAYAMA, A. Properties of sol-gel derived Ru/Cu/SiO<sub>2</sub> catalysis an role of water in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with the catalysts. *Heterogeneous Catalysis an Fine Chemical III*. Amestedam: M.Guisnet, et.al. eds., Elsevier, p.337, 1993.

MONTEIRO,R.S., *Influência da preparação e da concentração de CeO<sub>2</sub> em catalisadores de Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Rio de Janeiro (RJ): Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1993. Tese de Mestrado apud ZOTIN, F.M.Z. *Estudo das propriedades fisico-químicas de catalisadores á base de CeO<sub>2</sub> e Pd-CeO<sub>2</sub> modificados por alcalinos*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995. Tese de Doutorado.

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

MOURA, A.G. Campinas(SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. Tese de Doutorado, em andamento.

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

NIWA, S., MIZUKAMI, F., TOBA, M., TSUCHIYA, T., SHIMIZU, K., IMAI, S., IMAMURA, S. in Preparation of Catalysts IV (B. DELMON, P.GRANGE, P.A., JACOBS and G. POLENET, Eds.) Elsevier, p.45, 1987 apud MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G., MERCANDANTE, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, v.159, p.253, 1996.

NUNES, P.P., ALMEIDA, V.C. Influência do sal precursor nas características dos catalisadores de Ru suportado em sílica e alumina. *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. v.19, p.467, 1990.

OLIVEIRO, L., BARBIER, J., DUPREZ, D., WAHYU, H., PONTON, J.W., METCALFE I.S., MANTZAVINOS, D., Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*.v.35, p.1, 2001.

ONDENBRAND, C.U.I., LUNDIN, S.T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a unsupported ruthenium catalyst: Effect of poisons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* v.31, p.660, 1981.

PÉZ, G.P., CRISSEY, R.K., Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with zirconium hydride catalyst. *J. of Molecular Catalysis.* v.21, p.393, 1983.

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

REYES, P., KÖNIG, M.E., PECCHING, P., GRANADOS, M.L., FIERRO, J.L.G. O-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts. *Catalysis Letters* . v.46, p.71, 1997.

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

ROCHIN, L., TONILO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru catalyst suspended in an aqueous solution in a mechanically agitated tetraphase reactor - A study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and of cyclohexene. *Applied Catalysis A.* v.208, p.77, 2001.

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

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

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

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

SPINACÉ, E.V., VAZ, J.M., PENTEADO, J.C.P. Estudo da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno catalisada por Ru/SiO<sub>2</sub>. *11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*. p.461, 2001

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

TOURNAYAN, L., MARCILIO ,N.R., FRETY, R. Promotion of hydrogen uptake in cerium dioxide. *Applied Catalysis*. v.78, p.31, 1991.

TROVARELLI, A., DOLCETTI, G., LEITEMBURG, C., KASPAR, J., FINETTI, P., SANTONI, A. Rh-CeO<sub>2</sub> interaction induced by high-temperature reduction. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans*. v.88(9), p.1311, 1992

XIE, S., QIAO, M., LI, H., WAMG, W., DENG, J.P. A novel Ru-B/SiO<sub>2</sub> amorphous catalyst used in benzene-selective hydrogenation. *Applied Catalysis A*. v.176, p.129, 1999.

YAO, H.C., YU YAO, Y.F. Ceria in automotive exhaust catalysts -1. Oxygen storage. *Journal of Catalysis*. V.86, p.86, 1984.

ZAFARIS, G.S., GORTE, R.J. A study of CO, NO e H<sub>2</sub> adsorption on model Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Surface Science*. V.276, p.86, 1992.

ZAFARIS, G.S., GORTE, R.J. Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh. *Journal of Catalysis*. v.139, p.561, 1993.

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

ZOTIN, F.M.Z. *Estudo das propriedades físico-químicas de catalisadores á base de CeO<sub>2</sub> e Pd-CeO<sub>2</sub> modificados por alcalinos*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995. Tese de Doutorado.

ZOTIN, F.M.Z., TOURNAYAN, L., VARLOUD, J., PERRICHON, V., FRÉTY, R. Temperature-programmed reduction: limitation of the technique for determining the extene of reduction of either pure ceria or ceria modified by additives. *Applied Catalysis A*. v.98, p.99, 1993.