

i

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

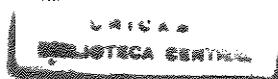
**"INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS Fe, Sn e Zn  
EM CATALISADORES À BASE DE RUTÊNIO  
PARA A HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO  
BENZENO"**

**Autor:** José Wilson da Silva

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

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

Agosto - 2000  
Campinas - São Paulo - Brasil



UNIDADE	30		
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP		
	SL38i		
V.	Ex.		
TOMBO DE:	43148		
PROC.	16-278100		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	RS 11,00		
DATA	02/12/00		
N.º CPD			

CM-00153265-9

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

Si38i

Silva, José Wilson da

Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno / José Wilson da Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

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

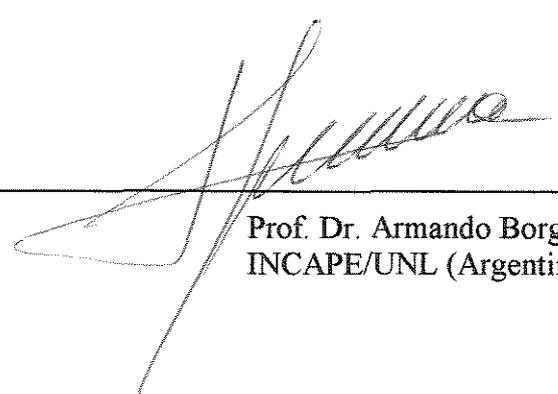
1. Hidrogenação. 2. Benzeno. 3. Rutênio. 4. Óxidos.  
5. Ferro. 6. Estanho. 7. Zinco. I. Cobo, Antonio José Gomez. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de mestrado defendida por José Wilson da Silva em 29 de Agosto de 2000 e aprovada pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



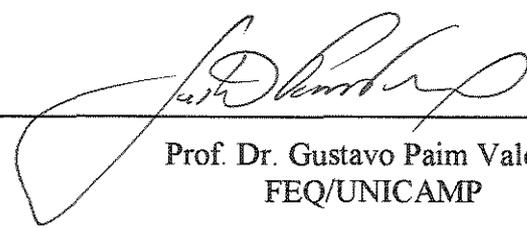
---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo  
FEQ/UNICAMP



---

Prof. Dr. Armando Borgna  
INCAPE/UNL (Argentina)



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença  
FEQ/UNICAMP

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de Mestrado defendida por José Wilson da Silva e aprovada pela Banca Examinadora em 29 de Agosto de 2000.



---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo  
Orientador

*À Deus, aos meus pais e irmãos pelo incentivo e amizade.*

## AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, tão importante para a minha formação profissional, quero externar minha gratidão àqueles que contribuíram para sua realização.

Ao Professor Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação e amizade ao longo deste período.

À professora Dra. Elizabete Jordão, pela sua disponibilidade e empenho em solucionar problemas do dia-a-dia do LDPC (Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos).

Ao Sandro, técnico do LDPC, pela amizade, disposição ao trabalho e valiosas discussões que vieram enriquecer este trabalho.

Ao amigo Marco Fraga, pela amizade e sinceridade nas suas valiosas críticas/sugestões, fornecidas durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Marlus e Marilza, pela amizade e acolhida nos meus primeiros dias em Campinas.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico) pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo.

Às amigas Dulce Melo e Waldênia Solano, eternas incentivadoras e responsáveis pelo meu primeiro contato com a vida científica.

Aos amigos Marcos Paulo e João por disponibilizar seus computadores nos vários momentos que necessitei.

Aos amigos do curso de pós graduação: Ana Valéria, Adriana, Giselle, Cleider, Adler, Carla, Macieira, Marconi, Urso, Marco, Cristiano, Igor, Ribas, Lurdinha, Fred, Marcão, Márcio, Everaldo, Edna, William, Mossoró, Anouar, Alex, , Jorge, Jarbas, Sérgio, Hélio, Espeto, Arlan e os demais que me tenham fugido à memória, pelos momentos de alegria e companherismo, tão importantes quando se está distante da família.

Aos amigos Jairo e Elaine, André e Josenilda, Beto e Cida, Graça e Raimundo, Quinho, Everton, Liedson, Vitor, Deusdette, Wolber que mesmo distantes, sempre estiveram próximos através dos laços de amizade que nos aproxima.

Em especial à Josi pelo apoio, compreensão e carinho.

*“O amor e o ódio dos átomos são a  
causa da inquietação do mundo”.*

Demócrito.

**SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xxi
RESUMO	xxiii
ABSTRACT	xxv
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 - REVISÃO DA LITERATURA	
1.1. Hidrogenação Parcial do Benzeno	7
1.1.1. Características da Reação	7
1.1.2. Importância Industrial do Cicloexeno	9
1.1.3. Catalisadores	10
1.2. O Meio Reacional	12
1.2.1. O Efeito da Água	13
1.2.2. Solventes	14
1.2.3. Aditivos	15
1.3. Influência das Variáveis de Reação	16
1.3.1. Temperatura	16
1.3.2. Pressão	17
1.3.3. Velocidade de Agitação	19
1.4. Catalisadores à Base de Rutênio	20
1.4.1. Suportes	20
1.4.2. Sais Precursores	26
1.4.3. Sistemas Catalíticos Bimetálicos Contendo Fe, Sn e Zn	28
1.5. Conclusões	33

## Capítulo 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores	37
2.2. Caracterização dos Catalisadores	41
2.2.1. Área Superficial Específica	41
2.2.2. Análises Termogravimétricas	43
2.2.3. Redução à Temperatura Programada	44
2.2.4. Difração de Raios X	47
2.2.5. Quimissorção de Gases	48
2.3. Testes Catalíticos	51
2.3.1. Conjunto Experimental de Testes	51
2.3.2. Procedimento Experimental	53
2.3.3. Desempenho Catalítico	54

## Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo Físico-Químico dos Catalisadores	59
3.1.1. Características Texturais dos Suportes Titânia e Sílica	59
3.1.2. Caracterização Térmica dos Catalisadores	60
3.1.3. Estudo Morfológico dos Catalisadores	65
3.1.4. Dispersão Metálica	73
3.1.5. Influência dos Suportes e dos Aditivos na Formação das Fases Ativas	76
3.2. Avaliação do desempenho Catalítico	92
3.2.1. Efeitos da natureza do suporte	93
3.2.2. Influência dos aditivos Fe, Zn e Sn sobre o sistema Ru/TiO <sub>2</sub>	95
3.2.3. Influência do ferro sobre os sistemas Ru/TiO <sub>2</sub> e Ru/SiO <sub>2</sub>	101

**4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

4.1. Conclusões 107

4.2. Sugestões 108

**5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 109**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Parâmetros termodinâmicos da hidrogenação do benzeno	7
2	Representação esquemática do mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno	8
3	Rotas industriais para a produção do Nylon	10
4	Representação esquemática do meio reacional trifásico na hidrogenação do benzeno	13
5	Influência da temperatura sobre a taxa de reação e seletividade em cicloexeno na reação de hidrogenação parcial do benzeno	17
6	Influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a seletividade em cicloexeno na reação de hidrogenação parcial do benzeno	18
7	Influência da velocidade de agitação sobre a taxa de reação da hidrogenação parcial do benzeno	19
8	Influência da temperatura de redução sobre o rendimento em cicloexeno do catalisador Ru/TiO <sub>2</sub>	23
9	Influência da adição de titânio ao catalisador Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre o rendimento em cicloexeno na presença de água no meio reacional	24
10	Influência dos suportes alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e titânia (TiO <sub>2</sub> ) sobre o rendimento em cicloexeno na presença de água no meio reacional	25
11	Representação esquemática de um filme aquoso em torno de partículas de rutênio depositadas num suporte hidrofílico	26
12	Tratamentos térmicos dos catalisadores.	41
13	Representação esquemática do equipamento empregado nos ensaios de TPR.	45
14	Isotermas de adsorção de monóxido de carbono (CO) sobre catalisador à base de ferro.	50
15	Conjunto experimental utilizado para a realização dos testes catalíticos.	52

16	Consumo de hidrogênio ao longo da reação de hidrogenação do benzeno.	55
17	Termograma do cloreto de rutênio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) em atmosfera de nitrogênio.	61
18	Termograma da titânia ( $\text{TiO}_2$ ) em atmosfera de nitrogênio.	62
19	Termograma do sistema $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ em atmosfera de nitrogênio.	62
20	Termograma da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em atmosfera de nitrogênio.	63
21	Termograma do sistema $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ em atmosfera de nitrogênio.	64
22	Difratogramas de raios-X dos suportes $\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ .	65
23	Difratogramas de raios-X dos catalisadores monometálicos $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ e $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ .	66
24	Difratogramas de raios-X dos catalisadores bimetálicos $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ calcinados e reduzidos contendo elevada carga de aditivos.	68
25	Difratogramas de raios-X dos catalisadores $\text{RuFe}/\text{TiO}_2$ e $\text{RuFe}/\text{SiO}_2$ calcinados.	71
26	Difratogramas de raios-X dos catalisadores $\text{RuFe}/\text{TiO}_2$ e $\text{RuFe}/\text{SiO}_2$ calcinados e reduzidos.	72
27	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ e $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ de referência.	78
28	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ calcinados (baixo teor de aditivos).	80
29	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ calcinados (elevado teor de aditivos).	81
30	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ calcinados e reduzidos (baixo teor de aditivos).	83
31	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ calcinados e reduzidos (elevado teor de aditivos).	86
32	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ e $\text{RuFe}/\text{SiO}_2$ calcinados.	89
33	Perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ e $\text{RuFe}/\text{SiO}_2$ calcinados e reduzidos.	90
34	Efeito da natureza dos suportes $\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2$ sobre o rendimento em cicloexeno.	93

---

35	Influência da adição de ferro, zinco e estanho sobre o rendimento em cicloexeno no sistema Ru/TiO <sub>2</sub> .	95
36	Influência da adição de ferro e zinco sobre o rendimento em cicloexeno no sistema Ru/TiO <sub>2</sub> .	97
37	Influência da adição de ferro sobre o rendimento nos sistemas Ru/TiO <sub>2</sub> e Ru/SiO <sub>2</sub> .	102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Dispersão metálica (H/Ru), diâmetro de partícula (d) e atividade catalítica por sítio ativo do catalisador (TON) na hidrogenação do o-xileno	22
2	Correlação entre afinidade eletrônica e rendimento em 1-metilcicloexeno (1-MCH) para sistemas catalíticos bimetálicos.	28
3	Composição nominal dos catalisadores.	38
4	Área superficial específica ( $a_s$ ) dos suportes titânia e sílica.	59
5	Volumes de oxigênio quimissorvido ( $V_{O_2}$ ) e estimativa do diâmetro da partículas ( $d_p$ ) para os diferentes catalisadores utilizados.	73
6	Desempenho dos catalisadores Ru/TiO <sub>2</sub> e Ru/SiO <sub>2</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno.	92

## RESUMO

No presente trabalho foi investigado a influência dos aditivos ferro, zinco e estanho sobre os sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>. Para tal, a avaliação do desempenho dos catalisadores RuFe/TiO<sub>2</sub>, RuZn/TiO<sub>2</sub>, RuSn/TiO<sub>2</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno (373 K e 5 MPa), bem como sua caracterização físico-química foram as ferramentas empregadas para investigar tais influências.

Os catalisadores empregados no presente estudo foram preparados via impregnação a seco, partindo-se de soluções aquosas dos precursores clorados. Os aditivos ferro, zinco e estanho foram incorporados aos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> mantendo-se a razão atômica rutênio/aditivo constante. Os sólidos depois de impregnados foram calcinados e reduzidos (573 K), antes de serem empregados nos testes catalíticos. A caracterização física e química dos catalisadores foi realizada empregando-se fisissorção de nitrogênio, termogravimetria (TGA), difração de raios X (XRD), redução à temperatura programada (TPR) e quimissorção de oxigênio.

Os resultados dos testes catalíticos, revelaram que os aditivos ferro e zinco tornaram o sistema Ru/TiO<sub>2</sub> bem mais seletivo para cicloexeno, o produto de interesse, sendo que tal comportamento foi dependente do teor do aditivo, no caso do zinco. Por outro lado, a adição do estanho ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub> tornou-o praticamente inativo.

**ABSTRACT**

In this work the influence of Fe, Zn and Sn on Ru/TiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> was investigated. The catalytic performance of RuFe/TiO<sub>2</sub>, RuZn/TiO<sub>2</sub>, RuSn/TiO<sub>2</sub> and RuFe/SiO<sub>2</sub> was evaluated on the benzene partial hydrogenation (373 K and 5 MPa).

The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation from an aqueous solution of the chloride precursors. A constant Ru/additive atomic ratio was kept in all systems. The powders were calcined and reduced (573 K) before the catalytic testes. Some techniques were used to characterize the catalysts, namely N<sub>2</sub> adsorption, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, temperature-programmed reduction and oxygen chemisorption.

The catalysts performances revealed that the addition of Fe and Zn improved the Ru/TiO<sub>2</sub> selectivity towards the desired product ciclohexene. Such a behaviour showed to be dependent of the additive loading, particularly for Zn. On the other hand, the addition of tin to the same system (Ru/TiO<sub>2</sub>) exhibited a negative effect since the catalyst showed to be practically inactive in the reaction.

## INTRODUÇÃO

A hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno é uma reação química que vem despertando o interesse de diversas indústrias (NAGAHARA e KONISHI (1988), DRINKARD (1975)) e centros acadêmicos (ODENBRAND e LUNDIN (1981), STRUIJK e SCHOLTEN (1990)) que atuam na área de síntese orgânica. Isto tem ocorrido principalmente em função da possibilidade de obtenção do cicloexeno, diretamente a partir da hidrogenação do benzeno. Esta é uma alternativa interessante, pois viria substituir o processo de oxidação catalítica do cicloexano, ainda bastante difundido, mas que do ponto de vista econômico e de impacto ambiental é inferior à rota benzeno → cicloexeno (SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997)). Tamanho interesse na produção do cicloexeno é justificado pela sua dupla ligação, altamente reativa, a qual confere ao cicloexeno a posição de matéria-prima básica para a obtenção de diversos compostos intermediários, utilizados na síntese de produtos finais importantes no dia-a-dia do homem (WEISSERMEL e ARPE (1990)). Um exemplo disso são o Nylon 6.6 e 6, obtidos a partir dos intermediários cicloexanol e cicloexanona, respectivamente.

Embora sejam vários os atrativos para com relação à obtenção do cicloexeno via hidrogenação parcial do benzeno existe uma dificuldade importante. Esta encontra-se relacionada à termodinâmica da reação, a qual favorece a formação do cicloexano frente ao cicloexeno (JANZ (1954)). Contudo, este obstáculo tem sido superado pela utilização de catalisadores em meio reacional trifásico. Segundo a literatura, dentre todos os metais estudados, o rutênio mássico associado à presença de aditivos (sais metálicos e solventes orgânicos) no meio reacional, foi o catalisador que apresentou os melhores desempenhos (atividade e seletividade) na produção do cicloexeno a partir do benzeno (STRUIJK *et al.* (1992)). No entanto, inconvenientes como corrosão dos equipamentos no processo e dificuldade de separação dos produtos de reação, ocasionados pela utilização de tais aditivos, tem feito com que as pesquisas mais recentes tenham sido direcionadas no sentido do desenvolvimento de catalisadores suportados (NIWA *et al.* (1986)). Embora estes catalisadores ainda não tenham atingido o mesmo nível de desempenho alcançado pelos catalisadores mássicos, eles são extremamente promissores. Isto porque permitem que o aditivo metálico seja incorporado ao suporte, e que as quantidades do metal nobre empregado sejam reduzidas. Além disso, possibilitam a escolha do suporte, de modo que

este venha colaborar na maximização do produto de interesse, como no caso da hidrogenação do benzeno a cicloexeno, onde um suporte hidrofílico e macroporoso é a escolha mais adequada (SOEDE (1996)).

Dentro deste contexto, durante os últimos oito anos, diversos estudos voltados à hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno foram desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa (LDPC/FEQ/UNICAMP). Assim, MERTZWEILLER *et al.* (1993) estudaram a influência do suporte (alumina e carvão), do solvente (metilcicloexano, octanol e isopropanol) e das condições de reação (temperatura, pressão de hidrogênio, tempo de ativação *in situ* e massa de catalisador) para a hidrogenação parcial do benzeno em meio trifásico. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar o tipo de suporte, solvente e as condições reacionais mais adequadas à obtenção do cicloexeno. Em um trabalho posterior, CARVALHO (1996) estudou a influência do promotor zinco no catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, constatando que a presença deste promotor num teor otimizado foi importante para elevar o rendimento em cicloexeno. Por sua vez, MOURA (1998) estudou a influência da natureza do suporte (titânia e alumina) e da adição de titânio ao catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a formação do cicloexeno a partir da hidrogenação do benzeno. O autor constatou que o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, reduzido a 473K apresentou um desempenho (seletividade e rendimento) superior ao sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado nas mesmas condições.

Outros trabalhos também foram muito importantes para a definição dos objetivos do presente estudo, como aquele desenvolvido por RICHARD *et al.* (1996). Segundo os autores, quanto menor a afinidade eletrônica do aditivo incorporado ao catalisador, tanto melhor é o seu desempenho (rendimento) na obtenção de cicloolefinas. Por sua vez, os estudos realizados por CHEAH *et al.* (1992), mostraram que quanto maior o teor do aditivo estanho em catalisadores à base de rutênio, menor a capacidade do rutênio em adsorver ligações olefínicas. Esta propriedade pode ser positiva no caso da hidrogenação parcial do benzeno, pois uma diminuição na força de adsorção do benzeno poderia aumentar a formação do cicloexeno em detrimento da hidrogenação total, segundo o mecanismo proposto por HORIUTI e POLANYI (1934).

Desta forma, com base nos trabalhos mencionados e em outras informações disponíveis na literatura especializada, o presente estudo tem o objetivo de investigar a influência dos aditivos ferro e zinco (metais de baixa afinidade eletrônica), bem como do estanho (elevada afinidade eletrônica) sobre o desempenho catalítico do rutênio suportado

em titânia (óxido redutível) e sílica (óxido não redutível). Para tanto, foram preparados catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>, contendo teores variados de aditivo, a partir de precursores clorados dos metais. Os catalisadores preparados foram empregados na reação de hidrogenação do benzeno em meio reacional trifásico. Com vistas a obter uma melhor compreensão dos resultados obtidos nos testes catalíticos, os catalisadores foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (área superficial específica), difração de raios X, quimissorção de oxigênio e redução à temperatura programada (TPR).

## **Capítulo 1**

---

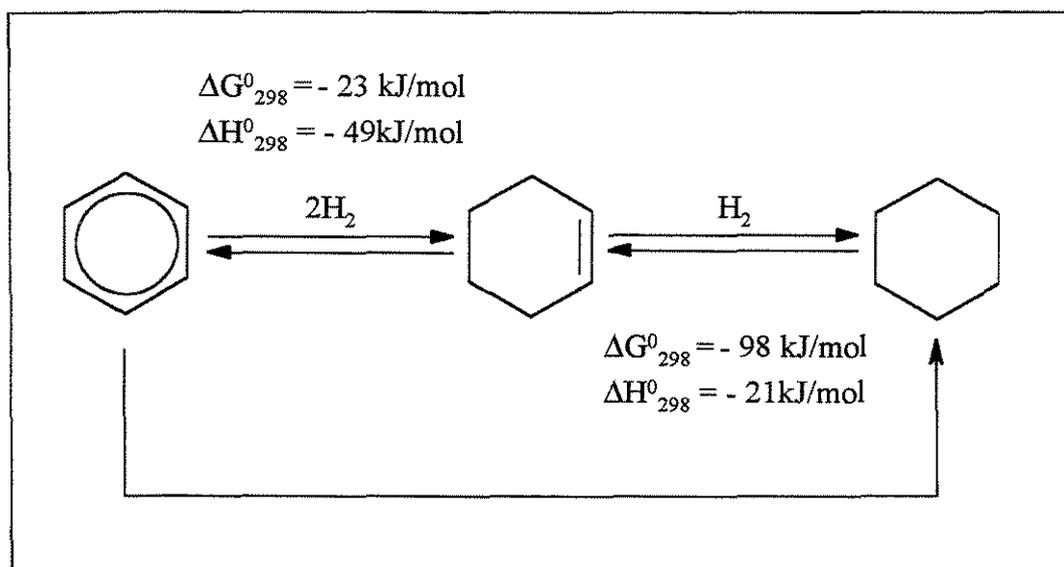
### ***Revisão da Literatura***

## 1.1 HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO

A hidrogenação parcial do benzeno para a obtenção de cicloexeno tem despertado o interesse de muitos pesquisadores. Isto ocorre porque tal olefina é matéria-prima básica para a fabricação de várias substâncias importantes na indústria química, como por exemplo, a cicloexanona. No entanto, a termodinâmica favorece a obtenção do produto da hidrogenação total, o cicloexano, assim uma solução baseada na cinética da reação tem sido a alternativa empregada para a obtenção de rendimentos mais elevados em cicloexeno. Isto implica, basicamente, na utilização de catalisadores metálicos, de modo que a taxa de hidrogenação do cicloexeno seja diminuída e/ou que a sua taxa de dessorção da superfície catalítica seja aumentada.

### 1.1.1 CARACTERÍSTICAS DA REAÇÃO

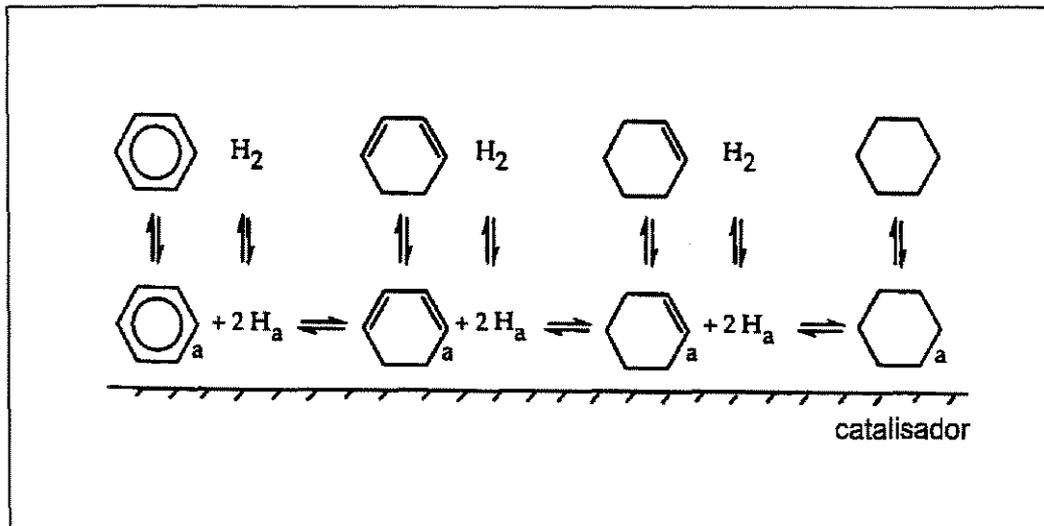
A hidrogenação do benzeno é uma reação química exotérmica que ocorre em série, sendo termodinamicamente favorável à produção do cicloexano (JANZ (1954)). Na Figura 1 pode-se constatar, com base nas energias livres de Gibbs, que a obtenção do cicloexeno é amplamente desfavorecida.



**Figura 1:** Parâmetros termodinâmicos da hidrogenação do benzeno (SCHOENMAKER-STOLK et al. (1987)).

Segundo SOEDE (1996) a uma temperatura de 300 K, estando o sistema benzeno-cicloexeno-cicloexano em equilíbrio, o rendimento em cicloexeno é menor do que 0,1%. De acordo com o autor a otimização do processo variando-se valores de temperatura e pressão resultaram em um aumento irrelevante do rendimento em cicloexeno. Portanto, diante desta situação o emprego de catalisadores (solução cinética) passou a ser o procedimento adotado.

O mecanismo da hidrogenação catalítica do benzeno sobre metais, tais como platina, níquel e rutênio é complexo e muitos detalhes ainda são desconhecidos. No entanto, o mecanismo proposto por HORIUTI e POLANYI (1934) (Figura 2) ainda é o mais aceito atualmente, devido à sua boa concordância com os resultados experimentais.



**Figura 2:** Representação esquemática do mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (**a** = adsorvido) (SOEDE (1996)).

Nele, o hidrogênio é adsorvido dissociativamente enquanto o benzeno é di-adsorvido sobre dois sítios adjacentes. Numa etapa seguinte, um átomo de hidrogênio quimissorvido se adiciona a um átomo de carbono via migração superficial, formando uma espécie mono-adsorvida. A adição de um segundo átomo de hidrogênio poderia transformar o benzeno em uma olefina, a qual dessorveria da superfície do catalisador. Contudo a dessorção do intermediário cicloexadieno nunca foi detectada, provavelmente, devido a uma forte adsorção na superfície do catalisador, a qual o levaria a ser hidrogenado em cicloexeno antes que pudesse dessorver (SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987)). Portanto, o

cicloexeno é o primeiro produto da reação com possibilidades de dessorção. A maximização de sua seletividade pode ser possível através de uma combinação adequada de variáveis reacionais, tais como: pressão de hidrogênio, temperatura de reação, taxa de agitação e presença de aditivos no meio reacional (ODEBRAND e LUNDIN (1980)).

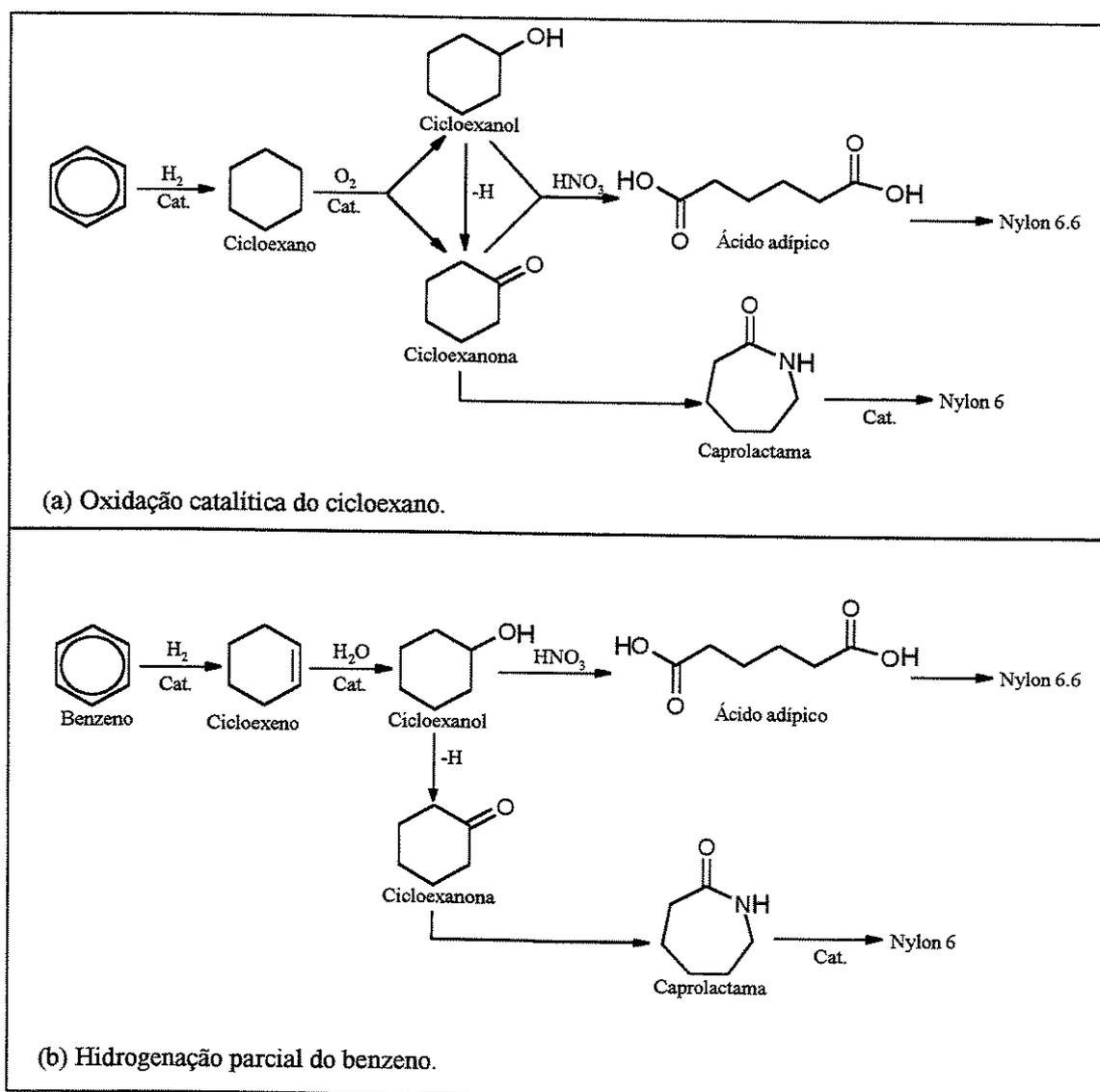
### 1.1.2 IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL DO CICLOEXENO

O cicloexeno é uma substância química de vasta aplicabilidade industrial, sendo utilizada como matéria-prima básica para a obtenção de diversos compostos. Dentre eles destacam-se o cicloexanol (CHWANG *et al.* (1977)), a cicloexanona (SIVARAJ *et al.* (1988)), polímeros (MARK *et al.* (1989)), princípios ativos para uso em fármacos (MOREAU *et al.* (1992)), além de várias outras substâncias com utilidade em química fina (FAURE *et al.* (1991)).

Evidências da sua ocorrência e da de seus derivados durante a hidrogenação de aromáticos são antigas (SIEGEL e SMITH (1960), SIEGEL *et al.* (1962)). Contudo, somente após o estudo de JOHNSON e NOWACK (1975) onde constatou-se o efeito benéfico da água quando adicionada ao meio reacional, o qual será abordado adiante, é que a possibilidade de obter o cicloexeno a partir da hidrogenação parcial do benzeno passou a ser estudada com uma maior intensidade, gerando diversas publicações (ODEBRAND e ANDERSSON (1982), ICHIHASHI e YOSHIOCA (1987)).

Atualmente, mais de 85% da produção mundial de cicloexanona e cicloexanol (intermediários importantes na produção do Nylon-6 e 6.6, respectivamente) está fundamentada no processo de oxidação catalítica do cicloexano com o ar (Figura 3a). Tal processo envolve a liberação de grandes quantidades de energia, custo elevado devido à necessidade de reciclar grandes massas de reagentes, além de ser ecologicamente danoso (VARSHNEY *et al.* (1989)). Por outro lado, a rota benzeno-cicloexeno (Figura 3b) elimina a etapa potencialmente perigosa de oxidação e também a necessidade de grandes ciclos de reagentes.

No momento, a rota benzeno-cicloexeno ainda não é muito utilizada na indústria química, principalmente, devido à inexistência de um catalisador que apresente desempenho satisfatório na reação de hidrogenação parcial do benzeno.



**Figura 3:** Rotas industriais para a produção do Nylon (WEISERMEL e ARPE (1990)).

### 1.1.3 CATALISADORES

Conforme discutido anteriormente, o emprego de catalisadores na reação de hidrogenação do benzeno com vistas à obtenção do cicloexeno é fundamental, isto ocorre devido ao fato da termodinâmica ser desfavorável à obtenção desta olefina. Portanto, a busca por um catalisador ativo e seletivo vem impelindo os pesquisadores a estudarem diferentes sistemas catalíticos. Tais pesquisas visam a obtenção de conhecimentos mais aprofundados a respeito do comportamento das diferentes variáveis envolvidas na reação, com vistas a aumentar as quantidades do produto desejado.

Diversos catalisadores têm sido empregados na hidrogenação do benzeno, onde tem-se utilizado desde metais nobres tais como rutênio, ródio e platina até cobre, cobalto e níquel. Dentro deste contexto, DRINKARD (1975) estudou a viabilidade da utilização de partículas metálicas de rutênio, paládio e ródio, associadas aos aditivos NaOH,  $ZnCl_2/W(CO)_6$  e  $TiCl_3$ , respectivamente na obtenção do cicloexeno. Este estudo foi conduzido a temperatura de 448 K e pressão de hidrogênio de 5,3 MPa em meio reacional aquoso. Os resultados revelaram um rendimento máximo em cicloexeno da ordem de 32% para conversão de benzeno de 50%. Apesar deste resultado ser significativo, sua obtenção dependeu da presença de sais de zinco no meio reacional, os quais dificultam a etapa de separação dos produtos. Por sua vez, GUERREIRO-RUIZ *et al.* (1992) estudaram o emprego de catalisadores suportados em carvão, especificamente o sistema Fe-M/C (M = Co, Ni, Ru, Pt), para a hidrogenação do benzeno em fase gasosa. Neste estudo, os autores suprimiram a necessidade de aditivos em solução, adicionando-os nos catalisadores durante sua preparação. Os testes catalíticos foram realizados na faixa de temperatura compreendida entre 303 e 423 K, sob pressão atmosférica. Os autores concluíram que a presença do ferro, nos catalisadores bimetalicos, provocou um decréscimo na atividade específica para a hidrogenação do benzeno.

SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987a)) estudaram o comportamento catalítico do sistema Cu/SiO<sub>2</sub> com relação a hidrogenação do benzeno em fase gasosa. A reação foi conduzida variando-se os valores de temperatura e pressão de hidrogênio nas faixas compreendidas entre 300-450 K e 0,1-0,4 MPa, respectivamente. De posse dos resultados, os autores fizeram uma comparação com dados obtidos em outros estudos de hidrogenação de benzeno em fase gasosa, onde foram empregados sistemas catalíticos semelhantes, tais como Ru/SiO<sub>2</sub>, Ir/SiO<sub>2</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> e Ni/SiO<sub>2</sub> sob as mesmas condições de reação. A análise dos resultados mostrou que Cu/SiO<sub>2</sub> é pouco ativo comparado a sistemas similares contendo rutênio, ródio, irídio ou platina. Segundo os autores isto pode estar relacionado às diferentes configurações eletrônicas destes metais.

Apesar da ampla variedade de metais que podem ser empregados na hidrogenação do benzeno, aqueles que apresentaram os melhores desempenhos para a produção do cicloexeno foram preparados tendo o rutênio como metal ativo. Rendimentos de até 56% no produto de interesse foram obtidos com este metal (NAGAHARA e KONISHI (1988)). Tal desempenho pode estar associado ao número de elétrons nos orbitais *d* do rutênio e,

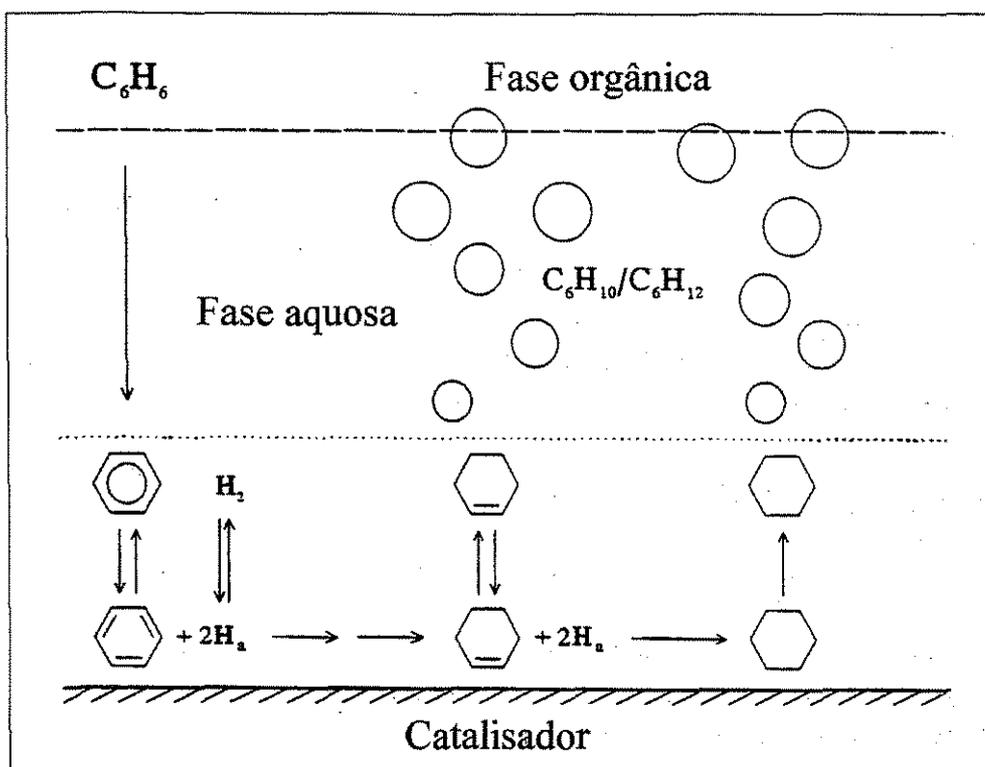
também, ao tamanho destes orbitais (SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987a)). Dessa forma, a maioria dos estudos tem utilizado o rutênio na preparação dos catalisadores para a hidrogenação parcial do benzeno (ODEBRAND e LUNDIN (1980), RONCHIN e TONIOLO (1999)).

## 1.2 O MEIO REACIONAL

A hidrogenação do benzeno em cicloexeno tem sido estudada empregando-se catalisadores heterogêneos em fase gasosa e líquida. Estes catalisadores podem vir a ser os mais adequados, principalmente devido ao tempo de vida útil, atividade catalítica e facilidade de separação dos produtos obtidos na reação, quando comparados aos catalisadores homogêneos.

Neste contexto, o trabalho desenvolvido por JOHNSON e NOVACK (1975) foi fundamental para a tomada de decisão em favor da adoção do meio reacional trifásico na maioria dos estudos subsequentes. Isto ocorreu devido aos resultados terem revelado que a adição de água ao meio reacional poderia aumentar o rendimento em cicloexeno, a partir da hidrogenação do benzeno.

Em geral, para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, o meio reacional trifásico é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida contendo substâncias orgânicas (benzeno, solventes e produtos de reação), água e aditivos inorgânicos, e uma fase sólida composta pelo catalisador. Assim, como pôde ser notado, a hidrogenação parcial do benzeno ocorre em um ambiente de grande complexidade (Figura 4). Diante de tal complexidade, o transporte (difusão) dos reagentes e produtos dentro do meio reacional é um parâmetro de fundamental importância. Para obter uma visão mais precisa deste ambiente, faz-se necessário conhecer a influência que cada componente poderá exercer sobre a disponibilidade de reagentes e produtos.



**Figura 4:** Representação esquemática do meio reacional trifásico na hidrogenação do benzeno (STRUIJK et al. (1992)). **a = adsorvido**.

### 1.2.1 O EFEITO DA ÁGUA

A constatação feita por JOHNSON e NOWACK (1975) de que a adição de água ao meio reacional trifásico pode aumentar o rendimento em cicloexeno influenciou decisivamente os trabalhos posteriores. Desde então, o uso da água na reação tem sido um requisito importante para a obtenção do cicloexeno em quantidades relevantes.

DON e SCHOLTEN (1981), estudando a reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase gasosa, constataram um aumento na seletividade em cicloexeno quando usaram vapor de água na corrente de alimentação do reator. Eles atribuíram tal comportamento a uma maior força de adsorção da água com relação ao cicloexeno sobre a superfície do rutênio. Tal diferença na força de adsorção seria a responsável por deslocar o produto desejado para a fase orgânica, impedindo sua posterior hidrogenação a cicloexano.

No meio reacional trifásico, a água controlaria, indiretamente, as quantidades de reagentes que chegam até às partículas de rutênio. Isto ocorre devido às baixas solubilidades do benzeno e, principalmente, do hidrogênio na água (ARICH et al. (1975),

SCHULZE e PRAUSNITZ (1981)). O resultado final, segundo STRUIJK *et al.* (1992), é um aumento da seletividade em cicloexeno para conversões menores do que 50%. Isto ocorre para o processo em batelada, já que para conversões maiores do 50% a quantidade de benzeno tende a diminuir frente à oferta de hidrogênio, o que favorece a hidrogenação total do aromático.

### 1.2.2 SOLVENTES

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

#### *SOLVENTES ORGÂNICOS*

Apesar de grande parte dos estudos realizados sobre hidrogenação parcial do benzeno não utilizarem solventes orgânicos (ODEBRAND e LUNDIN (1981), ZHANABAEV *et al.* (1991)), a presença destes aumenta a seletividade em cicloexeno (SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), VAN DER STEEN e SCHOLTEN (1990)). Segundo STRUIJK e SCHOLTEN (1990), tal aumento estaria associado a uma interação entre o solvente e o cicloexeno, impedindo sua posterior hidrogenação em cicloexano.

MERTZWEILLER *et al.* (1993), estudando catalisadores de rutênio suportados em alumina e carvão, constataram que a natureza do suporte empregado tem influência sobre o desempenho do solvente. Os autores propuseram que tal comportamento pode ser devido à interações de intensidade distintas entre o solvente e o suporte.

### 1.2.3 ADITIVOS

Os aditivos foram inicialmente utilizados para alterar a natureza das partículas de rutênio de hidrofóbicas para hidrofílicas. Ultimamente, observou-se também que o bloqueio de sítios ativos da superfície catalítica pode estar relacionado à sua presença no meio reacional. Portanto, a formação de um filme aquoso ao redor das partículas de rutênio e a possibilidade de bloqueio de sítios ativos desfavoráveis à produção do cicloexeno tem feito dos aditivos um componente bastante comum nos meios reacionais. Dentre os aditivos mais utilizados estão bases como hidróxido de sódio (ODEBRAND e LUNDIN (1980)), aminas como a  $\epsilon$ -caprolactama (VAN DER STEEN e SCHOLTEN (1990a)), álcoois de natureza química distinta como etanol e glicol (STRUIJK e SCHOLTEN (1992)) e, principalmente, sais dos metais de transição tais como os sulfatos de zinco e ferro (SOEDE *et al.* (1993), NAGAHARA *et al.* (1997)).

O mecanismo de ação destes aditivos ainda é controverso, mas segundo VAN DER STEEN e SCHOLTEN (1990), substâncias polares são mais efetivas com relação à elevação da seletividade em cicloexeno. De acordo com os autores, este comportamento está relacionado a ligações de hidrogênio entre o aditivo e o cicloexeno, proposta esta também defendida por STRUIJK e SCHOLTEN (1990).

O uso de soluções aquosas de sais metálicos, para otimizar as quantidades de cicloexeno obtidas, foi estudado por STRUIJK *et al.* (1992a). Segundo os autores, a principal função do sal é aumentar a hidrofílicidade das partículas de rutênio, o que ajuda a elevar a taxa de dessorção do cicloexeno, aumentando a sua seletividade. A realização desta tarefa depende fortemente da capacidade do cátion utilizado adsorver sobre o rutênio, além da sua redutibilidade nas condições de reação. Os autores citam os sais de zinco, ferro, níquel e cobalto como sendo os mais adequados.

De acordo com SOEDE *et al.* (1993), a adição de cátions metálicos ao meio de reação causa um acentuado decréscimo na velocidade da reação. Segundo os autores, tal comportamento pode indicar a existência de um segundo efeito dos aditivos, que seria o envenenamento de sítios catalíticos.

Por sua vez, ZHANABAEV *et al.* (1991) constataram que a natureza do ânion do sal influencia o rendimento em cicloexeno, sendo o ânion cloro o mais adequado, devido à

sua grande afinidade eletrônica. Segundo os autores, o íon cloro comprometeria os elétrons do rutênio impedindo, dessa forma uma maior interação do metal com o cicloexeno.

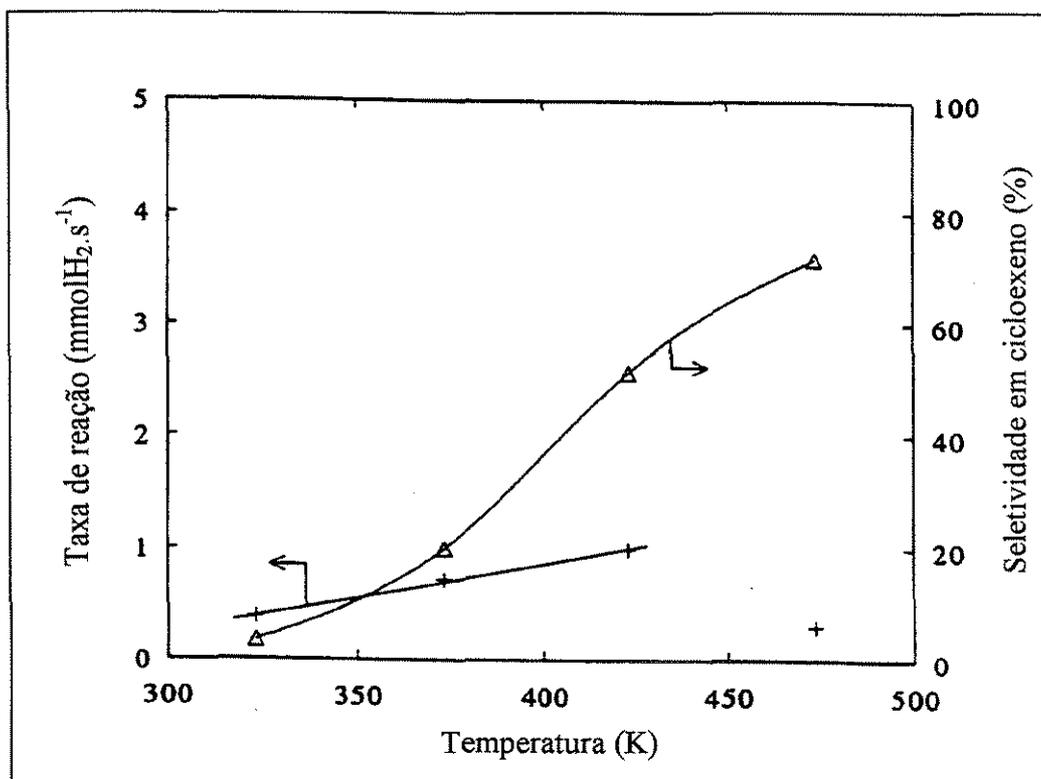
Embora haja uma quase unanimidade dos estudos com relação aos benefícios do uso de sais no meio reacional, SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) enumeraram várias desvantagens quando da utilização de sais na reação. As principais envolvem a corrosão de equipamentos no processo e as dificuldades de separá-los dos produtos da reação. Por outro lado, NIWA *et al.* (1986) afirmaram que tais dificuldades podem ser evitadas fazendo-se uso de catalisadores suportados, onde os aditivos foram incorporados no catalisador. Segundo os autores, estes catalisadores foram tão ativos e seletivos quanto àqueles associados à presença de sais metálicos no meio reacional.

### 1.3 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE REAÇÃO

As características do meio reacional podem ser alteradas através da manipulação de certas variáveis fundamentais, tais como: temperatura, pressão e velocidade de agitação. Diante desta possibilidade, um conhecimento mais amplo do comportamento do meio reacional frente a variações nos valores destes parâmetros é importante para otimizar as quantidades de produtos formados.

#### 1.3.1 TEMPERATURA

Segundo MERTZWEILLER *et al.* (1993) um aumento de temperatura desde 373K para 453K resultou em um aumento no rendimento máximo para cicloexeno de 2% para 6%, respectivamente. STRUIJK *et al.* (1992) também estudaram o efeito da temperatura sobre a taxa de hidrogenação do benzeno e a seletividade em cicloexeno (Figura 5). O estudo foi conduzido sob pressão de hidrogênio de 5 MPa e taxa de agitação de 1500 rpm. O catalisador empregado foi o rutênio mássico associado à presença de sulfato de zinco num meio reacional contendo água. Como se pode notar, na Figura 5, a influência da temperatura sobre a taxa de hidrogenação é pequena se comparada àquela sobre a seletividade. Tal comportamento é atribuído ao aumento da taxa de dessorção do cicloexeno, por efeito da temperatura, e diminuição da taxa de re-adsorção do mesmo, pelo efeito da água no meio reacional. Isto resulta em um forte decréscimo na taxa de hidrogenação do cicloexeno, resultando em um aumento na sua seletividade.



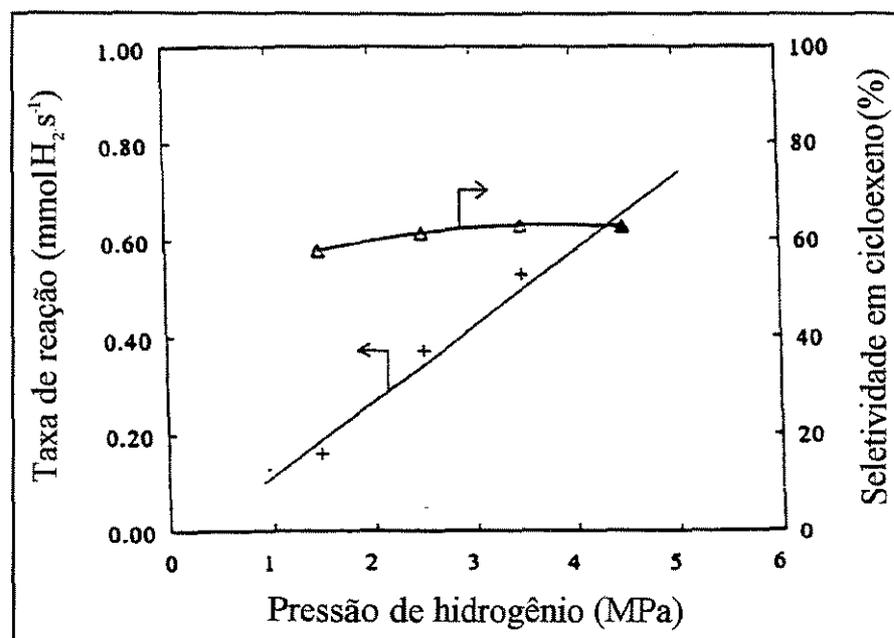
**Figura 5:** Influência da temperatura sobre a taxa de reação e seletividade em cicloexeno na reação de hidrogenação parcial do benzeno (STRUIJK et al. (1992)).

De acordo com SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987) a influência da temperatura sobre a seletividade em cicloexeno está basicamente relacionada ao grau de recobrimento da superfície catalítica pelos reagentes.

### 1.3.2 PRESSÃO

ODEBRAND e LUNDIN (1980) estudaram a influência da pressão de hidrogênio sobre o rendimento em cicloexeno. Tal influência foi estudada na hidrogenação do benzeno empregando-se uma combinação de rutênio mássico e hidróxido de sódio aquoso em meio reacional trifásico. A reação foi conduzida sob temperatura de 447 K. Os resultados revelaram que o rendimento em cicloexeno aumentou de 6% para 19% quando se variou a pressão de hidrogênio de 0,9 para 3,5 MPa, respectivamente. Segundo os autores, esta constatação pode ser explicada, se for considerado que a taxa de hidrogenação do cicloexeno é menos dependente da pressão de hidrogênio do que a taxa de hidrogenação do benzeno.

STRUUIJK *et al.* (1992) estudaram a influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de hidrogenação do benzeno e a seletividade em cicloexeno (Figura 6). O estudo foi



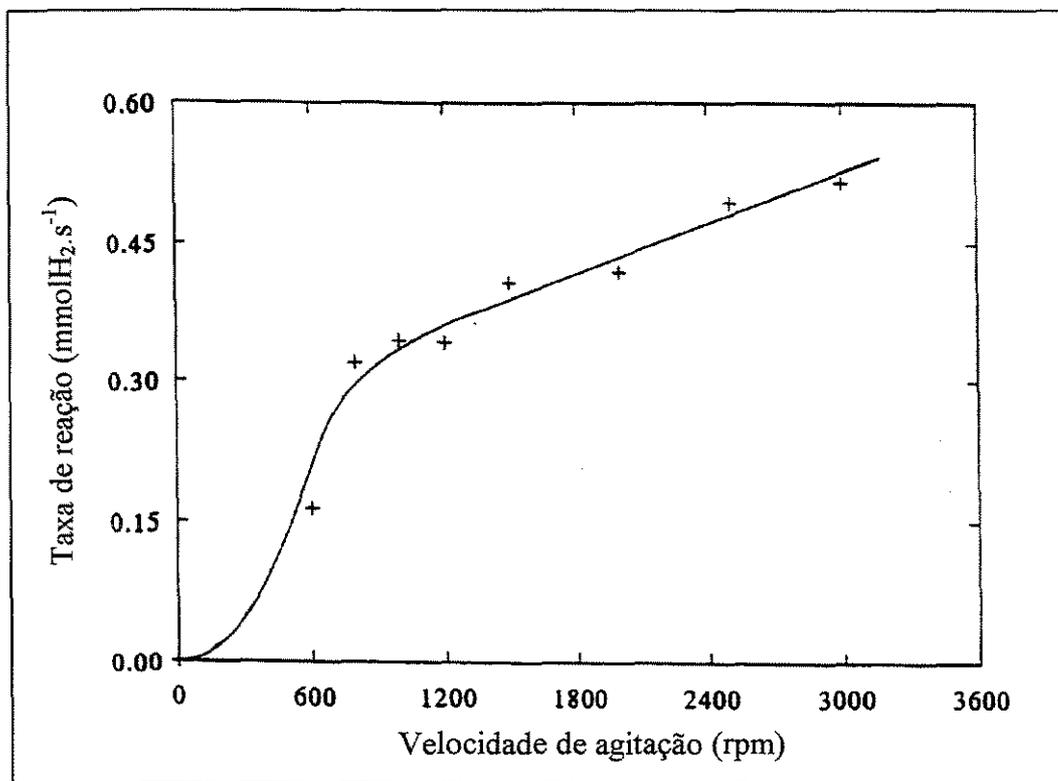
**Figura 6:** Influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a seletividade em cicloexeno na reação de hidrogenação parcial do benzeno (STRUUIJK *et al.* (1992)).

conduzido sob temperatura de 423 K e taxa de agitação de 1500 rpm. O catalisador empregado foi o rutênio mássico associado à adição de sulfato de zinco em meio reacional aquoso. Os resultados revelaram que a pressão de hidrogênio tem pouca influência sobre a seletividade em cicloexeno. Por outro lado, à medida que se eleva a pressão de hidrogênio a taxa de hidrogenação aumenta linearmente. Segundo os autores, a pequena dependência da seletividade com a pressão pode ser devida à cobertura da superfície catalítica pelo hidrogênio, a qual seria aproximadamente constante na faixa de pressão entre 2 e 5 MPa. Por sua vez, a taxa de hidrogenação do benzeno sendo dependente da taxa de transferência de massa do hidrogênio na interface água/catalisador, seria proporcional à sua pressão no reator. Isto porque a solubilidade do hidrogênio em água é menor do aquela do benzeno nas mesmas condições de temperatura e pressão (ARICH *et al.* (1975), SCHULZE e PRAUSNITZ (1981)).

### 1.3.3 VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Em um meio reacional tão complexo como o trifásico, o suprimento de reagentes aos sítios catalíticos é uma tarefa complicada, devido às dificuldades associadas à transferência de massa através das diferentes fases que compõem o sistema. Portanto, a taxa de agitação é uma variável muito importante, uma vez que influencia a dispersão das partículas do catalisador no meio reacional e do benzeno na fase líquida; além de aumentar a interface gás/líquido, fundamental para o transporte de hidrogênio para a fase líquida.

Conforme MERTZWEILLER *et al.* (1993), uma taxa de agitação de 1500 rpm foi suficiente para evitar resistências à transferência de massa dos reagentes. Tal observação está de acordo com os resultados obtidos por ODEBRAND e LUNDIN (1980), segundo os quais a partir de 500 rpm a taxa de hidrogenação não mais depende da taxa de agitação.



**Figura 7:** Influência da velocidade de agitação sobre a taxa de reação de hidrogenação parcial do benzeno (STRUIJK *et al.* (1992)).

Por sua vez, STRUIJK *et al.* (1992) estudaram a influência da taxa de agitação sobre a velocidade da reação de hidrogenação do benzeno (Figura 7). Os resultados foram

obtidos empregando-se rutênio mássico como catalisador e sulfato de zinco como aditivo, em meio reacional trifásico contendo água. A reação foi conduzida sob temperatura de 423 K e pressão de 3,5 MPa. Segundo os autores, a taxa de agitação ótima está entre 1000 e 2000 rpm, pois abaixo de 100 rpm a agitação não é suficiente para eliminar a resistência à transferência de massa dos reagentes através das diferentes fases. Acima de 2000 rpm as partículas do catalisador começam a sofrer redução de tamanho por atrito, além de aderirem às paredes do reator.

## 1.4 CATALISADORES À BASE DE RUTÊNIO

Os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento, foram obtidos com catalisadores mássicos de rutênio, associados ao uso de aditivos no meio reacional (ODEBRAND e ANDERSSON (1982a), STRUIJK *et al.* (1992a)). No entanto, a dificuldade para separar os produtos formados dos aditivos, a corrosão que estes podem causar aos equipamentos do processo, além do custo elevado do metal nobre são fatores importantes para intensificar a pesquisa sobre catalisadores de rutênio suportados.

### 1.4.1 SUPORTES

O uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo a que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno em meio reacional trifásico com presença de água. Neste caso, um suporte com caráter hidrofílico pode ser importante para conseguir melhores desempenhos catalíticos.

A superioridade dos catalisadores mássicos de rutênio frente aos suportados, tem sido relatada na maioria dos estudos divulgados na literatura (NAGAHARA e KONISHI (1988), SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997)). No entanto, esforços para obtenção de catalisadores de rutênio suportado tem sido intensos, pelos motivos já citados anteriormente. Assim, suportes de natureza diversa, tais como  $\text{TiO}_2$  (MOURA (1998)),  $\text{SiO}_2$  (MIZUKAMI *et al.* (1993)),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (MERTZWEILLER *et al.* (1994)),  $\text{La}_2\text{O}_3$

(RICHARD *et al.* (1995)) e Carvão (HRONEC *et al.* (1996)), têm sido recentemente estudados.

Após a observação do fenômeno conhecido por SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), notadamente no caso de metais do Grupo VIII da tabela periódica quando suportados em titânia (TAUSTER *et al.* (1978)), tem sido realizado uma vasta gama de estudos onde o óxido de titânio tem sido empregado como suporte.

HALLER e RESASCO (1989) constataram um aumento na atividade catalítica do sistema Rh/TiO<sub>2</sub> quando empregado na hidrogenação do monóxido de carbono,. Tal comportamento foi relacionado à característica do TiO<sub>2</sub> de ser um óxido parcialmente redutível. Ainda, de acordo com os autores, apesar do SMSI ser um “efeito extremo”, com relação às propriedades adsorptivas do metal suportado, ele é reversível, bastando para isso que se submeta o catalisador ao contato com o ar (HALLER e RESASCO (1989)).

NIWA *et al.* (1986), por sua vez, estudaram a influência de diferentes métodos de preparação de catalisadores à base de rutênio depositado em zircônia, sílica e alumina, especificamente impregnação e mistura química (coagulação uniforme de uma solução homogênea contendo os componentes dos catalisadores através de hidrólise). Os catalisadores foram empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico contendo água. A reação foi conduzida sob temperatura de 453 K, pressão de hidrogênio de 7 MPa e taxa de agitação de 1200 rpm. Os resultados revelaram que os catalisadores preparados pelo método de mistura química apresentaram os maiores rendimentos em cicloexeno, comparados aqueles preparados por impregnação, independente da incorporação ou não de promotores aos catalisadores. Segundo os autores, este comportamento pode estar relacionado a interação entre o rutênio e o suporte. Eles propuseram isso baseado no fato de que o método de mistura química promove um contato mais intenso entre o rutênio e o suporte quando comparado ao método de impregnação. A consequência seria uma alteração da dispersão das partículas metálicas.

REYES *et al.* (1997) estudaram a influência da natureza dos suportes titânia, sílica e alumina sobre o comportamento catalítico dos sistema Ru/S, onde S = TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, face à hidrogenação do *o*-xileno. Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes com uma solução de Ru(acac)<sub>3</sub> em tolueno. Em seguida os catalisadores foram secos em ar a 393 K, calcinados sob fluxo de oxigênio a 573 K e reduzidos a 773 K sob fluxo de hidrogênio. A reação foi conduzida num reator de leito fixo à pressão atmosférica

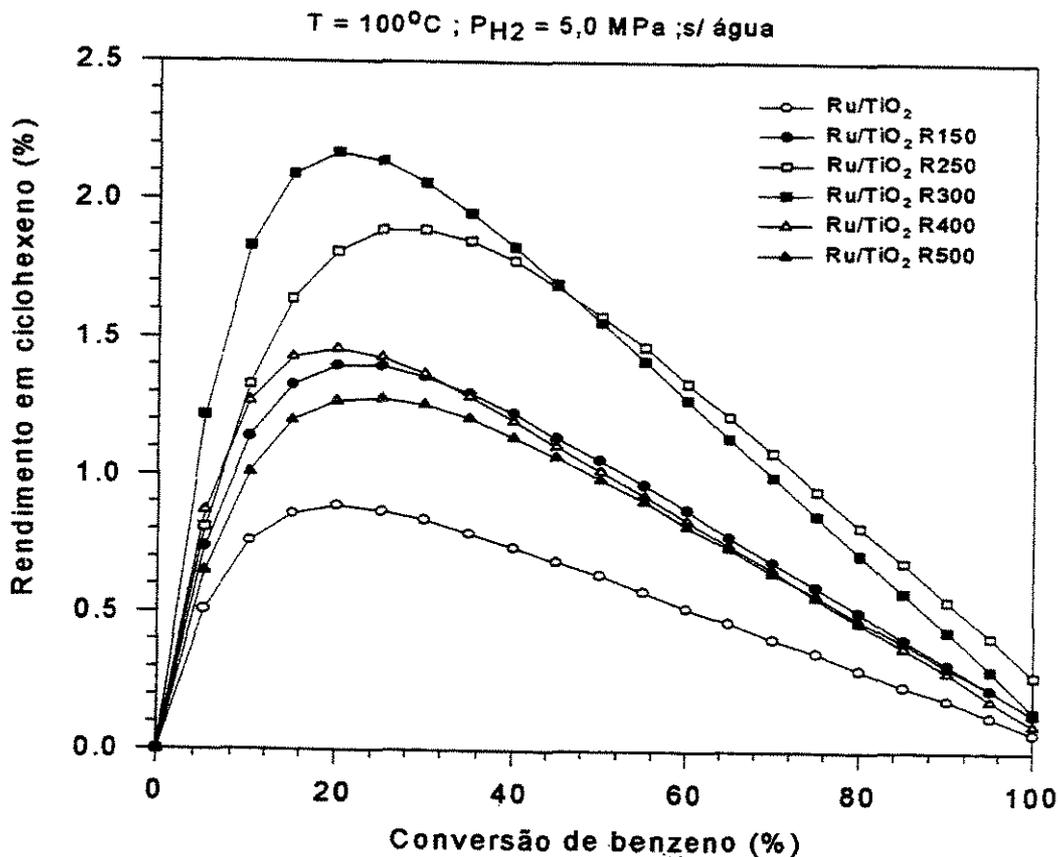
e temperatura de 373 K. Os resultados mostraram que a interação entre o rutênio e os suportes seguiu a ordem decrescente de intensidade:  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\text{SiO}_2$ . A definição desta ordem teve como base os valores de dispersão e tamanho de partícula obtidos por quimissorção de hidrogênio (QUIM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Tabela 1). Além disso, como pode-se notar na Tabela 1, também foi constatado que a taxa de hidrogenação do *o*-xileno foi maior quando o catalisador  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  foi empregado. Segundo os autores, por causa da natureza orgânica do precursor utilizado pode ser provável que sua eliminação, via calcinação, foi mais fácil no suporte menos interativo do que nos demais. Assim, a possível presença de resíduos do precursor orgânico após a calcinação e/ou deposição de coque durante a reação nos catalisadores  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , em virtude da acidez dos suportes, seria portanto, o fator responsável pela baixa atividade catalítica destes catalisadores relativamente ao catalisador  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ .

**Tabela 1:** Dispersão metálica (H/Ru), diâmetro de partícula (d) e atividade catalítica por sítio ativo do catalisador (TON) na hidrogenação do *o*-xileno (REYES et al. (1997)).

Catalisador	H/Ru	d (nm)		(TON.10 <sup>3</sup> )
		QUIM	TEM	
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,334	33	33	0,87
$\text{Ru}/\text{SiO}_2$	0,177	62	62	3,34
$\text{Ru}/\text{TiO}_2$	0,204	54	54	0,80

MOURA (1998) estudou a influência da temperatura de redução, presença do promotor titânio (Ti) e natureza dos suportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ) empregados sobre o desempenho catalítico dos sistemas  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  na hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno. Os catalisadores foram preparados através do método de impregnação a seco, empregando-se o cloreto de rutênio hidratado como precursor. Depois de preparados os catalisadores foram calcinados sob temperatura de 573 K em ar sintético por três horas e em seguida reduzidos sob fluxo de uma mistura 2% $\text{H}_2/\text{N}_2$ , nas mesmas condições da calcinação. Exceção foi o catalisador  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , onde frações deste foram reduzidas à diferentes temperaturas (423 K, 523 K, 573 K, 673 K, 773 K) para estudar o efeito da temperatura de redução sobre seu comportamento catalítico.

Os testes catalíticos realizados com o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, na ausência de água no meio reacional, revelaram que a temperatura de redução influenciou de forma marcante o rendimento em cicloexeno (Figura 8). O autor, baseado nos perfis de redução à temperatura programada (TPR) e em resultados de quimissorção de hidrogênio, propôs que o maior rendimento obtido com o catalisador reduzido a 573 K poderia estar associado com

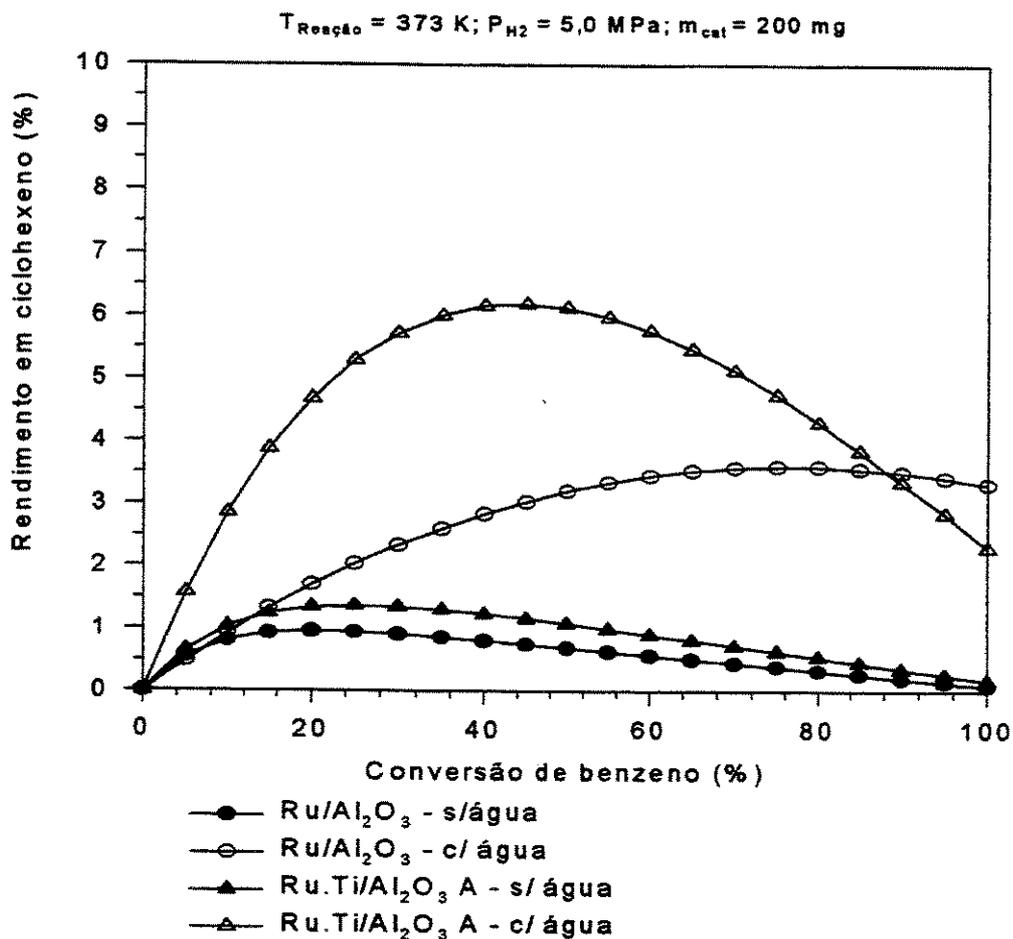


**Figura 8:** Influência da temperatura de redução sobre o rendimento em cicloexeno do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (MOURA (1998)).

a formação de sítios ativos com propriedades específicas para a formação de cicloexeno. Tal comportamento tendo sido, provavelmente, resultado de uma interação diferenciada entre o rutênio e o titânio do suporte, durante a redução.

Com o intuito de melhor esclarecer esta questão, o autor adicionou o elemento químico titânio em vários teores, via recarga metálica, no catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A seguir realizou testes catalíticos nas mesmas condições daqueles conduzidos com o catalisador

Ru/TiO<sub>2</sub>, com e sem adição de água no meio reacional. Os resultados destes testes (Figura 9) revelaram que independente da presença do titânio no catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a

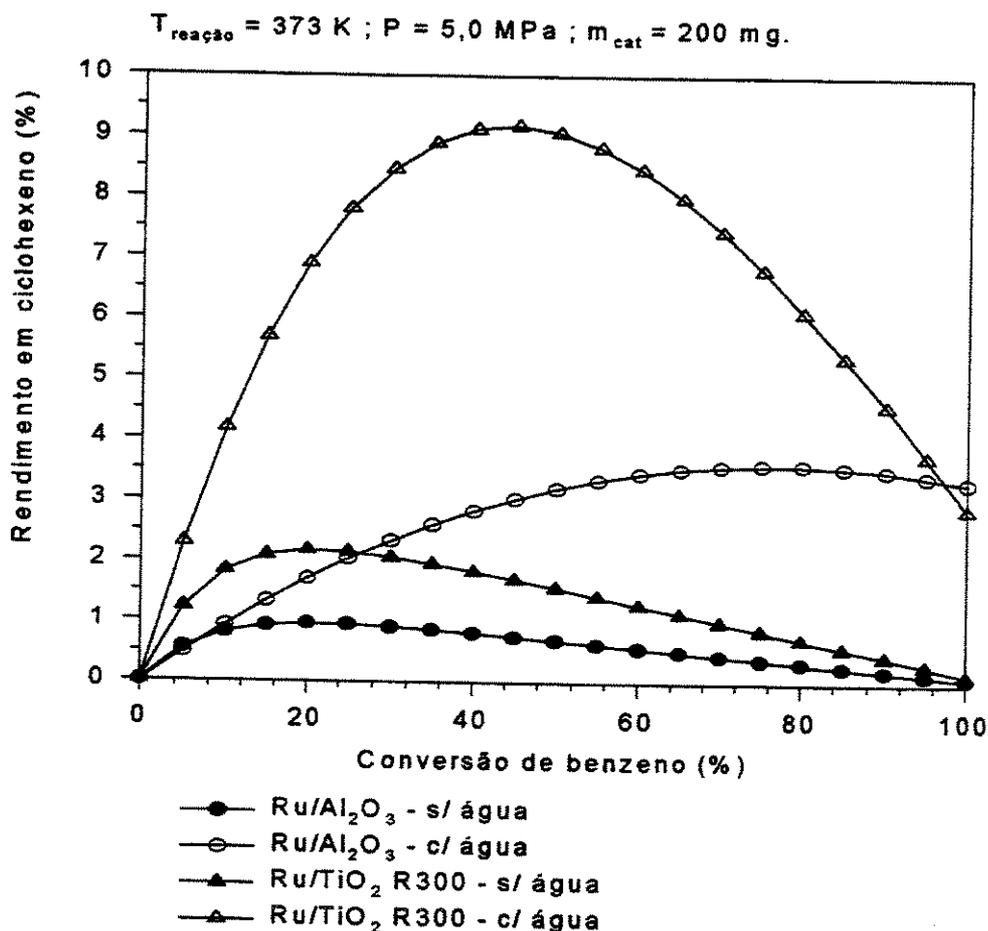


**Figura 9:** Influência da adição de titânio ao catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o rendimento em ciclohexeno na presença de água no meio reacional (MOURA (1998)).

água exerceu uma influência positiva no que tange à obtenção de maiores rendimentos em ciclohexeno. Contudo, este comportamento acentuou-se quando o catalisador contendo titânio (RuTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi empregado. De acordo com o autor, o efeito da água no meio reacional é importante, pois ajuda na dessorção do ciclohexeno da superfície catalítica e impede-o de retornar, devido à sua baixa solubilidade em água. Estas ações da água ajudam a evitar uma posterior hidrogenação do ciclohexeno em cicloexano. Este comportamento foi possível em razão da hidrofobicidade do catalisador. Portanto, a potencialização do efeito positivo da água, quando foi empregado o catalisador RuTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provavelmente pode estar relacionado à formação de sítios ativos mais favoráveis à produção do ciclohexeno, devido a uma interação diferenciada entre o rutênio e

o titânio, a qual teria sido promovida pelo método de deposição do titânio, ou seja, recarga metálica.

Por fim, o autor comparou o desempenho do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> reduzido a 573 K com o similar Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados dos testes catalíticos (Figura 10), conduzidos na

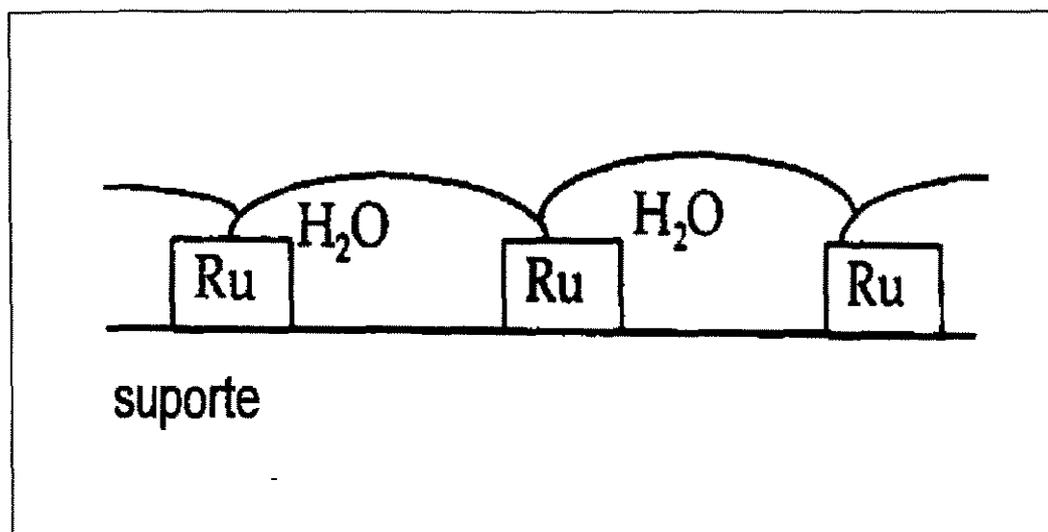


**Figura 10:** Influência dos suportes alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e titânia (TiO<sub>2</sub>) sobre o rendimento em ciclohexeno na presença de água no meio reacional (MOURA (1998)).

presença e ausência de água, revelaram que o rutênio suportado em titânia apresentou rendimentos maiores do que quando depositado em alumina, independente da presença de água no meio reacional. Segundo o autor, este comportamento poderia estar associado a uma interação mais favorável à produção do ciclohexeno, do rutênio com o titânio do que do rutênio com o alumínio.

Segundo SOEDE (1996), outras propriedades importantes do suporte estão relacionadas com a hidroflicidade e a macroporosidade. A natureza hidrofílica do suporte é

importante já que em meio reacional trifásico na presença de água, seletividades mais elevadas em cicloexeno requerem a presença de um filme aquoso ao redor da partícula de catalisador. Tal filme impediria uma reabsorção do cicloexeno formado, devido à baixa solubilidade do mesmo na água (MERTZWEILLER *et al.* (1994)) (Figura 11). Por sua vez, a existência de uma estrutura macroporosa no suporte facilita a saída do cicloexeno formado na superfície porosa do catalisador, inibindo sua subsequente hidrogenação a cicloexano (produto indesejado).



**Figura 11:** Representação esquemática de um filme aquoso em torno de partículas de rutênio depositadas num suporte hidrofílico (SOEDE (1996)).

#### 1.4.2 SAIS PRECURSORES

Os metais a serem depositados no suporte de um catalisador podem ser encontrados sob diferentes formas químicas. A escolha daquela mais adequada pode ser feita considerando-se a influência da parte aniônica do sal sobre o desempenho do catalisador. Com efeito, a natureza dos sais precursores da fase ativa do catalisador pode influenciar sua atividade e seletividade (MILONE *et al.* (1996)).

Segundo JINXIANG *et al.* (1988), é mais fácil eliminar íons cloro depositados sobre sílica do que sobre alumina. De acordo com os autores, tal fato pode estar relacionado à força de interação destes ânions com o suporte.

BOND *et al.* (1986), estudaram a influência da natureza do suporte e do teor metálico com relação à eliminação de íons cloro dos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub>.

Os íons cloro foram incorporados aos catalisadores, via impregnação a seco, através de uma solução aquosa de cloreto de rutênio ( $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). O estudo foi realizado empregando-se os catalisadores secos (383 K por 16 horas), obtidos previamente. Os autores monitoraram a quantidade de hidrogênio consumido durante redução à temperatura programada (TPR) e aquela de ácido clorídrico gerado durante tal redução. Esta última foi obtida medindo-se a condutividade elétrica de um volume de água conhecido, onde o gás vindo do detetor do aparelho de TPR era absorvido.

Os resultados obtidos revelaram que a facilidade de eliminação dos íons cloro dependeu da quantidade em que estavam presentes no catalisador, da natureza química do suporte e da área superficial específica. Segundo os autores, os mecanismos pelos quais os íons cloro interagiram com os grupos superficiais presentes nos suportes foi distinto, sendo muito provável que para temperaturas maiores do que 800 K o rutênio estaria participando da eliminação dos íons presentes nos catalisadores  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ainda, de acordo com os autores, o íon cloro foi mais difícil de ser eliminado quando o catalisador em questão foi o  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  do que o  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  ou  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ .

Vários pesquisadores (SHIFLETT e DUMESIC (1981), MILONE *et al.* (1996)) constataram que o uso do precursor  $\text{RuCl}_3$  conduz a um melhor desempenho do catalisador suportado (seletividade ao produto de interesse) com relação aos demais tipos de precursores [ $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ], isto no caso específico da reação de hidrogenação parcial do benzeno. Embora tal fenômeno seja relativamente bem conhecido, o mecanismo pelo qual ocorre permanece ainda obscuro (REYES *et al.* (1997)). Até o presente, a hipótese mais aceita é aquela que atribui uma deficiência eletrônica ao redor do rutênio, provocada pela alta eletronegatividade do íon cloro. Tal deficiência eletrônica diminuiria sua capacidade de adsorver o hidrogênio e, conseqüentemente, levaria a uma maior seletividade em cicloexeno, já que sua taxa de hidrogenação a cicloexano diminuiria (MILONE *et al.* (1996)). Por outro lado, uma conseqüência da fraca adsorção do hidrogênio sobre o rutênio foi constatada por Lu e TATARCHUK (1987) ao realizarem medidas de quimissorção de hidrogênio em catalisadores de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Segundo eles, a quimissorção de hidrogênio foi dificultada e apresentou dados pouco significativos quando os catalisadores foram preparados a partir de precursores clorados.

### 1.4.3 SISTEMAS CATALÍTICOS BIMETÁLICOS CONTENDO Fe, Zn e Sn

Muitas são as dificuldades operacionais quando se adiciona sais metálicos ao meio reacional trifásico, tanto no caso de catalisadores de rutênio mássicos quanto suportados (STRUIJK *et al.* (1992)). No entanto, STRUIJK *et al.* (1992a) constataram que a obtenção de altas seletividades em cicloexeno depende da presença destes. Dessa forma, vários estudos vem sendo desenvolvidos com a finalidade de superar tais obstáculos. Por sua vez, (NIWA *et al.* (1986)) comprovaram que a incorporação de um segundo metal (aditivo) ao catalisador de rutênio suportado é uma alternativa promissora para evitar a presença dos sais no meio reacional.

RICHARD *et al.* (1996) estudaram as modificações das propriedades catalíticas de sistemas à base de rutênio pela adição de ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, face à reação de hidrogenação parcial do tolueno. Os catalisadores foram formulados de forma que os aditivos mantivessem uma razão atômica Ru/M = 9:1, onde M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Os testes catalíticos foram conduzidos em fase líquida sob temperatura de 313K, pressão de hidrogênio de 1,0 MPa e taxa de agitação de 1500 rpm. Os maiores valores de rendimento em 1-metilcicloexeno (1-MCH) foram obtidos quando empregou-se os aditivos ferro ou zinco (Tabela 2). Com base nos resultados obtidos nos testes catalíticos e nos valores de

**Tabela 2:** Correlação entre afinidade eletrônica e rendimento em 1-metilcicloexeno (1-MCH) para sistemas catalíticos bimetálicos (RICHARD *et al.* (1996)).

Metal	Rendimento em 1-MCH (%)	Afinidade eletrônica (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ru	2,6	101,3
Fe	3,5	15,7
Co	2,8	63,8
Ni	2,4	111,5
Cu	2	118,5
Zn	3,2	< 0

afinidade eletrônica dos aditivos, apresentados na Tabela 2, os autores propuseram que quanto menor for o valor da afinidade eletrônica do aditivo, melhor será o desempenho do catalisador que o contém, no que se refere à hidrogenação parcial do tolueno.

### ***SISTEMA RUTÊNIO-FERRO***

O ferro é um dos elementos químicos mais utilizados na catálise, seja como catalisador ou promotor (TAU *et al.* (1984), RAMESWARAN e BARTHOLOMEW (1989)), tendo suas principais aplicações nas reações de síntese da amônia e de Fischer-Tropsch.

De acordo com ODEBRAND e ANDERSSON (1982a), a adição de ferro ao rutênio provocou modificações na morfologia e na seletividade do catalisador mássico de rutênio, empregado na reação de hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno. Para tal afirmação considerou-se os resultados das análises de difração de raios X, realizadas em catalisadores à base de rutênio contendo teores variados de ferro na sua formulação. Os autores constataram que a adição de ferro em teores superior a 40% impediu a sinterização das partículas de rutênio. Além disso, resultados obtidos por quimissorção de hidrogênio, realizada nos mesmos catalisadores, revelaram que o diâmetro das partículas de rutênio diminuiu de 4,0 nm para 3,1 nm quando o teor de ferro foi aumentado até 60%. Assim, segundo os autores, estes resultados demonstram que o ferro exerceu um efeito estabilizador sobre as partículas metálicas do rutênio.

Quanto à seletividade, foi constatado que a presença do ferro em teores crescentes, diminuiu a taxa de adsorção do hidrogênio pela superfície metálica. Assim, de acordo com os autores, se for considerado que a hidrogenação do benzeno pode ocorrer segundo duas rotas diferentes, ou seja, hidrogenação parcial a cicloexeno, que requer quatro átomos de hidrogênio e hidrogenação total a cicloexano, a qual necessita de seis átomos de hidrogênio, pode-se concluir que a hidrogenação parcial seria favorecida com o aumento do teor de ferro e, portanto a seletividade em cicloexeno poderia ser aumentada.

Segundo BERRY *et al.* (1986), a coexistência de um metal nobre junto com um outro menos nobre facilita à redução do último, desde que ambos estejam em contato íntimo (GARTEN e OLLIS (1974)). Se assim ocorrer, há uma forte tendência a se ter o ferro metálico sob a forma de uma liga com o metal nobre (GUCZI (1981)).

LIWU *et al.* (1987) estudaram o comportamento dos sistemas RuFe/TiO<sub>2</sub>, RuFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> frente a variação dos teores de ferro e rutênio. Empregando as técnicas de espectroscopia Mössbauer e redução à temperatura programada (TPR), os autores constataram que o ferro interagiu mais fortemente com a alumina e sílica do que com titânia. Este resultado os levou a concluir que sobre titânia o rutênio e o ferro tem maior possibilidade de interagirem entre si, comparando-se aos demais suportes analisados. Tal fato foi reforçado pelo comportamento dos catalisadores RuFe/TiO<sub>2</sub> na reação de Fischer-Tropsch, conduzida sob temperatura de 508 K e pressão de 0,1 MPa. Os resultados obtidos a partir do estudo da reação revelaram que houve uma variação no valor da seletividade do catalisador 1%Ru/TiO<sub>2</sub> frente à adição de quantidades variáveis de ferro. Variação essa, insignificante para o caso do sistema RuFe/SiO<sub>2</sub>. Dessa forma, os autores concluíram que este comportamento pode ter sido resultado da interação entre o rutênio e o ferro.

Uma outra informação relevante foi a constatação de que no catalisador 5%Ru1%Fe/TiO<sub>2</sub>, o ferro não foi totalmente reduzido ao estado metálico sob temperatura inferior a 723 K, mesmo na presença de um maior teor rutênio. Segundo os autores, tal comportamento poderia estar associado à redução no tamanho das partículas do ferro, promovida pela presença do rutênio, a qual resultaria em uma maior interação entre o ferro e o suporte.

De acordo com GUCZI *et al.* (1979), a adição de ferro ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> provocou uma maior dispersão das partículas metálicas do rutênio. Este comportamento foi detectado exclusivamente em catalisadores que sofreram calcinação, pois medidas de quimissorção de oxigênio revelaram que os volumes de oxigênio adsorvidos pelos catalisadores Ru/SiO<sub>2</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> foram praticamente iguais, quando estes foram somente reduzidos. Segundo os autores, essa melhor dispersão das partículas metálicas de rutênio, ocorreu devido ao fato de que o óxido de ferro presente (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não ter sido reduzido ao estado metálico, contrário do que ocorreu com o óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>). Assim, foi proposto que a fase óxido de ferro interagiu com o rutênio metálico, impedindo a migração de suas partículas e, conseqüentemente evitando a formação de cristais de grande porte.

BERRY *et al.* (1985), estudando a reação de hidrogenação do monóxido de carbono, constataram um aumento na seletividade em hidrocarbonetos de baixo peso molecular devido à adição de ferro no sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acordo com os autores, tal

comportamento pode estar associado a uma diminuição da interação entre o rutênio e o suporte, induzida pelo ferro.

### ***SISTEMA RUTÊNIO-ZINCO***

A utilização do zinco seja como aditivo ao meio reacional trifásico, seja como promotor nos catalisadores de rutênio mássicos ou suportados, é importante para elevar as quantidades de cicloexeno formado (NAGAHARA *et al.* (1997)). Apesar da importância, poucos são os estudos onde se tenha depositado zinco e rutênio em um suporte.

Segundo STRUIJK *et al.* (1992a), a adição de sais de zinco ao meio reacional provoca um aumento na seletividade a cicloexeno e uma diminuição na taxa de hidrogenação do benzeno, proporcional à quantidade de aditivo empregada. Os autores acreditam que tais fatos podem ser ocasionados não só pela transformação das partículas de rutênio de hidrofóbicas para hidrofílicas, mas também por uma influência direta no comportamento catalítico das partículas de rutênio, como por exemplo, envenenamento de alguns sítios ativos. Tal explicação também foi sugerida por ADURIZ *et al.* (1990) para justificar o aumento na seletividade a etenos quando da hidrogenação de misturas de etinos/etenos com catalisadores de Pd suportados, conduzida na presença de sais de zinco.

CARVALHO (1996) estudou a influência do zinco no desempenho catalítico do sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno. A reação foi conduzida em meio reacional trifásico sob temperatura de 413 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa e taxa de agitação de 1500 rpm. Esse estudo mostrou que para teores mássicos de zinco de até 0,5%, o rendimento em cicloexeno aumentou, apesar de ter havido uma diminuição da atividade do catalisador. Acima desse teor de zinco, o rendimento em cicloexeno diminuiu chegando a ser menor do que aquele do catalisador monometálico (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), quando o teor de zinco foi 1,7%. De acordo com o autor, este comportamento poderia estar relacionado à forma com que o benzeno adsorveu sobre a superfície metálica, se de forma planar ou através de uma das suas duplas ligações, por exemplo.

### ***SISTEMA RUTÊNIO-ESTANHO***

Em se tratando de hidrogenar benzeno a cicloexeno, a adição de sais de estanho ao meio reacional não tem sido tão comum quanto no caso dos sais de ferro e zinco

(STRUIJK *et al.* (1992a)). No entanto, o seu uso como aditivo nos sistemas Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub> e Ru/C empregados para a hidrogenação do grupo carbonila (-C=O) tem sido positivo, resultando em seletividades elevadas ao álcool desejado.

Baseado em estudos com éster (POUILLOUX *et al.* (1996)), ácido carboxílico (TAHARA *et al.* (1996)) e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados (COQ *et al.* (1993)), tem sido constatado que o estanho influencia a hidrogenação da carbonila independente do composto a ser hidrogenado. Tal influência seria provocada pela formação de sítios ativos do tipo Ru-Sn <sup>$\delta^+$</sup> , os quais polarizando a carbonila, facilitariam o ataque do hidrogênio ou pela interação do estanho não reduzido (óxido) com o rutênio metálico. Segundo DESHPANDE *et al.* (1990), esta interação ocorreria via o oxigênio do óxido de estanho, sendo responsável pela não migração das partículas de rutênio na superfície do catalisador e, conseqüentemente pela maior dispersão metálica do rutênio. O resultado final seria a inibição da adsorção das insaturações presentes nos compostos carbonílicos sobre a superfície metálica do rutênio. Isto porque estas ligações, geralmente, necessitam de sítios ativos compostos por vários átomos de rutênio para sua adsorção e como a dispersão tende a aumentar, devido à presença do estanho, estes tipos de sítios catalíticos tendem a diminuir. Por conseqüência, o catalisador tornar-se-ia mais específico para a hidrogenação do grupamento carbonílico, aumentando assim a seletividade para o álcool de interesse.

CHEAH *et al.* (1992) estudaram a influência da adição de estanho nos sistemas Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub> na hidrogenação do ácido oléico. A reação foi conduzida sob temperatura de 523 K e pressão de hidrogênio de 5,6 MPa. Os resultados obtidos foram similares àqueles existentes na literatura e citados anteriormente, ou seja, houve inibição da adsorção de compostos insaturados sobre o rutênio, quando o teor de estanho foi aumentado.

De acordo com COQ *et al.* (1993), catalisadores rutênio-estanho, onde o estanho foi depositado pela técnica de reação superficial controlada, apresentam uma diluição superficial dos átomos de rutênio causada pelo recobrimento destes pelos átomos de estanho. Por outro lado, se o estanho for depositado por co-impregnação a partir de precursores inorgânicos, o metal atua como “espaçador” impedindo que as partículas de rutênio se aglomerem. Em um outro estudo, COQ *et al.* (1994) verificaram que catalisadores rutênio-estanho pré-reduzidos e armazenados em contato com o ar,

reoxidaram-se em mais de 50%, o que pode indicar que o rutênio metálico estava bem disperso na superfície do catalisador.

Portanto, independente do método de impregnação utilizado, o papel do estanho quando incorporado em catalisadores à base de rutênio é inibir a adsorção de ligações olefinicas sobre a superfície do rutênio e/ou polarizar o grupo carbonila, tornando-o mais susceptível ao ataque do hidrogênio.

## 1.5 CONCLUSÕES

Em virtude da termodinâmica não ser favorável à obtenção do cicloexeno, a alternativa cinética baseada na utilização de catalisadores metálicos tem sido bastante explorada. Segundo a literatura, o rutênio é o metal que apresenta melhor desempenho catalítico (atividade e seletividade) na produção de cicloexeno, a partir da hidrogenação do benzeno.

Em geral, a reação de hidrogenação do benzeno é conduzida em meio reacional trifásico na presença de água e aditivos. Segundo a literatura, a adição de água em tal meio é um parâmetro importante para aumentar a taxa de formação do cicloexeno. Com objetivo idêntico, a utilização de sais metálicos (aditivos) no meio reacional tem sido bastante empregada. Eles atuam aumentando a hidrofiliidade do catalisador e, por consequência, a taxa de dessorção do cicloexeno formado. No entanto, a presença destes aditivos tem o inconveniente de provocar corrosão nos equipamentos de processo e dificultar a separação dos produtos da reação.

Conforme a literatura, catalisadores mássicos à base de rutênio, empregados em meio reacional trifásico na presença de água e aditivos, são os que apresentam os mais elevados valores de rendimento e seletividade em cicloexeno, quando utilizados na hidrogenação parcial do benzeno. Contudo o emprego de aditivos implica em vários inconvenientes. Assim o desenvolvimento de catalisadores hidrofílicos suportados, onde os aditivos são incorporados na preparação, pode ser uma alternativa para evitá-los no meio reacional.

Suportes tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carvão e  $\text{TiO}_2$  tem sido empregados na preparação de catalisadores suportados, à base de rutênio, para a hidrogenação parcial do benzeno.

Contudo, os maiores valores de rendimento em cicloexeno foram obtidos com catalisadores onde o suporte utilizado foi titânia. De acordo com a literatura, tal constatação pode estar relacionada ao fato da titânia ser um óxido parcialmente redutível.

Aditivos com afinidade eletrônica baixa são os mais adequados para a obtenção de valores elevados de seletividade em 1-metilcicloexeno, quando sistemas catalíticos à base de rutênio são empregados na hidrogenação parcial do tolueno. Dentro deste contexto, ferro e zinco são elementos químicos promissores na obtenção de catalisadores mais seletivos em olefinas.

Os sais precursores empregados na preparação dos catalisadores de rutênio são variados. Contudo, os precursores clorados são os que conduzem aos melhores desempenhos catalíticos na obtenção do cicloexeno. Por outro lado, a quimissorção de hidrogênio em catalisadores preparados utilizando tais precursores, não é significativa.

Conforme a literatura, as variáveis reacionais como pressão de hidrogênio, temperatura de reação e taxa de agitação do meio reacional, podem influenciar, de forma decisiva, a seletividade do catalisador com relação ao produto desejado. Assim, a faixa de valores ótimos para pressão, temperatura e taxa de agitação que podem ser utilizadas durante a hidrogenação parcial do benzeno são 2-5 MPa, 273-453 K e 1000-2000 rpm, respectivamente.

O comportamento dos aditivos ferro, zinco e estanho quando incorporados em catalisadores à base de rutênio ainda é obscuro. No entanto, em geral, podem atuar aumentando a dispersão das partículas de rutênio, no caso de ferro e estanho e/ou inibindo a adsorção de ligações insaturadas, no caso do estanho e zinco.

## **Capítulo 2**

---

# ***Metodologia Experimental***

## 2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores empregados neste estudo são bimetálicos do tipo Ru-Me/suporte, onde Me = Fe, Zn ou Sn e os suportes são a titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A opção de empregar o sistema Ru/ $\text{TiO}_2$  para hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno foi motivada pelos bons resultados de rendimento neste produto, obtidos por MOURA (1998) durante estudos conduzidos sobre esta reação. Por sua vez, o sistema Ru/ $\text{SiO}_2$  foi selecionado devido a sílica possuir a característica de interagir pouco com o rutênio comparado à titânia (REYES *et al.* (1997)) e, também pelo fato deste sistema ainda não ter sido investigado por nosso grupo de pesquisa. Assim, possíveis efeitos que pudessem ter sido provocados pelos suportes poderiam ser melhor esclarecidos. Com relação à seleção dos aditivos ferro, zinco e estanho, tomou-se como base o trabalho conduzido por RICHARD *et al.* (1996), os quais constataram que elementos químicos de baixa afinidade eletrônica são bons aditivos para a obtenção de cicloolefinas, além daquele desenvolvido por CARVALHO (1996), onde foi constatado que teores de zinco inferiores a 0,5% aumentaram o rendimento do catalisador Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  em cicloexeno, bem como o trabalho realizado por CHEAH *et al.* (1992), onde segundo os autores quanto maior o teor de estanho em catalisadores suportados à base de rutênio menor a afinidade do mesmo em adsorver ligações olefínicas.

Os sólidos, contendo um teor nominal de rutênio de aproximadamente 5% em peso, foram preparados através da técnica de impregnação a seco, partindo-se de precursores metálicos clorados, os quais serão descritos posteriormente. A opção pelo método de impregnação a seco está relacionada à sua característica particular de permitir que quase toda a fase ativa depositada no suporte seja por ele retida, possibilitando assim que o teor metálico nominal seja bem próximo do real. No nosso caso, este é um fator importante, dada à dificuldade em analisar o rutênio de forma quantitativa. Já com relação à escolha do precursor de rutênio, partiu-se da informação do estudo realizado por (SHIFLETT e DUMESIC (1981)) que constataram um melhor desempenho catalítico (seletividade), na reação de hidrogenação do benzeno, daqueles sólidos preparados a partir de precursores clorados, se comparados com precursores de rutênio de outra natureza química. Por consequência, como forma de eliminar uma possível variável, também optou-se por trabalhar com precursores clorados dos aditivos ferro, zinco e estanho.

De acordo com a carga do segundo metal e tipo de suporte utilizado, os catalisadores foram classificados em três grupos, denominados grupos I, II e III (Tabela 3).

**Tabela 3:** Composição nominal dos catalisadores.

Grupo	Catalisador	Teor nominal do aditivo (% em peso)
I	Ru/TiO <sub>2</sub>	0,0
	RuFe02/TiO <sub>2</sub>	0,2
	RuZn03/TiO <sub>2</sub>	0,3
	RuSn05/TiO <sub>2</sub>	0,5
II	RuFe08/TiO <sub>2</sub>	0,8
	RuZn1/TiO <sub>2</sub>	1,0
	RuSn2/TiO <sub>2</sub>	2,0
III	Ru/SiO <sub>2</sub>	0,0
	RuFe08/SiO <sub>2</sub>	0,8

O teor nominal dos aditivos foi fixado em 0,5% em peso para catalisadores do grupo I e 2% para aqueles dos grupos II e III. Em termos da razão atômica Ru/aditivo (Ru/Me), a qual foi mantida constante quando empregou-se o mesmo teor de aditivo, isto significa Ru/Me = 12 (baixo teor de aditivo) para os catalisadores do grupo I e Ru/Me = 7 (elevado teor de aditivo) para aqueles dos grupos II e III. Contudo, tais teores nominais foram empregados somente para o cálculo da massa de estanho, pois devido à sua maior massa atômica, este foi tomado como referência. Os teores dos demais aditivos foram calculados empregando-se as relações de massas atômicas Sn/Fe = 2,13 e Sn/Zn = 1,82. A opção pelo teor de 0,5% foi baseada no trabalho de CARVALHO (1996), já o teor de 2,0% foi selecionado com o objetivo de obter mais informações experimentais a respeito do

desempenho (atividade, seletividade e rendimento) dos sistemas catalíticos em estudo, numa condição onde o teor de aditivo fosse elevado.

Para a preparação dos catalisadores, os sais precursores utilizados foram cloreto de rutênio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de ferro (II) hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ ), ambos da Aldrich Chemical Co. Além destes, empregou-se cloreto de estanho (II) hidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de zinco anidro ( $\text{ZnCl}_2$ ), os quais foram adquiridos da Quimibras Indústrias Químicas S.A. (Reagen) e da Merck-Schuchardt Inc., respectivamente.

Os suportes empregados foram a titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). O primeiro, composto pela fase anatásio, apresenta pureza de 99%, tamanho de partícula inferior a 44  $\mu\text{m}$  e volume de saturação aproximado de 0,5 mL/g e foi adquirido junto à Aldrich Chemical Co. O segundo foi adquirido junto à Casa da Química Ind. e Com. Ltda. (Nuclear) e antes de ser usado, foi submetido a uma lavagem em um extrator tipo soxhlet empregando uma solução aquosa de ácido clorídrico com concentração igual a 5 mol/L, durante 86 horas à temperatura de 393 K (ECHEVERRIA e ANDRES (1990)). Tal procedimento foi realizado com o intuito de eliminar possíveis impurezas metálicas presentes no óxido comercial (Celite). Finalizado o tratamento, a sílica foi lavada com água, no próprio extrator, para eliminar os íons cloro. O teste negativo para tais íons foi realizado na água de lavagem, através do gotejamento de uma solução aquosa de nitrato de prata. A seguir, a sílica foi seca em estufa a 333 K durante 24 horas. Terminada a etapa de secagem e depois do suporte estar à temperatura ambiente, determinou-se seu volume de saturação, o qual foi de aproximadamente de 2 mL/g.

O procedimento adotado para a preparação dos catalisadores dos grupos I e III foi o mesmo. Já para obter os catalisadores do grupo II, partiu-se dos catalisadores do grupo I no estado calcinado e não do suporte, como nos demais casos. Antes do início da impregnação, no caso dos sólidos dos grupos I e III, os suportes foram secos em estufa, a 393 K por 48 horas de forma a eliminar a água absorvida do ambiente. Em seguida, uma determinada quantidade do suporte foi impregnada a seco com uma solução aquosa contendo sais de rutênio e/ou do aditivo. A concentração dos sais na solução de impregnação foi determinada de acordo com a formulação e tendo em conta os volumes de saturação dos suportes. A solução para impregnação foi preparada dissolvendo-se os sais em água destilada e deionizada, sendo em seguida adicionada ao suporte colocado num bequer. Esta tarefa foi realizada através de um gotejamento lento, intercalado com períodos

de homogeneizações da massa sólida em contato com a solução, realizadas com o auxílio de uma espátula de teflon.

Depois de terminada a etapa de impregnação, o catalisador foi deixado em repouso, dentro do recipiente no qual foi preparado, por 8 horas à temperatura ambiente e em contato com o ar atmosférico. Tal procedimento visou permitir que os íons metálicos difundissem para o interior do suporte. Numa etapa subsequente, foi realizada uma pré-secagem lenta em estufa a 333 K por 24 horas. Este procedimento foi adotado para evitar que os íons metálicos, depositados no interior dos poros, pudessem ser expulsos pela água vaporizada pelo aquecimento “repentino” do catalisador durante o processo de secagem. Por fim, os catalisadores foram submetidos a três tratamentos térmicos: secagem, calcinação e pré-redução, realizadas em células de vidro do tipo pyrex. Estes foram conduzidos sob atmosfera controlada e fluxo gasoso constante e igual a 20 mL/min. A programação de temperatura, o tempo e a natureza do gás empregado em cada um dos referidos tratamentos térmicos estão esquematizados na Figura 9.

O procedimento de secagem, o tempo de calcinação e redução, a temperatura de redução e a natureza dos gases empregados nos tratamentos térmicos dos catalisadores foi baseado no trabalho de MOURA (1998). Isto porque foram estas as condições de tratamento térmico, às quais foi submetido o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico (rendimento) na hidrogenação parcial do benzeno em cicloexeno. Por sua vez, a temperatura de calcinação foi definida depois da realização de análises termogravimétricas (TGA), discutida posteriormente, em amostras pós-impregnadas dos catalisadores. Análises de redução à temperatura programada (TPR) realizadas com amostras calcinadas dos catalisadores, as quais serão apresentadas adiante, revelaram que a temperatura de redução, adotada com base no trabalho de MOURA (1998), era adequada para a redução do óxido de rutênio presente.

Encerrada a etapa de redução, o catalisador foi resfriado na própria célula até a temperatura ambiente, sob fluxo de argônio. Em seguida, o fluxo de argônio foi interrompido e a célula aberta, expondo o sólido ao contato com o ar durante 15 horas. Desta forma, promoveu-se uma lenta passivação do metal reduzido, através da difusão do oxigênio no argônio. Este procedimento foi realizado com o intuito de promover uma oxidação superficial dos metais presentes no catalisador prevenindo, assim que estes viessem a sofrer oxidação total quando exposto ao ar.

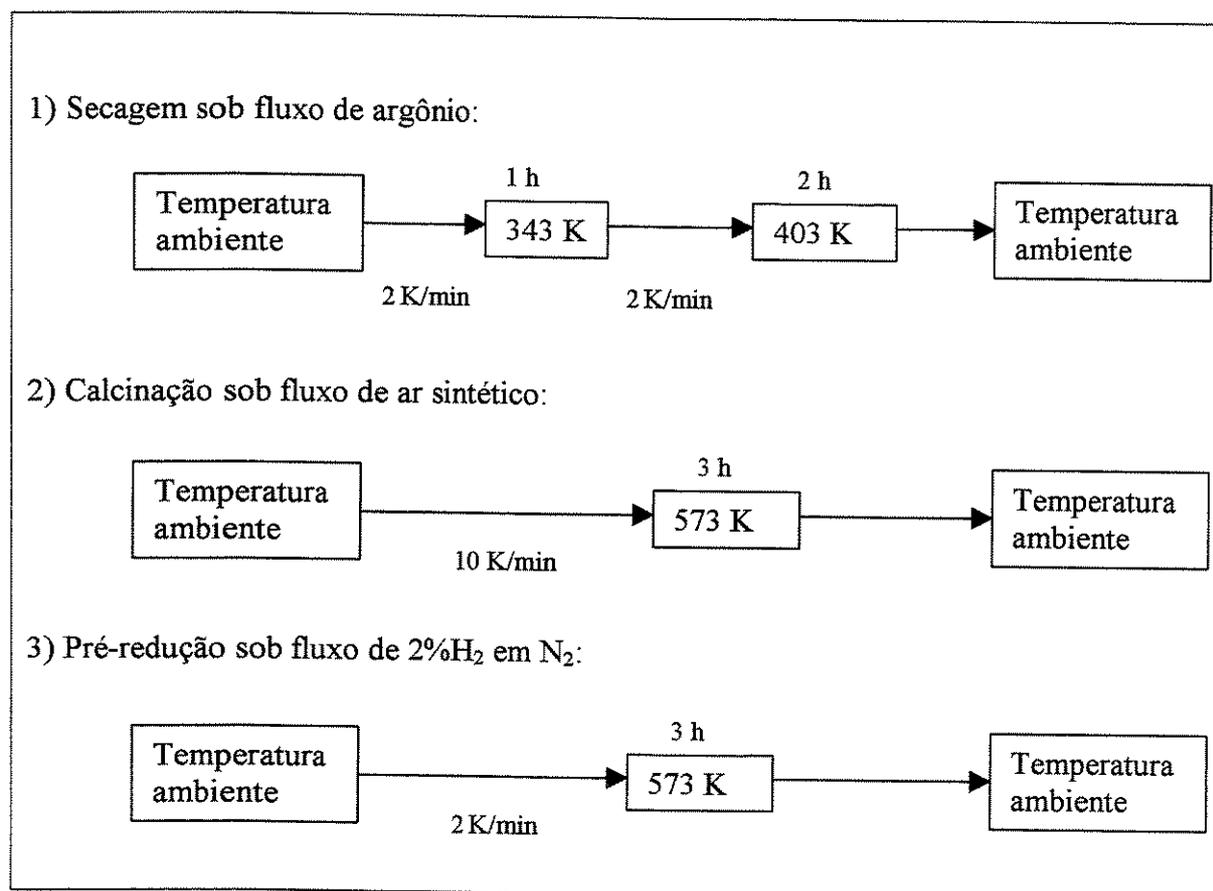


Figura 12: Tratamentos térmicos dos catalisadores.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

O uso de técnicas analíticas de natureza física e/ou química, aplicadas às diferentes etapas de preparação e de teste dos catalisadores é importante para o entendimento do comportamento catalítico dos mesmos. Assim, com tal intuito, os catalisadores empregados neste estudo foram caracterizados por diferentes técnicas e sob condições que agora serão descritas.

### 2.2.1 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A determinação da área superficial específica de sólidos (adsorventes) está fundamentada na sua propriedade particular de adsorver gases (adsortivo), espontaneamente, quando em contato com estes. Este é um fenômeno de natureza puramente física (fisissorção), pois envolve forças de baixa intensidade, tais como as

repulsões intermoleculares e as forças de dispersão de London. Em tal fenômeno, a quantidade de gás adsorvido pelo adsorvente (adsorbato) é uma função da pressão deste gás no sistema experimental e da temperatura e natureza do sistema gás-sólido em estudo.

Baseado nestas constatações foi possível estudar como o volume de gás adsorvido varia com sua pressão, para diferentes sistemas gás-sólido, mantendo-se a temperatura do sistema em estudo constante. O resultado destes experimentos são as isotermas de adsorção, obtidas a partir da construção do gráfico volume de gás adsorvido *versus* pressão de equilíbrio. Estas isotermas são muito importantes, pois permitem uma identificação qualitativa da cobertura superficial e do mecanismo pelo qual os poros foram preenchidos, caso existam. Estas duas informações são relevantes na escolha do modelo matemático mais adequado para a obtenção de dados de interesse prático, tais como área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros.

Os modelos matemáticos são simplificações do fenômeno natural e, portanto devem ser empregados com prudência. Dentre os diversos modelos existentes, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o mais largamente utilizado para determinação da área superficial específica, a partir de dados de fisissorção. Isto porque, apesar das limitações teóricas ele funciona bem para grande parte dos sistemas gás-sólido existentes. A primeira e mais útil forma da equação BET é:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{P}{P_0} \quad (1),$$

na qual:

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

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

$C$  = Constante relacionada com a energia de adsorção da primeira camada de adsorvivo, sendo seu valor uma indicação da forma da isoterma e magnitude das interações adsorvente-adsorbato;

$n^a$  = Quantidade de gás adsorvido por unidade de massa do adsorvente;

$n_m^a$  = Quantidade de adsorbato requerida para formar uma monocamada sobre a superfície de uma unidade de massa do adsorvente.

Um outro atrativo para a escolha do modelo BET é a sua simplicidade, como pode ser verificado na expressão matemática acima. Trata-se de uma equação linear e, assim sendo, os valores da constante “ $c$ ” e da quantidade de adsorbato necessário para formar uma monocamada, podem ser facilmente obtidos através dos coeficientes angular e linear da reta. Por sua vez, de posse destes valores e da área da seção transversal da molécula do adsorvente ( $a_m$ ), pode-se obter a área BET ( $a_s$ ) através da expressão:

$$a_s(BET) = n_m^a \times L \times a_m \quad (2),$$

na qual,  $L$  é o número de Avogrado.

No presente estudo, este método foi empregado para determinação da área superficial específica dos suportes. Para tal foram obtidas isotermas de adsorção, utilizando nitrogênio à 77 K como adsorvente em um aparelho Coulter Ominisorp 100CX. Antes do início de cada análise, as amostras foram degaseificadas sob vácuo, da ordem de  $10^{-6}$  torr, à temperatura de 623 K. Obtidas as isotermas, empregou-se o método BET para determinação da superficial específica.

### 2.2.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A análise termogravimétrica surgiu nos primeiros anos do século XX e tem sido uma ferramenta muito importante na caracterização de sistemas catalíticos heterogêneos. Seu princípio está baseado na medição da perda de massa de uma determinada amostra com o aumento da temperatura, sob atmosfera controlada. Assim, através de análises termogravimétricas dos catalisadores pós-impregnados, pode-se obter informações a respeito da temperatura na qual as impurezas oriundas da fase de preparação (solventes, ligantes, íons provenientes dos precursores utilizados) podem ser eliminadas e também escolher a natureza do gás a ser empregado durante a etapa de calcinação. Além disso, é possível estimar a quantidade de água de cristalização nos precursores hidratados, a

estequiometria de compostos sólidos, parâmetros termodinâmicos, como entalpia e energia livre de Gibbs, e cinéticos como constantes cinéticas do processo de decomposição.

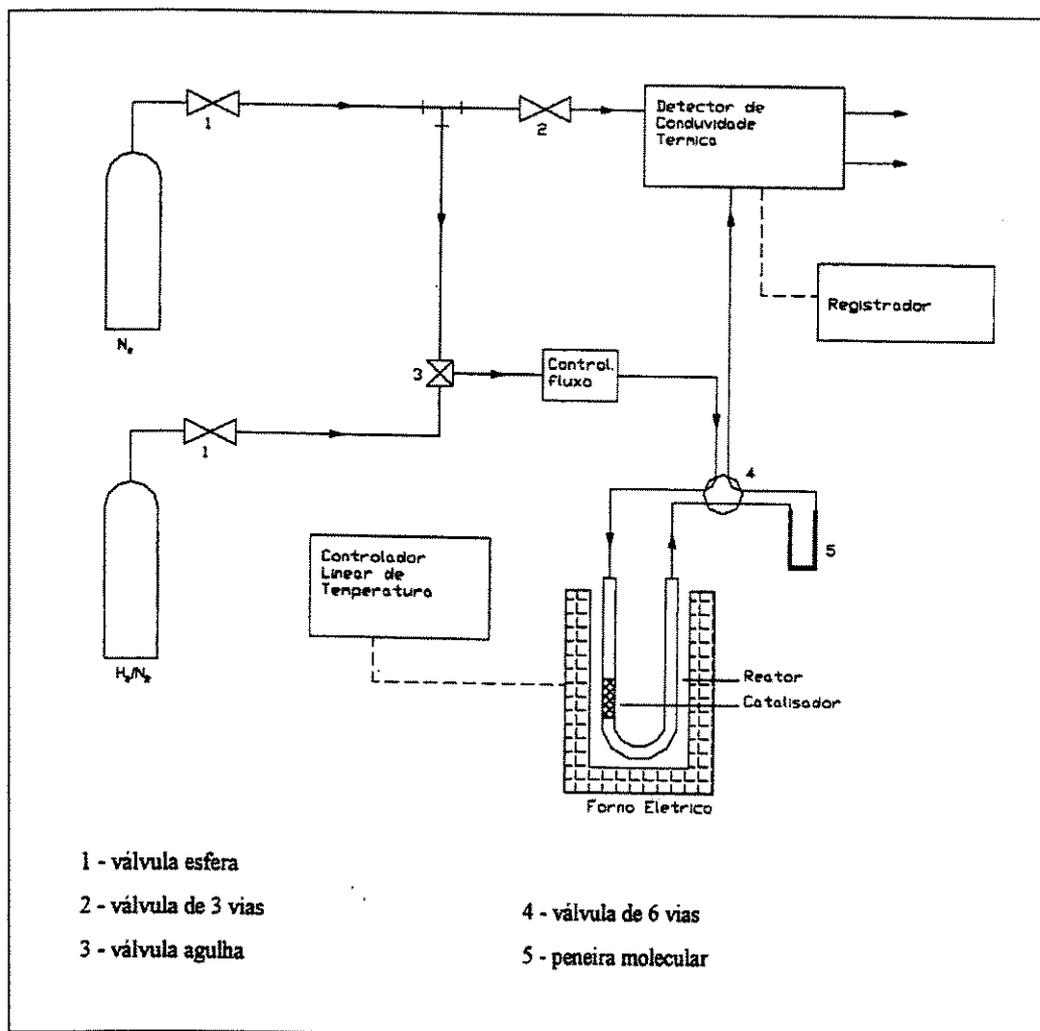
Esta técnica é bastante simples no seu conjunto experimental, sendo composta de uma balança termogravimétrica de grande sensibilidade ( $\mu\text{g}$ ), equipada com um forno programável capaz de gerar altas temperaturas (1273 K). O conjunto é controlado por computador, através de software específico, o qual permite aquisição, armazenamento e tratamentos dos dados coletados. O funcionamento deste conjunto experimental é bastante simples. Inicialmente, a massa é colocada na balança e as condições de análise são definidas, a seguir o aquecimento é acionado e inicia-se o ensaio. Através do software o computador coleta os dados, de forma on line e gera, em tempo real, o gráfico de perda de massa versus temperatura (termograma).

Neste estudo, a termogravimetria foi empregada para estimar a quantidade relativa de água no precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , necessária nos cálculos para a preparação dos catalisadores, bem como a temperatura onde se dá a eliminação dos íons cloro presentes nos catalisadores, informação esta que foi tomada como base para a escolha da temperatura de calcinação dos catalisadores. Para tal, foram utilizadas amostras do catalisador pós-impregnado. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 25 mL/min, empregando-se massas de amostras de 10 mg e taxa de aquecimento de 10 K/min. A faixa de temperatura empregada em cada análise variou desde 308 K até 1173K. O equipamento utilizado foi uma balança termogravimétrica, modelo TGA7 da Perkin Elmer, acoplado a um computador com software específico à aquisição, armazenamento e tratamento dos dados experimentais.

### 2.2.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica termoanalítica de baixo custo e muito valiosa para o estudo da redutibilidade das diferentes espécies metálicas ou não, presentes num catalisador. Seu princípio está baseado na redução de uma amostra do catalisador, sob temperatura programada, com uma mistura gasosa redutora, composta em geral por uma pequena quantidade de um gás redutor (< 5%) diluída em outro gás inerte (nitrogênio ou argônio).

A montagem experimental para a realização dos ensaios é simples e, como afirmado anteriormente, de baixo custo se comparado àqueles de outras técnicas. Ela consiste de um reator de leito fixo, posicionado no interior de um forno, o qual pode ser programado para diferentes condições de temperatura e de um detector de condutividade térmica (TCD) para a determinação da composição do gás de análise antes e depois da redução. Este detector está conectado a um computador que através de um software faz a aquisição de dados de forma on line (Figura 13).



**Figura 13:** Representação esquemática do equipamento empregado nos ensaios de TPR.

Os reatores de leito fixo tem como uma de suas características o surgimento de gradientes de concentração de reagentes através do leito. Assim, durante os ensaios de TPR

a redução deve ser conduzida sob condições diferenciais, como forma de evitar gradientes de concentração de hidrogênio relevantes. Para tal, é importante que a diferença de concentração entre a entrada e a saída do reator seja detectada de forma exata e precisa. O sucesso desta tarefa depende da otimização de alguns parâmetros críticos, como taxa de aquecimento ( $\beta$ , em  $K.s^{-1}$ ), fluxo da mistura redutora ( $F$ , em  $cm^3.s^{-1}$ ), quantidade inicial de espécies redutíveis ( $n_0$ , em  $\mu mol$ ) e concentração do gás redutor na mistura gasosa ( $c_0$ , em  $\mu mol.cm^3$ ). Com o intuito de realizar estas otimizações MONTI e BAIKER (1983), estudaram diversas condições de operação. Eles constataram que para valores de  $\beta$  dentro da faixa 0,1-0,3  $K.s^{-1}$  existe um variável  $K$ , definida por:

$$K(s) = \frac{n_0}{F.c_0} \quad (3),$$

onde seu valor ótimo, para a obtenção de perfis representativos, deve estar dentro da faixa 55-140 s, sob pena de que abaixo de 55 s ter-se baixa sensibilidade do detector, ao passo que acima de 140 s o consumo de hidrogênio é excessivo.

Os resultados obtidos empregando-se redução à temperatura programada são bastante diversificados. Partindo-se da quantidade de hidrogênio consumido na redução é possível calcular o estado de oxidação médio do material redutível, obter informações a respeito da cinética da redução e decidir se um determinado material foi reduzido numa etapa ou em várias. Além disso, também é possível avaliar, qualitativamente, as interações fase ativa-suporte, influência das condições de pretratamento às quais o material foi submetido, natureza das espécies precursoras e influência do aditivos usados como promotores catalíticos.

No presente estudo, a redução à temperatura programada (TPR) foi empregada para estudar a redutibilidade das espécies presentes no catalisador. As medidas foram realizadas para catalisadores nos estados calcinado e calcinado e reduzido, sendo que no último caso os catalisadores estavam armazenados em contato com o ar. A massa utilizada em cada análise foi de 50 mg. Um fluxo de 30 mL/min de uma mistura gasosa composta de hidrogênio e nitrogênio (2%  $H_2/N_2$ ) foi utilizada nos ensaios. A faixa de temperatura utilizada variou desde 380 K até 1173 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Estas condições de operação foram determinadas de forma a satisfazer a condição ótima

para a constante estabelecida por MONTI e BAIKER (1983). O equipamento utilizado nos ensaios, apresentado anteriormente (Figura 13), foi montado no LDPC, laboratório onde este trabalho foi desenvolvido. A montagem experimental é, basicamente formada por um reator de quartzo, um controlador de temperatura e um detector de condutividade térmica.

#### 2.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A radiação do tipo X (raios X) foi descoberta no final do século 19 e, poucas décadas depois, já ocupava lugar de destaque como parte essencial de diferentes técnicas de caracterização de materiais. Atualmente, os raios X são uma fonte de radiação, empregada em pesquisas nas mais diversificadas áreas de conhecimento, tais como medicina, química, física e engenharia.

Na área de caracterização de materiais, a técnica baseada na difração de raios X (XRD) tem sido de muito valia na obtenção de informações a respeito da estrutura, composição e textura de diversos sistemas. Dentro deste contexto, a caracterização de catalisadores heterogêneos por XRD, empregando-se o método do pó, tem sofrido grande evolução nas últimas décadas. Esta técnica foi desenvolvida na primeira década do século 19 e é baseada nos estudos de difração de raios X em sólidos, conduzidos por Bragg. Este pesquisador foi muito importante para o surgimento da técnica, pois foi ele quem desenvolveu a equação matemática que rege o fenômeno. De acordo com Bragg, os sólidos cristalinos são redes cristalinas formadas por átomos dispostos em planos, separados por uma distância “d”, os quais são responsáveis pela difração da radiação incidente. A condição necessária para que ocorra difração detectável é estabelecida pela conhecida lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4),$$

na qual:

- $n$  = número inteiro de comprimentos de onda;
- $\lambda$  = comprimento de onda (nm);
- $d$  = distância interplanar (nm);
- $\theta$  = ângulo de incidência do feixe de radiação.

Em resumo, o fenômeno de difração ocorre da seguinte forma, quando os átomos recebem um feixe de radiação de comprimento de onda " $\lambda$ " e sob um ângulo de incidência " $\theta$ ", eles a difratam em várias direções, sendo que em algumas dessas direções há formação de interferências construtivas (difração detectável), quando isto ocorre há possibilidade de serem detectadas e gravadas de forma on line. O resultado final é um gráfico denominado difratograma, o qual relaciona intensidade das linhas de difração com o ângulo no qual foram detectadas.

A difração de raios X, empregada utilizando-se o método do pó, é uma ferramenta valiosa na identificação e caracterização de fases sólidas cristalinas, presente em catalisadores heterogêneos. Como exemplo, pode-se citar a determinação do tamanho médio dos cristalitos de um catalisador, empregando-se o procedimento de análise do alargamento das linhas de difração (LBA), quantificação dos componentes das fases cristalinas e/ou soluções sólidas que porventura venham existir no material analisado, além da possibilidade da determinação da estrutura atômica de catalisadores cristalinos, principalmente zeólitos e similares.

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X foi empregada para a identificação das diferentes fases presentes nos catalisadores calcinados, bem como nos calcinados e reduzidos. As análises foram realizadas empregando-se a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 0,154$  nm), sendo que a faixa angular varrida variou desde 10 até 90°. O difratômetro de raios X, modelo X'Perts, da Phillips Co. foi o equipamento empregado para a realização das análises. Na identificação das fases metálicas presentes nos catalisadores, foram utilizadas as fichas de difração de raios X do *powder diffraction file* (PDF) – Search manual – Alphabetical Listing Inorganic (1973); Publ.: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### 2.2.5 QUIMISSORÇÃO DE GASES

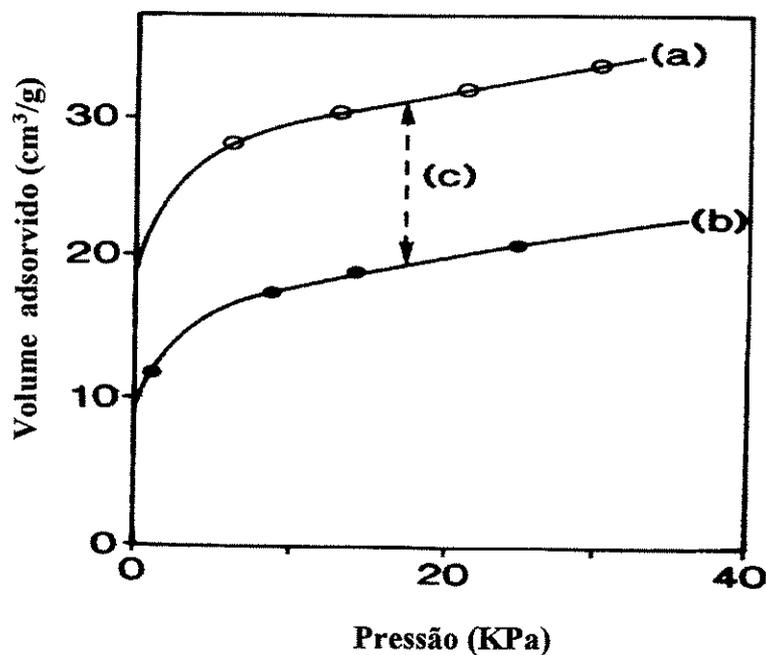
A quimissorção seletiva de gases sobre metais é a técnica mais empregada na determinação da dispersão e área metálica específica de catalisadores metálicos heterogêneos. Esta técnica baseia-se, como no caso da determinação da área superficial específica, discutida anteriormente, na adsorção de um gás sobre a uma superfície de um sólido. A diferença básica reside no fato de que esta adsorção ocorre pela formação de

interações gás-metal muito mais energéticas do que aquelas presente no fenômeno de fisissorção. Daí a origem do nome quimissorção, pois a energia envolvida nas interações gás-metal são da ordem daquela presente nas ligações químicas.

Em resumo, o método consiste em expor o catalisador metálico, depois de tratamento para limpeza superficial, a um gás que irá adsorver fortemente sobre a superfície metálica. O experimento é repetido para várias pressões diferentes, mantendo-se a temperatura do sistema constante. O resultado é a obtenção de isotermas, as quais são construídas a partir dos dados de volume de gás adsorvido *versus* pressão de equilíbrio. Contudo, apesar da simplicidade, alguns cuidados devem ser tomados quando da realização dos ensaios. Um deles está relacionado a fisissorção, uma propriedade intrínseca dos sólidos que também ocorre, em menor grau, nos ensaios de quimissorção, principalmente sobre o suporte (EMMETT e BRUNAUER (1937)). Além disso, dependendo da natureza dos metais, gases e condições de operação (temperatura, pressão) espécies fortemente e fracamente quimissorvidas podem coexistir sobre a superfície do metal (BARTHOLOMEW (1994)). Diante desta situação, e com o objetivo de eliminar tais contrariedades, adotou-se como procedimento nos ensaios de quimissorção a obtenção de duas isotermas para cada experimento, procedimento este ilustrado na Figura 14.

Na Figura 14, a isoterma (a) contabiliza o gás quimissorvido de forma forte e fraca, além daquela quantidade fisissorvida (reversível). A isoterma (b) é obtida após o sistema ser submetido ao vácuo para retirada das quantidades fisissorvida e fracamente quimissorvida. A diferença da primeira menos a segunda isoterma, a quantidade (c), gera a isoterma resultante, ou seja, a quantidade de gás quimissorvido fortemente (irreversível). A quantidade de gás requerida para formar a monocamada é determinada extrapolando-se a parte linear da isoterma resultante para a pressão nula.

De posse do volume de gás necessário para formar a monocamada ( $V_m$ , em  $\text{cm}^3$ ), massa de amostra empregada na realização do ensaio ( $m$ , em g), estequiometria de quimissorção ( $n$ ), número de Avogrado ( $N_A$ ), massa atômica do metal ( $M$ ), densidade do metal ( $\rho$ , em  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), área superficial ocupada por um átomo do gás a ser adsorvido ( $a_m$ , em  $\text{m}^2$ ) e carga de metal no catalisador ( $C_m$ , em %) é possível obter valores para parâmetros importantes como dispersão metálica ( $D$ ), diâmetro das partículas ( $d_p$ ) e área



**Figura 14:** Isotermas de adsorção de monóxido de carbono (CO) sobre catalisador à base de ferro. (a): isoterma de adsorção total, (b): isoterma de adsorção física, (c): diferença das isotermas((a)-(b)). (BARTHOLOMEW (1994)).

metálica específica ( $A_m$ ). Para tal tarefa, as expressões abaixo são válidas (ERTL *et al.*, (1997)):

$$D(\%) = \frac{V_m \cdot n}{\frac{22414 \cdot m}{C_m} \cdot 100 \cdot M} \quad (5)$$

$$d_p(\text{nm}) = 6 \frac{\left(\frac{V_m}{a_m}\right)}{D} \quad (6)$$

$$A_m(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{6000}{(\rho \cdot d_p)} \quad (7)$$

Para a obtenção de valores significativos das variáveis citadas acima, para um determinado catalisador, é importante conhecer com profundidade o sistema a ser

o qual opera a uma pressão menor do que a do reservatório, de acordo com o valor de pressão desejado. Durante a reação, o reservatório e o reator ficam em comunicação, já que a reação ocorre a uma pressão controlada e constante, sendo o consumo de gás monitorado através da queda de pressão no reservatório de gás. O monitoramento de tal consumo foi realizado pela coleta do valor da pressão do gás no reservatório, a intervalos de tempo regulares de 3 segundos. Estes dados experimentais serviram para calcular a taxa de consumo de hidrogênio durante a reação.

Para a realização dos testes catalíticos foram empregados benzeno (pureza > 99,9%), metilcicloexano (99% puro), água destilada, hidrogênio grau analítico 5.0 (99,999%) e o catalisador a ser testado. Além deles, utilizou-se também os padrões cromatográficos para identificação de cicloexeno e de cicloexano. Como padrão interno nas análises cromatográficas foi empregado o n-heptano. Benzeno, metilcicloexano e os padrões cromatográficos de cicloexeno e de cicloexano foram adquiridos junto à Aldrich Chemical Co. Por sua vez, o padrão interno (n-heptano) foi adquirido da Labsynth produtos para laboratórios Ltda. (Synth). O hidrogênio utilizado foi adquirido da White Martins Ltda.

### 2.3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os testes catalíticos realizados seguiram o procedimento descrito a seguir. Em um balão volumétrico com capacidade para 100 mL, preparou-se a mistura que foi inicialmente introduzida no reator. Esta mistura era composta por 24 mL de água destilada, 500 mg de n-heptano (padrão interno) e metilcicloexano (solvente da reação) suficiente para completar o volume de 100 mL. Em um outro balão volumétrico, com capacidade para 25 mL, preparou-se uma solução composta por 5 g de benzeno (reagente) e metilcicloexano numa quantidade suficiente para completar o volume do balão.

O conteúdo do balão contendo a solução aquosa e 200 mg de catalisador, foram colocados no reator, sendo este fechado em seguida. Na seqüência, a solução do balão contendo o reagente foi colocada no frasco para reagentes líquidos, fechado a seguir. Terminada esta etapa de preparação do meio de reação, passou-se àquela de purga do conjunto experimental (retirada de ar) e de ativação *in situ* do catalisador. A purga do conjunto foi feita com fluxo de nitrogênio e depois com fluxo de hidrogênio (o mesmo usado para reação). Na seqüência, realizou-se a ativação do catalisador, a qual foi

conduzida sob pressão de hidrogênio de 2,5 MPa, velocidade de agitação de 1500 rpm, igual àquela utilizada durante a reação, e temperatura de 373 K (temperatura da reação) durante um período de 60 minutos. Ao final da ativação, a pressão de hidrogênio no reator foi elevada até o valor a ser empregado na reação (5 MPa). O conteúdo do frasco de reagentes foi então introduzido no reator, para tal empregou-se o hidrogênio sob pressão do reservatório de gás (pressão inicial de 9 MPa). Neste momento deu-se início a monitoração do consumo de hidrogênio pela reação, realizada através do controlador de pressão do reservatório de gás, o qual estava conectado de forma online a um computador, permitindo assim a coleta, armazenamento e tratamento dos dados experimentais.

A intervalos de tempo que variaram com a velocidade de consumo do hidrogênio na reação, foram coletadas amostras do meio reacional para determinação das quantidades dos produtos e reagentes no decorrer da reação, quantificações estas realizadas através de cromatografia gasosa. Para isso, empregou-se um cromatógrafo modelo HP 5890 séries II da Hewlett Packard, equipado com detector de ionização de chama (FID). Uma coluna capilar CG 151-40 com fase FI-53 (polidimetilsiloxano) e dimensões 0,25mm x 25m foi utilizada para separar os diferentes componentes do meio reacional. Para a realização das análises cromatográficas empregou-se temperaturas de 303 K, 443 K e 473 K, respectivamente, para a coluna, o injetor e o detector. O Gás de arraste utilizado foi o hélio com grau analítico 5.0 (99,999%), adquirido da White Martins Ltda.

### 2.3.3 DESEMPENHO CATALÍTICO

A partir dos valores das concentrações dos diferentes componentes presentes no meio reacional, calculou-se o rendimento e a seletividade em cicloexeno, respectivamente denotados  $R$  e  $S$ , além da conversão de benzeno ( $C$ ). As expressões adotadas nos referidos cálculos foram as seguintes:

$$R(\%) = \frac{[C_6H_{10}]_0 - [C_6H_{10}]_t}{[C_6H_6]_0} \times 100 \quad (8);$$

$$S(\%) = \frac{[C_6H_{10}]_t}{[C_6H_6]_0 - [C_6H_6]_t} \times 100 \quad (9);$$

analisado, de tal forma a escolher o gás mais adequado à quimissorção. Isto porque, existe escassez de informações na literatura com relação a estequiometria (gás:metal) exata de quimissorção para determinados sistemas. Além disso, mesmo de posse de informações confiáveis a respeito da estequiometria, esta pode ser influenciada por fenômenos como o spillover, efeito SMSI e presença de contaminantes (íons cloro, ligantes, solventes), oriundos da preparação. Os gases comumente utilizados são o hidrogênio, oxigênio e monóxido de carbono.

No presente trabalho, a quimissorção de gases foi realizada com intuito principal de obter informações a respeito da dispersão relativa da fase metálica nos catalisadores. As medidas foram feitas empregando uma massa de 500 mg de catalisador, numa faixa de pressão que variou desde 10 até 400 mmHg e mantendo-se temperatura constante de 300 K. O gás utilizado nos ensaios foi o oxigênio analítico com pureza 99,999%, fornecido pela White Martins Ltda. Previamente, as amostras foram degaseificadas sob vácuo da ordem de  $10^{-6}$  torr e à temperatura de 393 K, sendo em seguida reduzidas *in situ* a 573 K durante 60 minutos, e então submetidas à quimissorção de oxigênio. Os pontos experimentais foram coletados a intervalos regulares de tempo de 30 min, estimado como suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio (TAYLOR (1975)). A quantidade de oxigênio correspondente à formação da monocamada foi determinada por extrapolação da isoterma resultante, utilizando os dados da faixa de pressão de 100 a 400 mmHg.. As isotermas de adsorção foram obtidas empregando um aparelho ASAP 2000 da Micromeritics Inc..

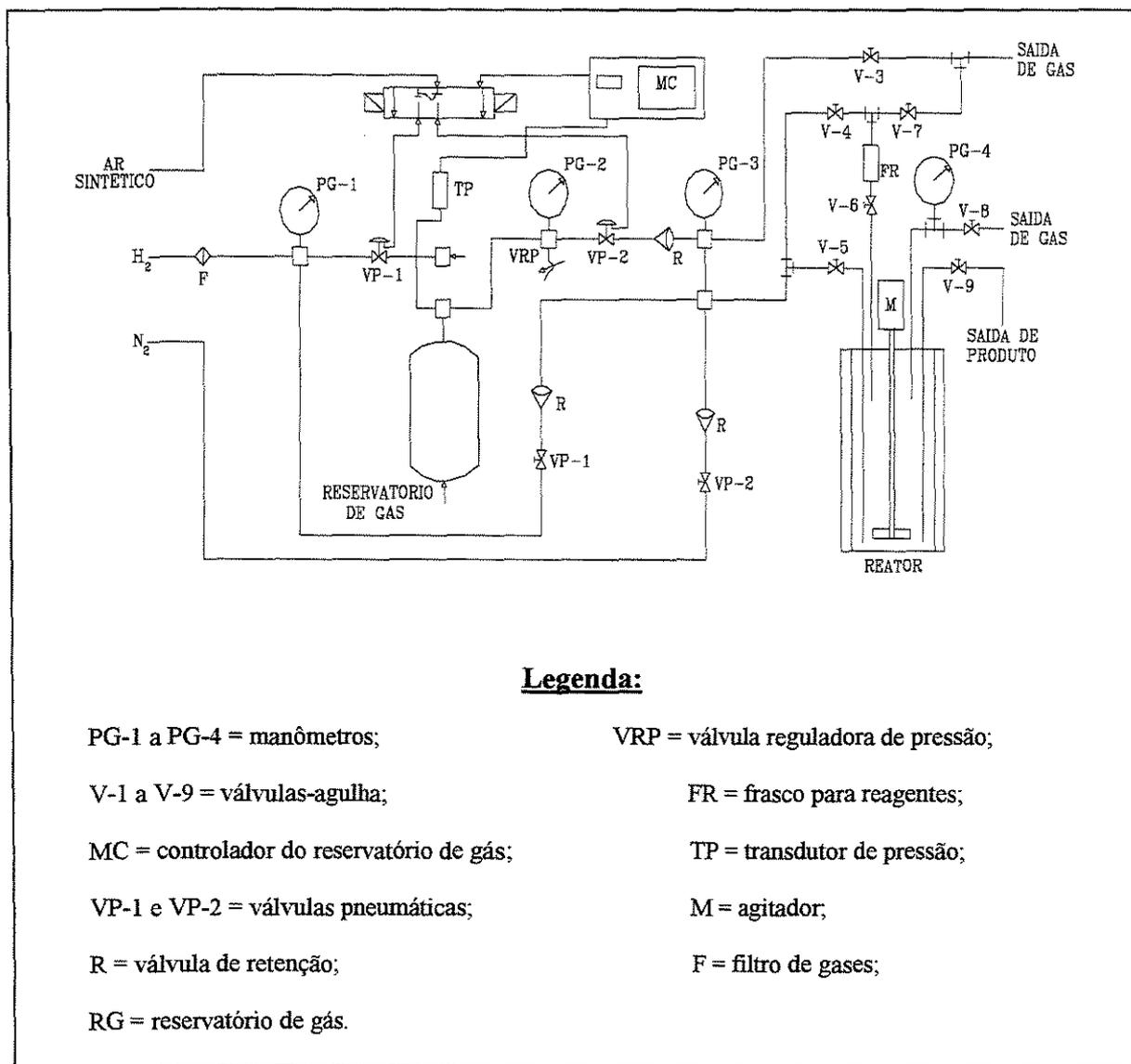
## 2.3 TESTES CATALÍTICOS

### 2.3.1 CONJUNTO EXPERIMENTAL DE TESTES

A Figura 15 apresenta, esquematicamente, o conjunto experimental utilizado na realização dos testes catalíticos. Estes foram conduzidos com o objetivo de avaliar o desempenho (rendimento, seletividade, atividade) dos catalisadores na reação de hidrogenação do benzeno.

A montagem experimental básica é composta por um reator, um reservatório de gás e seu controlador de pressão, um módulo para controle da temperatura e da agitação, além de um frasco para introdução de reagentes líquidos no reator. O reator com capacidade para 300 mL, foi construído em aço inoxidável (AISI 316) e adquirido junto à

Parr Instruments Co. O módulo de controle de temperatura e agitação utilizado foi o modelo 4842 do mesmo fabricante. Já o controlador de pressão do reservatório de gás foi



**Figura 15:** Conjunto experimental utilizado para a realização dos testes catalíticos.

o modelo BRGDS da Autoclave Engineers. O frasco para reagentes líquidos foi construído em aço inoxidável e tem capacidade para 30 mL

O funcionamento do sistema ocorre da seguinte forma: o gás de interesse é alimentado ao reservatório de gás a partir de um cilindro comercial, onde é armazenado a uma pressão que pode variar entre 5 e 9 MPa. Na seqüência o gás é enviado para o reator,

$$C(\%) = \frac{[C_6H_6]_t}{[C_6H_6]_0} \times 100 \quad (10);$$

na qual:

$[C_6H_6]_0$  é a concentração de benzeno no início da reação;

$[C_6H_6]_t$  e  $[C_6H_{10}]_t$  são, respectivamente, as concentrações de benzeno e cicloexeno em um dado tempo de reação  $t$ .

A determinação da taxa inicial de reação ( $V_0$ ) foi feita derivando-se a equação obtida a partir do gráfico do número de moles hidrogênio no reservatório a cada tempo de amostragem versus o tempo de reação (Figura 16). Tal derivada é igual à taxa de consumo de hidrogênio pela reação, ou seja,  $dn/dt = V$  (taxa de reação). Assim, extrapolando-se o valor da expressão da taxa de reação para o tempo zero, obtivemos o valor de  $V_0$ .

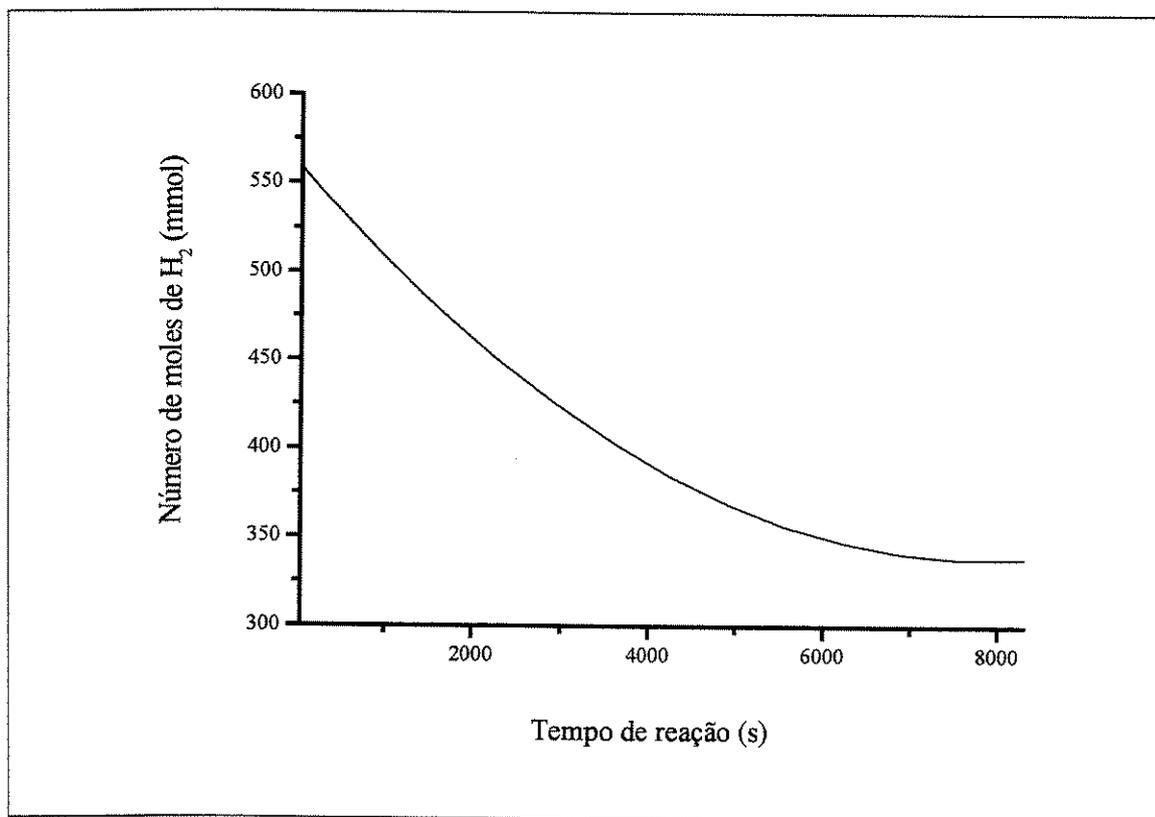


Figura 16: Consumo de hidrogênio ao longo da reação de hidrogenação do benzeno.

Para se obter o número de moles de hidrogênio no reservatório de gás, utilizou-se a expressão dos gases ideais:

$$P.V = n.R.T \quad (11),$$

na qual:

$P$  = pressão de hidrogênio no reservatório (atm);

$V$  = volume do reservatório (0,171 L);

$n$  = número de moles de hidrogênio no reservatório de gás (mmol);

$R$  = constante universal dos gases ideais ( $0,082 \times 10^{-3}$  atm.L/mmol.K);

$T$  = temperatura ambiente na ocasião da reação (K).

## **Capítulo 3**

---

### ***Resultados e Discussão***

### 3.1 ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DOS CATALISADORES

O estudo físico-químico dos catalisadores foi realizado empregando-se técnicas de caracterização física (fisissorção de nitrogênio, análise termogravimétrica, difração de raios X) e química (quimissorção de oxigênio, redução à temperatura programada, testes catalíticos), as quais permitiram uma melhor compreensão do comportamento catalítico dos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> frente à presença dos aditivos Fe, Zn e Sn. Os resultados deste estudo serviram para a abordagem de questões como a influência da natureza do suporte, os efeitos dos aditivos sobre a redutibilidade do rutênio, e principalmente, à questão relativa ao desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Tais resultados serão a seguir apresentados e discutidos.

#### 3.1.1 CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DOS SUPORTES TITÂNIA E SÍLICA

A análise das características texturais dos suportes empregados neste estudo foi realizada com base nos resultados obtidos através da adsorção física de nitrogênio em amostras de titânia e sílica. Na Tabela 3 são apresentadas os valores das áreas superficiais específicas dos suportes empregados neste estudo, as quais foram calculadas empregando-se o método BET. Os valores destas áreas revelam que tanto a titânia quanto a sílica possuem áreas superficiais próximas, portanto, os possíveis efeitos que poderiam surgir quando são empregados suportes com áreas superficiais distintas (LIWU *et al.*(1987)), neste estudo foram eliminados. Assim, efeitos relacionados aos suportes que venham a serem constatados, dizem respeito somente à natureza dos suportes. Uma outra consequência natural da baixa área superficial apresentada pelos suportes SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> é a quase ausência de uma estrutura porosa.

**Tabela 4:** Área superficial específica ( $a_s$ ) dos suportes titânia e sílica.

Suporte	$a_s$ (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	14,8
SiO <sub>2</sub>	6,0

Com relação à determinação das áreas superficiais específicas dos catalisadores empregados neste estudo, constatações anteriores feitas por MOURA (1998) e SANTOS (1999), revelaram que suportes com baixa área superficial específica ( $< 74 \text{ m}^2/\text{g}$ ), onde a fase ativa foi depositada através de métodos de impregnação, resultaram em catalisadores com área superficial específica da mesma ordem de grandeza daquela do suporte usado na preparação deles. Este comportamento é de certa forma esperado, haja visto que a ausência de uma estrutura porosa desenvolvida, no suporte, evita que uma fração dos poros presentes neste, sejam obstruídos pela fase ativa do catalisador durante sua deposição. No caso contrário, é esperado uma diminuição da área superficial específica do catalisador. Assim, diante das evidências e justificativa citadas anteriormente, não foram determinadas as áreas superficiais específicas dos catalisadores empregados neste estudo. Considerou-se apenas que os valores de tais áreas estariam próximas daqueles apresentados pelos suportes sílica e titânia.

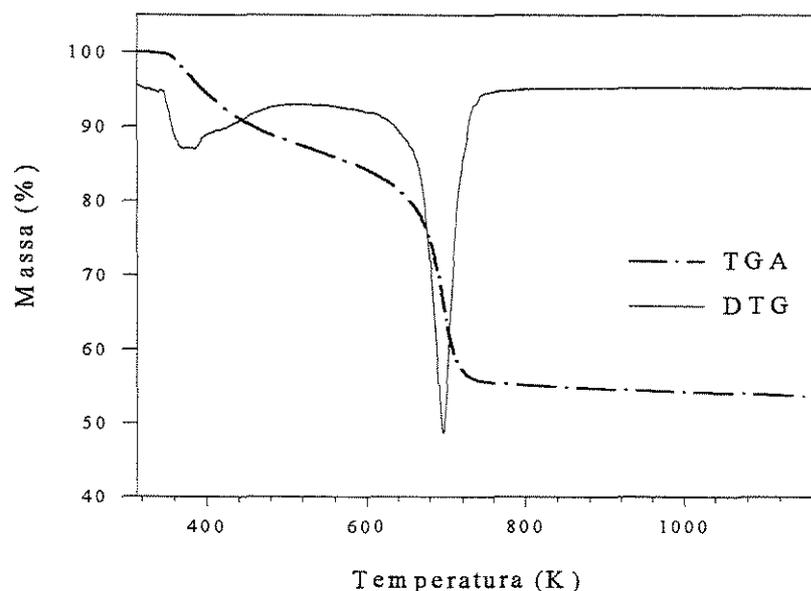
Portanto, os baixos valores das áreas superficiais específicas dos suportes titânia e sílica, revelam que estes são adequados à serem empregados na preparação de catalisadores a serem utilizados na hidrogenação parcial do benzeno (SOEDE (1996)).

### 3.1.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS CATALISADORES

Empregando-se análises termogravimétricas (TGA), estudou-se o comportamento dos suportes, precursores metálicos e catalisadores, com relação à perda de massa, quando estes foram submetidos à aquecimento sob temperatura programada em atmosfera de nitrogênio gasoso.

Na Figura 17 são apresentadas as curvas TGA/DTG relativas ao precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Analisando estas curvas, percebe-se a existência de três perdas de massa significativas, as quais ocorreram em etapas definidas. A primeira perda de massa ocorreu entre 313 e 350 K e foi atribuída à eliminação da água adsorvida e/ou retida nas partículas do precursor metálico. A segunda, ocorreu entre 350 e 498 K e foi atribuída à eliminação da água de hidratação. A última perda de massa ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 553 e 753 K. Esta perda foi atribuída à remoção do cloro presente no sal precursor, caracterizando-se por ter sido contínua e rápida (pico contínuo e estreito), fato este que pode ser um indício de que as espécies removidas estavam interagindo com

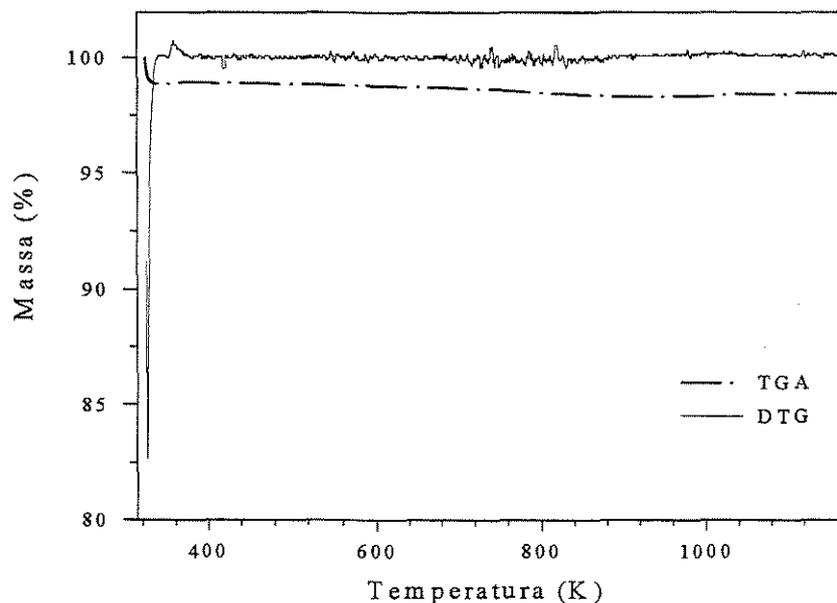
seu ambiente de forma similar. Apesar da aparente eliminação do cloro presente na amostra do  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Figura 17), tal fato é pouco provável, haja visto que estudo de caracterização térmica realizado com o mesmo precursor por DON *et al.* (1983) revelou a presença de cloro, mesmo depois de o sal precursor ter sido tratado à temperaturas superiores a 1200 K.



**Figura 17:** Termograma do cloreto de rutênio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) em atmosfera de nitrogênio.

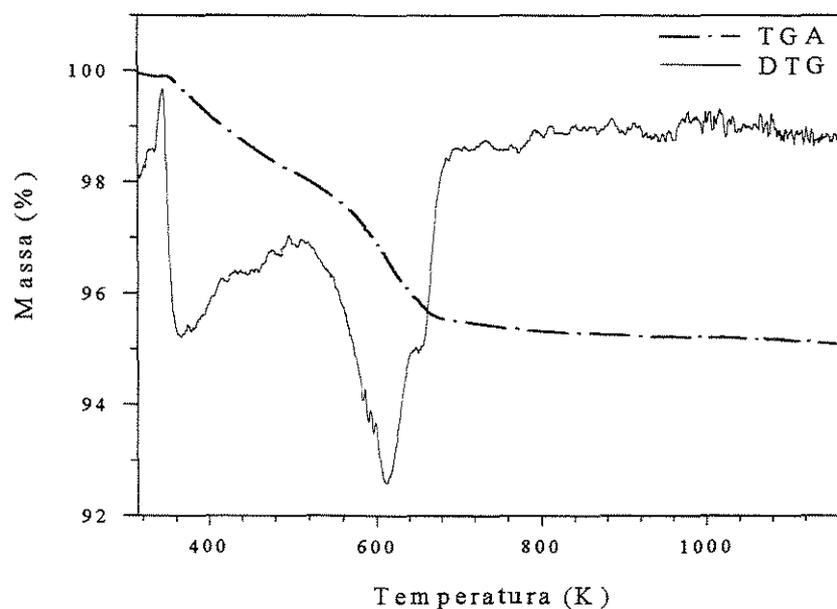
Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os termogramas da titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e do catalisador  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , respectivamente. As curvas TGA/DTG relativas ao suporte titânia (Figura 18) revelam a existência de apenas uma perda de massa, a qual ocorreu entre 323 e 373 K. Tal perda foi atribuída à eliminação da água adsorvida do ambiente pelo sólido. A curva de TGA mostra que a titânia é um sólido de grande estabilidade térmica, haja visto que a perda de massa total é mínima. Por sua vez, a curva DTG da Figura 19 revela que para o catalisador  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , três são as perdas de massa significativas, semelhante ao caso do sal precursor (Figura 17). Tais perdas equivalem a cerca de 10% da massa da amostra inicial e, diferente do sal precursor, ocorreram etapas não tão definidas. A primeira perda ocorreu na faixa de temperatura que vai dos 313 K até 360 K. Tomando-se como referência as curvas TGA/DTG do  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e da titânia, atribuiu-se tal perda de massa à eliminação das águas adsorvidas e/ou retidas nas partículas do suporte e precursor. Já a segunda perda de massa ocorreu entre 360 e 505 K, sendo atribuída à eliminação da água

de hidratação presente no sal de rutênio. Por fim, a última perda de massa, ocorrida entre 505 e 693 K, foi atribuída à remoção do cloro proveniente do sal precursor. A curva DTG,



**Figura 18:** Termograma da titânia ( $\text{TiO}_2$ ) em atmosfera de nitrogênio.

relativa a este catalisador, revelou um comportamento diferenciado com relação àquele do sal precursor (Figura 17) no que se refere à remoção do cloro. O pico relativo a tal

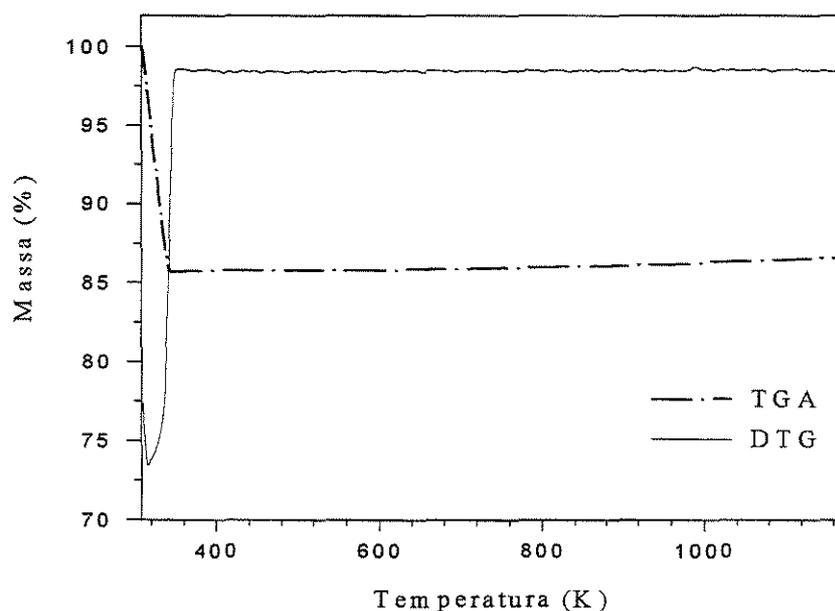


**Figura 19:** Termograma do sistema  $\text{Ru/TiO}_2$  em atmosfera de nitrogênio.

remoção, apresentado na curva DTG da Figura 19, revela que quando o sal precursor foi depositado sobre a titânia a remoção do cloro não ocorreu de forma contínua e rápida. Isto porque os vários ombros ao longo do pico, além do seu alargamento sugerem interações diferenciadas do sal precursor com a titânia. Contudo, parece que tais interações facilitaram a remoção do cloro comparativamente ao sal precursor. Esta hipótese pode estar associada ao fato de que as interações precursor-suporte aumentaram a dispersão das partículas do primeiro, tornando a relação área externa/área interna das partículas maiores.

Com relação às análises térmicas dos catalisadores bimetálicos suportados em titânia, estas revelaram que tais sólidos apresentam comportamentos térmicos similares àquele do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, independente do aditivo (Fe, Zn, Sn) e do teor empregado. Portanto, as curvas TGA/DTG referentes à tais catalisadores não serão apresentadas.

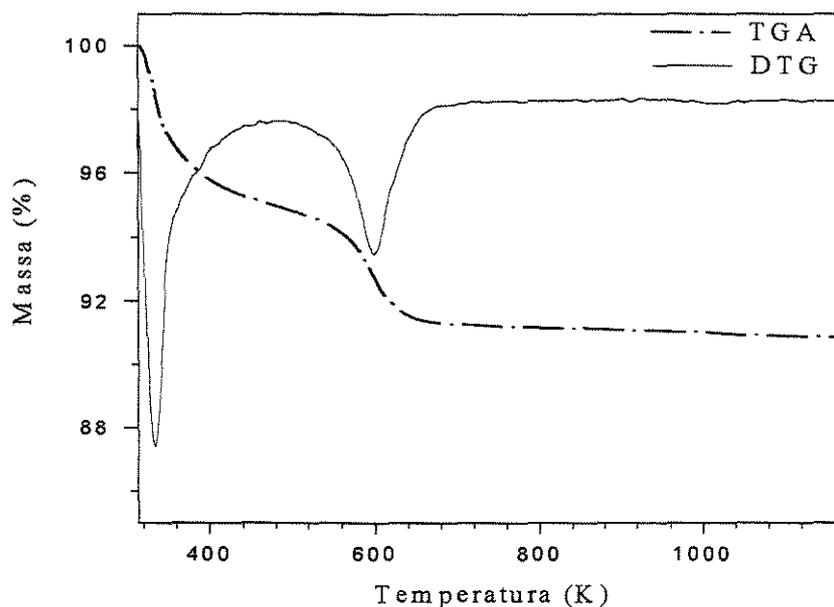
As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas TGA/DTG referentes à sílica e ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>, respectivamente. Com relação à sílica (Figura 20), as curvas



**Figura 20:** Termograma da sílica (SiO<sub>2</sub>) em atmosfera de nitrogênio.

TGA/DTG revelam um comportamento térmico semelhante àquele apresentado pelo suporte titânia (Figura 18), ou seja, presença de apenas uma perda de massa relevante entre 313 e 373 K e elevada estabilidade térmica, sendo tal perda atribuída à eliminação de água adsorvida e/ou retida pelas partículas do suporte. Por sua vez, as curvas TGA/DTG relativas ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> (Figura 21) mostram a existência de duas perdas de massa

ocorridas em etapas bem definidas. Além disso, as faixas de temperaturas onde ocorreram, 313-460 K para a primeira perda de massa, atribuída à eliminação das águas de adsorção e hidratação presentes no catalisador e 460-673 K para a segunda perda de massa, atribuída à remoção do cloro, revelam que estas remoções ocorreram mais facilmente neste catalisador



**Figura 21:** Termograma do sistema Ru/SiO<sub>2</sub> em atmosfera de nitrogênio.

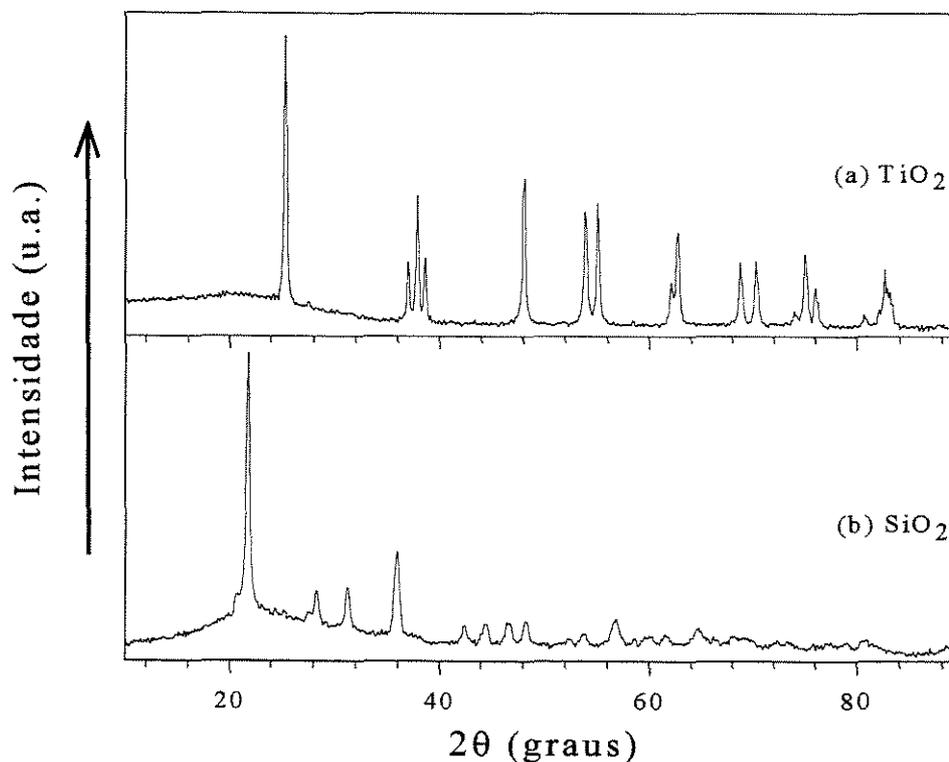
do que no similar Ru/TiO<sub>2</sub>. As atribuições das perdas de massa às espécies removidas foram feitas com base nas curvas TGA/DTG relativas ao sal precursor (Figura 17) e ao suporte sílica (Figura 20). Por sua vez, a facilidade na remoção das espécies citadas anteriormente pode estar relacionada ao fato da sílica ser um suporte que reconhecidamente, pouco interage com o precursor de rutênio (JINXIANG *et al.* (1988)).

Mais uma vez, como ocorreu no caso dos catalisadores bimetálicos suportados em titânia, a análise termogravimétrica do catalisador bimetálico RuFe/SiO<sub>2</sub> apresentou um comportamento térmico similar àquele do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>. Portanto, a curva TGA/DTG referente à tal catalisador não será apresentada.

### 3.1.3 ESTUDO MORFOLÓGICO DOS CATALISADORES

A identificação e caracterização das fases cristalinas presentes nos catalisadores empregados neste estudo, bem como o comportamento delas frente à presença dos aditivos Fe, Zn e Sn serão discutidas a seguir. Tais discussões serão realizadas com base nos difratogramas de raios X dos catalisadores em estudo. Nas Figuras 22 a 26 são apresentados os diferentes perfis de difração obtidos para suportes e catalisadores empregados neste estudo.

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X dos suportes sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) utilizados neste estudo. Tais difratogramas servirão como referências quando

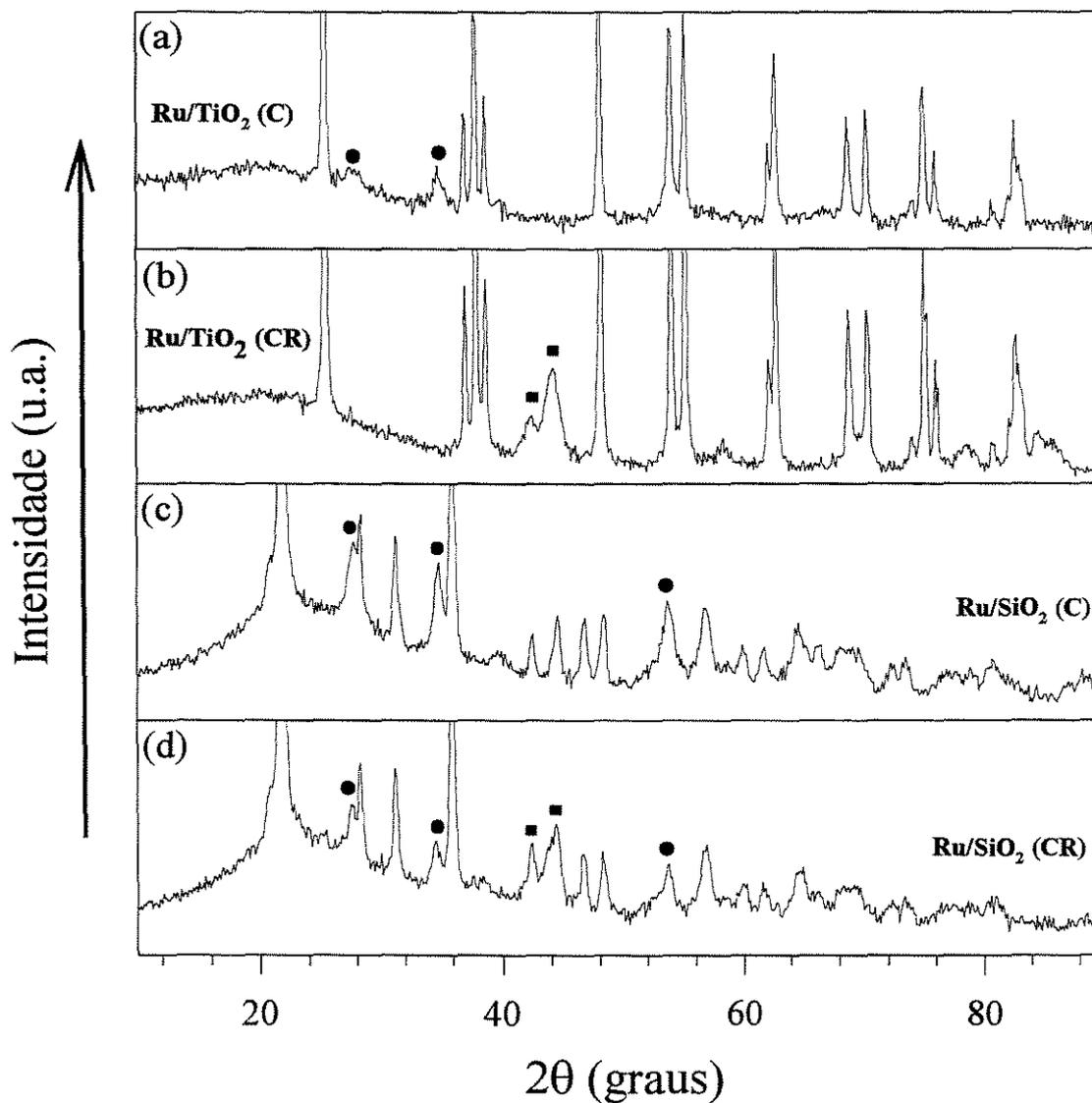


**Figura 22:** Difratogramas de raios X dos suportes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .

da identificação da influência dos aditivos Fe, Zn e Sn sobre os sistemas  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ . A Figura 22a apresenta o difratograma do suporte  $\text{TiO}_2$ , o qual apresenta elevada cristalinidade ao longo da faixa angular investigada. Esta titânia é composta basicamente

pela fase anatásio. Por sua vez, a Figura 22b apresenta o perfil de difração do suporte sílica, o qual é característico da fase  $\text{SiO}_2$ .

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores monometálicos  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  calcinados, bem como daqueles calcinados e reduzidos.



(■  $\text{Ru}^0$ ; ●  $\text{RuO}_2$ )

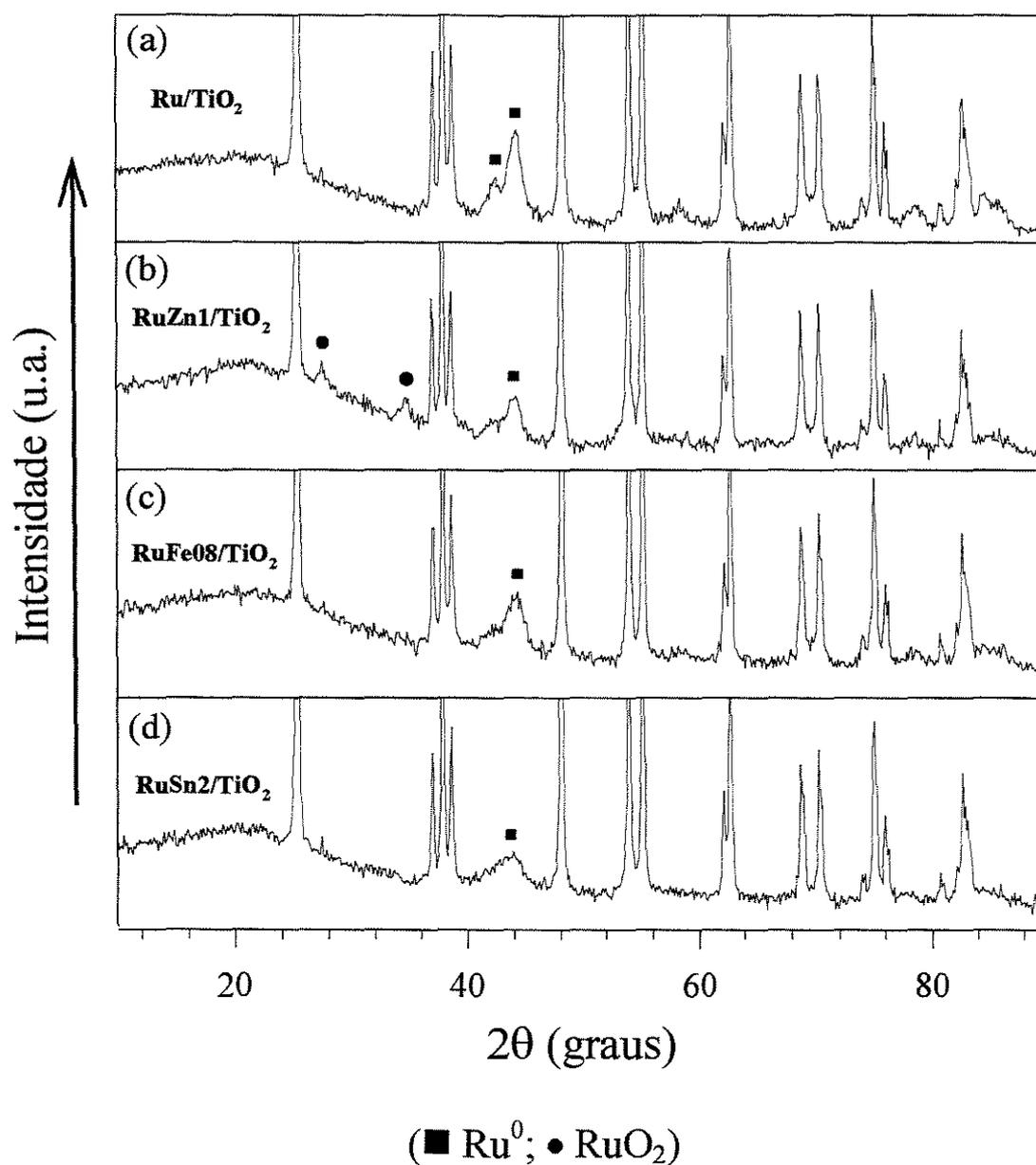
C: calcinado; CR: calcinado e reduzido

**Figura 23:** Difratogramas de raios X dos catalisadores monometálicos  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ .

A partir da análise de tais perfis de difração será investigada qual a influência da natureza do suporte sobre a formação da fase ativa dos catalisadores de rutênio. Analisando e comparando os difratogramas dos catalisadores calcinados Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> com aqueles dos respectivos suportes, percebe-se que no perfil de difração do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> (Figura 23c), as raias de difração atribuídas à fase RuO<sub>2</sub> (fichas de difração do JCPDS) são mais intensas e definidas do que aquelas do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 23a). Este comportamento pode ter sido resultado de uma variação no tamanho das partículas do RuO<sub>2</sub>, provocada pela natureza distinta dos suportes SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> ou devido a uma diferença de cristalinidade da fase RuO<sub>2</sub> presente nos catalisadores Ru/SiO<sub>2</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub>. Contudo, segundo BERRY (1985) a interação do rutênio com a sílica é menor do que deste com a titânia. Assim, a hipótese mais provável, é que tenha ocorrido um aumento no tamanho das partículas de rutênio quando este foi suportado em sílica, haja visto que uma menor interação permitiria uma maior mobilidade das espécies, portanto, aumentando a probabilidade de ocorrer agregamento de partículas do óxido de rutênio.

No caso dos sólidos calcinados e reduzidos, o perfil de difração do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 23b) apresenta somente as raias atribuídas ao rutênio metálico (fichas de difração do JCPDS), ao passo que para o Ru/SiO<sub>2</sub> (Figura 23d) ainda constata-se a presença das raias relativas ao RuO<sub>2</sub>, apesar do catalisador ter sido reduzido. Estes resultados indicam que sobre sílica o rutênio foi mais facilmente reoxidado do que sobre titânia ou que a redução do RuO<sub>2</sub> presente no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> não foi completa. Contudo, a temperatura na qual foram reduzidos os catalisadores foi suficiente para reduzir o rutênio presente no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>, conforme mostraram os resultados das análises de redução à temperatura programada (TPR) realizadas com o catalisador, os quais serão discutidos adiante. Assim, essa reoxidação mais fácil do rutênio no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> pode, como ocorreu no caso deste catalisador calcinado, está associado à força da interação Ru-SiO<sub>2</sub>.

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos, os quais foram aditivados com elevado teor de Fe, Zn e Sn. A partir da análise e comparação destes difratogramas, pretende-se investigar a influência dos aditivos sobre a morfologia do sistema Ru/TiO<sub>2</sub>. Neste momento deve-se ressaltar que tanto os difratogramas dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados, independente do teor de aditivo empregado, quanto aqueles dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos



**Figura 24:** Difratomogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos contendo elevada carga de aditivos.

contendo baixos teores de aditivos, não serão apresentados neste estudo. Tal decisão é justificada pelo fato de que os difratogramas dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados são semelhantes àquele do catalisador monometálico de rutênio calcinado (Figura 23a). Da mesma forma, os difratogramas dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos com baixo teor de aditivo, à exceção do catalisador contendo zinco que é semelhante ao difratograma do catalisador monometálico de rutênio (Figura 24a), são similares àqueles

dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos contendo elevado teor de aditivo, os quais são apresentados na Figura 24.

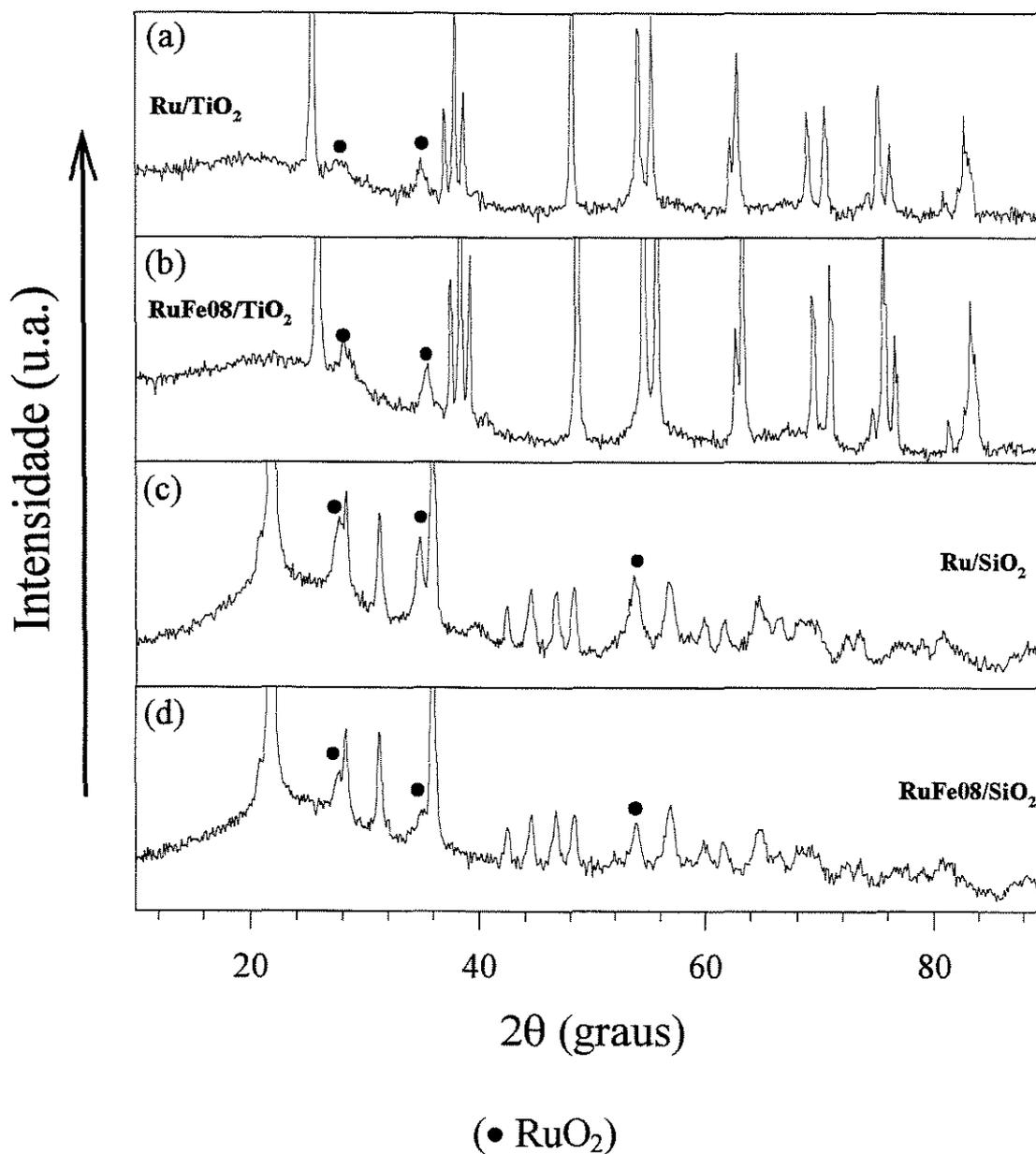
Uma análise comparativa global da Figura 24 revela que em todos os catalisadores há presença da fase rutênio metálico e que o catalisador contendo Zn (Figura 24b) foi o único a apresentar a fase RuO<sub>2</sub>, comportamento este não esperado, haja visto que trata-se de um catalisador reduzido. Neste instante, é importante lembrar que o catalisador RuZn/TiO<sub>2</sub> reduzido contendo baixo teor de zinco apresentou um difratograma semelhante àquele do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> reduzido (Figura 24a), ou seja não houve indício de que tenha ocorrido reoxidação significativa do rutênio metálico naquele catalisador, depois de exposição ao ar. Fato este que sugere origem diferente da reoxidação para a fase de RuO<sub>2</sub> presente no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> (Figura 24b). Análises de TPR realizadas com este catalisador e o monometálico de zinco, as quais serão apresentadas adiante, revelaram que o zinco não se reduziu nas condições empregadas, além de ter dificultado a redução do RuO<sub>2</sub> presente no catalisador. Estes resultados sugerem, portanto, que parte significativa do RuO<sub>2</sub> presente no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> calcinado não tenha sido reduzido, em virtude da presença inibidora de uma fase de óxido de zinco. Tal fato explicaria a presença das raias relativas ao óxido de rutênio no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> reduzido.

Uma outra observação feita com relação à Figura 24, diz respeito à variação da largura das raias relativas ao rutênio metálico, tomando-se como referência as raias presentes no catalisador monometálico Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 24a), quando foi adicionado os metais Fe, Zn e Sn ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub>. No caso dos catalisadores contendo Fe (Figura 24c) e Sn (Figura 24d) observa-se que houve um alargamento gradativo das raias do rutênio metálico, sendo que tal alargamento tornou-se bastante evidente quando o Sn foi adicionado. Este comportamento pode ter sido provocado por uma diminuição no tamanho das partículas de rutênio, promovidas pela presença dos aditivos ou tais aditivos tornaram o rutênio metálico mais amorfo. Contudo, os resultados das análises de quimissorção dos catalisadores RuFe08/TiO<sub>2</sub> e RuSn2/TiO<sub>2</sub>, apresentados adiante, revelaram que a presença dos aditivos Fe e, principalmente, Sn aumentaram significativamente a quantidade de oxigênio quimissorvido por seus respectivos catalisadores. Este resultado é uma indicação de que a hipótese da redução do tamanho das partículas do rutênio metálico é a mais plausível, mesmo porque, partículas metálicas tem como característica primária a cristalinidade. No caso do catalisador contendo zinco (Figura 24b), observa-se que as raias

do rutênio metálico não diferem tão acentuadamente, comparado ao caso do Fe e do Zn, daquelas presentes no catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 24a), pois mantém a estrutura básica com os dois picos só que com menor intensidade. Considerando-se que para o catalisador calcinado e reduzido contendo baixo teor de Zn, seu perfil de difração foi semelhante ao do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 24a), presume-se que a diferença das raias metálicas do catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> com relação àquelas do catalisador de referência (Figura 24a) pode ter sido resultado de uma interferência física da fase de óxido de zinco, como por exemplo sobreposição sobre a fase de rutênio metálico.

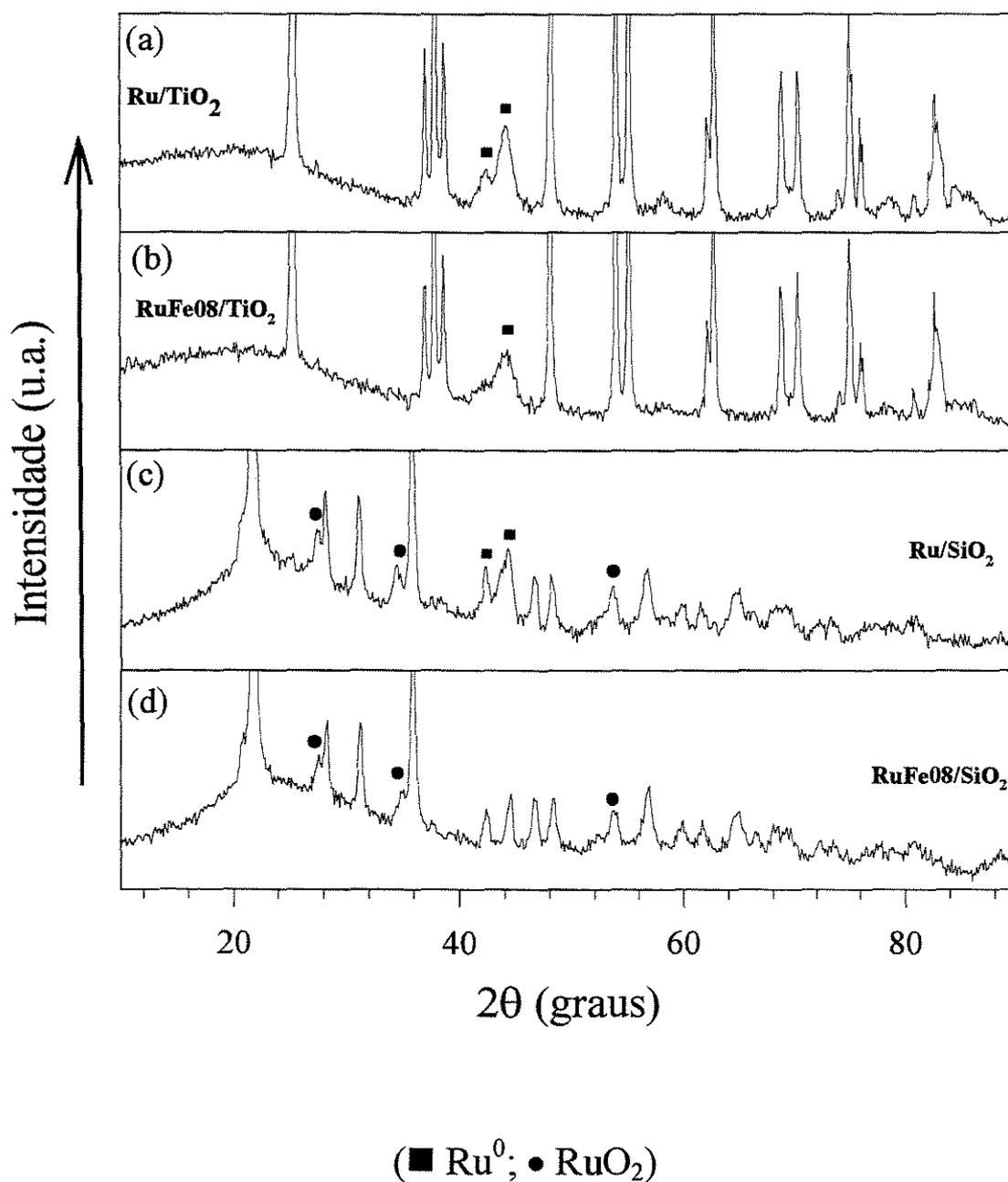
A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X dos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> calcinados, nos quais foi adicionado Fe. Tais perfis de difração servirão para compreender a influência do aditivo Fe, caso tenha ocorrido, sobre a morfologia do RuO<sub>2</sub>. Assim, observa-se que o perfil de difração do catalisador RuFe08/TiO<sub>2</sub> (Figura 25b) é semelhante àquele do catalisador de referência (Figura 25a), conforme foi mencionado anteriormente. Esta observação conduz à conclusão de que o Fe aparentemente não teve influência significativa sobre o comportamento da fase RuO<sub>2</sub> presente no catalisador de referência, sendo este fato, provavelmente, um reflexo da natureza deste aditivo, haja visto que o mesmo comportamento foi observado para o catalisador RuFe/TiO<sub>2</sub> contendo baixo teor de Fe. Por outro lado, o perfil de difração do catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> (Figura 25d) apresentou uma redução significativa na intensidade das raias de difração com relação ao catalisador de referência (Figura 25c). Este comportamento pode ter sido resultado de uma melhor dispersão da fase óxido de rutênio promovida pela presença do Fe. Segundo LIWU *et al.* (1987), o Fe interage fortemente com a sílica. Tal fato poderia explicar o aumento de dispersão do rutênio suportado em sílica quando o Fe foi adicionado.

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas de raios X de sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos, nos quais foi adicionado Fe. Tais perfis de difração servirão para investigar a influência do aditivo Fe sobre a morfologia do rutênio metálico. A análise do perfil de difração do catalisador RuFe08/TiO<sub>2</sub> (Figura 26b) comparativamente àquele do catalisador de referência (Figura 26a) já foi realizada quando da discussão dos difratogramas apresentados na Figura 24, onde foi concluído que a presença do Fe promoveu uma redução no tamanho das partículas metálicas de rutênio. Já com relação ao catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> (Figura 26d), seu difratograma não apresenta a fase metálica



**Figura 25:** Difratogramas de raios X dos catalisadores RuFe/TiO<sub>2</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> calcinados.

esperada (catalisador reduzido), a qual está presente no catalisador de referência (Figura 26c). Além disso, comparando os perfis de difração do catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> calcinado (Figura 25d) com aquele do catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> calcinado e reduzido (Figura 26d), conclui-se que são iguais. Portanto, estes fatos sugerem que a presença do ferro promoveu a reoxidação total do rutênio metálico existente no catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> calcinado e reduzido. Tal comportamento pode ter sido resultado da fraca interação entre o rutênio e sílica (REYES *et al.* (1997)).



**Figura 26:** Difratogramas de raios X dos catalisadores RuFe/TiO<sub>2</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos.

### 3.1.4 DISPERSÃO METÁLICA

Uma avaliação da dispersão da fase metálica nos diferentes catalisadores, tomando-se como referência os catalisadores monometálicos de rutênio, foi realizada utilizando-se a quimissorção de oxigênio. Na Tabela 5, são apresentados os resultados desta avaliação, além de uma estimativa do tamanho das partículas dos catalisadores empregando-se para tal as correlações presentes no handbook editado por ERTL *et al.* (1997).

**Tabela 5:** Volumes de oxigênio quimissorvidos ( $V_{O_2}$ ) e estimativa do diâmetro das partículas ( $d_p$ ) para os diferentes catalisadores utilizados.

Catalisador	$V_{O_2}$ (cm <sup>3</sup> /g catalisador)	$d_p$ (nm)
Ru/TiO <sub>2</sub>	0,54	6,64
RuFe02/TiO <sub>2</sub>	0,80	4,42
RuZn03/TiO <sub>2</sub>	0,45	7,88
RuSn05/TiO <sub>2</sub>	1,15	3,07
RuFe08/TiO <sub>2</sub>	1,00	3,75
RuZn1/TiO <sub>2</sub>	0,43	8,71
RuSn2/TiO <sub>2</sub>	1,66	2,78
Ru/SiO <sub>2</sub>	0,10	36,1
RuFe08/SiO <sub>2</sub>	0,51	6,9

Usualmente, a determinação da área metálica específica de catalisadores metálicos é realizada empregando-se a quimissorção de hidrogênio. No entanto, no presente estudo o uso do hidrogênio mostrou-se pouco eficaz, não conduzindo a nenhum resultado representativo, mesmo depois de terem sido feitas várias tentativas, quando variou-se a temperatura de análise e/ou degaseificação e tempo para atingir o equilíbrio. Esta baixa eficiência do hidrogênio pode estar relacionado à presença de íons cloro na superfície metálica, os quais comprometem os elétrons do rutênio pela elevada afinidade eletrônica e, por conseqüência, a adsorção do hidrogênio sobre o metal (LU e TARTACHUCK, 1987).

A utilização do oxigênio como adsorativo aparentemente permitiu superar esta dificuldade. Esta boa eficiência do oxigênio pode ter sido resultado de uma lenta reação de oxidação superficial que sofreu o rutênio metálico. Portanto, o fenômeno de oxidação não pode ser caracterizado como sendo exclusivamente de adsorção em monocamada, o que acontece no caso da utilização de hidrogênio. Desta forma, os elétrons do rutênio metálico, que antes estavam comprometidos com os íons cloro, foram liberados para a formação de óxido de rutênio. Portanto, os volumes de oxigênio adsorvidos fornecem uma estimativa da dispersão relativa do rutênio nos catalisadores. A possível oxidação de mais de uma camada de metal ou ainda a existência de interação do tipo SMSI (“*strong metal-support interaction*”) em catalisadores preparados sobre óxidos parcialmente redutíveis, como por exemplo titânia (HALLER e RESASCO, (1989)) podem interferir nas quantidades quimissorvidas, além dos fenômenos presentes no caso de bimetálicos.

No caso do SMSI, tal fenômeno é evidente para catalisadores reduzidos a temperaturas igual ou superior a 773 K. Embora ainda não se tenha provas experimentais definitivas, acredita-se que esta interação pode estar presente mesmo em catalisadores reduzidos à temperaturas baixas, como por exemplo 573 K (KOMAYA *et al.*, (1994)). Sabe-se ainda que a interação do tipo SMSI pode ser revertida expondo-se o catalisador a agentes oxidantes, como é o caso do oxigênio (TAUSTER *et al.*, (1978)). Diante destes fatos, é possível que parte do volume de oxigênio determinado nas medidas de quimissorção, realizadas neste trabalho, pode estar relacionado à destruição total ou parcial das SMSI. Uma outra fonte de erro é o desconhecimento de uma estequiometria definida para a adsorção do oxigênio no rutênio, pois até o momento ainda não existe um consenso com relação à questão. Apesar dos inconvenientes mencionados, o conhecimento do volume de oxigênio adsorvido por cada catalisador pode ser útil, pois permite uma análise

comparativa da influência da natureza e da quantidade dos aditivos empregados sobre os sistemas de Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>.

Quanto às medidas realizadas em catalisadores bimetálicos, normalmente há dificuldades na determinação da quantidade adsorvida por cada metal, haja visto que metais não facilmente redutíveis, seja pela sua natureza ou pelo seu teor, podem ser parcialmente reduzidos na presença do rutênio. Contudo, neste estudo as razões atômicas entre o rutênio e os aditivos é elevada (12 para os catalisadores com menor teor de aditivo e 7 para aqueles com maior teor). Deste modo, as quantidades de oxigênio adsorvidas pelos aditivos, se existirem apesar da ausência de indícios nos perfis de TPR (apresentados adiante), são muito menores que aquelas relativas ao rutênio.

Os resultados apresentados na Tabela 5 sugerem que a adição de Fe, independente de estar suportado em titânia ou sílica, ou de Sn aumentam a dispersão das partículas do rutênio. Este comportamento também foi observado pelas análises de difração de raios X, pois quando utilizou-se Fe e principalmente o Sn, houve um claro alargamento das raia de difração relativas ao rutênio metálico (Figuras 25c e 25d), sugerindo uma diminuição no tamanho das partículas. Portanto, tal comportamento provavelmente é o resultado de uma interação entre o rutênio e os óxidos destes metais, sendo a mesma formada durante a etapa de preparação dos catalisadores, principalmente calcinação. Esta interação impediria a aglomeração das partículas de óxido de rutênio evitando, a formação de grandes partículas de rutênio metálico. Resultados semelhantes foram obtidos por GUCZI *et al.*, (1979), quando estudaram o sistema RuFe/SiO<sub>2</sub> e também por DESHPANDE *et al.*, (1990) ao estudarem o sistema RuSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No caso do aditivo Zn, os difratogramas de raios X revelaram a presença de óxido de rutênio no catalisador que contém Zn em maior teor (RuZn1/TiO<sub>2</sub>), mesmo depois deste ter sido reduzido (Fig 25b). Além disso, o perfil de TPR deste catalisador calcinado (Figura 30b), o qual será apresentado adiante, apresentou a redução do rutênio a uma temperatura mais elevada do que aquela no catalisador de referência Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 30a). Mediante estes resultados, sugere-se que diferente do comportamento apresentado pelo ferro e pelo estanho, o zinco não melhorou a dispersão do rutênio. Esta constatação reflete bem a diferença de natureza entre os aditivos zinco e ferro e estanho. Enquanto ferro e estanho, durante a etapa de preparação dos catalisadores (em particular calcinação), diluíram a fase óxido de rutênio, o zinco parece tê-la recoberto parcialmente, dificultando

sua redução a ponto de impedir a redução total, conforme revela a análise de difração de raios X, mencionada acima. Assim, se parte do óxido de rutênio não foi reduzido, era esperado que o volume de oxigênio adsorvido pelo catalisador com maior teor de zinco (RuZn1/TiO<sub>2</sub>) fosse menor do que aquele adsorvido pelo catalisador similar contendo baixo teor de zinco (RuZn03/TiO<sub>2</sub>), o que no entanto não ocorreu (Tabela 5). Contudo, as condições de redução dentro da célula de quimissorção são muito mais severas (vácuo) do que aquelas nas quais o catalisador foi comumente reduzido (pressão atmosférica), sendo portanto provável que a fase de óxido de rutênio presente no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> (difração de raios X) tenha sido reduzida, dentro da célula de quimissorção, durante a redução que antecedeu a quimissorção de oxigênio. Daí o fato dos volumes de oxigênio adsorvidos terem sido praticamente iguais, independente do teor de zinco.

Com relação aos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>, constata-se uma diferença significativa entre os volumes de oxigênio quimissorvido pelos dois catalisadores (Tabela 5). Tal diferença foi provocada diretamente pelas naturezas distintas dos suportes TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Conforme já foi sugerido durante a discussão dos resultados das análises de raios X. Esta diferença na quantidade de oxigênio quimissorvida, provavelmente é um reflexo da intensidade de interação do rutênio com os suportes sílica e titânia, sendo que no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> esta interação é mais fraca do que aquela no catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>. Este comportamento também ocorreu nos catalisadores RuFe08/TiO<sub>2</sub> e RuFe08/SiO<sub>2</sub>, portanto, indicando que a presença do aditivo ferro não afetou a influência da natureza dos suportes sobre a dispersão do rutênio.

### 3.1.5 INFLUÊNCIA DOS SUPORTES E DOS ADITIVOS NA FORMAÇÃO DAS FASES ATIVAS

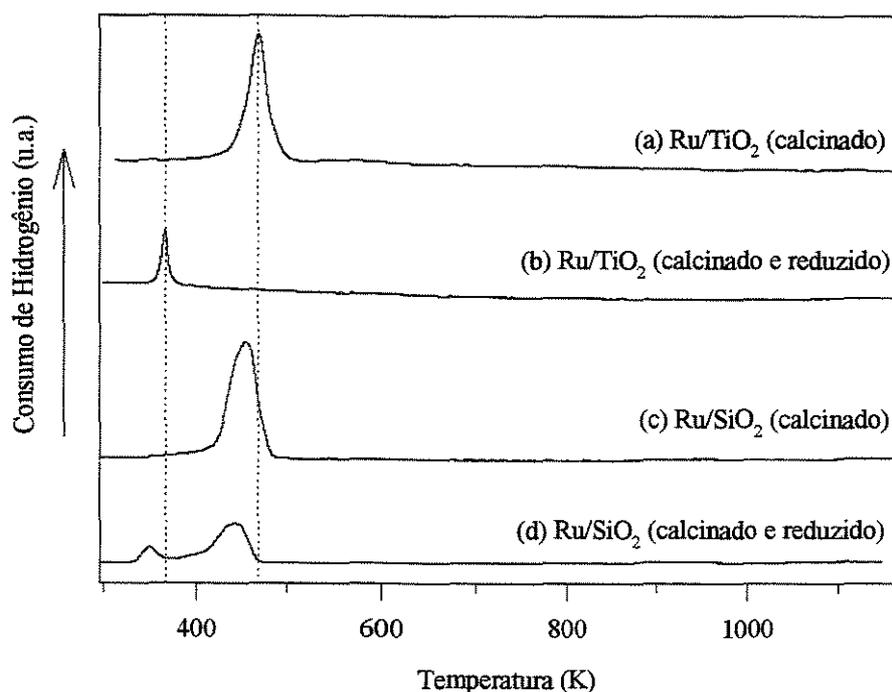
Os possíveis efeitos provocados pela natureza do suporte e dos aditivos sobre a formação das fases ativas foram investigados empregando-se os perfis de TPR (redução à temperatura programada) dos catalisadores mono e bimetálicos, os quais serão apresentados nas Figuras 27 a 33. Observando-se os perfis dos sistemas catalíticos Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> calcinados, pode-se constatar que para cada perfil de TPR existe apenas um pico de consumo de hidrogênio, o qual foi atribuído à redução do rutênio, haja visto que as temperaturas correspondentes ao máximo destes picos (469 K e 455 K, respectivamente),

aproximam-se bastante das temperaturas de redução do RuO<sub>2</sub> suportado em titânia (473 K) e em sílica (450 K), relatadas na literatura (LIWU *et al.* (1987), KOOPMAN *et al.* (1981), respectivamente). A identificação da fase óxido de rutênio como sendo RuO<sub>2</sub>, bem como àquela relativa ao rutênio metálico, foi realizada com base nos resultados de difração de raios X dos catalisadores em estudo, a qual já foi previamente discutida (item 3.1.3).

Baseado nos perfis de redução dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>, apresentados na Figura 27, analisou-se a possível influência da natureza do suporte sobre a redutibilidade do rutênio. Assim, observa-se que o perfil de redução do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> calcinado (Figura 27a) apresenta um único pico de consumo de hidrogênio, sendo que a temperatura correspondente ao seu máximo está em torno de 469 K. Já no caso do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> calcinado (Figura 27c), também verifica-se a existência de um único pico de consumo de hidrogênio, só que a temperatura correspondente ao máximo deste pico (455 K) é menor do que a apresentada pelo catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>. Isto nos leva à concluir que o rutênio suportado em sílica foi mais facilmente reduzido do que quando depositado em titânia. Este comportamento resultou, provavelmente, da fraca interação entre o rutênio e a sílica comparada àquela do rutênio com a titânia (BERRY (1985)). Análises conduzidas nestes catalisadores empregando difração de raios X, revelaram que sobre sílica (Figuras 23c) as raias atribuídas ao óxido de rutênio são mais intensas do que quando o rutênio foi suportado em titânia (Figura 23a). Este resultado pode ser uma indicação de que sobre sílica as partículas do óxido de rutênio são maiores do que sobre titânia, haja visto que o tamanho de partícula é um reflexo da interação metal-suporte. Portanto, esta informação obtida a partir dos difratogramas de raios X dos catalisadores Ru/SiO<sub>2</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub> vem reforçar a interpretação sugerida anteriormente para explicar o comportamento dos sólidos calcinados Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>, quando submetidos à análise de redução à temperatura programada. Portanto, com base na discussão anterior, conclui-se que o tipo de suporte tem influência sobre a redutibilidade do rutênio.

No caso do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> calcinado e reduzido (Figuras 27b), observa-se no seu perfil de redução a presença de um único pico de consumo de hidrogênio, sendo sua área, bem como a temperatura correspondente ao seu máximo (366 K), bem inferiores àsquelas do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> calcinado (Figura 27a). Esta descrição revela que a quantidade de rutênio metálico reoxidado (óxido de rutênio), depois do catalisador ter sido reduzido e tido contato com o ar, foi bem menor do que àquela presente quando o

catalisador foi apenas calcinado. Portanto é provável que tal reoxidação tenha ocorrido superficialmente nas partículas do rutênio metálico, haja visto a facilidade com que o óxido formado foi reduzido (baixa temperatura). Dessa forma, estes resultados sugerem que a titânia impediu o rutênio metálico de sofrer uma reoxidação significativa, sendo provável que este comportamento tenha sido resultado de uma maior interação entre o rutênio metálico e a titânia. Interação essa que pode ter sido influenciada pelo fato da titânia ser um óxido parcialmente redutível. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por (MOURA (1998)), que estudou a influência da adição de titânio aos sistemas Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

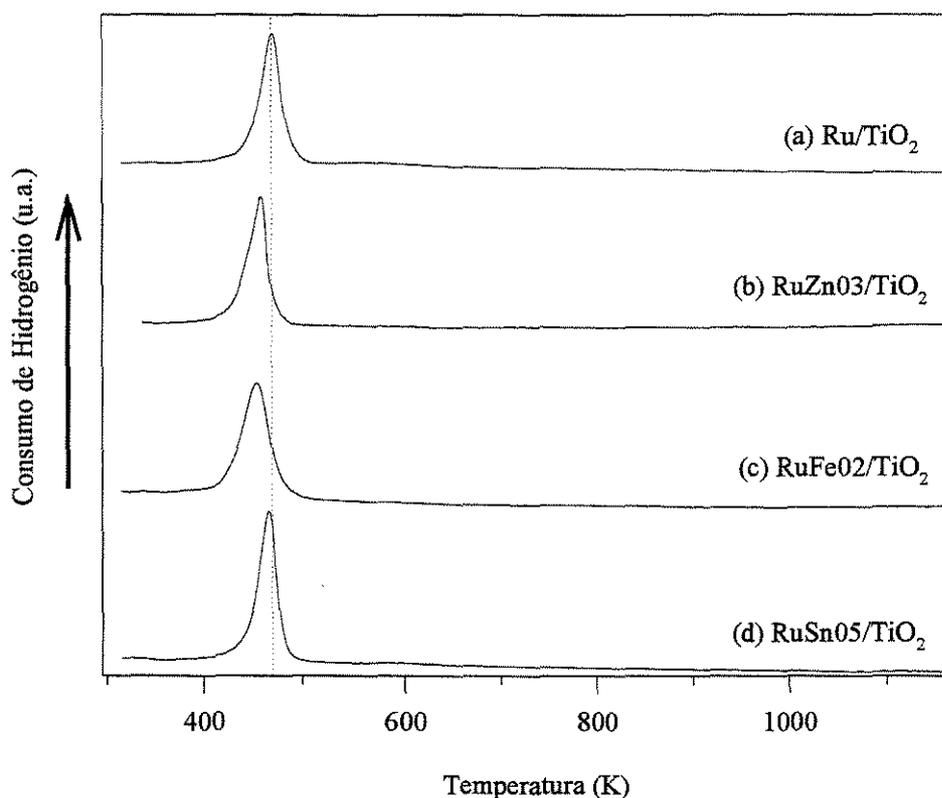


**Figura 27:** Perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> de referência.

Por sua vez, com relação ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> (Figura 27d) percebe-se que o perfil de redução é composto por dois picos de consumo de hidrogênio, sendo que o primeiro apresenta menor área e intensidade do que o segundo. Este fato sugere a presença de dois tipos de óxido de rutênio no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>. As temperaturas correspondentes aos seus máximos são 375 K e 443 K, respectivamente. Apesar da soma das áreas destes picos ser bem menor do que a área do pico de redução do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> somente calcinado (Figura 27c), ela é cerca de três vezes maior do que a área do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>

calcinado e reduzido (Figura 27b). Tal quantidade de  $\text{RuO}_2$  é tão significativa que foi detectada por análise de difração de raios X, realizada no catalisador  $\text{Ru/SiO}_2$  calcinado e reduzido (Figura 23d). Estas constatações vêm reforçar o que foi sugerido anteriormente no caso do catalisador  $\text{Ru/TiO}_2$  calcinado e reduzido, ou seja, a titânia impede o rutênio de sofrer reoxidação significativa. Além disso, estes resultados sugerem que a sílica, diferentemente da titânia, não parece ser tão eficaz na prevenção da reoxidação do rutênio metálico depois do catalisador ter sido reduzido. Esta conclusão é reforçada pela presença dos diferentes picos de consumo de hidrogênio observados no perfil de redução do catalisador  $\text{Ru/SiO}_2$  (Figura 27d). A presença destes picos revela que oxidações com intensidade diferentes ocorreram no catalisador, sendo o primeiro pico atribuído a uma oxidação apenas superficial e o segundo pico a uma outra de caráter mássico. Esta hipótese é reforçada pelo fato de as reduções de tais espécies de óxidos terem ocorrido à temperaturas bem distintas. Dessa forma, a existência destas espécies de óxido de rutênio mostram que existem interações com intensidades diferentes entre o rutênio e a sílica, as quais podem ser a causa da baixa eficiência da sílica em impedir a reoxidação do rutênio metálico, se comparada àquela da titânia.

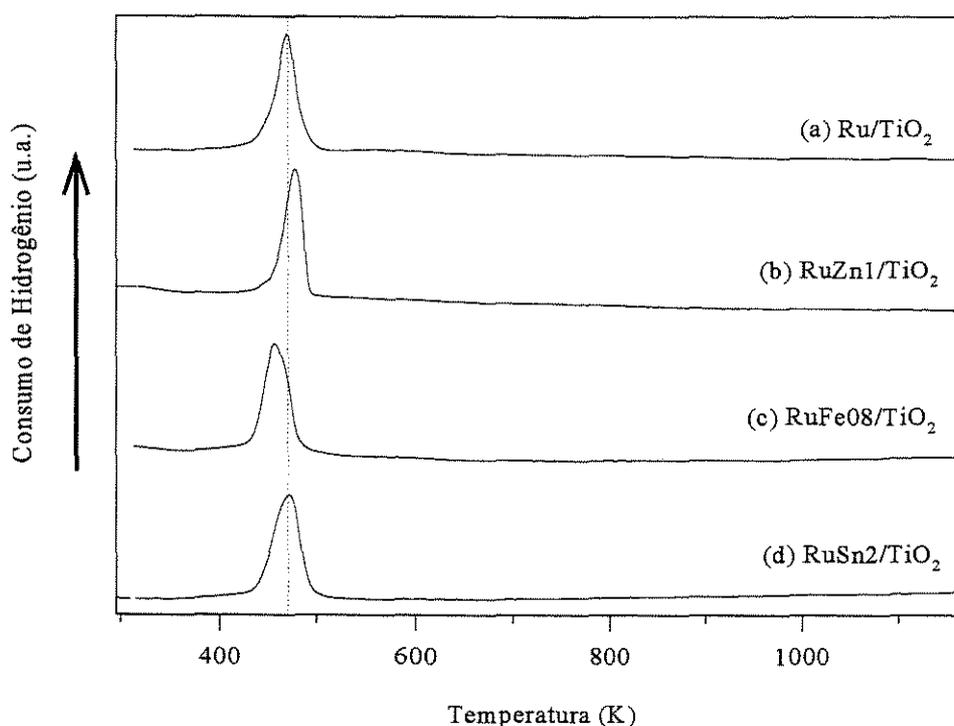
As Figuras 28 a 31 apresentam perfis de redução dos catalisadores bimetálicos suportados em titânia, os quais servirão como base para analisar a influência da natureza e do teor dos aditivos Fe, Zn e Sn sobre a redutibilidade do sistema  $\text{Ru/TiO}_2$ . Na Figura 28 são apresentados os perfis de redução dos catalisadores calcinados contendo baixos teores de aditivos. A partir da análise destes perfis, será investigado se a natureza dos aditivos empregados pode influenciar a redutibilidade do rutênio. Observando a Figura 28, percebe-se a presença de um único pico de consumo de hidrogênio para cada um dos bimetálicos, independente do aditivo empregado. Estes picos são semelhantes (área e intensidade) àquele do catalisador monometálico de referência (Figura 28a), porém no caso dos aditivos zinco (Figuras 28b) e ferro (Figura 28c), nota-se que a presença destes aditivos provocou um deslocamento do pico de consumo de hidrogênio, pois as temperaturas correspondentes aos seus máximos (457 K e 453 K, respectivamente) foram menores do que aquela atribuída à redução do rutênio no catalisador monometálico (Figura 28a) de referência (469 K). Assim, estes resultados sugerem que ferro e zinco quando foram



**Figura 28:** Perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados (baixo teor de aditivos).

incorporados ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub> facilitaram a redução do óxido de rutênio. Este efeito poderia ser explicado através da hipótese de que estes aditivos melhoraram a dispersão das partículas precursoras do rutênio metálico (RuO<sub>2</sub>), provavelmente, alterando a interação entre o precursor metálico e o suporte (TiO<sub>2</sub>), facilitando assim o acesso do hidrogênio ao rutênio e, portanto, sua redução. No caso do catalisador contendo estanho (Figura 28d), a temperatura onde ocorreu o máximo do pico de redução foi 465 K, sendo portanto, próxima à temperatura de redução (469 K) do catalisador monometálico de referência (Figura 28a). Portanto, este resultado sugere que o estanho não influenciou de forma significativa a redução do rutênio, sendo que tal comportamento pode ter sido resultado de uma segregação das partículas do óxido de estanho. Neste momento é importante ressaltar que os catalisadores monometálicos calcinados Zn/TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> e Sn/TiO<sub>2</sub> não apresentaram picos de consumo de hidrogênio quando submetidos a redução à temperatura programada.

Na Figura 29 são apresentados os perfis de redução dos catalisadores calcinados contendo elevados teores de aditivos. Estes perfis foram obtidos com o intuito de investigar se o teor de aditivo tem influência sobre a redutibilidade do rutênio. Vale



**Figura 29:** Perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados (elevado teor de aditivos).

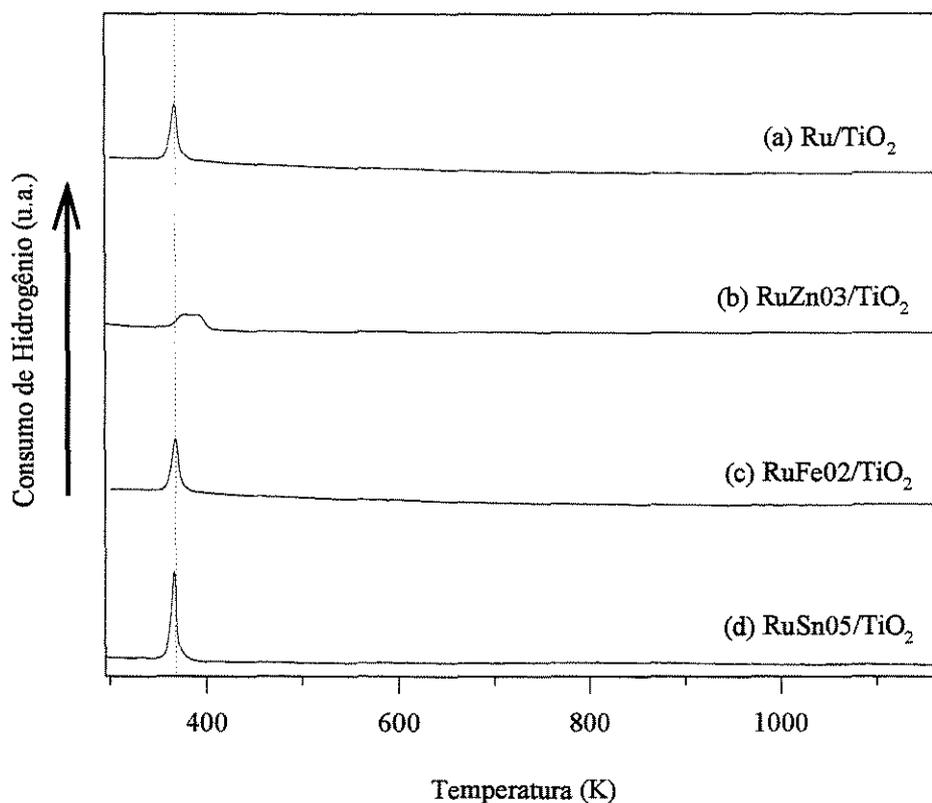
relembrar que os catalisadores empregados para a obtenção de tais perfis de redução foram preparados por impregnação sucessiva dos catalisadores calcinados contendo baixos teores de aditivos. Uma observação global da Figura 29, revela a presença de um único pico de consumo de hidrogênio para cada um dos bimetálicos, independente do aditivo empregado. Estes picos são semelhantes (área e intensidade) àquele do catalisador monometálico de referência (Figura 29a), no entanto os catalisadores contendo zinco (Figura 29b) e ferro (Figura 29c) apresentaram temperaturas correspondentes aos máximos dos picos de redução (477 K e 458 K, respectivamente), distintas daquela relativa ao catalisador monometálico (Figura 29a) de referência (469 K). Portanto, estes resultados sugerem que um aumento no teor de zinco, ao contrário do que ocorreu no caso do catalisador contendo baixo teor deste metal, dificultou a redução do rutênio de tal forma que nem todo o óxido de rutênio presente no catalisador foi reduzido, conforme revelou o difratograma de raios X do catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> calcinado e reduzido (Figura 24b). Este comportamento pode ter sido resultado de um recobrimento das partículas de rutênio por uma fase segregada de óxido de zinco, haja visto que o perfil de TPR do catalisador monometálico Zn/TiO<sub>2</sub>

calcinado, não apresentou nenhum pico de consumo de hidrogênio que viesse atestar a redução do óxido de zinco. CARVALHO (1996) obteve resultados semelhantes quando estudou os sistemas RuZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores variáveis de zinco, sob condições similares às deste estudo.

No caso do catalisador contendo ferro (Figura 29c), um aumento de carga manteve seu comportamento promotor sobre a redutibilidade do rutênio, observado anteriormente quando o ferro estava presente em baixos teores. Esta constatação sugere que o ferro melhora a dispersão das partículas de óxido de rutênio, conforme discussão anterior para o caso do aditivo empregado em baixo teor. Além disso, não pode ser descartada a possibilidade de algum óxido de ferro ter sido parcialmente reduzido a ferro metálico e este estar catalisando a redução do rutênio, através da ativação do hidrogênio. Vale ressaltar que no sistema monometálico calcinado Fe/TiO<sub>2</sub> não foi detectada qualquer evidência do ferro ter sofrido redução. Contudo, a presença de um metal nobre pode promover a redução de um outro menos nobre (BERRY *et al.* (1986)), assim é possível que uma parte do ferro presente no catalisador esteja na forma metálica.

Com relação ao catalisador contendo estanho (Figura 29d), seu perfil de redução apresenta um único pico de consumo de hidrogênio com máximo a 471 K. Essa temperatura está próxima daquela (469 K) onde o catalisador monometálico de referência sofreu redução (Figura 29a). Este comportamento está em concordância com aquele constatado anteriormente, para o caso do catalisador com baixo teor de estanho. Assim, este resultado vem reforçar a hipótese de que as partículas do óxido de estanho podem estar segregadas, sendo esta a razão pela qual o estanho não ter exercido influência significativa na redução do rutênio.

Na Figura 30 são apresentados os perfis de redução dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos contendo baixos teores dos aditivos zinco, ferro e estanho. A análise desta figura tem como objetivo esclarecer se a natureza dos aditivos ferro, zinco e estanho influenciou no caráter preventivo da titânia com relação à reoxidação do rutênio metálico, caráter este já constatado no caso do catalisador monometálico de referência (Figura 30a). Observando a Figura 30, podemos constatar que em todos os perfis de



**Figura 30:** Perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos (baixo teor de aditivos).

redução, independente do catalisador, existe apenas um pico de consumo de hidrogênio. Por sua vez, às temperaturas onde estes picos apresentaram os máximos de redução são iguais a temperatura do máximo de redução (366K) do catalisador monometálico de referência (Figura 30a), com exceção do bimetálico contendo zinco (Figura 30b) que apresentou seu máximo em torno dos 383K. Estes resultados sugerem que a adição de ferro (Figura 30c) e estanho (Figura 30d) não interferiram de forma significativa na temperatura de redução da fração de rutênio metálico que sofreu reoxidação, mas que no caso do aditivo zinco esta redução tornou-se mais difícil (temperatura mais elevada). Este comportamento “inerte” dos aditivos ferro e estanho, pode estar associado à natureza e/ou aos baixos teores dos mesmos nos catalisadores. Já no caso do zinco, o motivo da fração de rutênio metálico reoxidada ter sido reduzido a uma temperatura mais elevada, pode ser um indício de que a fase óxido de zinco, sugerida anteriormente para explicar o fato do catalisador RuZn/TiO<sub>2</sub> calcinado (Figura 29b) ter sido reduzido à temperatura mais elevada, já esteja presente neste caso (baixo teor de zinco), só que em menor quantidade. A presença de tal fase

poderia recobrir as partículas de rutênio, dificultando sua redução. Isto explicaria a temperatura de redução mais elevada, constatada neste caso.

Uma outra constatação relevante relacionada com a Figura 30, diz respeito ao consumo de hidrogênio durante a redução dos catalisadores contendo zinco (Figura 30b) e estanho (Figura 30d). A área do pico do catalisador contendo ferro (Figura 30c) é semelhante àquela do catalisador monometálico de referência (Figura 30a), mas no caso dos catalisadores aditivados com zinco ou com estanho, as áreas dos seus picos de redução são cerca de 20% menor e 50% maior, respectivamente, do que a área do pico de redução do catalisador monometálico de referência (Figura 30a). Estes resultados mostram que a presença do ferro não influenciou na quantidade de rutênio metálico reoxidada, provavelmente pelas mesmas razões apresentadas anteriormente (baixo teor e/ou natureza do aditivo) para o fato deste aditivo não ter influenciado a temperatura de redução do óxido de rutênio formado durante a reoxidação do rutênio metálico. Já no caso do zinco, a diminuição da área do pico de redução indica que a quantidade reoxidada de rutênio metálico foi menor do aquela no catalisador de referência. Este comportamento pode ser mais um indício de que a presença da fase de óxido de zinco, sugerida anteriormente, pode também ter auxiliado a titânia a evitar a reoxidação do rutênio metálico ou, ainda, que sua provável presença no catalisador calcinado  $\text{RuZnO}_3/\text{TiO}_2$  (Figura 28b) tenha impedido a redução completa do  $\text{RuO}_2$  presente neste catalisador. Assim, a diminuição da fração de rutênio metálico reoxidada seria apenas um efeito quantitativo de tal redução incompleta.

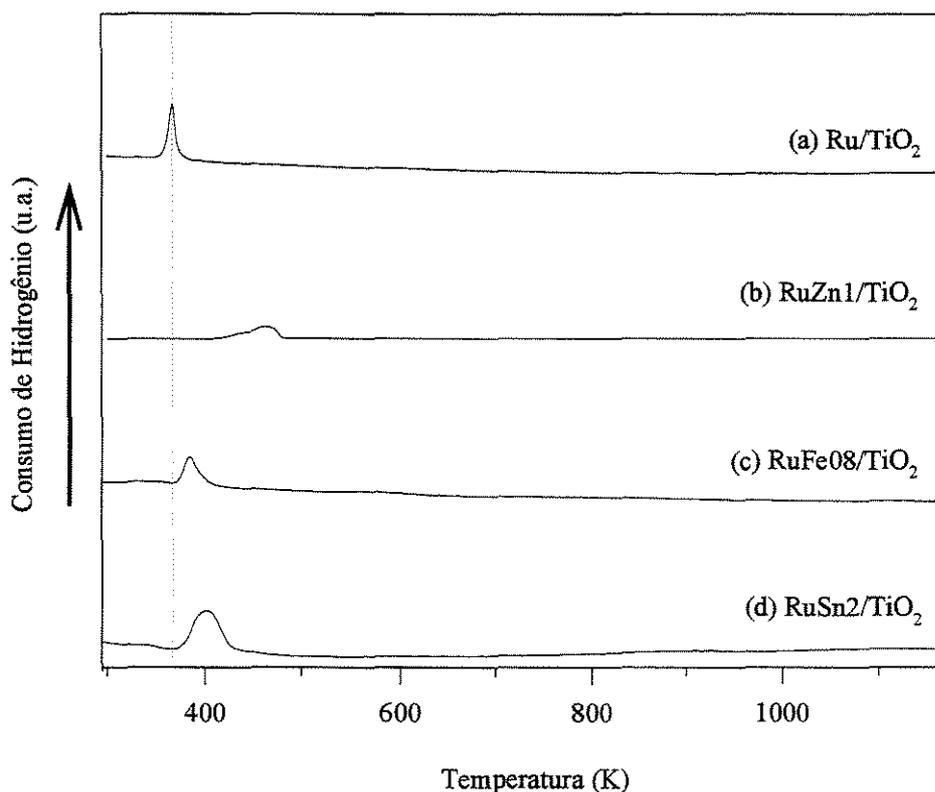
Por sua vez, o aumento da área do pico de redução do catalisador contendo estanho (Figura 30d), é uma indicação de que uma maior quantidade de rutênio metálico foi reoxidada, já que os perfis de redução do catalisador monometálico calcinado  $\text{Sn}/\text{TiO}_2$  e do suporte  $\text{TiO}_2$  não apresentam nenhuma evidência de que o estanho ou titânia tenham sofrido reduções detectáveis. Assim, estes resultados sugerem que a presença do estanho facilitou a reoxidação do rutênio metálico. Medidas de quimissorção de oxigênio realizadas neste catalisador (Tabela 5), revelaram que a presença do estanho aumentou a dispersão do rutênio na superfície do suporte. Portanto, a razão do aumento da fração de rutênio metálico reoxidado, pode está relacionada ao fato do rutênio está presente em maior quantidade na superfície do catalisador. Num primeiro momento, poderíamos pensar que estamos diante de uma conclusão contraditória, pois poderia esperar-se que este efeito de aumento de dispersão promovido pelo estanho, resultaria em uma menor temperatura de

redução para o rutênio reoxidado. Porém, não devemos esquecer que com o aumento da dispersão teve-se uma diminuição no tamanho das partículas de rutênio e, portanto, uma maior interação destas partículas com o suporte também é esperada (HALLER e RESASCO (1989)), sendo que tal interação pode dificultar a redução destas partículas de óxido de rutênio. Portanto, numa situação dessas, dois efeitos podem estar atuando em sentidos opostos. No presente caso, aparentemente estes efeitos se anularam. COQ *et al.* (1994) que estudaram a influência do estanho sobre o comportamento catalítico do sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtiveram resultados semelhantes. Portanto, dentre os aditivos empregados, o estanho e talvez o zinco foram os que tiveram influência sobre a capacidade da titânia em evitar que o rutênio metálico sofra reoxidação significativa.

Na Figura 31 são apresentados os perfis de redução dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos contendo elevados teores dos aditivos ferro (Figura 31c), zinco (Figura 31b) e estanho (Figura 31d). Baseado nesta figura e nas informações obtidas a partir da análise da Figura 30, será investigado se um aumento no teor dos aditivos tem influência sobre a redutibilidade do sistema Ru/TiO<sub>2</sub>. A partir de uma análise visual da Figura 31, nota-se a presença de apenas um pico de consumo de hidrogênio em cada perfil de redução. Contudo, diferente da situação vista na Figura 30, os catalisadores contendo ferro (Figura 31c) e estanho (Figura 31d) apresentam os máximos de seus picos de redução à temperaturas bem maiores (384 K e 402 K, respectivamente) do que aquela atribuída à redução do óxido de rutênio (366 K) no catalisador de referência (Figura 31a). Comportamento similar apresentou o catalisador contendo zinco (Figura 31b), pois o aumento no teor do aditivo deslocou o máximo do pico de redução para a temperatura de 460K. Dessa forma, estes resultados indicam que a presença de um maior teor de aditivo nos catalisadores dificultou a redução do óxido de rutênio formado durante a reoxidação.

No caso dos aditivos ferro e estanho, a redução do óxido de rutênio à temperatura mais elevada pode ter sido resultado de uma maior interação entre as partículas de rutênio e o suporte titânia. O surgimento de tal interação pode ter sido provocado por uma redução significativa no tamanho das partículas de rutênio metálico, devido à presença dos aditivos em teores mais elevados nos catalisadores. De acordo com GUCZI (1979) e DESHPANDE *et al.* (1990), a coexistência entre rutênio metálico e óxidos metálicos de ferro ou estanho, pode possibilitar o surgimento de interações entre ambos, de tal modo a impedir a migração das partículas de rutênio metálico. Segundo os autores, este fenômeno foi responsável pela

redução no tamanho das partículas do rutênio presente nos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> quando a estes foi adicionado estanho e ferro, respectivamente. No presente trabalho, a indicação de que tal redução no tamanho das partículas de rutênio ocorreu foi revelada pelos volumes crescentes de oxigênio quimissorvido, comparados àqueles dos catalisadores com baixos teores de aditivos, tais resultados foram obtidos através de análises de quimissorção (Tabela 5). Estes resultados, foram reforçados por aqueles



**Figura 31:** Perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos (elevado teor de aditivos).

obtidos através da análise dos catalisadores RuFe08/TiO<sub>2</sub> e RuSn/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos, empregando-se difração de raios X (Figuras 24c e 24d, respectivamente), onde foi constatado alargamento e redução na intensidade das raiais de difração, atribuídas ao rutênio metálico presente nestes catalisadores. Esta constatação sugere que a presença dos aditivos nos catalisadores, promoveu redução no tamanho das partículas de rutênio. Por sua vez, o deslocamento do pico de redução do catalisador contendo o aditivo zinco para uma temperatura mais elevada pode estar associada a uma maior quantidade da fase óxido

de zinco, a qual teve sua existência sugerida com base no surgimento de uma fase de óxido de rutênio no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> calcinado e reduzido (Figura 24b). Este aumento na quantidade desta fase de óxido de zinco foi causado pelo aumento do teor do aditivo zinco no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub>. A presença de uma maior quantidade desta fase, pode ter dificultado ainda mais a redução do rutênio reoxidado.

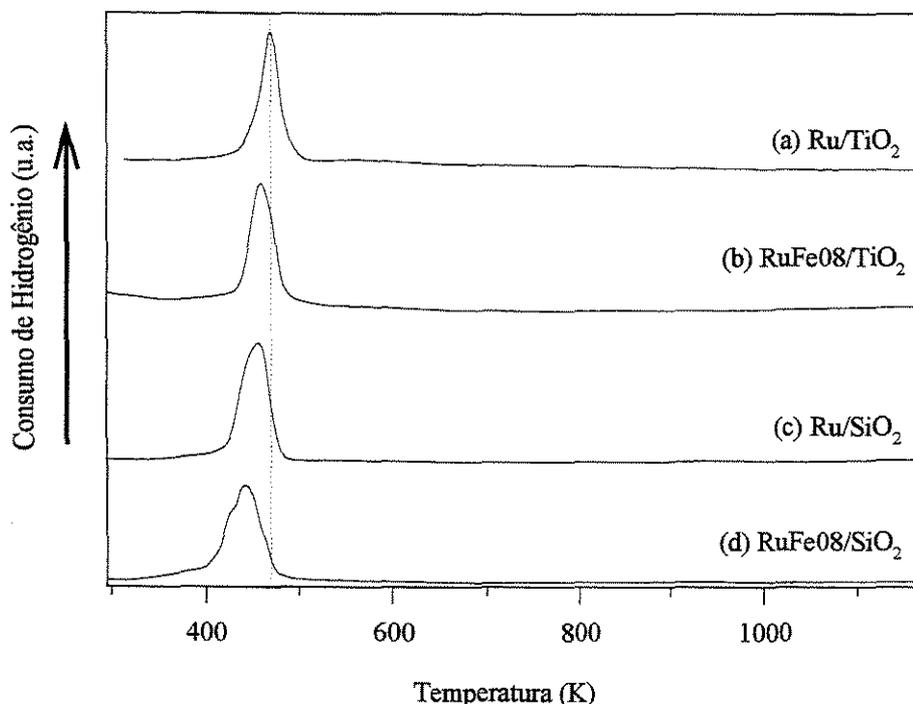
Analisando as áreas dos picos de consumo de hidrogênio da Figura 31, constatamos que a presença do aditivo ferro (Figura 31c) não teve influência significativa na quantidade de rutênio reoxidado. Este resultado é similar àquele apresentado pelo catalisador contendo baixo teor de ferro (Figura 30c). Portanto, o comportamento exibido pelo ferro, o qual foi independente do teor metálico, pode estar associado à natureza do metal. Já com relação a presença dos aditivos estanho (Figura 31d) e zinco (Figura 31b), percebe-se claramente que o aumento do teor destes aditivos realçou o comportamento exibido por eles, anteriormente, quando foram empregados em baixos teores (Figuras 30d e 30b, respectivamente). Tal afirmação é baseada no fato de que as áreas dos picos de redução dos catalisadores contendo estes aditivos são cerca de 30% menor e 2,5 vezes maior, respectivamente, do que a área do pico de redução do catalisador monometálico de referência (Figura 31a). Portanto, o que foi concluído anteriormente para o caso dos aditivos zinco e estanho empregados em baixos teores também é válido para esta situação, onde empregou-se elevados teores. Assim, no caso do catalisador contendo zinco, o aumento da quantidade da fase de óxido de zinco, provocada pelo aumento do teor de zinco, pode ter sido responsável pela diminuição da quantidade de rutênio reoxidado. O fato de uma quantidade significativa de RuO<sub>2</sub> não ter sido reduzida, no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub>, conforme revelado pela análise de difração de raios X (Figura 24b), pode ter tornado a quantidade de rutênio metálico passível de reoxidação menor, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de rutênio reoxidado. Por sua vez, para o catalisador contendo estanho, o aumento do teor do aditivo pode ter promovido um número maior de interações entre o rutênio metálico e o estanho (óxido), as quais podem ter aumentado a quantidade de rutênio metálico na superfície do catalisador. Tal hipótese, sugerida na ocasião da discussão a respeito da influência do estanho quando presente em baixos teores (Figura 30d) sobre o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, também apresenta como suporte as medidas de quimissorção de oxigênio realizadas neste catalisador (Tabela 5). Uma análise destas medidas, revela que ao aumentar o teor de estanho, provocou-se um aumento significativo

do volume de oxigênio quimissorvido nas partículas de rutênio metálico. Este resultado, portanto, está de acordo com a hipótese sugerida.

Portanto, o aditivo ferro é o único, dentre aqueles empregados neste estudo, a apresentar comportamento similar com relação à fração de rutênio reoxidada, sendo que tal comportamento foi independente do teor do aditivo empregado. Este resultado sugere que este comportamento pode ser uma característica natural do ferro. Por outro lado, os aditivos zinco e estanho apresentaram comportamentos dependentes dos teores empregados.

Depois de analisar a influência dos aditivos ferro, zinco e estanho sobre a redutibilidade do sistema Ru/TiO<sub>2</sub>, percebeu-se que o ferro foi o único aditivo a facilitar a redução do óxido de rutênio nos catalisadores calcinados (Figuras 28c e 29c), independente do teor empregado. Além disso, a presença do ferro nos catalisadores calcinados e reduzidos (Figuras 30c e 31c), não teve influência significativa na quantidade de rutênio metálico que sofreu reoxidação. Estas características particulares do ferro motivaram sua escolha como aditivo, a ser empregado na investigação da influência de um segundo metal sobre a redutibilidade do rutênio suportado em um óxido não redutível (Ru/SiO<sub>2</sub>). Nesta investigação optou-se por utilizar o ferro em teor mais elevado, tal atitude é justificada pelo fato de que quando este aditivo foi empregado nos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub>, aquele contendo o teor mais elevado de ferro foi o que apresentou maior capacidade de quimissorver oxigênio (Tabela 5), sugerindo assim um aumento da dispersão metálica. Assim, sendo a atividade catalítica uma característica importante num catalisador e sabendo-se que em geral ela depende diretamente da área metálica superficial, a qual é proporcional à dispersão metálica, dispor de elevada dispersão metálica pode ser muito interessante.

Na Figura 32 são apresentados os perfis de redução de sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> (Figuras 32a e 32b) e Ru/SiO<sub>2</sub> (Figuras 32c e 32d) calcinados, onde foi adicionado um elevado teor de ferro. A partir desta figura, será realizada uma análise da influência da adição do ferro sobre a redutibilidade do rutênio no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> (Figura 32c), ao mesmo tempo em que se compara tal influência com aquela exercida pelo ferro quando presente no catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 32a). Observando-se a Figura 32, nota-se que em todos os perfis de redução existe apenas um pico de consumo de hidrogênio, com áreas

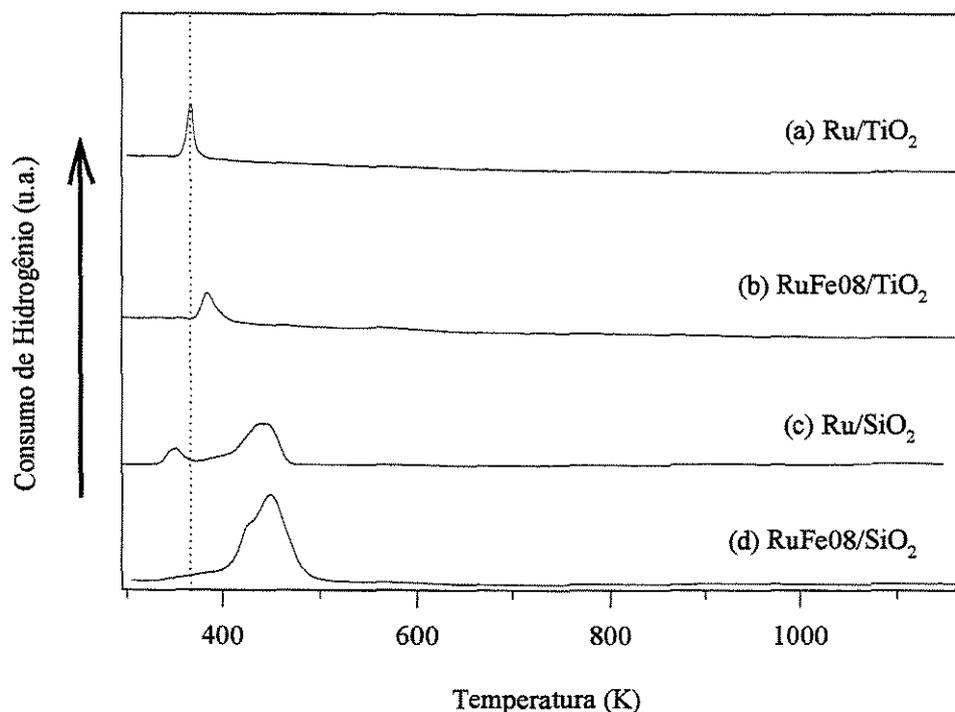


**Figura 32:** Perfis de TPR dos catalisadores RuFe/TiO<sub>2</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> calcinados.

semelhantes, com exceção do catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> (Figura 32d), onde observa-se a presença de um pequeno ombro à esquerda do máximo do pico, provavelmente indicando a coexistência de duas espécies de óxido de rutênio neste catalisador. Baseado nas temperaturas dos máximos dos picos de redução do óxido de rutênio no catalisador de referência Ru/SiO<sub>2</sub> (455 K) (Figura 32c) e no catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> (441 K), pode-se perceber que a presença do ferro facilitou a redução do óxido de rutênio. Este comportamento é o mesmo apresentado pelo catalisador similar suportado em titânia (Figura 32b). Tal comportamento, como sugerido anteriormente, no caso do catalisador suportado em titânia, pode estar associado a uma maior dispersão das partículas do óxido de rutênio provocada pela presença do ferro. Um indício de tal efeito, pode ser a diminuição da intensidade das raias de difração atribuídas ao óxido de rutênio, com relação àquelas do catalisador de referência (Figura 25c) quando o ferro foi adicionado ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> calcinado (Figura 25d). Portanto, a característica do ferro de facilitar a redução do óxido de rutênio, parece ser independente da natureza do suporte empregado.

Por sua vez, na Figura 33 são apresentados os perfis de redução dos mesmos catalisadores da Figura 32, só que depois destes terem sido reduzidos e expostos ao ar. A

partir dela, investigaremos qual a influência do aditivo ferro sobre a reoxidação do rutênio metálico suportado em óxidos de naturezas distintas. A Figura 33 apresenta perfis distintos



**Figura 33:** Perfis de TPR dos catalisadores RuFe/TiO<sub>2</sub> e RuFe/SiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos.

para a redução do rutênio reoxidado. Quando a fase metálica foi depositada em titânia (Figuras 33a e 33b), observou-se a presença de somente um pico de consumo de hidrogênio com áreas idênticas. Contudo, no caso onde a fase metálica foi suportada em sílica observa-se que tanto o perfil de redução do catalisador de referência (Figura 33c) quanto aquele relativo ao catalisador aditivado com ferro (Figura 33d), apresentam mais de um pico de consumo de hidrogênio. Estes ocorreram a 375 K e 443 K para o caso do catalisador de referência e a 425 K (ombro) e 449 K para catalisador aditivado. Analisando o perfil de redução do catalisador contendo ferro, constatou-se que a soma das áreas destes picos é igual à área do pico de redução deste catalisador apenas calcinado (Figura 32d). Estes resultados sugerem que quando o rutênio foi suportado em titânia a presença do ferro não interfere na quantidade de rutênio metálico reoxidada, ao passo que quando o suporte é sílica, a presença do aditivo ferro promoveu uma total reoxidação do rutênio metálico, conforme comprovação obtida através da análises do catalisador contendo ferro,

empregando-se difração de raios X (Figura 26d), quando obteve-se difratograma similar àquele do catalisador calcinado (Figura 25d).

A influência do ferro quando presente nos catalisadores suportados em titânia já foi discutido previamente, quando analisou-se a Figura 31. Então, passaremos a discutir a influência do ferro quando este foi adicionado ao catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>. Conforme visto anteriormente, no caso do catalisador monometálico Ru/SiO<sub>2</sub>, a sílica parece interagir com o rutênio de forma menos intensa do que a titânia, o que resultou em uma maior quantidade de rutênio metálico reoxidado quando o suporte empregado foi a sílica ao invés da titânia (compare as Figuras 33a e 33c). Assim, o comportamento do catalisador RuFe/SiO<sub>2</sub> calcinado e reduzido (Figura 33d) não é resultado somente da natureza da sílica, haja visto que as quantidades reoxidadas em ambos os catalisadores (Ru/SiO<sub>2</sub> e RuFe08/SiO<sub>2</sub>) foram totalmente diferentes. Portanto, o comportamento apresentado pelo catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> aditivado com ferro pode ter sido resultado da ativação do oxigênio por frações metálicas ou parcialmente reduzidas de ferro, sendo que tais frações ao ativarem o oxigênio catalisariam a reoxidação do rutênio metálico. Esta hipótese poderia ser contestada pelo fato de que para o catalisador monometálico Fe/SiO<sub>2</sub> não foi constatada nenhuma evidência de que o ferro tenha sido reduzido significativamente. Por outro lado, a presença de ferro metálico ou parcialmente reduzido em catalisadores rutênio-ferro não é um fato raro (GUCZI (1981)).

Uma outra observação importante é o fato de que o primeiro pico de consumo de hidrogênio na redução do catalisador monometálico Ru/SiO<sub>2</sub> (Figura 33c) deslocou-se no sentido do segundo pico de redução, quando adicionou-se o ferro a este catalisador (Figura 33d). Este resultado sugere a existência de duas espécies de óxido de rutênio, sendo que aquela relativa ao primeiro pico tornou-se mais difícil de ser reduzida quando o ferro foi adicionado. Portanto, o deslocamento do primeiro pico de redução pode ter sido resultado do reduzido tamanho das partículas deste óxido, o que provocou um aumento da interação rutênio-sílica e, conseqüentemente maior dificuldade de redução. É provável que este comportamento tenha sido resultado do aumento de dispersão do rutênio metálico, o qual pode ter sido provocado pela adição do ferro no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>. Tal aumento de dispersão foi comprovado a partir da comparação dos volumes de oxigênio adsorvidos nos catalisadores Ru/SiO<sub>2</sub> e RuFe08/SiO<sub>2</sub> (Tabela 5).

### 3.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO

Os desempenhos catalíticos dos sistemas estudados serão apresentados e discutidos considerando-se inicialmente a natureza do suporte. A seguir será vista a influência da natureza dos aditivos, bem como do aumento da sua carga sobre os catalisadores suportados em titânia. Por fim será analisado o efeito da adição de ferro aos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>.

**Tabela 6:** Desempenho dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno.

Catalisadores	S <sub>20</sub> (%) <sup>(a)</sup>	R <sub>max</sub> (%)	V <sub>0</sub> .10 <sup>3</sup> (mmolH <sub>2</sub> .s <sup>-1</sup> )
Ru/TiO <sub>2</sub>	15,0	9,64 (88,9)*	145
RuFe02/TiO <sub>2</sub>	17,1	8,76 (68,1)	21,0
RuZn03/TiO <sub>2</sub>	7,32	6,21 (76,8)	43,0
RuSn05/TiO <sub>2</sub>	6,72	4,12 (77,5)	65,6
RuFe08/TiO <sub>2</sub>	24,8	9,44 (72,9)	20,1
RuZn1/TiO <sub>2</sub>	36,7	13,2 (52,2)	6,80
RuSn2/TiO <sub>2</sub>	0,0	0,0	2,70
Ru/SiO <sub>2</sub>	4,75	3,51 (74,0)	515
RuFe08/SiO <sub>2</sub>	8,40	6,51 (77,5)	63,7

(S: Seletividade, R<sub>max</sub>: Rendimento máximo, V<sub>0</sub>: taxa inicial de reação).

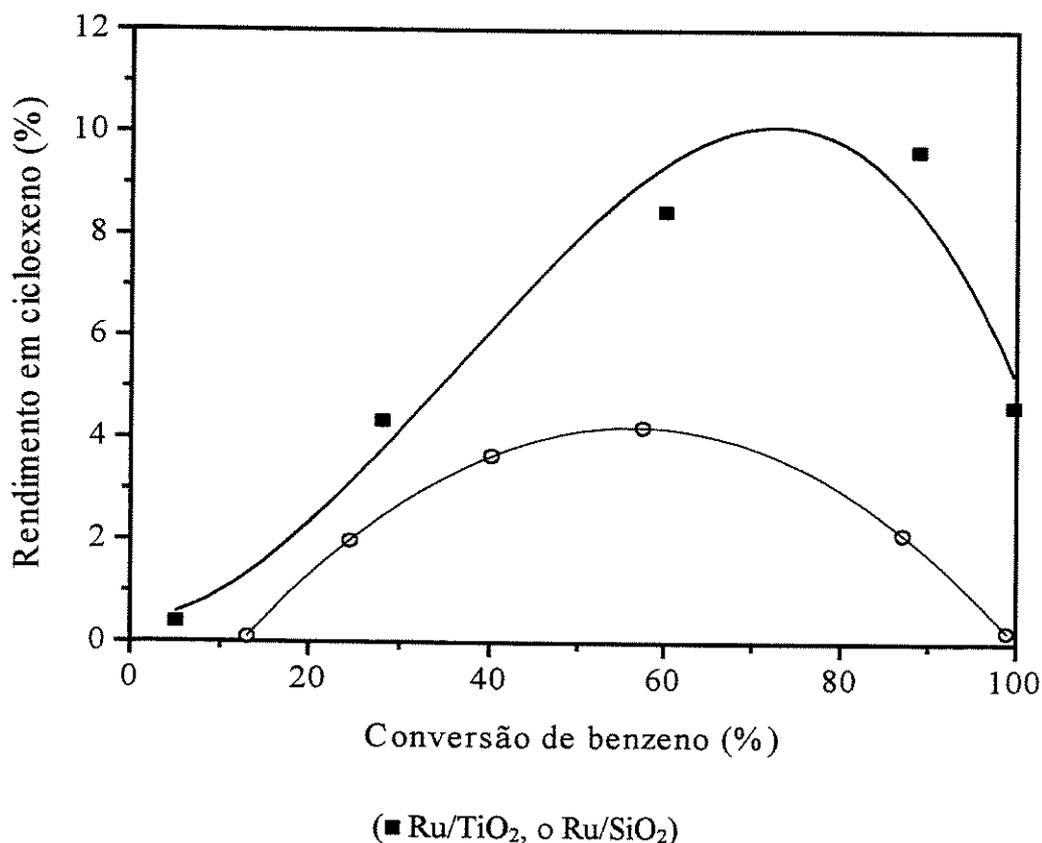
\*: valores de conversão, em porcentagem, onde ocorreram os rendimentos máximos.

(a): seletividade calculada para uma conversão de benzeno de 20%.

As Figuras 34 a 37, apresentam o comportamento dos diferentes catalisadores utilizados neste estudo, quanto ao rendimento em cicloexeno ao longo da reação. Além destes resultados, a Tabela 6, apresenta as seletividades e a atividade catalítica para cada catalisador preparado.

### 3.2.1 EFEITOS DA NATUREZA DO SUPORTE

A Figura 34 mostra que o rendimento do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, ao longo de toda faixa de conversão, foi superior àquele apresentado pelo catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>. Além disso,



**Figura 34:** Efeito da natureza dos suportes TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> sobre o rendimento em cicloexeno.

conforme resultados da Tabela 6, com rutênio suportado em titânia obteve-se um rendimento máximo cerca de três vezes maior (9,64%) do que aquele resultante da utilização do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> (3,51%). Com relação à seletividade dos catalisadores (S<sub>20</sub>), observa-se comportamento semelhante àquele do rendimento máximo, com o

catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> sendo mais seletivo (15%) do que o catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> (4,75%). Por outro lado, a atividade catalítica do Ru/SiO<sub>2</sub> foi muito maior do que aquela apresentada pelo catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> (Tabela 6). Estes resultados são semelhantes àqueles obtidos por MOURA (1998), que estudou os sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para avaliar a influência da natureza do suporte na hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno.

Os resultados das análises de TPR realizadas para ambos os catalisadores monometálicos sugeriram que a interação Ru-SiO<sub>2</sub> é menos intensa do que aquela Ru-TiO<sub>2</sub>. Tal sugestão foi reforçada pelos resultados das medidas de quimissorção de oxigênio e difração de raios X, quando verificou-se que as partículas de rutênio eram maiores sobre sílica do que sobre titânia. REYES *et al.*, (1997) também chegaram à tal conclusão, pois ao estudarem a influência de diferentes suportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>) sobre o comportamento catalítico do rutênio na hidrogenação do O-xileno, verificaram que a ordem decrescente da força de interação Ru-suporte foi: Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/TiO<sub>2</sub> > Ru-SiO<sub>2</sub>.

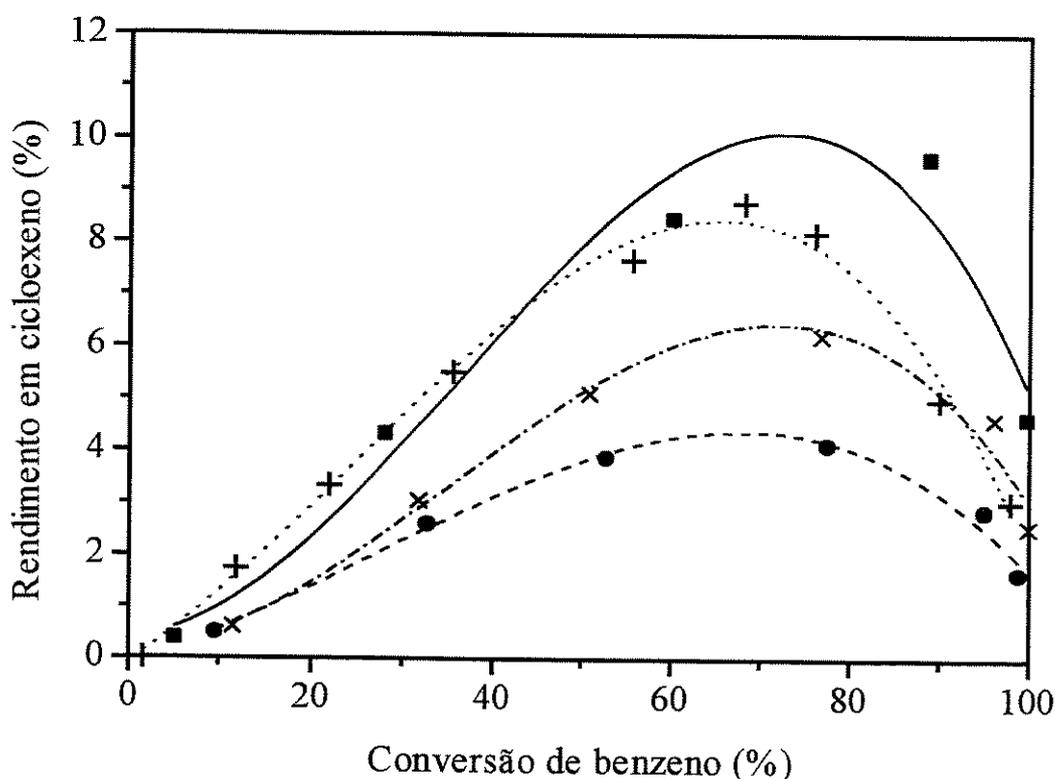
Portanto, este conjunto de resultados indicam que a diferença no comportamento catalítico do rutênio quando suportado em sílica e titânia está associado à natureza do suporte. Estes suportes possuem duas características bem distintas, a acidez e a redutibilidade do óxido. Enquanto a sílica é naturalmente ácida e não redutível na presença de hidrogênio, a titânia apresenta comportamento contrário, apresentando capacidade de redução parcial na presença de hidrogênio, o que pode dar início ao efeito conhecido como SMSI (KOMAYA *et al.*, (1994)), além de possuir caráter anfótero. Estas particularidades poderiam explicar o comportamento catalítico do rutênio quando suportados nestes óxidos. A maior acidez da sílica, juntamente com sua pouca influência sobre o rutênio (suporte não redutível) pode ter tornado os sítios ativos do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> mais adequados à adsorção do benzeno e do hidrogênio, isto explicaria a maior atividade apresentada por este catalisador frente ao Ru/TiO<sub>2</sub>. Contudo, apesar da maior atividade o catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> não apresentou o mesmo desempenho com relação à seletividade, quando comparado ao Ru/TiO<sub>2</sub>. Este fato revela que os sítios disponíveis não foram apropriados a formação do cicloexeno, provavelmente, devido a adsorção mais intensa do benzeno, se comparada àquela deste sobre o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>. Tal interação, dificultou a dessorção do cicloexeno conduzindo o benzeno, em sua grande maioria, à hidrogenação total. O comportamento do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, provavelmente, teve forte influência do característica de redutibilidade comum a este suporte.

### 3.2.2 INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS Fe, Zn e Sn SOBRE O SISTEMA Ru/TiO<sub>2</sub>

Tendo-se em vista os resultados apresentados até então, através dos quais observou-se que a titânia foi mais adequada para a deposição do rutênio do que a sílica, deu-se continuidade aos testes catalíticos para o estudo da influência dos diferentes aditivos sobre o sistema Ru/TiO<sub>2</sub>. Este estudo foi conduzido empregando-se catalisadores com teores distintos de aditivos.

#### RESULTADOS COM BAIXO TEOR DE ADITIVO

A Figura 35 mostra a influência que cada aditivo exerceu sobre o rendimento em cicloexeno obtido com o suporte TiO<sub>2</sub>. Esta figura revela que para conversões até cerca de 40% o catalisador RuFe02/TiO<sub>2</sub> apresentou maior rendimento do que o catalisador de



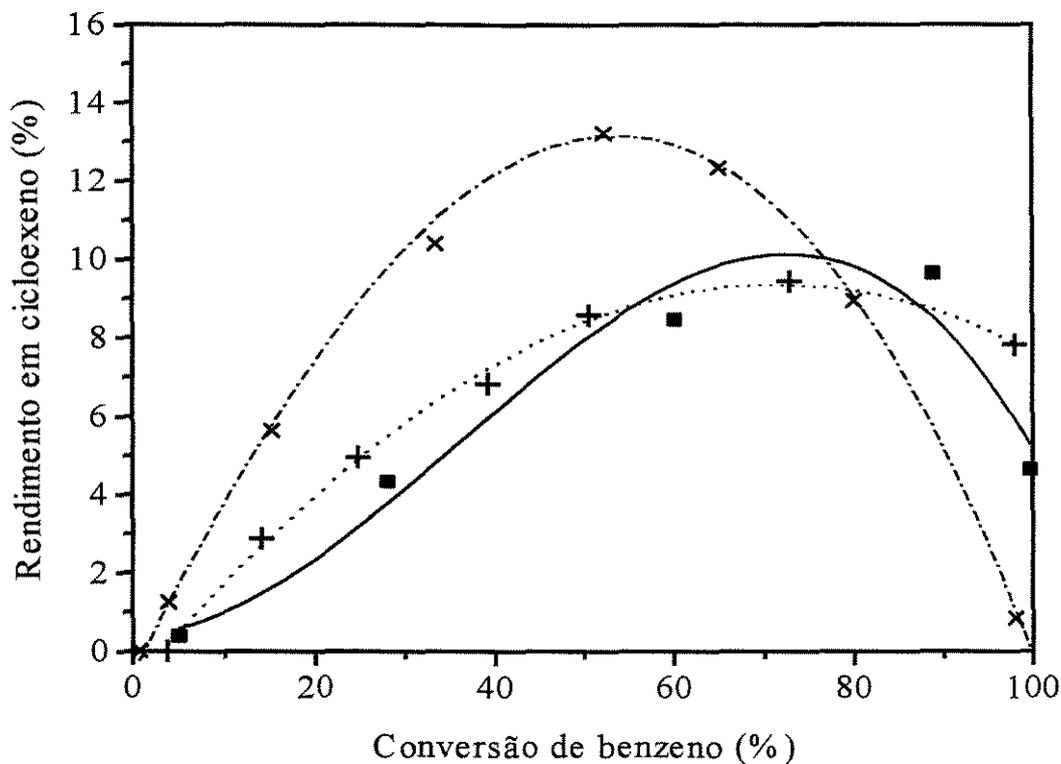
(■ Ru/TiO<sub>2</sub>, + RuFe02/TiO<sub>2</sub>, × RuZn03/TiO<sub>2</sub>, ● RuSn05/TiO<sub>2</sub>)

**Figura 35:** Influência da adição de ferro, zinco e estanho sobre o rendimento em cicloexeno no sistema Ru/TiO<sub>2</sub>.

referência (Ru/TiO<sub>2</sub>), para conversões superiores houve uma inversão deste comportamento. Além disso, o catalisador RuSn05/TiO<sub>2</sub> foi o que apresentou os menores rendimentos ao longo de toda a faixa de conversão. Em termos de rendimento máximo (Tabela 6), observou-se que os catalisadores seguiram a ordem Ru/TiO<sub>2</sub> > RuFe02/TiO<sub>2</sub> > RuZn03/TiO<sub>2</sub> > RuSn05/TiO<sub>2</sub>. Com relação à seletividade em cicloexeno, os valores da Tabela 6 indicam que a 20% de conversão, os catalisadores ordenaram-se segundo a sequência RuFe02/TiO<sub>2</sub> > Ru/TiO<sub>2</sub> > RuZn03/TiO<sub>2</sub> > RuSn05/TiO<sub>2</sub>, mostrando que a adição de ferro ao catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> tornou-o mais seletivo. Quanto aos valores da atividade catalítica, apresentados na Tabela 6, eles mostram que a taxa de hidrogenação do benzeno para os bimetálicos foi maior quando utilizou-se o catalisador contendo estanho, segundo a ordem: Ru/TiO<sub>2</sub> > RuSn05/TiO<sub>2</sub> > RuZn03/TiO<sub>2</sub> > RuFe02/TiO<sub>2</sub>.

#### RESULTADOS COM ELEVADO TEOR DE ADITIVO

A Figura 36, mostra o efeito do aumento da carga de aditivos sobre o rendimento máximo em cicloexeno. Esta figura revela que o comportamento das curvas rendimento *versus* conversão para os catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e RuFe08/TiO<sub>2</sub>, apesar do aumento do teor de ferro, continua semelhante àquele apresentado por ambos quando o ferro estava em baixo teor (Figura 35). Contudo, no caso do zinco, a sua adição ao catalisador RuZn03/TiO<sub>2</sub>, provocou uma significativa melhora no rendimento. Tanto é que a ordem dos catalisadores (RuZn1/TiO<sub>2</sub> > Ru/TiO<sub>2</sub> ≅ RuFe02/TiO<sub>2</sub> >> RuSn2/TiO<sub>2</sub>), considerando-se os rendimentos máximos (Tabela 6), foi modificada com relação à situação onde os aditivos foram empregados em baixo teor. Modificação na ordem de seletividade dos catalisadores com elevado teor de aditivo (RuZn1/TiO<sub>2</sub> > RuFe08/TiO<sub>2</sub> > Ru/TiO<sub>2</sub> >> RuSn2/TiO<sub>2</sub>), também foi observada comparando-se com a ordem de seletividade no caso dos aditivos empregados em baixo teor. A presença do ferro em teor mais elevado tornou o catalisador RuFe08/TiO<sub>2</sub> ainda mais seletivo do que o RuFe02/TiO<sub>2</sub>, contudo o comportamento mais surpreendente foi aquele do catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub>, haja visto a alta seletividade apresentada por este catalisador com a elevação do teor de zinco (Tabela 6). Por sua vez, Se por um lado o aumento de carga do aditivo no sistema Ru/TiO<sub>2</sub> promoveu aumentos significativos na seletividade e rendimento, notadamente para RuZn1/TiO<sub>2</sub>, por outro a presença dos aditivos diminuiu significativamente atividade dos catalisadores,



(■ Ru/TiO<sub>2</sub>, + RuFe08/TiO<sub>2</sub>, x RuZn1/TiO<sub>2</sub>)

**Figura 36:** Influência da adição de ferro e zinco sobre o rendimento em cicloexeno no sistema Ru/TiO<sub>2</sub>.

principalmente daqueles contendo zinco e estanho, sendo que este último tornou-se praticamente inativo. A ordem decrescente de atividade obtida foi a seguinte: Ru/TiO<sub>2</sub> > RuFe08/TiO<sub>2</sub> > RuZn1/TiO<sub>2</sub> > RuSn2/TiO<sub>2</sub>.

## DISCUSSÕES

### INFLUÊNCIA DO FERRO

Quando um baixo teor de ferro foi adicionado ao catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, ele promoveu um ligeiro aumento na seletividade inicial, reduzindo a taxa de hidrogenação do benzeno, conforme mostraram os resultados dos testes catalíticos. Contudo, o rendimento máximo foi bem próximo daquele apresentado pelo catalisador de referência (Ru/TiO<sub>2</sub>). Um aumento no teor do aditivo conduziu a uma elevação significativa no valor da

seletividade inicial (de 17,1% para 24,8%), ao passo que a atividade catalítica foi praticamente mantida.

Estes resultados são uma evidência de que a influência do ferro no desempenho do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> foi diferente daquela causada pela adição do estanho, pois ao contrário deste o aumento do teor de ferro elevou a seletividade sem prejudicar o rendimento máximo e a atividade do catalisador. Medidas de quimissorção realizada com os catalisadores RuFe02/TiO<sub>2</sub> e RuFe08/TiO<sub>2</sub> revelaram que o volume de oxigênio quimissorvido aumentou com o aumento do teor do aditivo ferro. Segundo GUCZI (1979), isto também ocorre no sistema RuFe/SiO<sub>2</sub> e é causado por uma interação entre o rutênio e uma fase óxido de ferro, dada a dificuldade do ferro em ser reduzido além do estado de oxidação 2+. Segundo o autor, tal interação impediu a agregação das partículas do rutênio, evitando o surgimento de grandes das partículas e, conseqüentemente, aumentando a dispersão metálica. Outra análise a qual os catalisadores RuFe02/TiO<sub>2</sub> e RuFe08/TiO<sub>2</sub> foram submetidos foi a difração de raios X. Os resultados desta análise mostraram que houve redução no tamanho das partículas de rutênio no catalisador RuFe08/TiO<sub>2</sub>. ODEBRAND e ANDERSSON (1982) estudaram o efeito da adição de ferro em catalisadores mássicos de rutênio, empregando difração de raios X. Foi constatado que houve uma redução no tamanho das partículas do rutênio na presença do ferro, sendo que tal redução, segundo os autores, foi causada pela capacidade do ferro de reduzir o tamanho das partículas do rutênio.

Portanto, com base nos resultados das análises de quimissorção, difração de raios X, oriundos da caracterização dos catalisadores RuFe02/TiO<sub>2</sub> e RuFe08/TiO<sub>2</sub>, juntamente com os relatos da literatura, sugere-se que é muito provável a existência de uma interação entre o rutênio e uma fase óxido de ferro, embora não se possa descartar a possibilidade de uma interação metal-metal. A existência de tal interação pode ter tornado os sítios ativos do rutênio mais seletivos a cicloexeno.

### INFUÊNCIA DO ZINCO

No caso da adição de zinco ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub>, o comportamento catalítico foi fortemente dependente do teor do aditivo. Com o catalisador contendo baixa carga de zinco houve redução no valor do rendimento máximo, seletividade e atividade, ou seja, uma tendência de queda do desempenho catalítico com relação ao catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>,

semelhante àquela observada com os catalisadores contendo baixo teor de estanho e ferro. Contudo, quando aumentou-se a carga do aditivo zinco, o desempenho do catalisador apresentou uma significativa melhora pois, apesar da taxa de hidrogenação do benzeno ter sofrido acentuada redução, os valores de rendimento máximo e de seletividade foram os mais elevados, dentre todos os valores obtidos no presente estudo.

A análise de TPR do catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> revelou que com o aumento do teor de zinco a redução do rutênio foi mais difícil. Por sua vez, análise de difração de raios X realizada com este catalisador mostrou raias relativas ao óxido de rutênio, depois de ter sido reduzido. Estes resultados sugerem a existência de uma fase de óxido de zinco, a qual impediu a redução completa do óxido de rutênio no catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub>. A existência de tal fase também é sugerida pelas medidas de quimissorção realizadas nos catalisadores RuZn03/TiO<sub>2</sub> e RuZn1/TiO<sub>2</sub>. Em ambos os casos o volume de oxigênio quimissorvido é menor do que aquele relativo ao catalisador de referência (Ru/TiO<sub>2</sub>), o que pode ser um indício de que menos átomos de rutênio foram reduzidos na presença do zinco e também que a fase de óxido de zinco está localizada sobre os átomos de rutênio.

Desta forma, propõe-se que a acentuada redução na atividade do catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> foi devida à uma modificação da força de adsorção do benzeno provocada pela presença de uma fase óxido de zinco neste catalisador. A presença desta fase de óxido provavelmente, também modificou o equilíbrio adsorção/dessorção do cicloexeno da superfície catalítica, tornando o catalisador RuZn1/TiO<sub>2</sub> muito mais seletivo. Resultados similares a estes foram obtidos por CARVALHO (1996), empregando catalisadores RuZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores variados. De acordo com as observações do autor, o rendimento em cicloexeno aumentou, com relação ao catalisador de referência (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para teores mássicos de zinco de até 0,5% e diminuiu para teores superiores.

### INFLUÊNCIA DO ESTANHO

Os resultados dos testes catalíticos revelaram que a adição de baixo teor de estanho ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub> provocou uma redução da atividade catalítica, mas esta atividade foi superior àquelas obtidas com a utilização dos aditivos ferro e zinco nas mesmas condições. Por sua vez, os valores de rendimento e seletividade foram inferiores àqueles obtidos com o monometálico de referência e os demais bimetálicos. Quando

aumentou-se o teor do estanho no sistema Ru/TiO<sub>2</sub>, o principal efeito foi a redução drástica da atividade do catalisador, revelando que o estanho envenenou os sítios ativos de rutênio para a hidrogenação do benzeno.

Os resultados das medidas de quimissorção de oxigênio realizadas com os bimetálicos contendo estanho (RuSn05/TiO<sub>2</sub> e RuSn2/TiO<sub>2</sub>), revelaram que um aumento no teor de estanho foi acompanhado por um aumento do volume de oxigênio quimissorvido. Este resultado pode ser uma indicação de que o estanho promoveu uma maior dispersão das partículas de rutênio durante a preparação do catalisador. Resultados semelhantes foram obtidos por COQ *et al.*, (1993) ao estudar a influência de diferentes métodos de deposição metálica e da natureza do sal precursor sobre a dispersão do rutênio. Análises dos mesmos catalisadores por difração de raios X, também revelaram uma diminuição no tamanho das partículas de rutênio com o aumento no teor de estanho, o que vem reforçar as informações obtidas por quimissorção. Neste momento é importante ressaltar que não se pode descartar a possibilidade de que uma pequena parte do óxido de estanho possa ter sido parcialmente reduzida (por ser quantitativamente pequena não foi detectada nos perfis de TPR), haja visto que o rutênio pode catalisar a redução do estanho (GUCZI (1981)). Assim, parte do oxigênio adsorvido durante a quimissorção poderia ter sido consumido pelo estanho e não pelo rutênio, podendo induzir à conclusões equivocadas. Contudo, os difratogramas de raios X dos catalisadores RuSn05/TiO<sub>2</sub> e RuSn2/TiO<sub>2</sub> calcinados e reduzidos revelam que, realmente houve uma diminuição no tamanho das partículas de rutênio quando da adição de estanho no sistema Ru/TiO<sub>2</sub>. Assim, neste caso, a possível redução do estanho parece não afetar de forma significativa as conclusões que podem ser obtidas a partir dos resultados de quimissorção.

A influência do estanho sobre o desempenho do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> pode estar relacionada a uma interação entre o rutênio metálico e uma fase óxido de estanho, uma vez que a redução completa do óxido de estanho exige temperatura muito mais elevada do aquela empregada na ativação dos catalisadores. Dentro deste contexto, DESHPANDE *et al.*, (1990) também obtiveram resultados semelhantes aos aqui relatados, quando estudaram o comportamento do sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença do estanho. Segundo os autores, a associação Ru-Sn não apenas evitou o agrupamento das partículas de rutênio, mas também alterou a natureza dos sítios ativos do catalisador, tornando-os muito menos capazes para a adsorção do benzeno. Além disso, CHEAH *et al.*, (1992) ao estudar o efeito da presença do

estanho em catalisadores à base de rutênio, constataram que quanto maior o teor de estanho adicionado, menor a capacidade do rutênio de adsorver ligações olefinicas. Estes resultados esclarecem o fato de que se por um lado o estanho promove o aumento da dispersão das partículas de rutênio, por outro, ele provoca uma forte queda da atividade catalítica.

### CONCLUSÕES

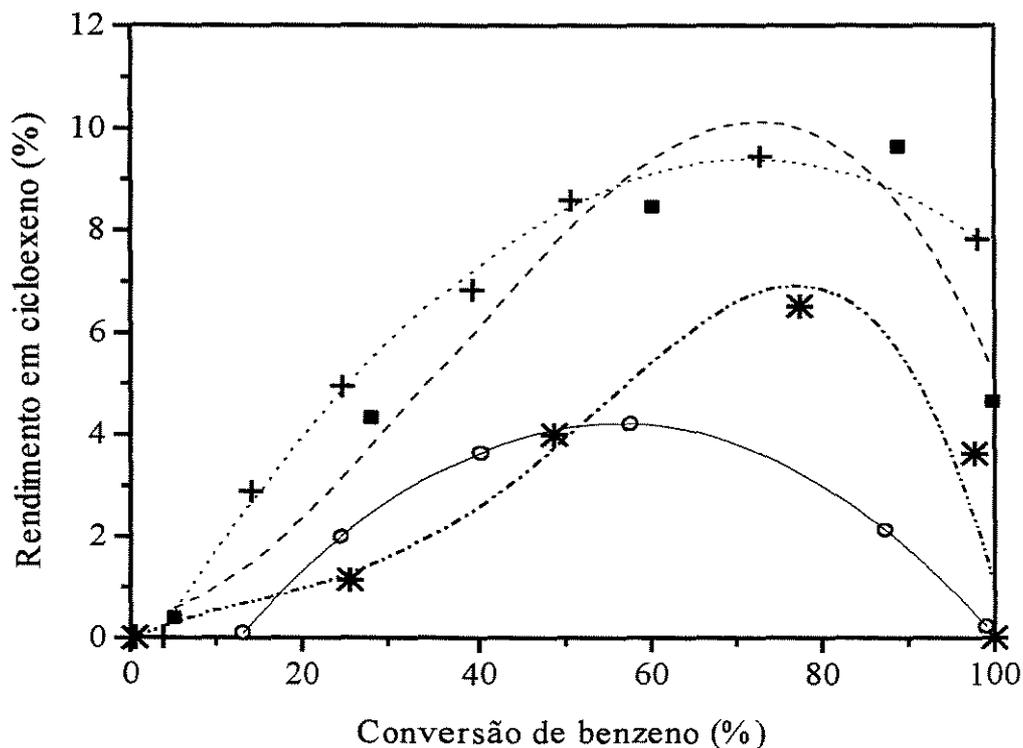
De uma forma geral, verificou-se que a influência dos aditivos não se limita à sua natureza, mas depende do seu teor, cujo valor ótimo depende da natureza do aditivo. Um outro fato interessante foi a constatação feita ao relacionar desempenho catalítico à afinidade eletrônica do aditivo. Observou-se que os catalisadores aditivados com ferro ou zinco foram os mais seletivos e apresentaram os maiores rendimentos em cicloexeno. Portanto, quanto menor a afinidade eletrônica do aditivo empregado, melhor foi o desempenho do catalisador. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por RICHARD et al. (1996), quando estudaram a influência de aditivos metálicos de transição do quarto período da tabela periódica em catalisadores colóidais à base de rutênio.

#### **3.2.3 INFLUÊNCIA DO FERRO SOBRE OS SISTEMAS Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>**

Testes catalíticos empregando os catalisadores RuFe08/TiO<sub>2</sub> e RuFe08/SiO<sub>2</sub> foram realizados com o objetivo de estudar a influência de um aditivo, no caso o ferro, sobre o desempenho dos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>.

A Figura 37 apresenta o rendimento em cicloexeno ao longo da reação para ambos os catalisadores em questão. Os resultados mostram que o catalisador RuFe08/TiO<sub>2</sub> apresenta rendimentos maiores do que aqueles do catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub>. Além disso, conforme resultados da Tabela 6, a seletividade em cicloexeno é muito maior com o sistema suportado em titânia. Contudo, no que se refere à taxa de hidrogenação do benzeno, o catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> foi cerca de três vezes mais ativo do que o RuFe08/TiO<sub>2</sub>.

As medidas de quimissorção de oxigênio realizadas nos catalisadores RuFe08/SiO<sub>2</sub> e RuFe08/TiO<sub>2</sub> mostraram que o volume de oxigênio quimissorvido pelo primeiro catalisador foi cerca de cinco vezes menor do que aquele relativo ao segundo. No entanto, tanto no caso do sistema Ru/TiO<sub>2</sub> como Ru/SiO<sub>2</sub> a presença do ferro aumentou o



(■ Ru/TiO<sub>2</sub>, + RuFe08/TiO<sub>2</sub>, ○ Ru/SiO<sub>2</sub>, \* RuFe08/SiO<sub>2</sub>)

**Figura 37:** Efeito da adição de ferro sobre o rendimento nos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>.

volume de oxigênio quimissorvido com relação aos respectivos monometálicos. Este resultado indica que o ferro apresenta um efeito de interação semelhante com o rutênio depositado sobre titânia e sílica.

Cabe ressaltar o fato do catalisador RuFe08/SiO<sub>2</sub> ter apresentado valores de rendimento máximo e seletividade maiores do que aqueles do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>. O comportamento deste catalisador difere do similar suportado em titânia (RuFe08/TiO<sub>2</sub>), quando comparados aos seus respectivos monometálicos. A adição de ferro no sistema Ru/SiO<sub>2</sub> gerou um catalisador bem mais seletivo do que sua referência, enquanto que este

mesmo aditivo quando adicionado ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub> alterou de forma muito menos significativa o catalisador base. Portanto, com base nestas observações pode-se concluir que a influência do ferro sobre o comportamento do rutênio suportado em sílica, é mais evidente do que no caso da titânia. Esta menor evidência da influência do ferro no sistema Ru/TiO<sub>2</sub> pode ter sido provocada por uma sobreposição de efeitos, sendo a influência da titânia mais intensa do aquela oriunda do ferro.

## *Conclusões e Sugestões*

## 4.1 CONCLUSÕES

Ao final deste estudo, os resultados das diferentes análises físicas e químicas realizadas nos catalisadores, juntamente com aqueles obtidos através dos testes de avaliação catalítica, permitem concluir que:

A redução do rutênio ocorre mais facilmente quando suportado em sílica do que quando suportado em titânia;

A titânia, por sua vez, estabiliza as partículas de rutênio metálico do sistema Ru/TiO<sub>2</sub>, impedindo-as de sofrerem reoxidação além da superfície. Contudo, a adição de estanho a este sistema modifica tal estabilidade promovida pela titânia, independente do teor de estanho empregado;

A adição de ferro em elevado teor nos sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub> facilita a redução do óxido de rutênio, independente da natureza do suporte. Por sua vez, a adição de zinco em elevado teor no sistema Ru/TiO<sub>2</sub> dificulta a redução deste óxido (RuO<sub>2</sub>);

A adição de Ferro ou estanho ao sistema Ru/TiO<sub>2</sub> provoca a redução no tamanho das partículas de rutênio metálico, independente do teor utilizado. Este efeito também ocorreu no caso do sistema Ru/SiO<sub>2</sub> quando a este foi adicionado ferro em elevado teor;

O desempenho (seletividade e rendimento) do catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> na hidrogenação do benzeno é superior àquele do catalisador Ru/SiO<sub>2</sub>;

A adição de ferro no catalisador Ru/SiO<sub>2</sub> aumenta seu rendimento em cicloexeno, comparativamente, a adição de ferro no catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> que tem pouca influência sobre tal parâmetro;

A adição de estanho no catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> prejudica significativamente seu desempenho, tornando-o praticamente inativo quando o estanho é empregado em teor elevado;

Por sua vez, a adição de ferro ou zinco ao catalisador Ru/TiO<sub>2</sub> melhora seu desempenho (seletividade). Tal desempenho, no caso do zinco é fortemente dependente do seu teor, ao passo que no do ferro, o melhor desempenho está relacionado à sua natureza.

O comportamento dos catalisadores aditivados com ferro, zinco ou estanho revela que os aditivos com menor afinidade eletrônica (ferro e zinco) são mais eficientes na hidrogenação do benzeno em cicloexeno.

## 4.2 SUGESTÕES

Estudar com maior profundidade os sistemas RuFe/TiO<sub>2</sub> e RuZn/TiO<sub>2</sub> voltando para a hidrogenação do benzeno, com vistas a entender melhor questões importantes como teor ótimo de aditivo para a maximização do rendimento e seletividade em cicloexeno, mecanismo pelo qual os aditivos zinco e ferro promovem o melhor desempenho dos catalisadores que os contêm.

Esclarecer qual seria o mecanismo que rege o melhor desempenho da titânia frente à sílica nos catalisadores à base de rutênio suportados em óxidos redutíveis e não redutíveis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADURIZ, H. R., BODNARIUK, P., DENNEHY, M. e GIGOLA, C. E., *Activity and selectivity of Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethyne hydrogenation in a large excess of ethene and hydrogen.* **Appl. Catal.**, **58** (1990) 227.

ARICH, G., KIKIC, I. e ALESSI, P., *Liquid-liquid equilibrium for activity-coefficient determination.* **Chem. Eng. Sci.**, **30** (1975) 187.

AUGUSTINE, R. L., *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist.* New York: **Marcel Dekker, Inc.** (1996). **Chapter 5: Reaction Variables**, p. 67-78.

BARTHOLOMEW, C. H., *Catalysis: Specialist periodical reports.* London: **The Royal Society of Chemistry** (1994). **Ch. 3**, p. 93-126.

BERRY, F. J., LIWU, L., DONGBAI, L., CHENGYU, W., RENYUAN, T. e SU, Z., *An investigation of metal-support interactions in some iron, ruthenium and iron-ruthenium catalysts by in situ iron-57 Mossbauer spectroscopy.* **Appl. Catal.**, **27** (1986) 195.

BERRY, F. J., LIWU, L., CHENGYU, W., RENYUAN, T., SU, Z. e DONGBAI, L., *An in situ Mossbauer investigation of the influence of metal-support and metal-metal interactions on the activity and selectivity of iron-ruthenium catalysts.* **J. Chem. Soc., Far. Trans. I**, **81** (1985) 2293.

BOND, G. C., RAJARAM, R. R. e BURCH, R., *Thermal analysis of catalyst precursors: I. Temperature-programmed evolution of hydrogen chloride during the reduction of supported ruthenium trichloride.* **Appl. Catal.**, **27** (1986) 379.

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.**

CHEAH, K. Y., TANG, T. S., MIZUKAMI, F., NIWA, S., TOBA, M. e CHOO, Y. M., *Selectivity hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalyst preparation and optimum reactions conditions.* **J. Am. Oil Chem. Soc. (JAOCS)**, **69** (1992) 410.

CHWANG, W. K., VINCENT, J. N. e TIDWEL, T. T., *Reactivity of cyclic and acyclic olefinic hydrocarbons in acid-catalized hydration.* **J. Am. Chem. Soc.**, **99** (1977) 7233.

COQ, B., KUMBHAR, P. S., MOREAU, C., MOREAU, P. e WARAWDEKAR, M. G., *Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde over supported ruthenium catalysts: Influence of particle size, bimetallics and nature of support.* **J. Mol. Catal.**, **85** (1993) 215.

COQ, B., CRABB, E., WARAWDEKAR, M., BOND, G. C., SLAA, J. C., GALVANO, S., MERCADANTE, L., RUIZ, J. G. e SIERRA, M. C. S., *Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallics catalysts: Preparation and characterization.* **J. Mol. Catal.**, **92** (1994) 107.

DESHPANDE, V. M., PATTERSON, W. R. e NARASHIMAN, C. S., *Studies on ruthenium boride catalysts: I. Characterization.* **J. Catal.**, **121** (1990) 165.

DON, J. A. e SCHOLTEN, J. J. F., *Selectivity to cyclohexene in the gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium.* **Far. Disc. Chem. Soc.**, **72** (1981) 145.

DON, J. A., PIJERS, A. P. e SCHOLTEN, J. J., *Preparation and surface characterization of nonsupported ruthenium catalysts.* **J. Catal.**, **80** (1983) 296.

DRINKARD, W. C., Du Pont, *Selective hydrogenation of aromatic compounds to cycloolefinic compounds.* **Patent: NL7205832** (1975).

ECHEVERRIA, S. M. e ANDRES, V. M., *Effect of the method of preparation on the activity of nickel-kieselguhr catalyst for vegetable oil hydrogenation.* **Appl. Catal.**, **66** (1990) 73.

EMMETT, P. H. e BRUNAER, S., *The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts.* **J. Am. Chem. Soc.**, **59** (1937) 1553.

ERTL, G., KNOZINGER, H., WEITKAMP, J., (Editors), *Handbook of heterogeneous catalysis.* Germany: VCH (1997). Vol. 2, p. 442-446.

FAURE, R., POMMIER, A., PONS, J. M., RAJZMANN, M. e SANTELLI, M., *Formation of 2-cyclohexenone by Friedel-Crafts acylation of alkenes with  $\beta,\gamma$ -ethylenic acyl halides.* **Tetrahedron**, **48** (1991) 8419.

GARTEN, R. L. e OLLIS, D. F., *The chemical state of iron in reduced PdFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.* **J. Catal.**, **35** (1974) 232.

GUCZI, L., MATUSEK, K., MANNINGER, I., KIRÁLY, J. e ESZTERLE, M., *Limiting factors on the structural characteristics of Ru/SiO<sub>2</sub> and RuFe/SiO<sub>2</sub> catalysts.* **Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. e Poncelot, G. (Ed.), Preparation of catalysts II.** Amsterdam: Elsevier (1979), p. 391-400.

GUCZI, L., *Structure and catalytic properties of iron-containing bimetallic catalysts.* **Catal. Rev. Sci. Eng.**, **23** (1981) 329.

GUERREIRO-RUIZ, A., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. e RODRÍGUEZ-RAMOS, I., *Carbon-supported bimetallic catalysts containing iron: II. Catalytic behavior in benzene hydrogenation and thiophene hydrodesulphurization.* **Appl. Catal.**, **81** (1992) 101.

HALLER, G. L. e RESASCO, D. E., *Metal-supported interaction: Group VIII metal and reducible oxides.* **Adv. Catal.**, **36** (1989) 173.

HORIUTI, I. e POLANYI, M., *Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts.* **Trans. Far. Soc.**, **30** (1934) 1164.

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

ICHIHASHI, H. e YOSHIOKA, H., Sumimoto Chemical Co., *Method for producing cycloolefins*. **Patent: EP0214530 (1987)**.

JANZ, J. G., *Thermodynamics of the hydrogenation of benzene*. **J. Chem. Phys.**, 22 (1954) 751.

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

JOHNSON, M. M. e NOVACK, G. P., *Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics*. **J. Catal.**, 38 (1975) 518.

KOMAYA, T., BELL, A. L., WENG-SIEH, Z., GRONSKY, R., ENGELKE, F., KING, T.S. e PRUSKI, M., *The influence of metal-support interactions on the accurate determination of Ru dispersion for Ru/TiO<sub>2</sub>*. **J. Catal.**, 149 (1994) 142.

KOOPMAN, P. J. G., KIEBOOM, P. G. e VAN BEKKUM, H., *Characterization of ruthenium catalysts as studied by temperature programmed reduction*. **J. Catal.**, 69 (1981) 172.

LIWU, L., BERRY, F. J., HONGZHANG, D., DONGBAI, L., RENYUAN, L., CHENGYU, W. e SU, Z., *Titania supported iron-ruthenium catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*. **Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. e Poncelot, G. (Ed.), Preparation of catalysts IV**. Amsterdam: Elsevier (1987), p. 467-477.

LU, K. e TARTACHUK, B. J., *Activated chemisorption of hydrogen on supported ruthenium: I. Influence of adsorbed chlorine on accurate surface area measurements*. **J. Catal.**, 106 (1987) 166.

MARK, H. F., NIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G. e MERGES, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York, 1989. Vol. 10, p. 408.

MERTZWEILLER, F., DONATE, P. M., COBO, A. J. G. e MENDES, M. J., *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio: Influência do solvente e do suporte*. 7<sup>o</sup> Seminário brasileiro de catálise, (1993).

MERTZWEILLER, F., DONATE, P. M., MENDES, M. J. e COBO, A. J. G., *Hidrogenação parcial do benzeno em catalisadores de rutênio: O papel da água no solvente*. XIV Simpósio ibero-americano de catálise, (1994).

MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M. G. e MERCADANTE, L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. **J. Catal.**, 159 (1996) 253.

MIZUKAMI, F., NIWA, S., OHKAWA, S. e KATAYAMA, A., *Properties of sol-gel derived Ru/Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts and the role of water in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with catalysts*. Guisnet, M. *et al.* (Ed.), **Heterogeneous catalysis and fine chemical III**. Amsterdam: Elsevier (1993), p. 337-344.

MOREAU, P., FINIELS, A., GENESTE, P., MOREAU, F. e SOLOFO, J., *Shape-selective synthesis of 2,6-dicyclohexylnaphthalene over HY zeolites*. **J. Org. Chem.**, 57 (1992) 5040.

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**.

NAGAHARA, H. e KONISHI, M., Asahi Chemical Ind., *Process for producing cycloolefins*. **Patent: EP0220525 (1988)**.

NAGAHARA, H., ONO, M., KONISHI, M. e FUKUOKA, Y., *Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene*. **Appl. Surf. Sci.**, 121/122 (1997) 448.

NIWA, S., MIZUKAMI, F., ISOYAMA, S., TSUCHIYA, T., SHIMIZU, K., IMAI, S. e IMAMURA, J., *Partial hydrogenation of benzene with ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure: Preparation and properties of the catalysts*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **36** (1986) 236.

ODEBRAND, C. U. I. e LUNDIN, S. T., *Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a ruthenium catalyst: Influence of some reaction parameters*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **30** (1980) 677.

ODEBRAND, C. U. I. e ANDERSSON, S. L. T., *Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a ruthenium catalyst: Physical and chemical characterization of the catalyst and its precursor*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **32** (1982) 365.

ODEBRAND, C. U. I. e LUNDIN, S. T., *Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: Effect of poisons*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **31** (1981) 660.

ODEBRAND, C. U. I. e ANDERSSON, S. L. T., *Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: Physical and chemical characterization of iron-poisoned catalysts in relation to their catalytic performance*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **32** (1982a) 691.

POUILLOUX, Y., PICCIRILLI, A. e BARRAULT, J., *Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **108** (1996) 161.

RAMESWARAN, M. e BARTHOLOMEW, C. H., *Effects of preparation, dispersion and extent of reduction on activity/selectivity properties of iron/alumina CO hydrogenation catalysts*. **J. Catal.**, **117** (1989) 218.

REYES, P., KONIG, M. E., PECCHI, G., CONCHA, I., GRANADOS, M. L. e FIERRO, J. L. G., *o-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts*. **Catal. Lett.**, **46** (1997) 71.

RICHARD, M. A., De DEKEN, J. e YEE, D. K., Catalytica Inc., *Process and catalyst for partially hydrogenating aromatics to produce cycloolefins*. **Patent: US5424264 (1995)**.

RICHARD, D., TANCHOUX, N. e GALLEZOT, P., *Novos catalisadores colóidais à base de rutênio para a hidrogenação seletiva de tolueno em metilciclohexeno*. **XV Simpósio ibero-americano de catálise. Córdoba (Argentina), 1996**.

RONCHIN, L. e TONIOLO, L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor*. **Catal. Today, 48 (1999) 255**.

SANTOS, O. A. A., *Hidrogenação seletiva do ácido oléico em catalisadores de rutênio*. **Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999. Tese de Doutorado**.

SCHOENMAKER-STOLK, M. C., VERWIJS, J. W., DON, J. A. e SHOLTEN, J. J. F., *The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts: I. Gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium-on-silica*. **Appl. Catal., 29 (1987) 73**.

SCHOENMAKER-STOLK, M. C., VERWIJS, J. W. e SHOLTEN, J. J. F., *The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts: II. Gas-phase hydrogenation of benzene over copper-on-silica*. **Appl. Catal., 29 (1987a) 91**.

SCHULZE, G. e PRAUSNITZ, J. M., *Solubilities of gases in water at high-temperatures*. **Ind. Eng. Chem. Fund., 20 (1981) 175**.

SHIFLETT, W. K. e DUMESIC, J. A., *Ammonia synthesis as a catalytic probe of supported ruthenium catalysts: The role of the support and the effect of chlorine*. **Ind. Eng. Chem. Fund., 20 (1981) 246**.

SIEGEL, S. e SMITH, G. V., *The stereochemistry of the hydrogenation of cycloolefins on supported palladium catalysts*. **J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 6087**.

SIEGEL, S., HALPERN, W., SMITH, G. V., DMUCHOV, S. B. e DUBBELL, D., *Stereochemistry of hydrogenation of isomeric xylenes and p-tert-butyltoluene over a platinum catalyst*. **J. Am. Chem. Soc.**, **84** (1962) 3136.

SIVARAJ, C., REDDY, B. M. e RAO, P. K., *Selective dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. **Appl. Catal.**, **45** (1988) L11.

SOEDE, M., VAN DE SANDT, E. J. A. X., MAKKEE, M. e 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-)cyclohexenes*. Guisnet, M. et al. (Ed.), **Heterogeneous catalysis and fine chemicals III**. Amsterdam: Elsevier (1993), p. 345-352.

SOEDE, M., *The partial hydrogenation of aromatics*. Delft (Netherlands): Faculty of Chemical Technology and Materials Science, 1996. Thesis (Doctor Philosophy).

STRUIJK, J., d'ANGREMOND, M., LUCAS-de REGT, W. J. M. e SCHOLTEN, J. J. F., *Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: I. Preparation, characterization of the catalysts and study of a number of process variables*. **Appl. Catal.**, **83** (1992) 263.

STRUIJK, J., MOENE, R., VAN DER KAMP, T. e SCHOLTEN, J. J. F., *Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: II. Influence of various salts on the performance of catalyst*. **Appl. Catal.**, **89** (1992a) 77.

STRUIJK, J. e SCHOLTEN, J. J. F., *Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers: III. FT-IR study of the interaction between the reaction modifiers and cyclohexene*. **Appl. Catal.**, **62** (1990) 151.

STRUIJK, J. e SCHOLTEN, J. J. F., *Selectivity to cyclohexene in the liquid phase hydrogenation of benzene and toluene over ruthenium catalysts, as influenced by reaction modifiers*. **Appl. Catal.**, **82** (1992) 277.

SURYAWANSHI, P. T. e MAHAJANI, V. V., *Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene using ruthenium-based heterogeneous catalysts*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **69** (1997) 154.

TAHARA, K., NAGAHARA, E., ITOL, Y., NISHIYAMA, S., TSURUYA, S. e MASAI, M., *Liquid phase hydrogenation of carboxylic acid catalized by supported bimetallic Ru-Sn-alumina catalyst: Effects of tin compounds in impregnation method*. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **110** (1996) L5.

TAU, L. M., BORCAR, S., BIANCHI, D. e BENNETT, C. O., *Investigation of supported iron Fischer-Tropscher synthesis catalysts by Mossbauer spectroscopy*. **J. Catal.**, **87** (1984) 36.

TAUSTER, S. J., FUNG, S.C. e GARTEN, R. L., *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO<sub>2</sub>*. **J. Am. Chem. Soc.**, **100** (1978) 170.

TAYLOR, K. C., *Determination of ruthenium surface areas by hydrogen and oxygen chemisorption*. **J. Catal.**, **38** (1975) 299.

VAN DER STEEN, P. J. e SCHOLTEN, J. J. F., *Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers: II. Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexene and cyclohexane*. **Appl. Catal.**, **58** (1990) 291.

VAN DER STEEN, P. J. e SCHOLTEN, J. J. F., *Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers: I. Adsorption of the reaction modifiers, water and  $\epsilon$ -caprolactam, on ruthenium*. **Appl. Catal.**, **58** (1990a) 281.

VARSHNEY, A. K., SIDDIQUI, M. A. e MEHTA, M. H., *Cyclohexanol-cyclohexanone-new strategies in their manufacture*. **J. Sci. Ind. Res.**, **48** (1989) 524.

WEISSERMEL, K e ARPE, H. J., **Industrial organic chemistry**. New York: Verlag chimie, 4<sup>th</sup> Ed. (1990), p. 253.

ZHANABAEV, B. Z., ZANOZINA, P. P. e UTELBAEV, B. T., *Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst. Kinet. Catal. (Eng. Transl.), 32 (1991) 191.*