



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

AREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

***PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE
HIDROTALCITAS MgAlCr CALCINADAS NA CONVERSÃO DE ETANOL***

Autora: Eng.MSc. Maria Elia Cabrera Navarrete

Orientador: Prof. Dr. Renato Sprung

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

Campinas- São Paulo

BRASIL

Dezembro/2007

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

C112p Cabrera Navarrete, Maria Elia
Preparação, caracterização e propriedades catalíticas
de hidrotalcitas MgAlCr calcinadas na conversão de
etanol / Maria Elia Cabrera Navarrete.--Campinas, SP:
[s.n.], 2007.

Orientador: Renato Sprung
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Alcool. 2. Catalise. 3. Catalisadores. 4.
Compostos de cromo. I. Sprung, Renato. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Preparation, characterization and catalytic properties of calcined
MgAlCr hydrotalcites in ethanol conversion

Palavras-chave em Inglês: MgAlCr – hydrotalcites, Mixed oxides, Catalyst preparation,
Catalysis, Ethanol

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: José Mansur Assaf, Wagner Alves Carvalho, Lisandro Pavie
Cardoso, Antonio José Gomez Cobo, Gustavo Paim Valença

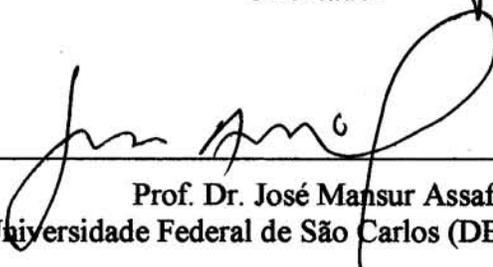
Data da defesa: 17/12/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Maria Elia Cabrera Navarrete e aprovada em 17 de Dezembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Renato Sprung
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)
Orientador



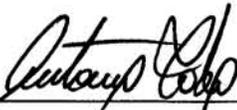
Prof. Dr. José Mansur Assaf
Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar)



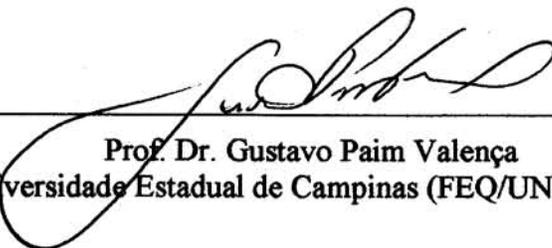
Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho
Pontificia Universidade Católica de Campinas (PUC/Campinas)



Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso
Universidade Estadual de Campinas (IFGW/UNICAMP)

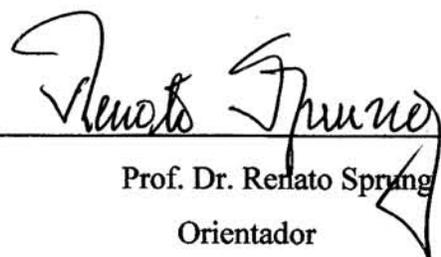


Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida pela Eng. MSc. Maria Elia Cabrera Navarrete e aprovada pela Comissão Julgadora em 17 de dezembro de 2007.



Prof. Dr. Renato Sprung
Orientador

Dedico este trabalho

À inesquecível lembrança de minha mãe Publia Navarrete (*in memoriam*), cujo exemplo marcou em mim, no curso de minha vida, virtude que me permitiu priorizar a vontade de Deus sobre todas as coisas e me transmitiu valiosos princípios morais e espirituais. A ela meu eterno agradecimento.

Ao meu querido pai Máximo Cabrera, por seu carinho, preocupação e esforço inquebrantável, que me ajudaram a seguir em meu caminho para alcançar uma de minhas metas.

Aos meus queridos irmãos, Jaime, Zaida e Wilson, por seu apoio constante, incentivo, carinho fraterno e anseio por buscar a superação.

À lembrança de meu querido tio Néstor Navarrete (*in memoriam*) e à minha tia Lurgia Navarrete por seu grande carinho e força em todos os momentos.

À Maria Tataje, Godo Cruzado e Esbélida Vargas que formam agora parte de minha família.

E aos meus queridos sobrinhos, Edgar, Diego, Alejandra, Rebeca, Máximo Caleb e Camila, por suas orações e demonstrações de terno carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua proteção, constância e bênção diárias, animando-me a superar todos os desafios.

Ao Prof. Dr. Renato Sprung pela orientação, dedicação, compreensão, paciência, apoio constante e amizade. Pelas acertadas discussões no decurso deste trabalho viabilizando o melhoramento do meu aprendizado, transmitindo seus ensinamentos valiosos que me permitiram crescer profissionalmente. Pela disponibilidade de tempo e ajuda incondicional no desenvolvimento e conclusão da presente pesquisa.

À Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP pela oportunidade, e a todos seus funcionários pela colaboração.

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da FEQ/UNICAMP, em especial aos profissionais Kelly Palma e Andréa Martins Shimojo, pela realização das análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção de N₂ e adsorção de CO₂. A vocês minha grande gratidão pela paciência na realização das análises.

Ao professor Dr. Lisandro Pavie Cardoso e a José Alfredo Fraymann, do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas.

Ao Laboratório de Geoquímica Analítica, em especial à Prof^a Dr^a Jacinta Enzweiler e Aparecida Vendemiatto pela realização das análises de fluorescência de raios X.

Aos Professores Gustavo Paim Valença, Antonio Cobo, Rubens Maciel Filho, pelas importantes sugestões no primeiro e segundo exame de qualificação para a complementação deste trabalho.

A todos meus professores da FEQ, Telma Franco, Edson Tomaz, Antônio Cobo, Renato Sprung, Reginaldo Guirardello, José Cláudio Moura, Maria Alvina Krähenbühl e Antônio Lisboa. Muito obrigada pelo ensino.

Aos funcionários da FEQ e ao Alexandre Pinto Da Silva, pelo socorro sempre no momento e pela atenção e serviço.

A todo o pessoal do Laboratório de Processos Catalíticos, Priscila, Mara, Adriana, Flávia, José Wilson, Marcio, pelo companheirismo e amizade.

À Sandra, pela amizade, companheirismo e compartilhamento de momentos agradáveis e de trabalho no laboratório. Obrigada pela sua amizade querida amiga.

Aos meus queridos amigos e amigas, Leci Romero, Pedro Arce, Rosalinda Arevalo, Joice, Melo, Florentino Mendoza, pela sua amizade e apoio em todos os momentos. Não me esquecerei de vocês meus queridos e grandes amigos, pois fizeram parte de minha história de vida.

A Danieli, Junko, María de Jesús, Cristina, Danielle, pela amizade e ânimo durante minha estada no Brasil.

A minhas queridas amigas Luz e Reyna da Universidade Nacional Jorge Basadre Grohmann-Tacna, pelo ânimo e amizade.

A todos os amigos da UNICAMP, pelo companheirismo e amizade.

À CAPES pelo suporte financeiro. Ao Brasil pela acolhida e oportunidade de ampliar experiências profissionais e de vida.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho

À toda minha querida família pela compreensão, amor , carinho e apoio constante .

Muito Grata

RESUMO

Materiais do tipo hidrotalcita $Mg_{1-x}(Al,Cr)_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}yH_2O$ foram sintetizados por coprecipitação a partir de nitratos de magnésio, alumínio e cromo. Os sólidos foram calcinados, caracterizados e testados na conversão de etanol. Na preparação, alumínio foi substituído por cromo na hidrotalcita MgAl nas proporções de 0, 5, 10, 50, 80 e 100% e as frações de cátions trivalentes x foram de 0,20, 0,25 e 0,33. Os materiais mostraram difratogramas de raios-X característicos de hidrotalcitas. A calcinação a 650°C das hidrotalcitas com 0 a 80% de substituição de alumínio resultou em óxidos mistos com estrutura de MgO, e a de materiais com 100% de substituição, em cromita de magnésio. As áreas BET dos materiais calcinados diminuíram com os aumentos do teor de cromo e da fração x, variando entre 90 e 309 m²/g. Os materiais não contêm microporos. A adsorção de CO₂ mostrou que a densidade de sítios básicos diminuiu com os aumentos do teor de cromo e de x. Os testes catalíticos foram realizados num reator de leito fixo, à pressão atmosférica e temperaturas de 300 a 375°C. Os principais produtos foram n-butanol, éter etílico, acetaldeído e etileno, além de quantidades menores de butiraldeído, crotonaldeído e acetato de etila. A substituição de alumínio por cromo inibiu a formação de éter etílico e favoreceu a formação de acetaldeído. A substituição de 5 a 10% de alumínio por cromo resultou nas maiores conversões de etanol e nos maiores rendimentos de n-butanol. A presença da água na alimentação de etanol diminuiu as conversões. A promoção de catalisadores com sódio inibiu as reações, especialmente as de desidratação.

ABSTRACT

Hydrotalcite-type materials, $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al,Cr})_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}y\text{H}_2\text{O}$, were synthesized by coprecipitation from solutions containing magnesium, aluminium and chromium nitrates, calcined, characterized and tested for the conversion of ethanol. Aluminum was substituted by chromium in MgAl-hydrotalcite in amounts of 0, 5, 10, 50, 80 and 100 mol% and x-values of 0,20, 0,25 and 0,33. Powder X-ray diffraction patterns of the synthesized materials were typical of hydrotalcites. Calcination at 650°C of materials with aluminum yielded mixed oxides with diffraction patterns typical of MgO, and of materials without aluminum, that of magnesium chromite. BET areas of calcined materials increased with increasing chromium contents as well as with increasing x-values, varying between 90 and 309 m²/g. No material contained micropores. CO₂ adsorption showed decreasing base site density as either the chromium content or the x-value was increased. Catalysts were tested at atmospheric pressure and temperatures of 300 to 375°C in a fixed bed reactor. Diethyl ether, n-butanol, acetaldehyde and ethylene were the main reaction products; small amounts of crotonaldehyde, butyraldehyde and ethyl acetate were also present. The presence of chromium in the catalysts inhibited diethyl ether formation while favoring acetaldehyde formation. The substitution of 5-10 mol% of aluminum by chromium resulted in the highest ethanol conversions and the largest overall yields of n-butanol. Lower conversions were obtained when water was added into the ethanol feed. Promotion of catalysts with sodium decreased conversions, particularly of dehydration reactions.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
INDICE DE TABELAS.....	xiii
INDICE DE FIGURAS.....	xv
CAPÍTULO I INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Aspectos estruturais.....	4
2.2. Métodos de preparação.....	6
2.3. Decomposição térmica.....	7
2.4. Caracterização de catalisadores.....	10
2.4.1. Difractometria de raios-X.....	10
2.4.2. Composição química das hidrotalcitas (HT).....	19
2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
2.4.4. Análise de Adsorção de nitrogênio.....	21
2.5. Reações de etanol.....	24
2.5.1. Mecanismo de reações.....	29
2.5.1.1. Reações de desidrogenação.....	29
2.5.1.2. Reações de desidratação.....	32
2.5.1.3. Reações de condensação aldólica.....	34
2.5.1.4. Reação de Tishchenko.....	38
2.6. Propriedades básicas de catalisadores.....	39
CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1. Preparação dos catalisadores.....	51
3.1.1. Hidrotalcita Mg-Al.....	51
3.1.2. Hidrotalcitas Mg-Al-Cr.....	53
3.1.3. Hidrotalcita Mg-Cr.....	55

3.1.4. Hidrotalcitas com tratamento hidrotérmico a 150°C.....	55
3.1.5. Tratamento térmico dos materiais	55
3.2. Caracterização dos materiais	57
3.2.1. Difractometria de raios-X.....	58
3.2.2. Fluorescência de raios-X (FRX).....	58
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
3.2.4. Análise de adsorção de N ₂	59
3.2.5. Análise de adsorção de CO ₂	59
3.3. Testes catalíticos.....	61
3.3.1. Características do leito catalítico.....	61
3.3.2. Instalação experimental.....	62
3.3.3. Metodologia de trabalho.....	64
3.3.3.1. Sistema N ₂ -Etanol.....	64
3.3.3.2. Sistema N ₂ -Etanol – H ₂ O.....	65
3.3.3.3. Reação com catalisador impregnado com NaNO ₃	65
3.3.4. Análise dos produtos da reação de etanol	65
CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1. Síntese e calcinação dos materiais.....	69
4.2. Caracterização físico-química	71
4.2.1. Difractometria de raios-X.....	71
4.2.2. Fluorescência de raios-X (FRX).....	84
4.2.3. Microscopia eletrônica de Varredura	86
4.2.4. Adsorção de nitrogênio	98
4.2.5. Adsorção de CO ₂	113
4.3. Testes catalíticos.....	121
4.3.1. Conversões de etanol e distribuição de produtos a 350°C	128
4.3.2. Efeito da temperatura sobre a distribuição de produtos	147
4.3.3. Efeito da presença da água na alimentação de etanol e de sódio no catalisador nas reações de etanol a 350°C.....	155
4.3.4. Efeito da massa do catalisador sobre a conversão e distribuição de produtos de etanol a 350°C.....	167
CAPÍTULO V CONCLUSÕES E SUGESTÕES	179

BIBLIOGRAFIA	182
APÊNDICE I Cálculos estequiométricos	191
APÊNDICE II Dados de Difratomia de raios-X	193
APÊNDICE III Adsorção de CO ₂ das hidrotalcitas MgAlCr calcinadas a 650°C	200
APÊNDICE IV Cálculo das conversões e rendimentos fracionários e taxa média global de reação	203
APÊNDICE V Cálculo da transferência de massa e transporte de calor externas	229

ÍNDICE DE TABELAS

2.1. Amostras HT: Composição química e caracterização de raios-X. DI COSIMO et al. (1998).	13
2.2. Efeito do tratamento hidrotérmico sobre o tamanho do cristalito de MgAlCO ₃ - HT (referência MIYATA, 1980)	14
2.3. Composição superficial e total de hidrotalcitas determinadas por XPS e AAS (PADMASRI et al., 2002).....	19
2.4. Propriedades de amostras de hidrotalcitas calcinadas a 450°C.....	22
2.5. Propriedades texturais das hidrotalcitas não calcinadas e calcinadas a 500°C [ARAMENDÍA et al., 2002].....	24
2.6. Resultados de dessorção a temperatura programada de CO ₂ . BOLOGNINI, et al. (2002).	46
2.7. Propriedades texturais e parâmetros de basicidade para óxidos de magnésio. ARAMENDÍA, et al. (2003).	47
2.8. Caracterização de propriedades ácido-básicas de MgO, Al ₂ O ₃ e amostras Mg _y AlO _x . DÍEZ et al. (2003).	48
3.1. Massa de reagentes utilizados na preparação de hidrotalcitas com 5, 10, 50 e 80 % de alumínio substituído por cromo e fração de cátions trivalentes de 0,20.....	54
3.2. Massa de reagentes utilizados na preparação de hidrotalcitas com 5, 10, 50 e 80 % de alumínio substituído por cromo e fração de cátions trivalentes de 0,25.....	54
3.3. Nomenclatura das amostras de hidrotalcitas MgAlCr.....	56
3.4. Nomenclatura das amostras de hidrotalcitas MgAlCr com tratamento hidrotérmico a 150°C	57
4.1. Características observadas no processo de síntese	70
4.2. Resultados de análise de Fluorescência de raios-X para amostras com fração de cátions trivalentes de 0,20.....	85
4.3. Resultados de análise de Fluorescência de raios-X para amostras com fração de cátions trivalentes de 0,25.....	85
4.4. Resultados de análise de Fluorescência de raios-X para amostras com fração de	

cátions trivalentes de 0,33	86
4.5. Adsorção residual das amostras calcinadas a 650°C em função de x	115
II.1. Dados de difratometria de raios-X para hidrotalcita natural (JCPDS)	193
II.2. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 5 e 80% de substituição de alumínio por cromo para $x=0,33$	194
II.3. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 0, 5, 10, 50 e 80% de substituição de alumínio por cromo para $x=0,20$	194
II.4. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 0, 5, 10, 50 e 80% de substituição de alumínio por cromo para $x=0,25$	195
II.5. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 0 e 10% de substituição de alumínio por cromo para $x=0,25$ das hidrotalcitas com tratamento hidrotérmico de 150°C	195
II.6. Dados de difratometria de raios-X de cromita de magnésio e amostras com 100% de Alumínio substituído por cromo para valores de x de 0,20 e 0,25	196
II.7. Valores calculados do parâmetro a e c das hidrotalcitas $MgAlCr$	196
III.1. Dados da área superficial BET para todos os catalisadores e para valores de x de 0,20, 0,25 e 0,33.	202
IV.1. Áreas correspondentes aos componentes identificados na análise cromatográfica referentes a amostra 25HT5Cr650	204
IV.2. Fatores resposta relativos e áreas corrigidas.	204
IV.3. Áreas equivalentes de etanol e conversão	205
V.1. Resumo dos cálculos de transferência de massa e calor externas	246

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Estrutura da Hidrotalcita [TSUNASHIMA e HIBINO, 2002].	5
2.2. Tratamento térmico da Hidrotalcita[Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., 1997 e HEYES S.J., 1999]......	8
2.3. Difractogramas de raios-X de todas as amostras sintetizadas. A reflexão indicada por (*) corresponde ao artefato do aparelho [KUŚTROWSKI et al., 2005].....	11
2.4. Difractogramas de raios-X para as amostras: (a) HT20/200(10), (b) HT25/200(10) e (c) HT33/200(10). As reflexões marcadas com (*) correspondem à magnesita [NODA et al., 2004].....	12
2.5. Esquema representativo de uma célula unitária da hidrotalcita mostrando os parâmetros <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> . [OOKUBO et al., 1993]......	15
2.6. Difractogramas das amostras Mg-Cr-HT calcinadas em ar a diferentes temperaturas de calcinação. O pico observado para o alumínio (+) foi atribuído ao porta-amostra [LABAJOS e RIVES, 1996]	16
2.7. Difractogramas das hidrotalcitas MgAlCr sintetizadas não calcinadas.....	17
2.8. Difractogramas a alta temperatura da amostra com $x=0,33$. Os picos de difração correspondentes as fases de hidrotalcita e Mg(Al)O são identificados com os símbolos Δ e \square , respectivamente [KUŚTROWSKI et al., 2005].....	18
2.9. Micrografia MEV de óxidos mistos MgAl MO20/60(10). (a) 450 X, amplitude da foto=293 μm e (b) 3700 X, amplitude da foto=35,7 μm . [NODA et al., 2004].....	20
2.10. Micrografia típica de MEV das hidrotalcitas sintetizadas por (a) procedimento de coprecipitação ($x=0,25$) e (b) pelo procedimento de alcóxido ($x=0,25$) [OLSBYE et al., 2002]	21
2.11. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para hidrotalcitas não calcinadas.....	23
2.12. Distribuição do tamanho de poros para hidrotalcitas não calcinadas	23
2.13. Esquema para reações de conversão de etanol sobre catalisadores K- Cu- Mg_5CeO_x [GINES e IGLESIA, 1998]	26
2.14. Rotas para a formação de butanol a partir de etanol	27
2.15. Dimerização de etanol e acetaldeído.....	27

2.16. Mecanismo de formação de acetaldeído. [IDRISS E SEEBAUER, 2000].....	30
2.17. Mecanismo de desidrogenação de alcoóis. [NONDEK e SEDLÁČEK, 1975]	31
2.18. Mecanismo de formação de éter etílico. [DI COSIMO et al., 2000].	33
2.19. Mecanismo de formação de etileno [DI COSIMO et al., 1998]	34
2.20. Mecanismo de formação de etileno [BRESLOW, 1968].....	34
2.21. Mecanismo de formação de etóxido sobre MgO [GINES e IGLESIA, 1998].....	35
2.22. Mecanismo de formação de espécies aldeídicas sobre MgO [GINES e IGLESIA, 1998].....	36
2.23. Mecanismos de dessorção das espécies aldeídicas para formar produtos de condensação [GINES e IGLESIA, 1998].....	36
2.24. Mecanismo de formação de crotonaldeído através da condensação aldólica de acetaldeído [YEE et al., 2000]	37
2.25. Sistema de reações para hidrogenação de crotonaldeído... ..	38
2.26. Possíveis espécies formadas durante a quimissorção de CO ₂ sobre óxidos [DOMINIQUE e DUPREZ, 1997].....	42
2.27. Perfis de DTP de MgO e óxidos mixtos de Mg/Al (Mg/Al = 2,0; Mg/Al=4) [BOLOGNINI et al., 2002]	45
3.1. Representação esquemática de preparação de catalisadores.....	52
3.2. Empacotamento do reator para realizar os testes catalíticos.....	62
3.3. Fluxograma da instalação experimental.....	63
3.4. Cromatograma ilustrativo dos compostos identificados na coluna PORAPAK Q	66
4.1. Difrátogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com x=0,20	72
4.2. Difrátogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com x=0,25	73
4.3. Efeito do x nos difratogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com 5% de substituição de alumínio por cromo	74
4.4. Efeito do x nos difratogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com 80% de substituição de alumínio por cromo.	75
4.5. Comparação de difratogramas de raios-X de hidrotalcitas sintetizadas com 0% de alumínio substituído por cromo em função da temperatura de envelhecimento e valor de x.....	76
4.6. Comparação de difratogramas de raios-X de hidrotalcitas sintetizadas com 100% de alumínio substituído por cromo em função da temperatura de envelhecimento	

e valor de x	77
4.7. Variação do parâmetro a em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x	78
4.8. Variação do parâmetro c em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x	79
4.9. Variação do tamanho do cristalito das hidrotalcitas não calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x	80
4.10. Comparação do tamanho do cristalito dos materiais sintetizados em função da temperatura de envelhecimento e fração de cátions trivalentes x de 0,20 e 0,25	81
4.11. Difrátogramas de hidrotalcitas Mg-Al-Cr calcinadas na temperatura de 650°C	82
4.12. Difrátogramas de hidrotalcitas calcinadas na temperatura de 650°C com 0% e 100% de substituição de alumínio por cromo, envelhecidas às temperaturas de 69 e 150°C	84
4.13. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 33HT0Cr: (a) aumento de 100 X, (b) aumento de 500 X e (c) aumento de 15000 X	87
4.14. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 33HT100Cr: (a) aumento de 500 X, (b) aumento de 2000 X e (c) aumento de 15000 X	88
4.15. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT0Cr: (a) aumento de 500 X, e (b) aumento de 15000 X	89
4.16. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT100Cr: (a) aumento de 500 X, e (b) aumento de 15000 X	90
4.17. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT0Cr: (a) aumento de 500 X, e (b) aumento de 15000 X	91
4.18. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT100Cr: (a) aumento de 2000 X, e (b) aumento de 15000 X	92
4.19. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT0Cr650: (a) aumento de 500 X, e (b) aumento de 15000 X	93
4.20. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT100Cr650: (a) aumento de 500 X, e (b) aumento de 15000 X	94
4.21. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT0Cr650: (a) aumento de 500 X, e (b) aumento de 15000 X	95
4.22. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT100Cr650: (a) aumento de 2000	

X, e (b) aumento de 15000 X.....	96
4.23. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT5Cr650: (a) aumento de 2000 X, e (b) aumento de 15000 X.....	97
4.24. Isotermas de adsorção das hidrotalcitas com 5% de substituição de alumínio por cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x.....	99
4.25. Isotermas de adsorção das hidrotalcitas com 80% de substituição de alumínio por cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x.....	100
4.26. Isotermas de adsorção da hidrotalcita para $x=0,25$ com 0% de teor cromo: (a) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 69°C e (b) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 150°C.....	101
4.27. Isotermas de adsorção da hidrotalcita para $x=0,25$ com 100% de teor cromo: (a) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 69°C e (b) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 150°C.....	102
4.28. Gráfico t de amostras com 5 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x.....	103
4.29. Gráfico t de amostras com 80 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x.....	103
4.30. Distribuição cumulativa de mesoporos com 5 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650 °C em função da fração de cátions trivalentes x.....	105
4.31. Distribuição cumulativa de mesoporos com 80 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650 °C em função da fração de cátions trivalentes x.....	106
4.32. Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras calcinadas da série 25.....	107
4.33. Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras calcinadas da série 20.....	108
4.34. Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras calcinadas da série 33.....	109
4.35. Distribuição cumulativa de mesoporos das hidrotalcitas calcinadas a 650°C das series 20 e 25 e sintetizadas as temperaturas de 69 e 150°C respectivamente.....	110
4.36. Comparação das Áreas BET dos materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x.....	111
4.37. Comparação das Áreas BET dos materiais envelhecidos às temperaturas de 69 e 150°C.....	112

4.38. Comparação das Áreas BET dos materiais envelhecidos às temperaturas de 69 e 150°C e calcinados a temperatura de 650°C.....	113
4.39. Isotermas de adsorção de CO ₂ para o material 33HT0Cr650 à temperatura de 50°C: Adsorção (●) total, (■) reversível e adsorção (▲) irreversível	114
4.40. Resultados de adsorção de CO ₂ dos materiais calcinados para x = 0,33 em função do teor de cromo: (a) adsorção irreversível, e (b) adsorção reversível às temperaturas de (□)50°C, (○)100°C, (Δ)200°C e (*) 400°C.....	116
4.41. Resultados de adsorção de CO ₂ dos materiais calcinados para x = 0,25 em função do teor de cromo: (a) adsorção irreversível, e (b) adsorção reversível às temperaturas de (□)50°C, (○)100°C, (Δ)200°C e (*) 400°C.....	118
4.42. Resultados de adsorção de CO ₂ dos materiais calcinados para x = 0,20 em função do teor de cromo: (a) adsorção irreversível, e (b) adsorção reversível às temperaturas de (□)50°C, (○)100°C, (Δ)200°C e (*) 400°C.....	120
4.43. Conversões totais e parciais de etanol a 350°C em função da temperatura de calcinação da hidrotalcita 33HT5Cr.....	122
4.44. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 33HT10Cr calcinada a 650°C e temperatura de reação de 350°C	124
4.45. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 20HT5Cr calcinada a 650°C e temperatura de reação de 350°C .	125
4.46. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 350°C	129
4.47. Rendimentos globais a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com x=0,20 em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição (□) Produtos de condensação	131
4.48. Rendimentos globais de acetaldeído e taxa média global de conversão de etanol em acetaldeído à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	132
4.49. Rendimentos globais de etileno e taxa média de conversão de etanol em etileno à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x	134

4.50. Rendimentos globais de éter etílico e taxa média de conversão de etanol em éter etílico à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	136
4.51. Rendimentos globais de n-butanol e taxa média de conversão de etanol em n-butanol à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	139
4.52. Rendimentos globais de butiraldeído e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	143
4.53. Rendimentos globais de crotonaldeído e taxa média de conversão de etanol em crotonaldeído à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	144
4.54. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	146
4.55. Rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$	147
4.56. Rendimentos globais dos produtos de decomposição de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$	148
4.57. Rendimentos globais de acetaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$	149
4.58. Rendimentos globais de etileno para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$	150
4.59. Rendimentos globais de éter etílico para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$	151
4.60. Rendimentos globais de n-butanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$	152

-
- 4.61. Rendimentos globais de butiraldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$ 153
- 4.62. Rendimentos globais de crotonaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$ 154
- 4.63. Rendimentos globais de acetato de etila para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$ 155
- 4.64. Conversão total de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (○) Etanol, (△) Etanol-H₂O e (●) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol 157
- 4.65. Rendimentos globais de acetaldeído (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol 159
- 4.66. Rendimentos globais de etileno (a) e taxas médias por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20, em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol 160
- 4.67. Rendimentos globais de éter etílico (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol. 161
- 4.68. Rendimentos globais de n-butanol (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□)

Etanol, (●) Etanol-H ₂ O e (▲) catalisador impregnado com NaNO ₃ na reação com etanol.....	162
4.69. Rendimentos globais de butiraldeído (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H ₂ O e (▲) catalisador impregnado com NaNO ₃ na reação com etanol.....	164
4.70. Rendimentos globais de crotonaldeído (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H ₂ O e (▲) catalisador impregnado com NaNO ₃ na reação com etanol.....	165
4.71. Rendimentos globais de acetato de etila (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H ₂ O e (▲) catalisador impregnado com NaNO ₃ na reação com etanol	166
4.72. Conversões totais de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas calcinadas a 650°C e fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da massa do catalisador.....	168
4.73. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em acetaldeído para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	170
4.74. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em etileno para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	171
4.75. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em éter etílico para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	172
4.76. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em n-butanol para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	173
4.77. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em butiraldeído para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e	

massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	175
4.78. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em crotonaldeído para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	176
4.79. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em acetato de etila para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20	178
II.1. Difrátogramas de hidrotalcitas MgAlCr calcinadas na temperatura de 650°C	197
II.2. Comparação de hidrotalcitas calcinadas sintetizadas com temperatura de envelhecimento de 69 e 150°C.....	197
III.1. Densidade de sítios básicos dos materiais calcinados a 650°C em função da substituição de alumínio por cromo para x=0,33	200
III.2. Densidade de sítios básicos dos materiais calcinados a 650°C em função da substituição de alumínio por cromo para x=0,25	200
III.3. Densidade de sítios básicos dos materiais calcinados a 650°C em função da substituição de alumínio por cromo para x=0,20.....	201
IV.1. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 25HT5Cr650 calcinada a 650°C.	207
IV.2. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 33HT5Cr650 calcinada a 650°C.	208
IV.3. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 375°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos condensação	208
IV.4. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 350°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos condensação	209
IV.5. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 325°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos de condensação.....	209
IV.6. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 300°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos de condensação.....	210

-
- IV.7. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 375°C 211
- IV.8. Rendimentos globais a temperatura de 375°C para os materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição. (□) Produtos de condensação 211
- IV.9. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em acetaldeído e etileno à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x 212
- IV.10. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em éter etílico e *n*-butanol à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x 212
- IV.11. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído e crotonaldeído à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x 213
- IV.12. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x 213
- IV.13. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 325°C 214
- IV.14. Rendimentos globais dos produtos da reação de etanol à temperatura de 325°C para materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição (□) Produtos condensação..... 214
- IV.15. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em acetaldeído e etileno à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x 215
- IV.16. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em éter etílico e *n*-butanol à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x 215
- IV.17. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído e crotonaldeído à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio

substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x	216
IV.18. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x	216
IV.19. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 300°C.....	217
IV.20. Rendimentos globais a temperatura de reação de 300°C para os materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição (□) Produtos de condensação.....	217
IV.21. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em acetaldeído e etileno à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x	218
IV.22. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em éter etílico e n-butanol à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	218
IV.23. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído e crotonaldeído à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x	219
IV.24. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em crotonaldeído à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.....	219
IV.25. Rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	220
IV.26. Rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$	220
IV.27. Rendimentos globais dos produtos de decomposição de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	221
IV.28. Rendimentos globais dos produtos de decomposição de etanol para os materiais	

calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$	221
IV.29. Rendimentos globais de acetaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	222
IV.30. Rendimentos globais de etileno para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	222
IV.31. Rendimentos globais de éter etílico para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	223
IV.32. Rendimentos globais de n-butanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	223
IV.33. Rendimentos globais de butiraldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	224
IV.34. Rendimentos globais de crotonaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	224
IV.35. Rendimentos globais de acetato de etila para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$	225
IV.36. Rendimentos globais de acetaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$	225
IV.37. Rendimentos globais de etileno para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$	226
IV.38. Rendimentos globais de éter etílico para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$	226
IV.39. Rendimentos globais de n-butanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para	

x=0,33	227
IV.40. Rendimentos globais de butiraldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para x=0,33	227
IV.41. Rendimentos globais de crotonaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para x=0,33	228
IV.42. Rendimentos globais de acetato de etila para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para x=0,33	228

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Estudos das reações de etanol sobre diversos materiais catalíticos têm sido motivados basicamente por dois aspectos: a importância do etanol em vários processos industriais e a sua utilidade para estudos fundamentais da superfície de óxidos de metais devido às propriedades catalíticas de vários sólidos básicos.

O Brasil é um grande produtor de etanol, que é utilizado como combustível automotivo, no consumo doméstico, nas indústrias químicas e farmacêuticas, na fabricação de cosméticos, tintas, vernizes, perfumaria e indústrias de bebidas. Existem diversos produtos químicos que podem ser obtidos do etanol, entre eles, o etileno, dicloroetano, acetaldeído, éter etílico, acetato de etila, crotonaldeído, n-butanol, ácido acético, que são utilizados como solventes e produtos medicinais. Em particular, o etanol é utilizado para a produção de n-butanol, que é muito utilizado na indústria de plastificantes [WANDERLEY et al., 1981].

Materiais do tipo hidrotalcita MgAl, conhecidos como argilas aniônicas, são muito utilizados como precursores na preparação de catalisadores sólidos; hidrotalcitas calcinadas resultam em óxidos metálicos mistos com propriedades catalíticas básicas [KLOPROGGE et al., 2001]; o caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions [KAGUNYA, 1995]. Estes óxidos catalisam diversas reações de etanol como reações de desidratação, desidrogenação e reações seqüenciais de condensação. Os produtos da reação do etanol sobre hidrotalcitas calcinadas MgAl, à temperatura de 300°C, resultam em

quantidades apreciáveis de éter etílico, n-butanol e acetaldeído, além de quantidades menores de etileno [DI COSIMO et al., 1998].

Catalisadores que contêm óxido de cromo na forma de Cr_2O_3 , são ativos em reações de desidrogenação [CAVANI et al., 1996]. A presença de cromo na estrutura da hidrotalcita MgAl, inibe as reações de desidratação de etanol para a formação do éter e favorece a formação de acetaldeído, assim como reações de condensação em n-butanol. [CABRERA NAVARRETE, 2002].

Dentro deste contexto, pela disponibilidade de matéria prima e as características polifuncionais da hidrotalcita MgAl, surge o interesse de modificar estas características das hidrotalcitas através da introdução de cromo na estrutura, devido às propriedades desidrogenantes do óxido de cromo. Assim, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar hidrotalcitas Mg, Al e Cr, caracterizar os materiais e verificar o efeito da substituição total e parcial de Al por Cr sobre a atividade e a distribuição de produtos na conversão de etanol em fase gasosa, além de explorar as propriedades ácido-base dos catalisadores para a formação seletiva de n-butanol.

Especificamente, objetiva-se a obtenção de hidrotalcitas com diversas proporções de magnésio, alumínio e cromo, a caracterização destes materiais, a determinação das propriedades básicas dos materiais calcinados por adsorção de CO_2 e a utilização dos óxidos mistos sob diversas condições na reação de etanol. Serão estudados os efeitos da variação da temperatura de reação, bem como os efeitos da adição de água ao etanol e da adição de sódio ao catalisador sobre a atividade e seletividade da reação.

No Capítulo a seguir, será apresentada uma revisão bibliográfica referente às hidrotalcitas MgAl e MgCr, pelo fato de que ainda não se encontram trabalhos sobre a substituição parcial de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl. As informações englobam métodos de preparação, propriedades ácido-básicas, características das propriedades texturais, mecanismos de reação, tratamentos térmicos e diversos materiais que catalisam reações de etanol e outras.

No Capítulo 3 serão apresentadas a metodologia e as condições experimentais utilizadas para a realização deste trabalho. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados

da síntese, das caracterizações executadas e dos ensaios catalíticos que mostram as conversões e rendimento dos produtos obtidos, bem como a discussão dos resultados. Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e recomendações para futuros trabalhos.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reações de etanol sobre óxidos metálicos têm sido investigadas pela sua importância em diversos processos industriais, visando suas aplicações catalíticas para produzir intermediários químicos, em particular acetaldeído via desidrogenação e etileno via desidratação [IDRISS e SEEBAUER, 2000]. Em catálise heterogênea, sólidos catalisam reações de desidratação, hidrogenação, esterificação e oxidação, além de outras. Entre os diferentes tipos de precursores de catalisadores encontram-se os materiais tipo hidrotalcita, cujo tratamento térmico leva à formação de óxidos mistos que são utilizados na conversão de etanol. Nesta revisão serão apresentados aspectos estruturais destes materiais, métodos de preparação, identificação de fases através de técnicas de caracterização, mecanismos de reações e a atividade catalítica decorrente das propriedades ácido-base dos materiais.

2.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS

Materiais do tipo hidrotalcita (HT), conhecidos também como argilas aniônicas, são hidroxicarbonatos sintéticos ou naturais que consistem de lamelas de brucita $Mg(OH)_2$, nas quais os cátions divalentes (M^{2+}) encontram-se parcialmente substituídos por cátions trivalentes (M^{3+}). Esta substituição gera um excesso de cargas positivas nas lamelas; para compensar esta carga positiva necessita-se de ânions de compensação que residem na zona interlamelar junto com moléculas de água. (LABAJOS e RIVES, 1996). Estes materiais são representados de forma geral por:



Onde: M^{2+} = cátion metálico divalente (Mg, Zn, Co)

M^{3+} = cátion metálico trivalente (Al, Fe, Cr)

A^{n-} = ânion de compensação (CO_3 , NO_3 , Cl)

y = moléculas de água

x = fração de cátions trivalentes $M^{3+}/[M^{3+} + M^{2+}]$

Foi reportado que compostos puros do tipo hidrotalcita são obtidos quando o valor de x na solução de síntese está entre 0,20 e 0,33; para valores de x fora desta faixa formam-se também os hidróxidos monometálicos dos cátions em excesso, misturados com a hidrotalcita [BRINDLEY e KIKKAWA, 1978]. Na Figura 2.1, apresenta-se uma representação da estrutura lamelar da hidrotalcita.

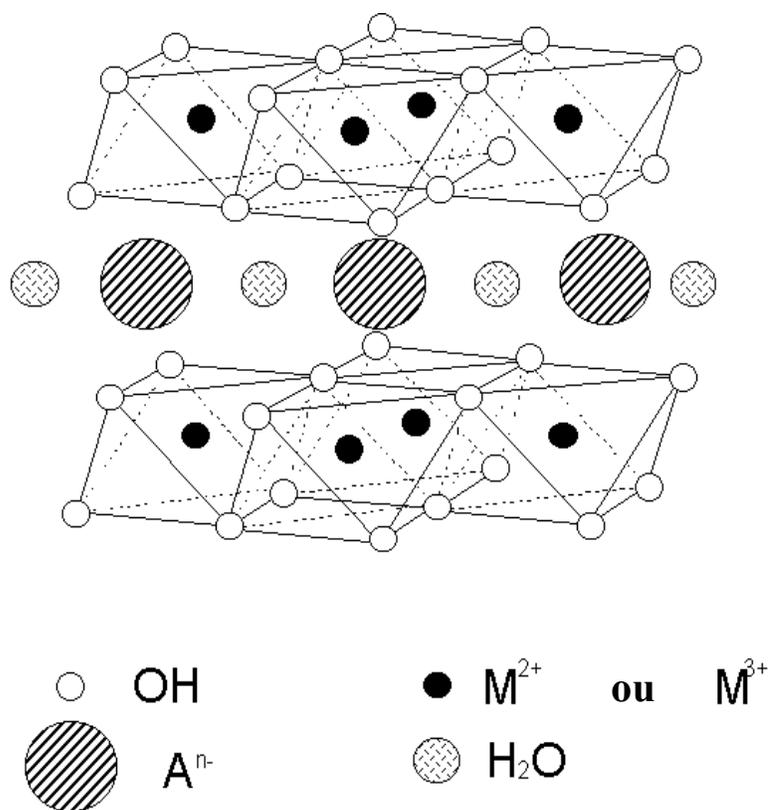


Figura 2.1. Estrutura da Hidrotalcita [TSUNASHIMA e HIBINO, 2002].

Estes materiais representam uma rota ou um bom precursor para formar óxidos mistos binários e provavelmente ternários. O uso de catalisadores sólidos em sínteses

orgânicas apresenta vantagens em determinados tipos de processos, onde catalisadores em fase líquida possam ser substituídos por catalisadores sólidos de forma a reduzir os poluentes industriais do ponto de vista de impactos ambientais.

De forma geral, as argilas aniônicas são utilizadas como catalisadores e precursores de catalisadores, trocadores iônicos e materiais adsorventes, e em aplicações nos campos medicinal e ambiental. Hidrotalcitas calcinadas geram óxidos mistos desidratados e desidroxilados usados como catalisadores em condensações aldólicas [CLIMENT et al., 1995].

De forma particular, os catalisadores baseados em espécies de cromo têm aplicações industriais para diferentes reações, tais como desidrogenação de etanol para acetaldeído, polimerização de etileno, desidrogenação de parafinas, e também pela atividade e seletividade na oxidação de álcoois. Em reações de desidrogenação e hidrogenação, os centros ativos envolvidos são espécies mononucleares de Cr (III) [PARENTIS et al., 1998].

2.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Encontram-se descritos na literatura diversos métodos de preparação de materiais tipo hidrotalcita. O mais utilizado é o método de co-precipitação, por ser uma técnica reprodutível [REICHLE et al., 1986]. A velocidade de agitação e o tempo de adição de sais metálicos a uma solução básica, são parâmetros muito importantes para a formação e distribuição de microporos, mesoporos e macroporos para os fins de aplicação de catalisador.

Hidrotalcitas MgAl foram sintetizadas por REICHLE (1986), que utilizou soluções relativamente concentradas de sais de magnésio e alumínio. Essas soluções foram adicionadas a soluções contendo NaOH e Na_2CO_3 a temperatura ambiente ao longo de 4 horas com agitação mecânica. As suspensões densas obtidas foram aquecidas a 65°C por 18 horas, resultando em precipitados de hidrotalcita. A seguir, as suspensões foram resfriadas até a temperatura ambiente, filtradas e os sólidos lavados. Os sólidos obtidos foram secados a 125°C sob vácuo por 18 horas. Outras sínteses foram realizadas por CORMA et al. (1994), utilizando os mesmos sais e tempos de agitação, mas modificando o tempo e a

temperatura de secagem para 12 horas e 80°C. As razões molares Al/Al+Mg) utilizadas foram de 0,20, 0,25 e 0,33.

A síntese de hidrotalcitas Mg-Cr pelo método de co-precipitação (LABAJOS e RIVES, 1996) levou à formação de suspensões que foram agitadas a temperatura ambiente durante uma noite e envelhecidas a 127°C por 11 dias com a finalidade de obter uma boa cristalização dos materiais. Durante a precipitação, os ânions carbonato são incorporados no espaço interlamelar. Os sólidos foram separados por centrifugação e lavados várias vezes com água deionizada até não haver nitratos, o que foi acompanhado por espectroscopia FT-IR. Depois foram filtrados e secados em ar à temperatura de 77°C durante uma noite. Suspensões tratadas hidrotermicamente à temperatura de 200°C por 72 horas também levaram à formação de hidrotalcitas. O gel violeta obtido, devido à presença de cromo (III), foi filtrado e lavado com água até atingir o pH neutro e finalmente foi secado a 65°C até peso constante [PRAKASH et al., 2000].

CABRERA NAVARRETE (2002), sintetizou hidrotalcitas MgAlCr, pelo método de co-precipitação, utilizando nitratos de magnésio, alumínio e cromo e soluções básicas de hidróxido e carbonato de sódio, com substituição do alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl nas percentagens de 0, 10, 20, 50, e 100%, e mantendo a mesma razão molar (Al+Cr)/(Mg+Al+Cr) de 0,334.

Embora existam diversos métodos de preparação destes materiais com variações de valores de x, de cátions, da secagem, do pH e da temperatura de envelhecimento, todos levam à formação de estrutura lamelar característica da hidrotalcita.

2.3. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A calcinação de hidrotalcitas ocasiona mudanças em suas propriedades físico-químicas, com a formação de óxidos simples ou óxidos mistos, além de fases espinélicas.

A decomposição térmica de hidrotalcitas Mg–Al–CO₃ é uma seqüência de processos de desidratação, desidroxilação e decarbonatação originando-se uma série de produtos intermediários. Neste processo, a liberação de água interlamelar ocorre entre 180 e

210°C e a seguir começa o processo de desidroxilação. A destruição dos primeiros grupos OH (210-250°C) causa uma ruptura de ânions carbonato e leva a formação de outros produtos com distância interlamelar menor. A contínua desidroxilação e decomposição do carbonato com liberação de CO₂ (na faixa entre 350 e 800°C) resulta na destruição da estrutura lamelar e na formação de uma solução sólida cúbica de (MgAl)O. Este mecanismo de decomposição térmica foi estudado através das técnicas da análise termogravimétrica e termodiferencial, difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR (STANIMIROVA et al., 2006). Em geral a estrutura da hidrotalcita colapsa a 350°C e fases de MgO começam a formar acima de 400°C. Segundo HOLGADO et al. (1998), precursores tipo hidrotalcita MgAl calcinados a 600°C e identificados pelo difratograma de raios-X, levaram à formação de fases com estrutura de MgO. As reflexões de MgO são largas e os espaçamentos foram levemente menores do que aqueles tabelados para MgO. Isto sugere que os íons alumínio estão formando uma solução sólida dentro do cristalito de MgO. O esquema representativo do tratamento térmico pode ser observado na Figura 2.2.

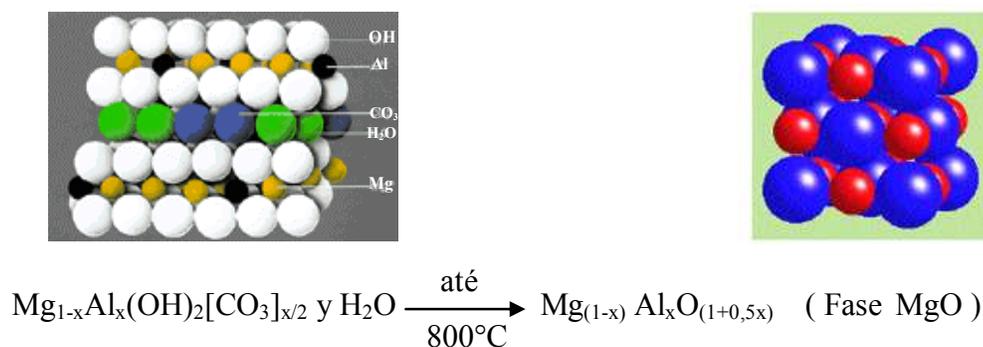
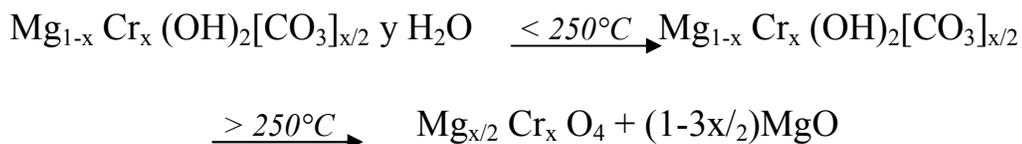


Figura 2.2. Tratamento térmico da Hidrotalcita. [Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., 1997 e HEYES S.J., 1999]

Segundo KANEZAKI (1998) e BELLOTO et al. (1996), no sistema MgAl a reação de decomposição ocorre em duas etapas. Na primeira etapa as hidrotalcitas são desidratadas até temperaturas entre 150 e 200°C, retendo ainda a estrutura lamelar, mas com a redução do espaçamento basal. Na faixa entre 300 e 400°C, a estrutura lamelar colapsa junto com a decomposição de ânions carbonato e da desidroxilação produzindo

CO₂ e H₂O. TICHIT et al. (1997) reportaram que óxidos mistos derivados da hidrotalcita apresentam estabilidade térmica e uma alta área específica.

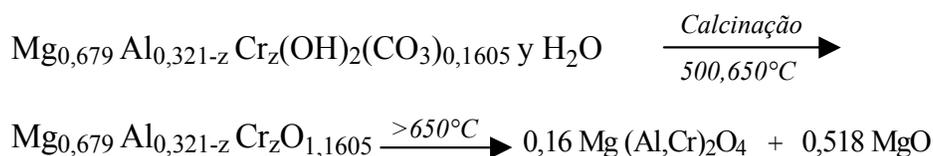
Hidrotalcitas Mg-Cr também sofrem duas etapas de perda de massa quando aquecidas (PRAKASH et al., 2000). A primeira entre 50 e 250°C, onde a perda de massa é devido à desidratação, e a segunda, entre 250 e 450°C devido à descarboxilação e desidroxilação nas camadas de hidróxidos. O esquema da decomposição de HT foi proposto de acordo com as seguintes etapas de reação:



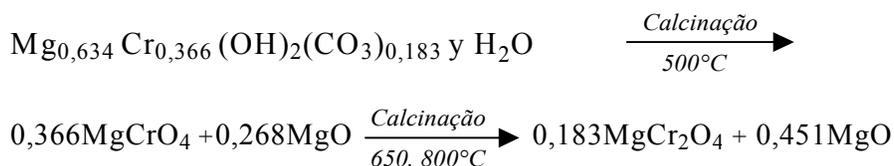
Na faixa de temperatura entre 27°C e 227°C há remoção de água interlamelar, porém dados de análise de IV (Infravermelho) e RMN (Ressonância magnética nuclear), evidenciaram que além da desidratação ocorre uma desidroxilação parcial do material que pode produzir mudanças na coordenação octaédrica dos cátions Al³⁺ e Mg²⁺. A desidroxilação de hidrotalcitas nestas temperaturas não destrói a estrutura lamelar [REY et al., 1992].

Na faixa de temperatura entre 227 e 527°C, a perda de massa é atribuída à eliminação de íons carbonato na forma de CO₂ e de água decorrente do processo de desidroxilação. Nesta faixa de temperatura são encontradas as variações de propriedades texturais mais significativas, assim como a formação de mesoporos a temperatura acima de 327°C. A perda de massa da hidrotalcita MgAl reportada na faixa de temperatura entre 527 e 1000°C mostra que a 700°C ainda se observam íons carbonato; na faixa de temperatura entre 527 e 700°C a área superficial e o volume de poros de tamanho entre 0 e 1,75nm, aumenta devido à decomposição de carbonatos residuais da amostra. Acima de 827°C, os óxidos duplos são decompostos em MgO e MgAl₂O₄.

Hidrotalcitas MgAlCr caracterizadas por análises de raios-X e análises termogravimétricas apresentam a seguinte decomposição quando os materiais tem até 50% de substituição de alumínio por cromo [CABRERA NAVARRETE, 2002].



Da mesma maneira, hidrotalcitas com 100% de alumínio substituído por cromo apresentam o seguinte esquema de decomposição:



Durante o tratamento térmico com ar a 500°C, as espécies de cromo (III) são oxidadas levando à formação de espécies de cromato. Na temperatura de 650°C, inicia-se a perda de O₂ por efeito da redução de cromo (VI); finalmente à temperatura de 800°C observa-se a fase espinélica de MgCr₂O₄ bem definida.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Esta etapa é de importância porque permite avaliar e conhecer as características físicas e químicas dos catalisadores, tais como as propriedades mecânicas como a resistência à ruptura e resistência ao atrito, e distribuição de tamanho de partículas, propriedades físicas e texturais como dureza, área superficial e distribuição de volume de poros, assim como as propriedades químicas determinadas através da análise química, análise estrutural e caracterização superficial. As estruturas das hidrotalcitas e suas modificações resultantes de tratamentos térmicos têm sido analisadas pela análise de difratometria de raios-X, análise de quimissorção e adsorção de nitrogênio.

2.4.1. Difratometria de raios -X

KUŚTROWSKI et al. (2005) prepararam hidrotalcitas pelo método de coprecipitação e apresentaram os difratogramas das hidrotalcitas Mg-Al com variação da razão molar de Al/ (Al+Mg) de 0,33, 0,25, 0,22 e 0,20 mostrados na Figura 2.3. Os difratogramas de todas as amostras sintetizadas a 50°C e secadas por 12 horas foram semelhantes e típicos de hidrotalcitas; as reflexões dos planos basais (110) e (113) a altos valores de 2θ são típicos da cristalinidade de hidrotalcitas.

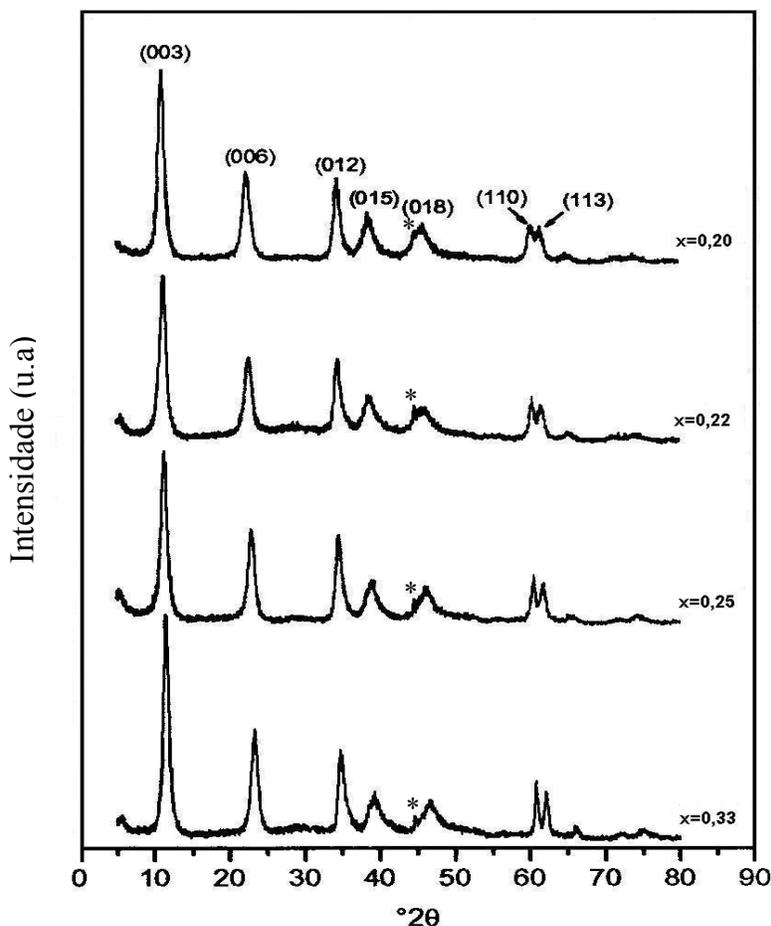


Figura 2.3 Difratogramas de raios-X de todas as amostras sintetizadas. A reflexão indicada por (*) corresponde a artefato do aparelho [KUŚTROWSKI et al., 2005].

Difratogramas de raios-X de hidrotalcitas Mg/Al, Mg/Ga e Mg/In estudadas por ARAMENDÍA et al. (2002) mostram linhas simétricas para baixos valores de 2θ consistentes com a presença da fase hidrotalcita. Estes permitem determinar os parâmetros da cela unitária e razão atômica dos metais. A medida da cristalinidade observada ao longo do eixo c diminui com o aumento do raio iônico do cátion trivalente. Segundo RAO et al. (1998), o parâmetro c da cela unitária corresponde a 3 camadas de brucita e pode ser calculado pela difração do plano (003); o valor do parâmetro a é calculado a partir da distância entre os planos (110).

NODA et al. (2004) prepararam hidrotalcitas por coprecipitação de soluções aquosas de magnésio e alumínio nas razões molares de Al/ (Al+Mg) de 0,20, 0,25 e 0,33 com variações do pH de 10 e 13 e temperatura de envelhecimento de 60 e 200 °C. O sólido

obtido foi filtrado e lavado com água quente (80-90°C) até atingir o pH de 7. A amostra HT20/60(10) refere-se à hidrotalcita com $x=0,20$, temperatura de envelhecimento de 60°C e pH de 10. Os resultados de análises de raios-X mostraram difratogramas de hidrotalcitas puras, quando preparadas a 60°C, com a exceção do material com $x=0,20$ com pH= 10, na qual foi observada a presença de hidromagnesita [$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] junto com a hidrotalcita. Já a amostra sintetizada na mesma fração de cátions trivalentes e pH 10, mas mudando a temperatura de envelhecimento para 200°C HT20/200(10), apresentou uma outra fase como observada na Figura 2.4, que corresponde à magnesita (MgCO_3) além da hidrotalcita MgAl. Em ambos os casos a formação dessas fases adicionais pode estar associada à metodologia usada que combina altas concentrações de CO_3^{2-} e variação do pH de 13 para 10 durante a adição dos cátions metálicos à solução básica, favorecendo a formação de fases de carbonato de magnésio e hidroxicarbonato de magnésio no caso da razão molar Al/ (Al+Mg) de 0,20.

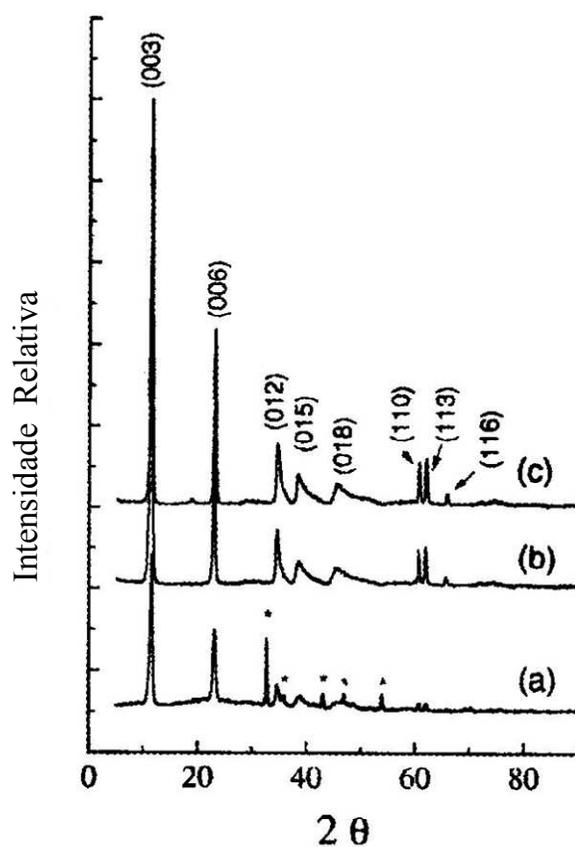


Figura 2.4. Difratogramas de raios-X para as amostras: (a) HT20/200(10), (b) HT25/200(10) e (c) HT33/200(10). As reflexões marcadas com (*) correspondem à magnesita [NODA et al., 2004].

A tabela 2.1 mostra a composição química e as fases cristalinas de amostras de hidrotalcitas MgAl sintetizadas por DI COSIMO et al. (1998) a diferentes razões molares Al/(Al+Mg) e o tamanho dos cristalitos para todas as amostras. O tamanho do cristalito foi determinado de acordo com a fórmula de Debye-Scherrer (KUŚTROWSKI et al., 2005) utilizando a largura do pico. Os valores obtidos mostram que o tamanho dos cristalitos aumenta com o aumento da razão molar; para valores de x acima de 0,25 o tamanho dos cristalitos tende a diminuir.

Tabela 2.1. Amostras HT: Composição química e caracterização de raios-X. DI COSIMO et al. (1998).

Composição molar $x=Al/(Al+Mg)$	Análise de DRX	
	Fase	Tamanho do cristalito (Å)
0,10	Hidrotalcita + Brucita	54
0,17	Hidrotalcita	101
0,25	Hidrotalcita	106
0,50	Hidrotalcita	99
0,67	Hidrotalcita + Bayerita	75

Muitos exemplos são reportados na literatura sobre o tratamento hidrotérmico das hidrotalcitas após a etapa de precipitação, com a finalidade de obter uma melhor cristalinidade dos materiais. MIYATA (1980) reportou o tamanho do cristal de hidrotalcita $MgAlCO_3$ em função do tempo e da temperatura de tratamento hidrotérmico, para dois valores diferentes de x, que são apresentados na Tabela 2.2 conforme citado por CAVANI et al. (1991). Os dados reportados mostram que os dois parâmetros estudados têm efeito

considerável sobre o tamanho do cristalito, o qual aumenta com o tempo e a temperatura de tratamento.

Tabela 2.2. Efeito do tratamento hidrotérmico sobre o tamanho do cristalito de MgAlCO_3 - HT (referência MIYATA, 1980).

	x = 0,25					x = 0,337					
Temperatura (K)	313	423	423	423	423	313	423	443	453	473	523
Tempo (h)	0	5	10	24	48	0	24	24	24	24	24
Tamanho do cristalito (Å)	112	526	654	800	909	134	870	1282	1616	1653	820

O tamanho médio do cristalito de hidrotalcitas preparadas por KUŚTROWSKI et al. (2005) com razões molares entre 0,20 e 0,33 e calculado a partir da reflexão (110) dos difratogramas de raios-X, tem relação direta com o aumento da razão molar, ou seja, a cristalinidade das hidrotalcitas diminui com a diminuição do valor de x. Os valores dos parâmetros a e c aumentam com o incremento do conteúdo do magnésio, o que pode ser explicado pelo fato de o Mg^{2+} ter raio iônico maior do que o alumínio. Além disso, o aumento do valor do parâmetro c com o teor de magnésio pode ser atribuído à diminuição da carga positiva nas lamelas e a decorrente interação mais fraca dos ânions interlamelares com as camadas da brucita. Para hidrotalcitas Mg/M(III) com diferentes cátions trivalentes Al, Ga e In (ARAMENDÍA et al., 2002), o incremento do raio iônico do cátion trivalente diminui o tamanho do cristalito do composto sintetizado.

Uma outra característica sobre o tamanho do cristalito foi observada por SCHREYECK et al. (2001) em amostras espinélicas MgAl_2O_4 obtidas a partir da calcinação de misturas de MgO e Al_2O_3 . O tamanho médio dos cristalitos aumenta com a temperatura (1200-1600°C) e o tempo de calcinação (2-14 horas).

OOKUBO et al. (1993), apresentou um esquema representativo da posição dos parâmetros $a=b$ e c como mostrado na Figura 2.5. O tamanho do cristalito ao longo do eixo c aumenta linearmente com o incremento do tempo de envelhecimento durante a síntese do

material; o tamanho ao longo dos eixos a e b , incrementa ao longo de 5 horas de envelhecimento, e depois é constante; a relação de cátions $M^{3+}/M^{2+}+Al^{3+}$ também é constante, independentemente do tempo de envelhecimento.

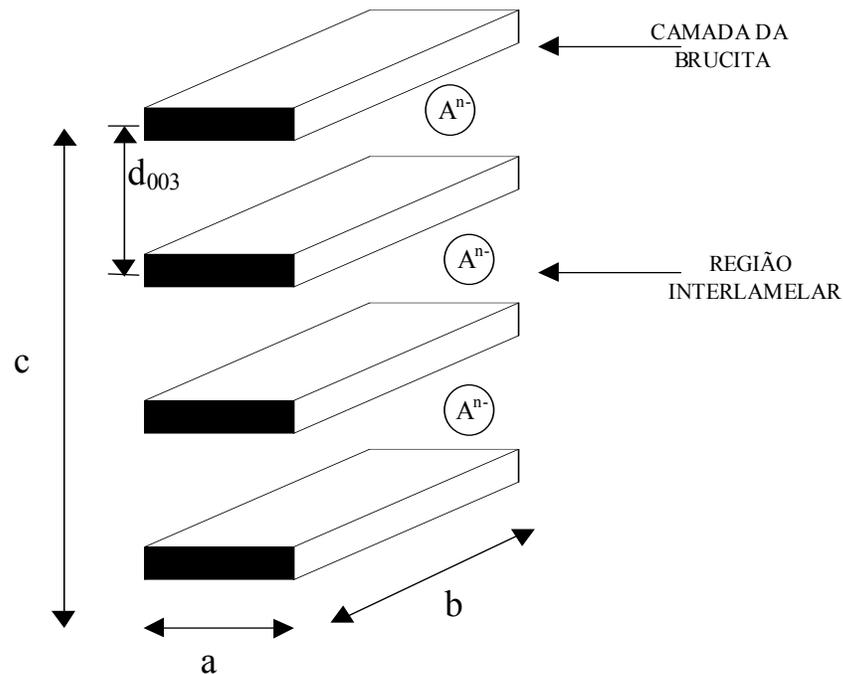


Figura 2.5. Esquema representativo de uma célula unitária da hidrotalcita mostrando os parâmetros a , b e c . [OOKUBO et al., 1993].

A presença de ânions interlamelares aumenta a distância interlamelar de $4,8 \text{ \AA}$ da brucita para valores mais altos com correspondentes variações no parâmetro c . O parâmetro a varia com a substituição do magnésio por cromo, devido à diferença de tamanho destes cátions [PRAKASH et al., 2000].

Na Figura 2.6 são apresentados os difratogramas para amostras de hidrotalcita MgCr calcinadas a 300 , 500 , 750 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ reportados por LABAJOS e RIVES (1996). As diversas características observadas são: na temperatura de 300°C a estrutura lamelar ainda está presente, a temperatura de 500°C os picos correspondentes à difração dos planos (003) e (110) estão ausentes, surgindo outros picos intensos registrados na faixa de $20\text{-}40^\circ(2\theta)$

cujas posições coincidem com MgCrO_4 (JCPDS). Após a calcinação a 750°C e 1000°C , estas reflexões desaparecem e outras novas surgem bem mais nítidas e finas correspondentes a MgCr_2O_4 (JCPDS).

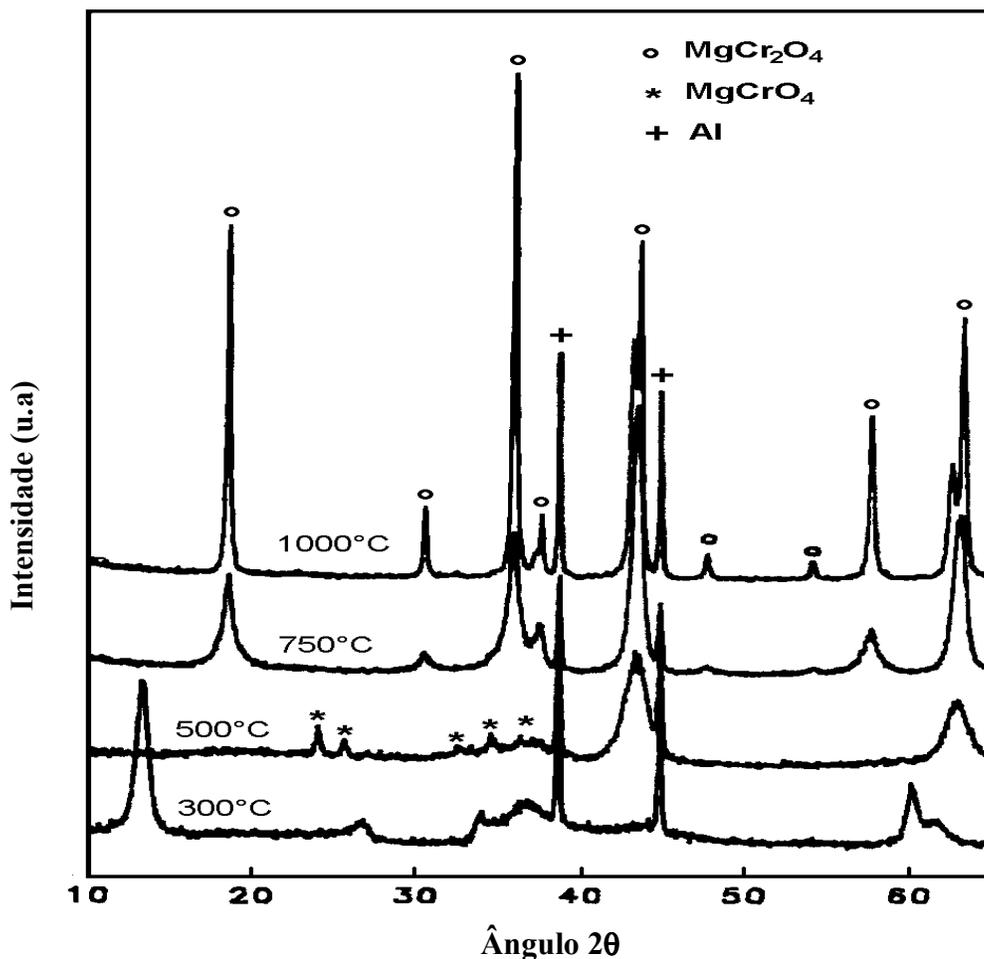


Figura 2.6. Difractogramas das amostras Mg-Cr-HT calcinadas em ar a diferentes temperaturas de calcinação. O pico observado para o alumínio (+) foi atribuído ao porta-amostra [LABAJOS e RIVES, 1996].

A Figura 2.7 mostra os difratogramas de raios-X de hidrotalcitas sintetizadas com substituição de alumínio por cromo, que são típicos de materiais tipo hidrotalcita. (CABRERA NAVARRETE, 2002). Os compostos foram identificados pelo símbolo HT seguido da percentagem de alumínio substituída por cromo na hidrotalcita MgAl . A fração de cátions trivalentes nos materiais foi mantida constante e igual a 0,33. Foi observado que

devido à diminuição da percentagem de cromo, as estruturas dos materiais tornam-se mais cristalinas devido à presença de mais alumínio. O deslocamento provocado na reflexão do plano (110) é atribuído à variação do teor de cromo; quanto maior o teor de cromo, maior é o ângulo 2θ referente a do plano (110).

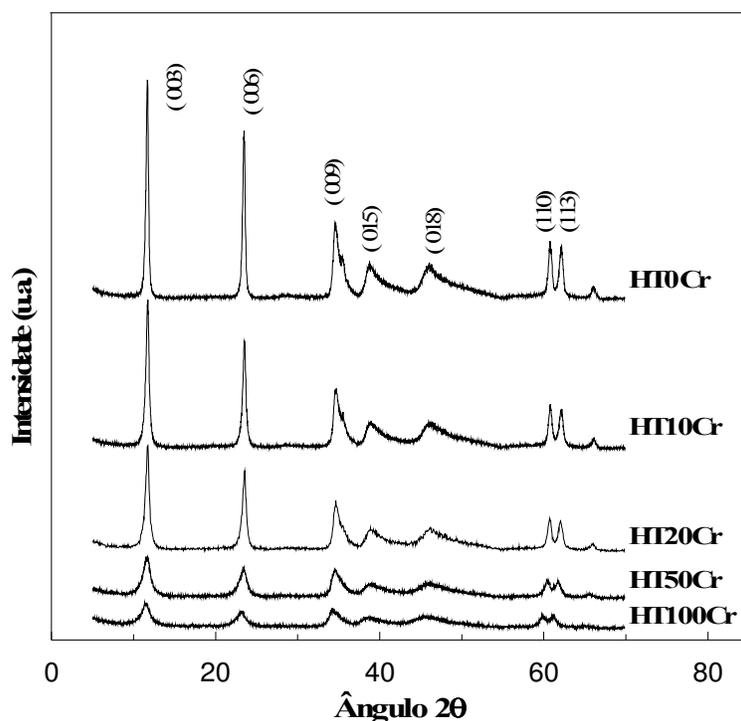


Figura 2.7. Difratoogramas das hidrotalcitas MgAlCr sintetizadas não calcinadas

O parâmetro de rede a da célula unitária, calculado a partir da reflexão (110), aumentou linearmente de 3,043 a 3,088 Å com o aumento do teor de cromo, indicando a incorporação do cromo na rede de hidrotalcita.

O valor de a depende do raio iônico dos cátions existentes na camada da brucita e do grau de substituição de alumínio por cromo; daí o menor valor de a para as amostras que contém menos cromo, porque o raio iônico do alumínio, 0,51Å, é menor que o raio iônico do cromo (III) 0,63Å [LABAJOS e RIVES, 1996].

Na Figura 2.8 são apresentadas os difratogramas dos óxidos mistos obtidos da decomposição da hidrotalcita MgAl com fração de cátions trivalentes $x=0,33$ (KUŚTROWSKI et al., 2005). Os difratogramas revelam que a estrutura lamelar da

hidrotalcita desaparece na faixa de temperatura entre 220 e 450°C e após revelam uma nova fase observada pela presença de novas reflexões. Estas reflexões correspondem aos planos (111), (200) e (220) de MgO, que tem simetria cúbica.

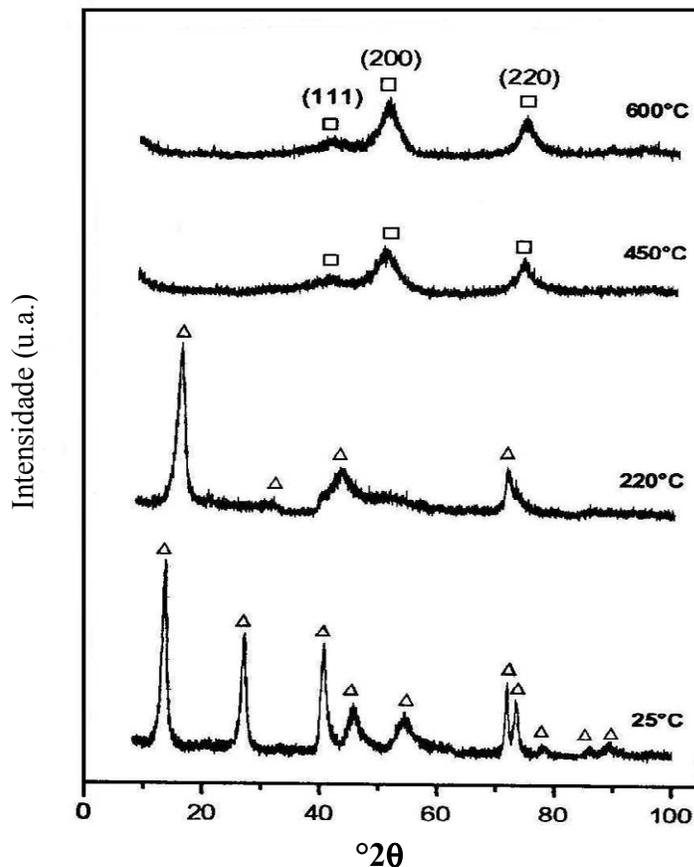


Figura 2.8. Difratomogramas a alta temperatura da amostra com $x=0,33$. Os picos de difração correspondentes as fases de hidrotalcita e $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ são identificados com os símbolos Δ e \square , respectivamente [KUŚTROWSKI et al., 2005].

Difratomogramas dos óxidos mistos obtidos da decomposição da hidrotalcita Mg-Al a 450°C estudados por BOLOGNINI et al. (2002), apresentam pouca cristalinidade de MgO; a medida que a quantidade de alumínio aumenta, as mesmas reflexões aparecem a valores de 2θ mais elevados, implicando numa diminuição do volume da cela cristalográfica de MgO.

2.4.2. Composição química das hidrotalcitas (HT)

A Tabela 2.3 mostra a composição superficial e total das hidrotalcitas MgAl (MA-HT), MgCr (MC-HT) e ZnAl (ZA-HT) determinadas por técnicas de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e por Espectroscopia de Emissão de raios-X (XPS). Estes materiais foram preparados pelo método de coprecipitação com razão atômica M(II): M(III) de 2. Observa-se que a razão atômica nas hidrotalcitas MgAl determinada por espectroscopia de absorção atômica está próxima de 2, mas na superfície esta razão atômica é baixa (1,15), quando a análise é feita por XPS, ou seja, a superfície está enriquecida de Al^{3+} . Este incremento de Al^{3+} nas amostras de hidrotalcita é devido à segregação de alumínio para a superfície. As razões atômicas M(II): M(III) na superfície das hidrotalcitas MgCr e ZnAl determinadas por XPS estão perto de suas composições totais obtidas por AAS [PADMASRI et al., 2002].

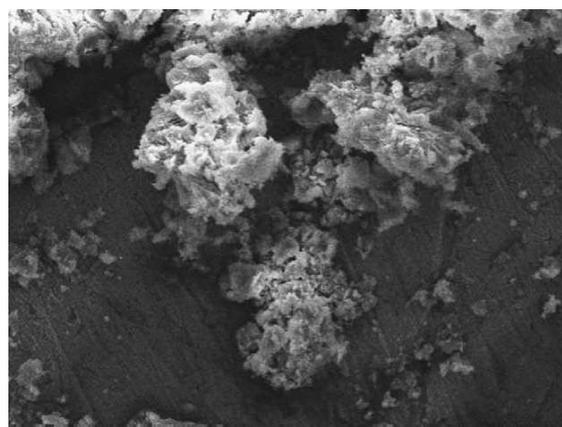
Tabela 2.3. Composição superficial e total de hidrotalcitas determinadas por XPS e AAS (PADMASRI et al., 2002).

Hidrotalcita	Composição superficial (XPS) razão atômica M(II):M(III)	Composição total (AAS) razão atômica M(II):M(III)
MA-HT	1,15	1,98
MA-HT-1	1,3	1,98
MC-HT	2,13	2,25
ZA-HT	1,97	1,93

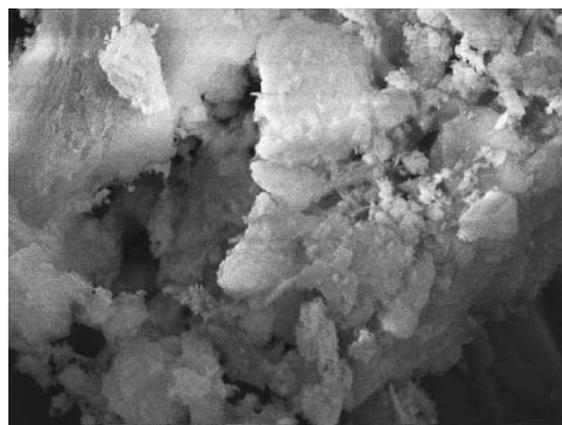
2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de determinar as características texturais das hidrotalcitas MgAl, NODA et al. (2004) estudaram a morfologia e tamanho de partícula de composto obtido por envelhecimento a 60°C, pH 10 e calcinados a 450°C. A análise foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a micrografia obtida desta amostra indica partículas com

superfície irregular e forma não bem definida como mostrado na Figura 2.9. Os pesquisadores também observaram que o pH da síntese não influenciou significativamente a morfologia dos óxidos mistos que são formados por agregados de partículas com diferentes tamanhos, porém é afetado pelo conteúdo de alumínio.



(a)

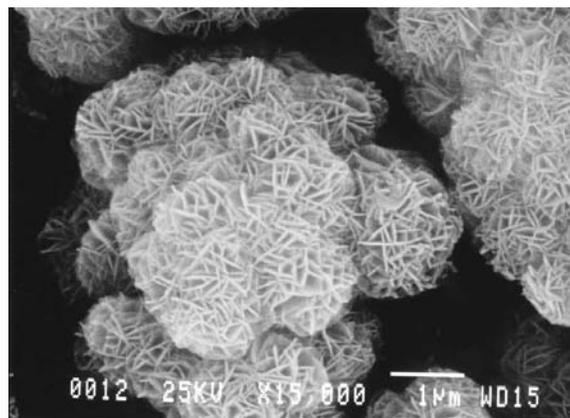


(b)

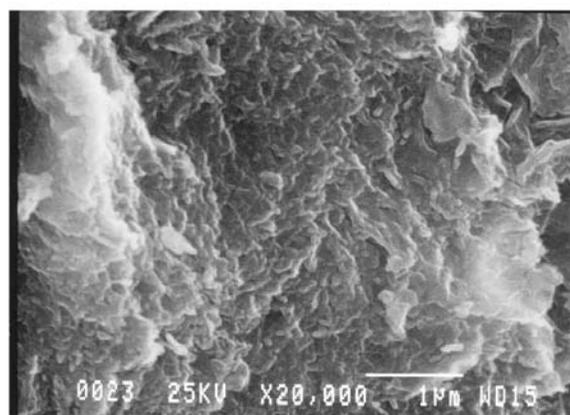
Figura 2.9. Micrografia MEV de óxidos mistos MgAl MO20/60(10). (a) 450 X, amplitude da foto=293 μm e (b) 3700 X, amplitude da foto=35,7 μm . [NODA et al., 2004].

Imagens de alta resolução de amostras de hidrotalcitas sintetizadas pelo método de coprecipitação e pela rota alcóxido, ambas com fração de cátions trivalentes $x=0,25$, foram tomadas num Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Jeol JMS-840 e reportadas por OLSBYE et al. (2002). Estas micrografias são mostradas na Figura 2.10 e deixam evidente a diferença das morfologias; o material sintetizado pela rota de alcóxido

não apresenta empilhamento bem definido, em contraste à morfologia observada no método da coprecipitação, cujo empacotamento é tipo castelo de cartas.



(a)



(b)

Figura 2.10. Micrografia típica de MEV das hidrotalcitas sintetizadas por (a) procedimento de coprecipitação ($x=0,25$) e (b) pelo procedimento de alcóxido ($x=0,25$) [OLSBYE et al., 2002].

2.4.4. Análise de adsorção de nitrogênio

Medidas da área superficial de materiais porosos podem ser obtidas através de isotermas de adsorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção permitem determinar a área superficial pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH. [WEBB et al., 1997].

A Tabela 2.4 mostra resultados de uma série de hidrotalcitas sintetizadas por KAGUNYA e JONES (1995), pelo método de co-precipitação com fração de cátions trivalentes $x=0,33$ e ativadas a 450°C por 6 horas em ar. Observa-se que a maior área

superficial corresponde ao precursor MgAl-CO₃; hidrotalcitas calcinadas contendo outros cátions e ânions apresentam áreas superficiais menores.

Tabela 2.4. Propriedades de amostras de hidrotalcitas calcinadas a 450°C.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)	Porosidade (%)		
			micro	meso	macro
NiAl-NO ₃	145	134	0	96	4
MgAl-CO ₃	232	124	4	94	2
MgCr-NO ₃	139	101	1	73	26
MgFe-CO ₃	127	212	9	91	0
MgAl-(VO ₄)n	134	86	3	≈52	≈45
MgAl-SiW ₁₂ O ₄₀	37	154	1	≈58	≈41

Amostras com espécies de cromo (KOOLI et al., 1995), têm o diâmetro de poro aumentado e a área superficial diminuída com o aumento da temperatura de calcinação.

ARAMENDÍA et al. (2002), sintetizaram hidrotalcitas Mg/Al, Mg/Ga e Mg/In por dois métodos. Os sólidos resultantes nomeados HT-A1, HT-G1 e HT-I1 foram preparados pelo método de co-precipitação e aqueles nomeados como HT-A2, HT-G2 e HT-I2 pelo método sol-gel. As propriedades texturais destes materiais foram determinadas por medidas de adsorção de nitrogênio. As áreas BET foram calculadas das isotermas usando valores de adsorção de P/Po de 0,05-0,30 e a distribuição de tamanho de poros para cada sólido foi determinada com o método clássico BJH. A Figura 2.11 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e observa-se que os 6 sólidos apresentam isotermas do Tipo IV, típico de materiais mesoporosos. A histerese está associada com a condensação capilar nos mesoporos. A forma da histerese frequentemente tem sido interpretada em termos de estrutura específica do poro, embora possa ser afetada por outros fatores incluindo a forma de poros e a não uniformidade de tamanho de poros. De acordo com SING e

ROUQUEROL (1997), a histerese Tipo H3 (agregados de partículas tipo placa e poros tipo fenda) observada em todos os sólidos não mostra adsorção limitada a altas pressões de P/P_0 . Foram observados agregados de partículas lamelares que formam grandes poros tipo fenda. Isto é particularmente verdadeiro para hidróxidos duplos lamelares que possuem este tipo de microestrutura. A Figura 2.12 mostra as proporções dos diferentes tipos de poros presentes nos sólidos. Como observado na Figura, a maior proporção de poros se encontra na forma de mesoporos, particularmente nos sólidos obtidos pelo método sol-gel; isto é consistente com o incremento da área superficial específica como observada na Tabela 2.5. Finalmente, nenhum dos métodos de síntese produz microporos. Sólidos calcinados a 500°C tem isothermas de adsorção e dessorção de N_2 similares às das hidrotalcitas não calcinadas (Tipo IV) com ciclo de histerese tipo H3. A diferença fundamental está na área superficial, a qual é muito maior nos sólidos não calcinados obtidos pelo método sol-gel do que nos daqueles preparados por coprecipitação; mas, as áreas superficiais são quase similares entre os dois tipos de sólidos calcinados. Isto sugere que o método de síntese não tem influência sobre as propriedades texturais dos produtos calcinados. A área superficial é máxima para os sólidos Mg/Al seguidos por Mg/Ga e Mg/In. Na distribuição de poros dos sólidos predomina os mesoporos.

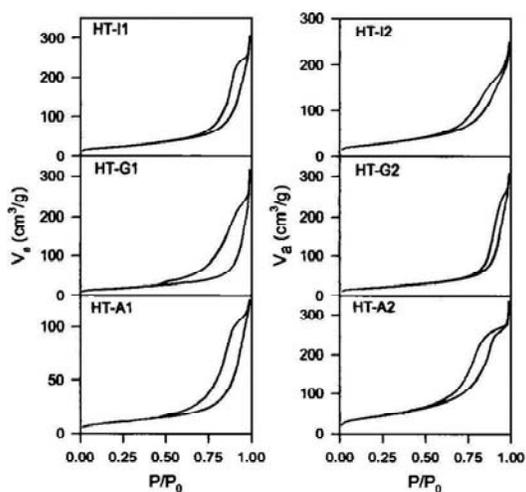


Figura 2.11. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para hidrotalcitas não calcinadas.

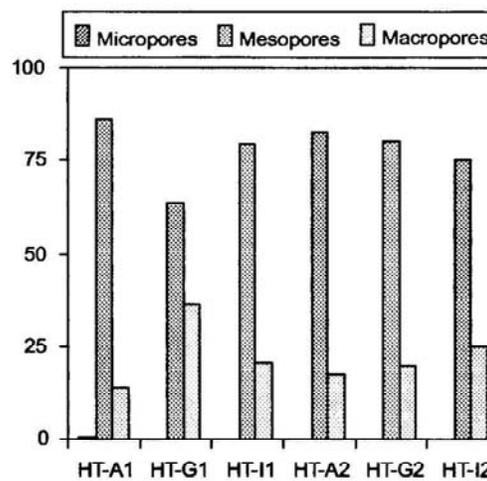


Figura 2.12. Distribuição do tamanho de poros para hidrotalcitas não calcinadas.

As propriedades texturais destes materiais, não calcinados e calcinados, são apresentadas na Tabela 2.5. Como pode ser observado, o método de síntese usado tem influencia decisiva sobre a textura das hidrotalcitas. Os sólidos obtidos com o método sol-gel mostram um aumento significativo de área superficial se comparados àqueles preparados por coprecipitação.

Tabela 2.5. Propriedades texturais das hidrotalcitas não calcinadas e calcinadas a 500°C [ARAMENDÍA et al., 2002].

	Não Calcinada		Calcinada	
	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)
HT-A1	50	0,23	235,2	0,61
HT-G1	68,6	0,43	138,4	0,69
HT-I1	85,4	0,26	80,9	0,55
HT-A2	151,0	0,57	224,6	0,72
HT-G2	173,9	0,83	141,9	0,61
HT-I2	97,4	0,86	65,4	0,42

2.5. REAÇÕES DE ETANOL

Estudos de reações de etanol sobre materiais catalíticos são de importância em vários processos industriais. Como matéria prima, o etanol é utilizado para a produção de acetaldeído via desidrogenação oxidativa usando catalisadores de Ag, CuO ou óxidos de outros metais de transição (IDRISS e SEEBAUER, 2000). Hidrotalcitas calcinadas, devido às suas propriedades ácidas e básicas, são muito usadas em reações de etanol.

A formação de produtos, utilizando estes materiais, envolve reações de desidratação, desidrogenação e reações de condensação. Hidrotalcitas Mg-Al foram ativadas à temperatura de 400°C e testadas em reações de etanol a 300°C em um reator de leito fixo utilizando uma mistura etanol/N₂ na relação de 1:10 [DI COSIMO et al., 1998]. Os produtos resultantes da reação foram acetaldeído, n-butanol, éter dietílico, etileno, n-butiraldeído e traços de acetato de etila, 2-pentanona e acetona.

A formação de acetaldeído é via desidrogenação de etanol. Os intermediários aldol são formados a partir da condensação de acetaldeído que desidrata para formar o aldeído α , β instaurado (crotonaldeído), o qual rapidamente é hidrogenado para n-butiraldeído usando o H₂ formado na etapa de desidrogenação de etanol. O intermediário aldol também pode decompor para acetona ou 2-propanol. O n-Butanol pode se formar via direta da condensação de etanol ou por hidrogenação do n-butiraldeído. O etileno é formado pela desidratação monomolecular do etanol. O éter etílico é formado pela desidratação bimolecular [DI COSIMO et al., 2000].

Outros produtos resultantes das reações de etanol sobre catalisadores de Cu/MgCeO_x promovido com K podem ser descritos através do esquema proposto por GINES e IGLESIA (1998) apresentado na Figura 2.13. A formação de acetaldeído é via desidrogenação de etanol (Etapa I). A formação do acetaldeído na superfície a partir da adsorção dissociativa de etanol e a abstração seqüencial de α -hidrogênio conduzem à formação de n-butiraldeído (Etapa II-IV) e metiletilcetona (Etapa II-V). Esta última também pode se formar por reações de desidratação e desidrogenação (Etapa VII). A condensação de intermediários forma a 2-pentanona (Etapa XI e XII). Traços de éter dietílico foram detectados e são formados em sítios ácidos do CeO_x por desidratação de etanol. O acetato de etila pode ser formado por reações de etanol com acetaldeído (Etapa XIII). Os autores também assumem que o crotonaldeído é produto predominante das reações de acetaldeído.

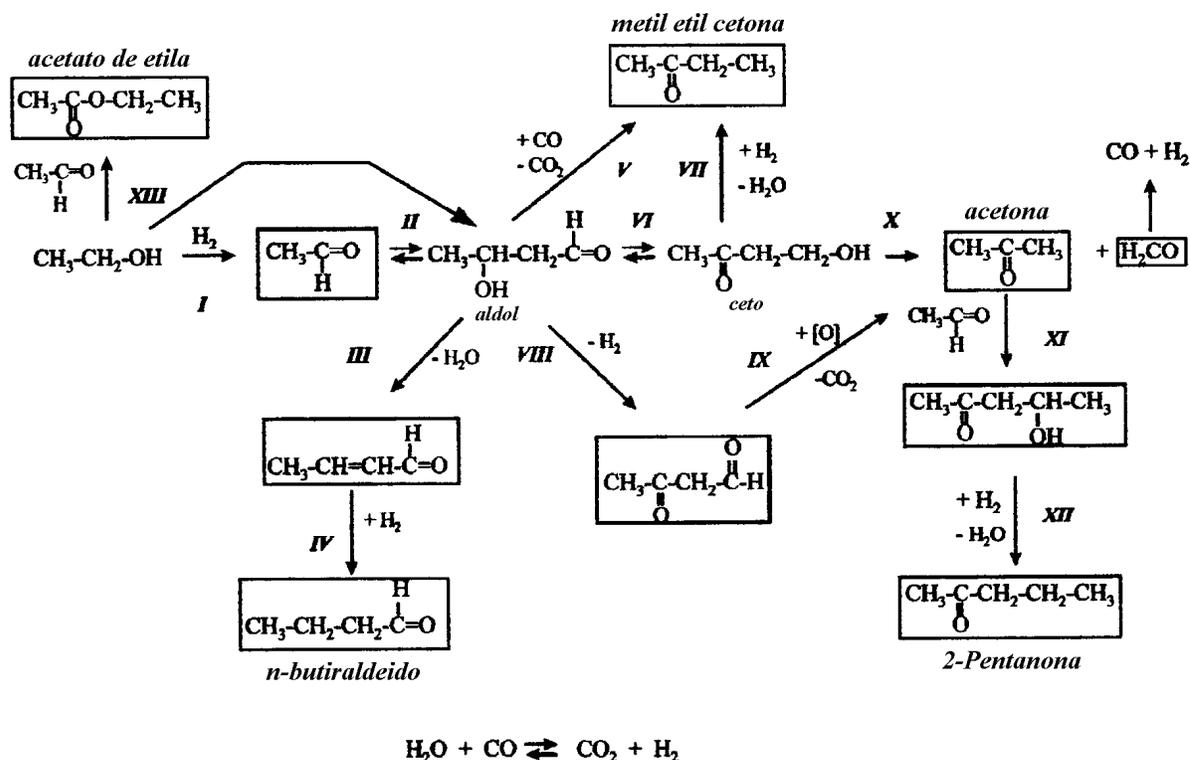


Figura 2.13. Esquema para reações de conversão de etanol sobre catalisadores K-Cu-Mg₅CeO_x [GINES e IGLESIA, 1998].

NDOU et al. (2003) estudaram a síntese de 1-butanol a partir da reação de etanol sobre catalisadores básicos (MgO, CaO, BaO e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) com o objetivo de identificar os mecanismos envolvidos neste processo. Além de modificar a estrutura dos catalisadores de MgO e Al_2O_3 com percentagens de álcalis, metais e soluções ácidas, também foram realizadas testes com outros reagentes puros (acetaldeído, butiraldeído, butanol, crotonaldeído e álcool crotilico) e com misturas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /reagente puro na relação de 1:1. Como resultado destes estudos foram analisadas as seguintes rotas de dimerização de etanol para formar butanol:

1°. Decomposição de etanol para acetaldeído, seguindo a rota da condensação aldólica, para formar crotonaldeído e finalmente hidrogenação para 1-butanol. Estas reações de etanol podem ser observadas na Figura 2.14.

Como resultado dos testes realizados, os autores concluem que n-butanol se forma a partir de duas moléculas de etanol e os dados sugerem que o acetaldeído não participa da reação de condensação aldólica, resultando só na formação de crotonaldeído.

Segundo RUIZ et al. (2005) os óxidos mistos $MgAlO_x$ obtidos após calcinação das hidrotalcitas $MgAl$ são excelentes catalisadores para a redução de aldeídos e cetonas mediante a reação de Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) que envolve a redução de compostos carbonila ao álcool correspondente. O mecanismo baseia-se na transferência de hidrogênio do álcool ao composto carbonila que envolve a transferência de íon hidrido entre ambos substratos via adsorção de intermediários cíclicos adsorvidos sobre um par de sítios ácido-base sobre a superfície do catalisador.

A adsorção e as reações de álcoois alifáticos sobre γ -alumina foram estudadas por DECANIO et al. (1992) com o propósito de determinar possíveis mecanismos da reação de desidratação, especificamente na formação de éter. As análises de dessorção a temperatura programada (DTP) de reações de etanol sobre γ -alumina usando etanol com ^{18}O , resultam na formação de dois produtos isotopômeros, $CH_3CH_2^{16}OCH_2CH_3$ e $CH_3CH_2^{18}OCH_2CH_3$. Isto indica que a formação do éter origina-se de duas espécies diferentes de alcóxidos, uma contendo ^{18}O do etanol e a outra contendo ^{16}O da superfície do sólido. Sugere-se que a formação destes alcóxidos ocorre via duas rotas: uma envolvendo a reação direta em sítios ácidos de Lewis com deprotonação do álcool e formação de alcóxido com ^{18}O e a outra envolvendo uma reação com ataque nucleofílico sobre sítios básicos da superfície do óxido, resultando num deslocamento de ^{18}OH e na formação de alcóxido com ^{16}O da superfície. O éter contendo ^{18}O se produz a baixa temperatura.

Segundo KIM et al. (1988) a decomposição de álcoois tem sido utilizada amplamente na determinação das propriedades ácido-base de catalisadores óxidos metálicos. Resultados de espectros de massa dos produtos de dessorção a temperatura programada (DTP) de etanol adsorvido a temperatura ambiente sobre TiO_2 , indicaram picos de dessorção de etanol na faixa de 77-117°C acompanhado da formação e dessorção de água. Os principais produtos de dessorção foram acetaldeído, etileno, éter dietílico e água. Outros produtos detectados foram buteno e hidrogênio. Estes estudos sugerem que todos os produtos de decomposição de álcoois sobre TiO_2 podem ser explicados por reações de espécies alcóxido adsorvidas na superfície do sólido. Geralmente se assume que os óxidos

ácidos catalisam reações de desidratação e os óxidos básicos catalisam reações de desidrogenação. No entanto, estudos posteriores apontam que é possível que óxidos que atuam como sólidos básicos podem abstrair o próton do álcool e produzir produtos de desidratação via decomposição de alcóxidos. O álcool adsorvido molecularmente desorve na faixa de temperatura entre 77° e 107 °C, demonstrando a reversibilidade do estado de adsorção; os alcóxidos são removidos por reação originando quantidades significativas de produtos resultantes de reações bimoleculares.

Catalisadores de Cr/SiO₂ preparados por troca iônica (PARENTIS et al., 2000), tratados termicamente a 110°C e a 450°C, foram testados em reações de etanol a 320°C; as espécies de cromo foram detectadas na forma de óxidos. As medições da atividade catalítica foram efetuadas num reator Pyrex de fluxo contínuo a pressão atmosférica, utilizando 20-50 mg de catalisador; nestas condições observou-se uma seletividade de aproximadamente 70% para a formação de acetaldeído e 30% de seletividade para o etileno. As baixas concentrações de cromo (0,3% em peso) a atividade catalítica por mol de cromo é alta e diminui com o aumento do teor de cromo (2,8%).

YEE et al. (1999), sintetizaram catalisadores de óxido de cério (CeO₂) pelo método de precipitação e Pd/CeO₂ por impregnação, que foram testados em reações de etanol utilizando um reator de leito fixo e operado a temperatura de 400°C. A reação de etanol destes óxidos, observada através da desorção a temperatura programada (DTP), resulta na formação de acetaldeído, acetato, crotonaldeído, acetona e benzeno, com evidências de etileno e éter dietílico, por reações de desidratação. Reações de desidratação e desidrogenação de álcoois primários e secundários são observadas freqüentemente sobre óxidos. Ligações metal-oxigênio com alta energia de ligação favorecem reações de desidratação; ligações com baixa energia de ligação favorecem reações de desidrogenação.

2.5.1. Mecanismo de reações

2.5.1.1. Reações de desidrogenação

Produtos resultantes da desidrogenação de álcoois (aldeídos e cetonas) são preferencialmente formados sobre catalisadores básicos; o mecanismo amplamente aceito de conversão de etanol sobre óxidos de metais e espinélios, envolve a adsorção e ativação

do álcool sobre um sítio ativo metálico e a decomposição do intermediário alcóxido para formar os produtos de reação [ABUD-ZIED e EL-AWAD, 2001].

Dentre os principais produtos de reação de desidrogenação de etanol encontram-se o acetaldeído, e produtos de oxidação do acetaldeído como acetona e acetato de etila (IDRISS e SEEBAUER, 2000). A formação de acetaldeído por desidrogenação de etanol, depende de como estão distribuídos os cátions na superfície de óxidos metálicos. O mecanismo é descrito em 2 etapas conforme ilustrado na Figura 2.16:

1° Formação de etóxidos na superfície.

2° Formação de acetaldeído.

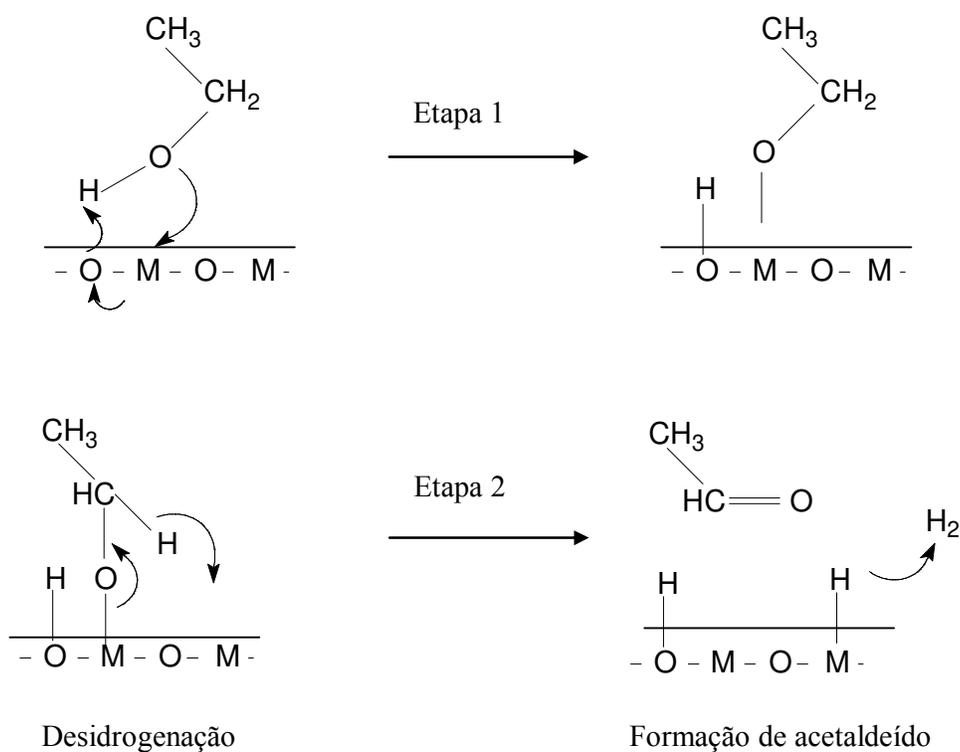


Figura 2.16. Mecanismo de formação de acetaldeído. [IDRISS E SEEBAUER, 2000].

O = Oxigênio M = Metal

Nesta reação, o hidrogênio residual do etanol desorve como H_2 . Hidrogênio forma-se da combinação do próton do grupo OH com o íon hidreto adsorvido no cátion metálico.

NONDEK e SEDLÁČEK (1975), estudaram o mecanismo de desidrogenação de álcoois secundários utilizando o óxido de cromo (III) como catalisador. O Cr_2O_3 foi preparado por calcinação de hidróxido de cromo a $700^\circ C$, resultando em área específica de $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Eles propõem dois mecanismos para a formação de acetaldeído, representados pelas equações (1) e (2), e sugerem ser muito provável que ambas as rotas aconteçam simultaneamente de acordo com o arranjo da estrutura da superfície do sólido. Estes mecanismos assumem quebras heterolíticas de todas as ligações e afastam a possibilidade de quebras homolíticas sobre superfícies sólidas iônicas.

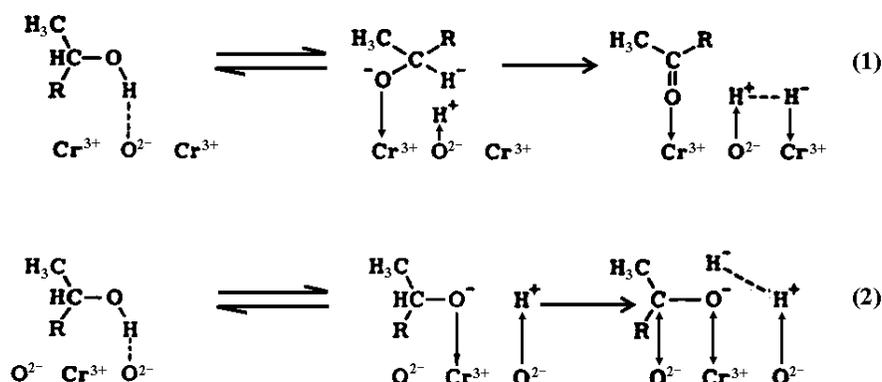
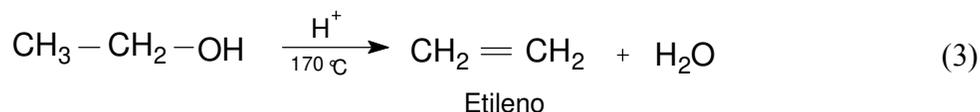


Figura 2.17. Mecanismo de desidrogenação de álcoois. [NONDEK e SEDLÁČEK, 1975].

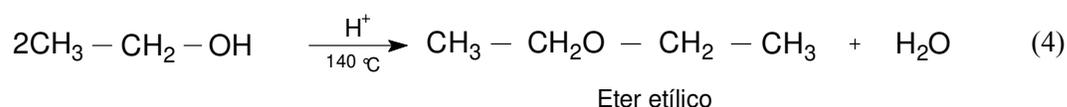
As propriedades catalíticas de óxido de cromo (III) dependem principalmente da temperatura de calcinação (NONDEK e KRAUS, 1975) e a atividade catalítica depende da concentração de grupos hidroxila e do estado de coordenação de íons Cr^{3+} na superfície. É evidente que existe uma relação entre a atividade e o grau de desidratação da superfície; a seletividade muda com a concentração de grupos hidroxila.

2.5.1.2. Reações de desidratação

As reações de etanol através da desidratação produzem etileno e éter etílico, dependendo da temperatura e do tipo de desidratação, intramolecular ou intermolecular; as reações podem ser feitas por meio de catalisadores ácidos, dentre estes Al_2O_3 . A temperatura elevada geralmente acontece a desidratação intramolecular, produzindo etileno (AICHINGER, 1980) como mostrada na equação (3).



Em temperaturas mais baixas, ocorre a formação de éter etílico através da desidratação intermolecular; a reação química é mostrada na equação 4:



A formação de éter etílico a partir de etanol sobre alumina é uma reação de segunda ordem que envolve duas moléculas de etanol adsorvidas em dois tipos de sítios diferentes. Uma molécula de álcool adsorve sobre sítios ácidos de Lewis através do oxigênio do grupo hidroxila OH, tornando o átomo de carbono C^α levemente positivo. A outra molécula de etanol adsorve sobre sítios básicos, via ligação de hidrogênio, que aumenta a nucleofilicidade do oxigênio do grupo hidroxila OH. Esta molécula adsorvida é um íon alcóxido incipiente, que permite a substituição nucleofílica no átomo de C^α da primeira molécula adsorvida para a formação de éter etílico, como observado na Figura 2.18 [DI COSIMO et al., 1998].

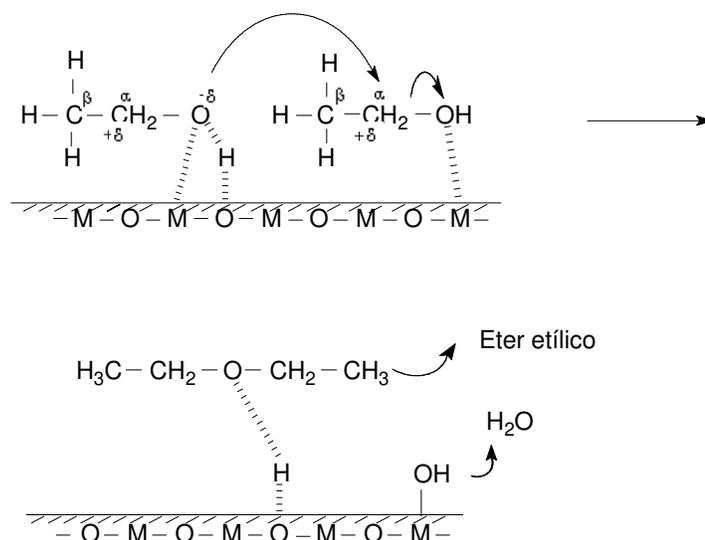


Figura 2.18. Mecanismo de formação de éter etílico. [DI COSIMO et al., 1998].

KIM et al. (1988) estudaram reações de decomposição de diferentes álcoois através da técnica de dessorção a temperatura programada (DTP). Após a adsorção as espécies formadas na superfície do TiO_2 , foram caracterizadas por infravermelho (IV), e como resultado sugerem que todos os produtos de decomposição de álcoois sobre TiO_2 podem ser explicadas pela reação de espécies alcóxido superficiais. Os autores sugerem que o estado de adsorção múltiplo sobre titânia é indicativo de diferentes tipos de sítios na superfície e que se caracterizam pela coordenação insaturada dos cátions de Ti. Assim, eles propõem um mecanismo que envolve adsorção, dessorção e decomposição de álcoois sobre a superfície de titânia, ou seja, o éter etílico é formado a partir de dois etóxidos presentes no mesmo átomo de Ti. Da mesma maneira DECANIO et al. (1992) propõem que a formação do éter etílico a partir de alcóxidos ocorre através do ataque nucleofílico sobre sítios básicos da superfície do óxido. Como resultado da reação de álcool com ^{18}O sobre alumina, obtiveram 2 tipos de éter formadas por duas rotas distintas e sugerem que o oxigênio estrutural (^{16}O) participa do mecanismo de formação do éter etílico.

A desidratação de etanol para o etileno sobre óxidos mistos de MgAl (DI COSIMO et al., 1998), ocorre via adsorção de uma molécula de etanol e a quebra de ligação O–H sobre um par de sítios ácido-base forte, o que origina a formação de um grupo etóxido na superfície. O intermediário etóxido sofre ruptura da ligação $\text{C}^\beta\text{--H}^\beta$ sobre o sítio

básico com a formação de um carbânion. Com o rearranjo da ligação e a ruptura da ligação C-O forma-se o etileno conforme mostrado na Figura 2.19.

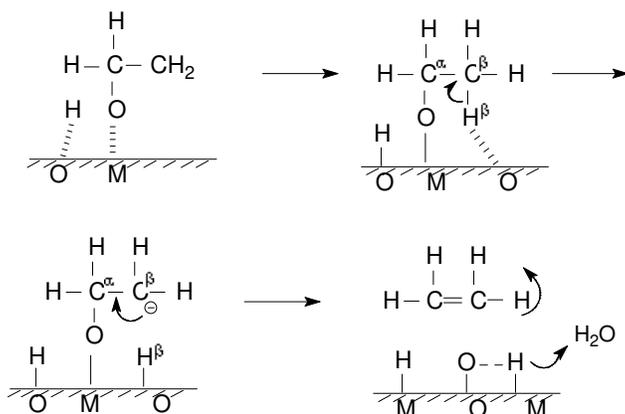


Figura 2.19. Mecanismo de formação de etileno [DI COSIMO et al., 1998].

O outro mecanismo supõe a formação de etileno típica de uma reação de eliminação- β , onde se perdem dois grupos pertencentes a átomos vizinhos, com a formação de uma dupla ligação Carbono-Carbono. [BRESLOW, 1968].

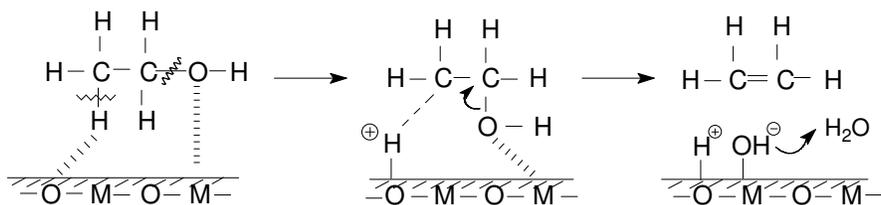


Figura 2.20. Mecanismo de formação de etileno [BRESLOW, 1968].

2.5.1.3. Reações de condensação aldólica

A condensação de compostos de carbono é importante em síntese orgânica. Muitas argilas têm sido testadas como catalisadores neste tipo de reação, mas escassamente usadas em processos de condensação aldólica. Atualmente estas reações são bem conhecidas e podem acontecer via catálise ácida e catálise básica. Em catálise ácida de reações orgânicas, a distribuição de produtos depende da natureza do cátion metálico, no entanto

em processos aldólicos, a distribuição de produtos depende muito das propriedades ácido-base do catalisador. [AZZOUZ et al., 2003].

Reações de etanol sobre catalisadores de Cu-Mg₅CeO_x a 300°C levam à formação de acetaldeído, *n*-butiraldeído e acetona. As concentrações de acetaldeído aumentam rapidamente até o equilíbrio que torna-se independente do conteúdo de Cu nos catalisadores de Cu_yMg₅CeO_x. A formação de acetona e *n*-butiraldeído não parece seguir reações sequenciais com acetaldeído da fase gasosa. A condensação do etanol deve dar-se diretamente sem requerer sua conversão para aldeído na fase gasosa. Isto sugere que a desidrogenação e etapas de condensação devem ocorrer sobre sítios localizados dentro de distâncias moleculares, em vista da improvável difusão superficial de etóxidos e outras espécies adsorvidas.

O efeito de catalisadores contendo Cu (GINES e IGLESIA, 1998) sugere um mecanismo bifuncional para reações de condensação aldólica sobre os óxidos básicos promovidos por metal. O mecanismo proposto envolve a adsorção dissociativa inicial de etanol sobre MgO para formar etóxidos e espécies de hidrogênio. As espécies hidrogênio podem ser removidas por migração para sítios de Cu, recombinando com outros hidrogênios e desorvendo como H₂, como observada na Figura 2.21.

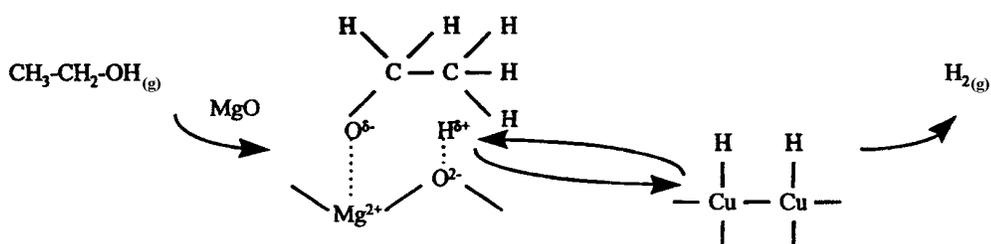


Figura 2.21. Mecanismo de formação de etóxido sobre MgO [GINES e IGLESIA, 1998].

Em seguida, a quebra de ligações C-H acontece nas espécies etóxido com a formação de espécies aldeídicas, sendo os átomos de hidrogênio formados transferidos para os íons de cobre.

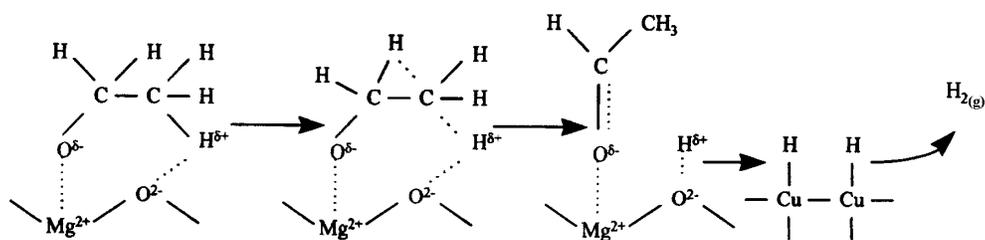


Figura 2.22. Mecanismo de formação de espécies aldeídicas sobre MgO [GINES e IGLESIA, 1998].

Neste esquema, os átomos de hidrogênio migram dos sítios básicos para os sítios de Cu e recombinam-se para formar H_2 . Como resultado, os sítios básicos de oxigênio tornam-se disponíveis para outra etapa de abstração de hidrogênio. A taxa de recombinação de H–H aumenta com o incremento da proporção de átomos de Cu na superfície. Altas proporções de Cu na superfície de óxidos básicos, catalisador $K-Cu_{7,5}Mg_5CeO_x$, conduzem a taxas mais altas das reações de condensação aldólica. As espécies acetaldeídicas adsorvidas podem desorver como acetaldeído ou reagir com outras espécies da superfície para formar produtos de condensação aldólica como mostrado a seguir:

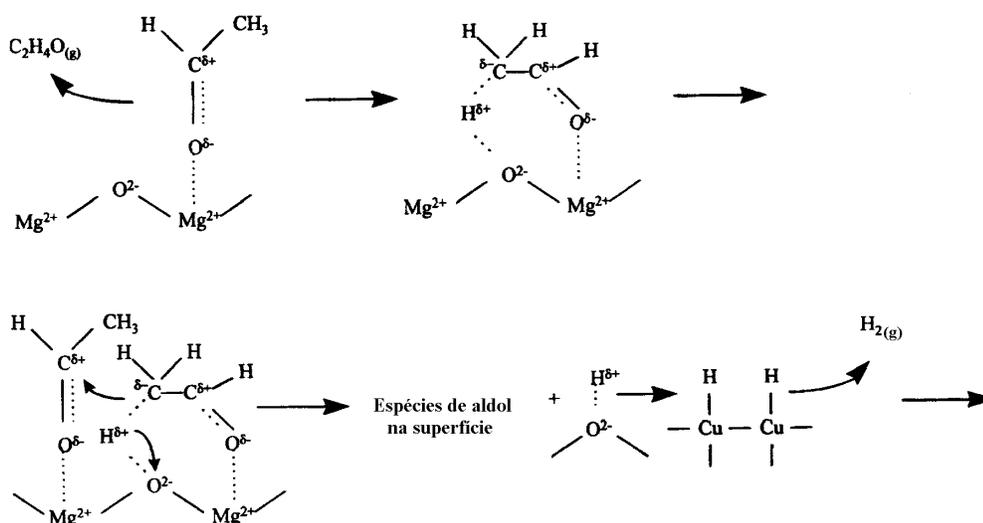


Figura 2.23. Mecanismos de desorção das espécies aldeídicas para formar produtos de condensação [GINES e IGLESIA, 1998].

Com o objetivo de explorar os diversos caminhos de condensação de etanol, foram efetuados testes com misturas de $^{12}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $^{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ sobre catalisadores de $0,8\%\text{K}-\text{Mg}_5\text{CeO}_x$, $1,0\%\text{K}-\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ e $1,2\%\text{K}-\text{Cu}_{7,5}\text{Mg}_5\text{CeO}_x$. O conteúdo de ^{13}C em ambos, etanol e acetaldeído, mudam com o tempo de contato. Quando o cobre esta presente, as reações de hidrogenação e desidrogenação ocorrem mais rapidamente, enquanto catalisadores sem cobre têm desativação rápida durante as reações de etanol. Dados obtidos para a distribuição de ^{13}C nos produtos da mistura de $^{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2$ sobre catalisadores de $1,0\%\text{K}-\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ formando n-butiraldeído e sobre catalisadores de $0,8\%\text{K}-\text{Mg}_5\text{CeO}_x$ formando crotonaldeído, sugerem que n-butiraldeído e acetona são formados de ambos os reagentes (etanol e acetaldeído). Em contraste, o crotonaldeído é produzido predominantemente do acetaldeído.

Uma molécula de etanol ou acetaldeído tem quebrada a ligação C-H na posição β ou na posição α , respectivamente, por sítios básicos e condensa com outra molécula de etanol e forma butanol ou butiraldeído por eliminação de uma molécula de água. A ligação C-H do acetaldeído na posição α é mais facilmente ativada do que a na posição β do etanol. [YANG e MENG, 1993].

A condensação aldólica de acetaldeído envolve reações de adição e desidratação com a formação de 3-hidroxibutanal (Composto C_4) e crotonaldeído (Composto C_4), (KAGUNYA e JONES, 1995). A reação de aldolização requer sítios básicos para abstrair um átomo α -hidrogênio e sítios ácidos de Lewis para juntar as duas moléculas de acetaldeído com formação do aldol. O crotonaldeído forma-se pela desidratação do aldol. O processo é catalisado por óxidos entre como TiO_2 e Al_2O_3 . [YEE et al., 2000].

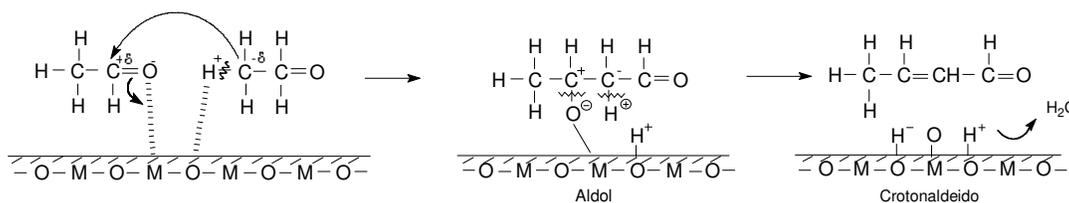


Figura 2.24. Mecanismo de formação de crotonaldeído através da condensação aldólica de acetaldeído [YEE et al., 2000].

Catalisadores de Ir/TiO₂ estudados por REYES et al. (2002), foram testados em reações de hidrogenação de aldeídos αβ-insaturados, entre eles o crotonaldeído. Estas reações levam a formação de dois principais produtos: um aldeído saturado e um álcool insaturado, como observado na Figura 2.25. Catalisadores com presença de metais do grupo VIII, podem hidrogenar aldeídos αβ-insaturados para aldeídos saturados através da redução da ligação C=C, ou para álcoois saturados por redução de ambas as ligações, C=C e C=O. A seletividade intramolecular dá-se preferencialmente por hidrogenação do grupo C=O (reação 1 vs. 2). O catalisador evita a hidrogenação consecutiva para saturar o álcool (reação 3 e 4) e a isomerização de álcool alílico (reação 5), o catalisador elimina esta rota. A formação de produtos pesados com ligações C=O e C=C são responsáveis pela desativação do catalisador.

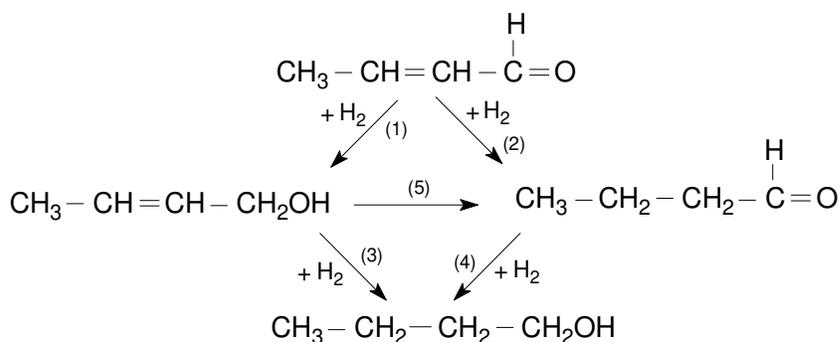


Figura 2.25. Sistema de reações para hidrogenação de crotonaldeído.

2.5.1.4. Reação de Tishchenko

Segundo IDRISSE e SEEBAUER (2000), dentre os produtos secundários seguindo a rota da condensação, está a produção de acetato de etila via reação de Tishchenko. Esta reação de esterificação requer de duas moléculas de acetaldeído adsorvido, uma molécula para a transferência de H que começa a oxidar-se e a outra molécula que se reduz para um alcóxido. Este processo requer a participação de oxigênio da superfície; assim a molécula de acetaldeído adsorvida transfere o hidreto a outra molécula de acetaldeído formando espécies de acetato e de etóxido, que reagem produzindo uma molécula de acetato de etila.

Como resultado da conversão de etanol sobre catalisadores de Cu-Zn-Zr-Al-O, INUI et al. (2002) sugerem o mecanismo de reação de formação de acetato de etila através de duas possíveis rotas via acetaldeído como intermediário. A primeira rota é via reação de Tischenko, já discutida anteriormente, que consiste na desidrogenação seguida da união de duas moléculas de acetaldeído.



A segunda rota consiste na desidrogenação seguida pela adição de etanol a acetaldeído.

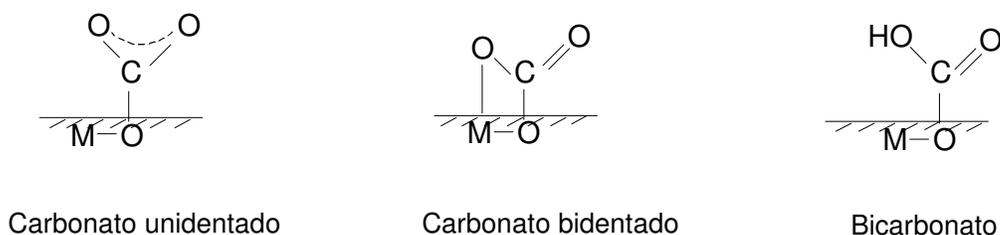


2.6. PROPRIEDADES BÁSICAS DE CATALISADORES

Dentre os principais fatores que definem a atividade e a seletividade dos catalisadores estão as propriedades ácido-base do sólido. Segundo DÍEZ et al. (2003) as propriedades ácido-base dos óxidos mistos MgAl dependem da composição química das espécies ativas e do método de preparação. No estudo da condensação aldólica de acetaldeído com diversos materiais do tipo hidrotalcita, definiram-se dois tipos de centros ativos: sítios básicos de Brønsted provenientes dos grupos hidroxila e sítios básicos de Lewis devido a átomos de oxigênio localizados sobre os ápices do poliedro que contem o átomo do metal. Em geral a decomposição de materiais tipo hidrotalcita determina a natureza dos sítios ativos e a atividade catalítica, que dependem do tipo de ânion interlamelar. O caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions M(II)/(MIII). Consequentemente, catalisadores derivados de hidrotalcitas mostram uma faixa ampla de sítios básicos fortes, os quais promovem efetivamente a reação de condensação aldólica de acetaldeído [KAGUNYA e JONES, 1995]. Segundo TICHIT et al. (1995), é possível modificar a basicidade das hidrotalcitas através do método de preparação (controle de carbonatos e razão molar Mg/Al) e temperatura de ativação.

Segundo BELL (1987), a superfície de óxidos metálicos é constituída predominantemente de átomos de oxigênio, grupos hidroxila e, em menor proporção, de átomos metálicos. As propriedades químicas destas espécies e a maneira pela qual interagem, são afetadas fortemente pela quantidade de localização de carga. Os ânions oxigênio comportam-se como bases de Lewis, os cátions metálicos comportam-se como ácidos de Lewis e os grupos hidroxila podem atuar como ácidos ou bases. A força e concentração de centros ácidos e básicos dependem da natureza da ligação M-O (metal-oxigênio); óxidos ácidos têm ligações com prevalência covalente enquanto óxidos básicos têm ligações iônicas.

A densidade de sítios básicos de hidrotalcitas Mg/Al pode ser determinada pela adsorção-dessorção de CO₂ utilizando a técnica de dessorção a temperatura programada (DTP) e espectroscopia de infravermelho (IV). Observaram-se três espécies adsorvidas de CO₂ aparentemente refletindo três tipos diferentes de sítios básicos na superfície, carbonatos unidentados e bidentados e bicarbonatos.



A formação de carbonatos unidentados requer átomos de oxigênio, a formação de carbonatos bidentados, pares de átomos metal-oxigênio e a formação de espécies de bicarbonatos, a presença de grupos hidroxila na superfície.

Consequentemente é possível relacionar as propriedades ácido-base destes materiais com as reações de conversão de etanol, definindo três tipos de sítios básicos: íons de oxigênios isolados, pares de Mg²⁺ – O²⁻ e grupos OH, onde a natureza, densidade e força de sítios básicos na superfície vão depender do teor de alumínio. A reação de desidrogenação de etanol para acetaldeído envolve inicialmente a adsorção de etanol sobre

sítios ácido-básico fortes com ruptura de ligações O-H formando etóxidos na superfície. A seguir, a condensação aldólica para *n*-butanol requer uma alta densidade de sítios básicos; a incorporação de pequenas quantidades de Al^{3+} em MgO também favorece esta reação. Em óxidos mistos provenientes de hidrotalcita Mg-Al, a densidade de sítios básicos diminui com o aumento do teor de alumínio na amostra. A desidratação de etanol para etileno e éter etílico está relacionada com a alta densidade de pares $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ atribuída a hidrotalcitas com alto teor de alumínio; assim, Al_2O_3 pura mostra uma atividade alta em reações de desidratação [DI COSIMO et al., 1998].

Análise de quimissorção de CO_2 foi utilizada para avaliar as propriedades básicas de óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO). A quimissorção de CO_2 na superfície do óxido pode levar à formação de várias espécies, dependendo dos sítios envolvidos na superfície e da basicidade da superfície. As diferentes espécies na superfície resultantes da adsorção de CO_2 sobre a superfície de óxidos podem ser observadas na Figura 2.26, na qual temos representado:

- a) Formação de um íon hidrogenocarbonil sobre um grupo hidroxila básico
- b) Adsorção sobre o cátion do metal e dissociação da ligação resultante
- c) Formação de um carbonato bidentado sobre um par iônico metal-oxigênio
- d) Formação de um grupo carbonilo na superfície sobre um oxigênio disponível
- e),f) Formação de um carbonato monodentado sobre íons metálicos com a participação de oxigênio em excesso.

Os autores descrevem que a quantidade de CO_2 quimissorvido é considerada como uma boa medida para determinar a densidade de sítios básicos [DOMINIQUE e DUPREZ, 1997].

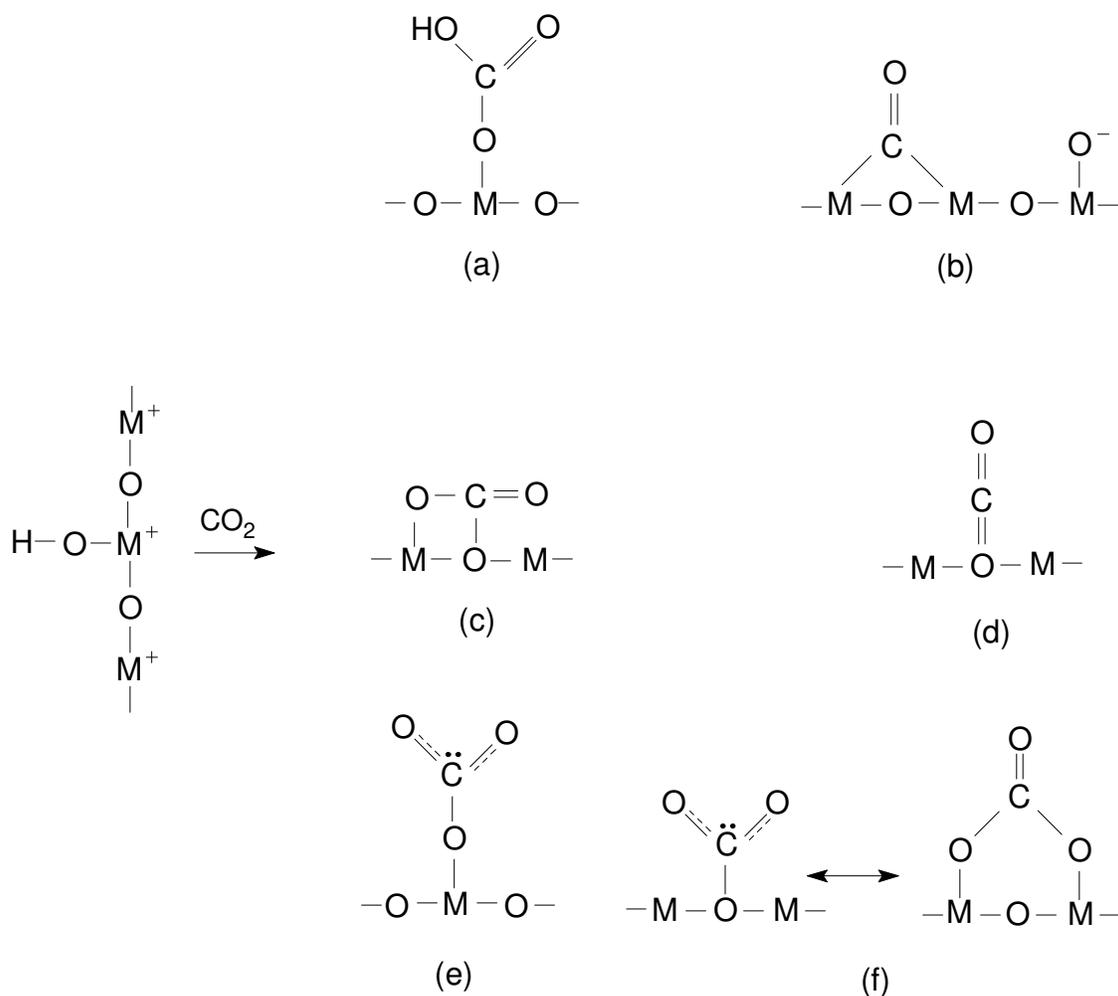


Figura 2.26. Possíveis espécies formadas durante a quimissorção de CO_2 sobre óxidos [DOMINIQUE e DUPREZ, 1997].

A acidez e a basicidade da superfície de sólidos têm sido pesquisadas porque elas proporcionam informações significativas sobre o comportamento do sólido [AUROUX et al., 1990]. A conversão e a seletividade de uma reação são influenciadas não somente pela natureza dos sítios ativos, mas também pela força e quantidade de sítios sobre a superfície. O CO_2 foi usado para testar as propriedades básicas da superfície. É de conhecimento que existe a interação desta molécula com os átomos do metal e íons, porque o dióxido de carbono é uma molécula ácida. Assim, é de se esperar que adsorva fortemente sobre sítios básicos. A acidez e basicidade dependem da natureza do óxido e da razão de carga/raio destes cátions metálicos. Para altos valores da razão, os sólidos são mais ácidos. Por outro lado, para baixos valores da razão carga/raio observa-se sítios mais básicos. Outros fatores

que influenciam o caráter da ligação metal-oxigênio são os números de coordenação, o preenchimento dos orbitais *d* e a natureza dos ligantes.

Algumas destas formas de adsorção podem ocorrer preferencialmente na superfície, dependendo das propriedades físicoquímicas dos óxidos escolhidos, que são função das técnicas de preparação, tipo de materiais e diferentes formas de pré-tratamento. Cada tipo de adsorção pode ser considerado como uma forma de reação química entre o adsorbato e a superfície e pode ser associada a diferentes forças de quimissorção.

A geração de sítios básicos sobre a superfície de materiais heterogêneos, entre eles a hidrotalcita, depende do pré-tratamento do sólido a alta temperatura. As superfícies destes materiais estão cobertas com dióxido de carbono, água e em alguns casos, oxigênio quando manipulados em ar. A natureza de sítios básicos gerados por remoção destas moléculas depende do pré-tratamento e sua mudança é refletida na variação da atividade catalítica com a temperatura. Em algumas reações, incrementando a temperatura de pré-tratamento, as moléculas começam a desorver da superfície de acordo com a força de interação com os sítios da superfície; as moléculas fracamente adsorvidas desorvem a baixas temperaturas de pré-tratamento, enquanto que as moléculas fortemente adsorvidas desorvem a altas temperaturas. A remoção de CO₂, H₂O e em alguns casos oxigênio é essencial para a geração de sítios básicos. Não obstante, o próprio pré-tratamento varia com o tipo de catalisador e reação [HATTORI, 2001].

KUŚTROWSKI et al. (2004) sintetizaram 5 hidrotalcitas Mg-Al com fração de íons trivalentes igual a 0,33 e com vários tipos de ânions interlamelares como HT-CO₃ (carbonatos), HT-SO₄ (sulfatos), HT-Cl (cloretos), HT-HPO₄ (fosfatos) e HT-TA (tereftalatos); propriedades ácido-básicas foram estudadas por desorção a temperatura programada de NH₃ e CO₂. Previamente ao estudo das propriedades, todas as amostras foram calcinadas a 600°C por 16 horas em ar sintético, e os testes de desorção foram realizados na faixa de 70-600°C num microreator de leito fixo. Resultados de DTP de amônia mostraram que os compostos do grupo HT-CO₃, HT-Cl e HT-HPO₄ se caracterizaram por ter sítios ácidos fortes. Os óxidos mistos contêm sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Os sítios de Brønsted são mais fracos do que os sítios de Lewis e são atribuídos aos prótons da superfície. Os sítios ácidos de Lewis são atribuídos a espécies de

Al-O-Mg localizadas dentro da estrutura de MgO e contendo cátions Al^{3+} predominantemente em sítios octaédricos.

A concentração de sítios básicos na superfície do sólido determinada por medidas de DTP de CO_2 é significativamente baixa em relação à quantidade de sítios ácidos. Porém, há uma grande variedade de força dos sítios básicos na superfície das hidrotalcitas calcinadas. Amostras HT- HPO_4 , HT- SO_4 e HT-TA possuem majoritariamente sítios fracos de OH. Esta última amostra também é caracterizada pela presença de alguns sítios fortes básicos atribuídos a pares de M-O. As maiores quantidade e variedade de sítios básicos estão presentes na superfície das hidrotalcitas calcinadas HT- CO_3 e HT-Cl. No caso destas amostras é possível distinguir no mínimo dois tipos de sítios básicos, atribuídos a pares de Mg-O e Al-O assim como a ânions oxigênio O^{2-} , os quais diferem significativamente na força básica. A maior quantidade de sítios básicos encontrada foi de $0,18 \mu mol/m^2$ correspondente à amostra com ânion interlamelar de carbonato.

BOLOGNINI et al. (2002) avaliaram a densidade de sítios básicos das hidrotalcitas calcinadas a $450^\circ C$ com razão atômica na faixa de $2,0 < Mg/Al < 4,0$ e dos óxidos puros de MgO e Al_2O_3 por dessorção a temperatura programada de CO_2 . A adsorção de CO_2 foi efetuada a $21^\circ C$ sob fluxo de He para evitar a presença de CO_2 fisissorvido. A distribuição da força básica foi avaliada pela capacidade do material em reter as moléculas durante a dessorção com o incremento da temperatura. Os perfis de dessorção a temperatura programada de CO_2 de MgO e óxidos mistos de Mg/Al (Figura 2.27) estão claramente relacionados à presença de sítios básicos com forças diferentes. Para todas as amostras os perfis apresentam (1°) picos com máximo de dessorção em temperaturas abaixo de $100^\circ C$, atribuídos a sítios básicos fracos, (2°) picos com dessorção máxima em temperaturas na faixa de $100-200^\circ C$, relacionados à dessorção de CO_2 de sítios básicos médios e (3°) uma área de dessorção ampla que compreende a faixa de temperatura de 200 a $450^\circ C$, atribuída a dessorção de CO_2 de sítios com basicidade forte.

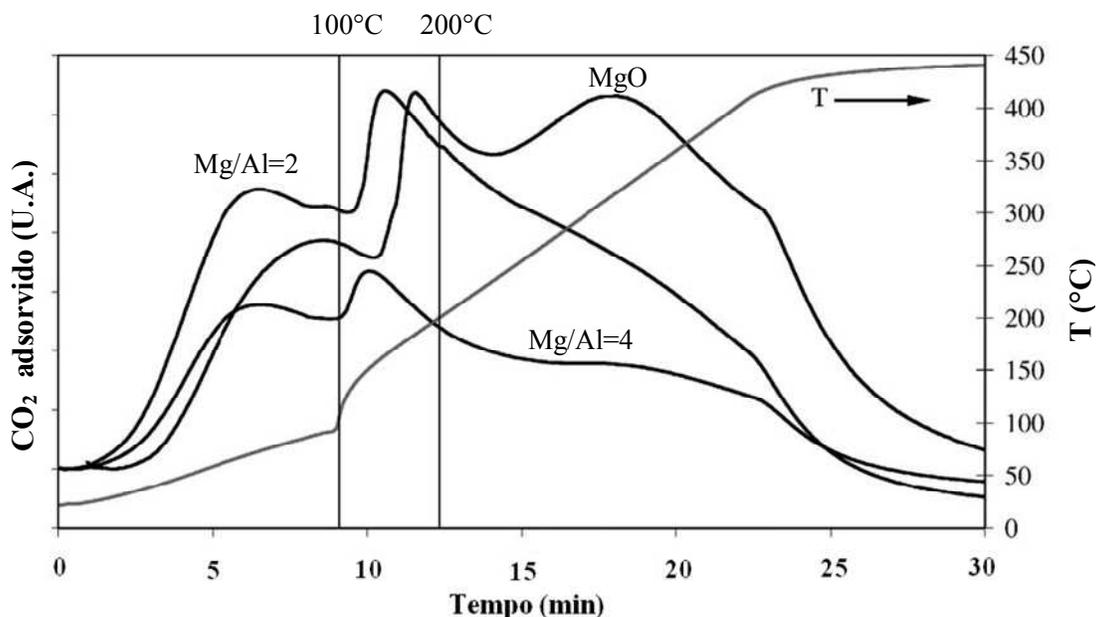


Figura 2.27. Perfis de DTP de MgO e óxidos mistos de Mg/Al (Mg/Al=2,0; MgAl=4,0) [BOLOGNINI et al., 2002].

A Tabela 2.6 resume os dados relacionados à basicidade de todos os compostos sintetizados. A quantidade de sítios foi obtida a partir da deconvolução dos picos. Observa-se que os óxidos puros (MgO e Al_2O_3) tem grande número de sítios básicos fortes e pequena quantidade de sítios básicos com força fraca ou média. Além disso, o MgO mostra alta densidade de sítios básicos totais quando comparado com os outros materiais. Dentro da série de óxidos mistos de Mg/Al, a distribuição da força básica é bastante diferente da dos óxidos puros; sítios de média basicidade estão em maior proporção.

A mesma Tabela 2.6 mostra que a fração de cátions trivalentes não parece ter muita influência sobre a basicidade das hidrotalcitas calcinadas na faixa de $0,33 < x < 0,22$. A amostra com $x=0,20$ é menos básica. Utilizando as áreas BET das amostras, os dados reportados originalmente em $\mu\text{mol/g}$ foram convertidos a $\mu\text{mol/m}^2$. Geralmente os sítios básicos fracos nas hidrotalcitas calcinadas são os grupos OH^- presentes na superfície e os sítios de força média são relacionados aos pares de $\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$ e $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$. A presença destes sítios é favorecida nos óxidos mistos devido à eletronegatividade do Al^{3+} quando comparado a do Mg^{2+} , a qual diminui a densidade eletrônica e, por conseguinte a nucleofilicidade das vizinhanças de ânions oxigênio. Os ânions isolados de O^{2-} são responsáveis pelos sítios básicos fortes em óxidos puros, enquanto que em hidrotalcitas

calcinações os sítios básicos fortes estão relacionados à baixa coordenação de íons O^{2-} associados às vacâncias de cátions, os quais são gerados pela introdução de Al^{3+} dentro a rede de MgO.

Tabela 2.6. Resultados de dessorção a temperatura programada de CO_2 . BOLOGNINI et al. (2002).

Fração de cátions trivalentes (x)	Quantidade total adsorvida ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Quantidade total dessorvida ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Sítios fracos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Sítios médios ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Sítios fortes ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
α (MgO)	77,15	74,98	12,14	5,42	57,43
0,20	30,76	31,88	5,34	14,52	11,11
0,22	59,10	60,18	9,63	27,57	22,98
0,25	52,45	54,45	7,21	27,83	19,22
0,28	42,25	44,04	6,38	26,9	10,76
0,33	63,46	66,12	12,1	35,71	18,58
0 (γ - Al_2O_3)	58,06	62,90	8,14	4,40	50,36

ARAMENDÍA et al. (2003) prepararam 7 óxidos de magnésio a partir de vários precursores em diferentes condições de obtenção, mas com o mesmo tratamento térmico de calcinação em ar na temperatura de 600°C por 2 horas, com exceção de MgO obtido a partir da calcinação de carbonato de magnésio. As quantidades de CO_2 quimissorvidos de todos estes sólidos são apresentadas na Tabela 2.7. As medidas foram feitas por DTP após adsorção à temperatura ambiente sob fluxo de argônio contendo 5% de CO_2 . A basicidade foi calculada com a hipótese de que uma molécula de CO_2 adsorve sobre cada sítio básico. Os perfis da dessorção a temperatura programada de CO_2 (DTP) sugerem que o sólido MgO contém vários tipos de sítios, resultados consistentes com dados de infravermelho (IV), que mostram que o CO_2 adsorve de 3 formas diferentes dependendo da força dos sítios básicos envolvidos. O pico de dessorção que aparece a baixa temperatura (100 - 145°C) corresponde à adsorção sobre grupos OH, sítios básicos fracos. Moléculas adsorvidas na forma bidentada sobre pares Mg-O dessorvem a temperaturas intermediárias

(170-225°C) e, finalmente, o pico de dessorção a temperatura mais alta (240-345°C) corresponde ao CO₂ fortemente adsorvido na forma unidentada sobre sítios básicos O²⁻. Como visto na tabela, a mais alta basicidade determinada por unidade de área (MgO-7) foi obtida para o sólido preparado a partir da calcinação de MgCO₃ por 6 horas e a mais baixa basicidade para o sólido MgO-4 preparado por precipitação de MgSO₄ e calcinado por 2 horas.

Tabela 2.7. Propriedades texturais e parâmetros de basicidade para óxidos de magnésio. ARAMENDÍA et al. (2003).

Óxido de Magnésio	Área BET (m ² /g)	Número de sítios básicos (μmol CO ₂ /m ² de MgO)	Proporção de sítios básicos (%) ^a		
			Fraco	Médio	Forte
MgO-1	11,5	112,58	-	-	-
MgO-2	110,8	103,55	14,6 (128)	38,6 (171)	46,8 (264)
MgO-3	123,7	72,54	13,1 (102)	35,5 (190)	51,4 (296)
MgO-4	162,5	44,23	22,6 (144)	37,8 (222)	39,6 (345)
MgO-5	39,9	128,67	17,0 (100)	23,7 (212)	59,3 (297)
MgO-6	100,4	48,02	25,0 (108)	35,8 (168)	39,2 (240)
MgO-7	71,2	225,16	11,6 (106)	30,2 (184)	53,2 (270)

^a Temperatura de dessorção máxima é mostrada em parêntesis.

As propriedades ácido-base de óxidos puros de MgO e Al₂O₃ e de hidrotalcitas sintetizadas com frações de cátions trivalentes (Al/Al+Mg) na faixa entre 0,1 e 0,9 estudadas por DÍEZ et al. (2003) foram medidas por dessorção a temperatura programada de NH₃ e CO₂. Amostras calcinadas a 400°C foram tratadas em corrente de nitrogênio a 400°C por uma hora e expostas a 3,09% de CO₂ em N₂ até que a saturação da cobertura fosse atingida a temperatura ambiente. O CO₂ adsorvido fracamente foi removido pela passagem de N₂ a temperatura ambiente por uma hora; a seguir a temperatura foi incrementada de 25°C até 400°C para efetuar a dessorção. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Caracterização de propriedades ácido-básicas de MgO, Al₂O₃ e amostras Mg_yAlO_x. Díez et al. (2003).

Amostra	Fração de cátions trivalentes (Al/Al+Mg)	Densidade de sítios básicos (μmol/m ²)	Densidade de sítios ácidos (μmol/m ²)
		Total de CO ₂ envolvidos	Total de NH ₃ envolvidos
MgO	0,00	5,74	0,12
Mg ₉ Al _x	0,10	7,40	0,16
Mg ₅ Al _x	0,17	3,58	0,13
Mg ₃ Al _x	0,25	2,59	0,10
Mg ₁ Al _x	0,50	2,48	0,18
Mg _{0,5} Al _x	0,67	0,91	0,28
Mg _{0,33} Al _x	0,75	0,40	0,37
Mg _{0,2} Al _x	0,83	0,64	0,58
Mg _{0,11} Al _x	0,90	0,26	0,57
Al ₂ O ₃	1,00	0,06	0,81

Em geral, a densidade de sítios básicos diminui com o aumento da quantidade de alumínio no catalisador. Os perfis de DTP sugerem que as superfícies de MgO e dos óxidos mistos não são uniformes e contém vários tipos de CO₂ adsorvido como já discutido anteriormente. Os bicarbonatos são claramente as espécies predominantes formadas sobre Al₂O₃ ao se realizar a adsorção a temperatura ambiente. Em relação às propriedades ácidas da superfície, o total de sítios ácidos é baixo no óxido de magnésio, mas aumenta com o aumento do alumínio em hidrotalcitas com a fração de cátions trivalentes acima de 0,5.

A determinação de sítios básicos por dessorção a temperatura programada (DTP) de CO₂ de hidrotalcitas MgAl e MgCr calcinadas a 500 °C (PADMASRI et al., 2002) e com fração de cátions trivalentes (Al/Al+Mg)=0,33 indicaram que a densidade total de sítios básicos foi maior para a amostra MgAl, atingindo o valor de 36,42 μmol/m²,

enquanto a amostra MgCr tem apenas $4,89 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Este comportamento foi atribuído a formação da fase espinélica MgCrO_4 .

Reações químicas catalisadas por sólidos ácidos e básicos com frequência requerem de reagentes, intermediários ou complexos ativados que interajam com várias funções da superfície. IGLESIA et al. (1997) reportaram os resultados de diversas reações que envolvem catalisadores bifuncionais.

As reações de condensação sobre óxidos metálicos são reações bifuncionais que envolvem pares de sítios ácido-base. Em particular reações de condensação de álcoois, aldeídos e cetonas ocorrem sobre óxidos básicos, entre eles MgO e CaO. A etapa inicial envolve a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono vizinho ao grupo carbonila por um sítio básico e formação de um ânion tipo enolato estabilizado por um cátion metálico. Esta etapa é seguida pela condensação com outras moléculas contendo o grupo carbonila e por eliminação da água das espécies aldólicas para produzir compostos α - β insaturados.

PARENTIS et al. (2000), determinaram os sítios ácidos através de adsorção de piridina em catalisadores de Cr/SiO₂ e verificaram a atividade em reações de oxidesidrogenação de alcanos (propano) e álcoois primários (etanol). Os catalisadores foram preparados por troca iônica, utilizando como precursores óxido de cromo(III) e SiO₂ como suporte. Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo a pressão atmosférica e temperaturas de 225 até 540°C. Na reação com propano observou-se que para baixos teores de metal, a atividade catalítica por mol de cromo é alta. Depois a atividade diminui ao aumentar o conteúdo de cromo, porém a proporção entre a velocidade de reação e a quantidade de piridina tipo Lewis é aproximadamente constante tanto para 0,43 como para 2,4% de cromo, o que indicaria que a velocidade está relacionada com este tipo de centro ativo. Em reações de etanol, a atividade catalítica por mol de cromo mostra semelhança com a reação de propano, observando-se também que para baixos teores de cromo a atividade é superior. Assim, a maior velocidade por sítio ativo é dada para baixos teores de cromo (0,43%), do que aqueles com maior percentagem (2,4%), que pode ser atribuído à presença de centros ativos relacionados a espécies de cromo (III) isoladas. Finalmente estes catalisadores apresentam boa atividade catalítica em reações de oxidesidrogenação de álcoois primários (etanol, 1-propanol, 1-butanol), obtendo-se os respectivos aldeídos com elevada seletividade.

LUSVARDI et al. (1995), estudaram as reações de desidratação e desidrogenação de álcoois sobre TiO_2 . A adsorção de etanol e dessorção de produtos foram analisadas através da reação a temperatura programada. Foi observado que o etanol desorve a baixas temperaturas (cerca de 127°C), muito perto da água (cerca de 157°C). A altas temperaturas foi observada a dessorção de produtos de acordo com a seguinte ordem: éter etílico < butadieno < etileno < etano < buteno < água. A evolução destes produtos a altas temperaturas, com a exceção de butadieno, foi atribuída à decomposição de grupos etóxido sobre a superfície de titânia. O comportamento da reação sobre TiO_2 é explicado em termos de coordenação superficial dos cátions e não da estrutura total do cristal.

A primeira etapa de decomposição de etanol em espécies de etóxidos é importante para a formação de intermediários aldeídicos que podem contribuir para a formação de produtos de condensação dentre eles o n-butanol.

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo apresentam-se descrições das técnicas experimentais usadas para preparar materiais do tipo Hidrotalcita MgAlCr, das técnicas de caracterização físico-química e dos testes de reação dos catalisadores na conversão de etanol em fase vapor.

3.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os compostos foram sintetizados pelo método da co-precipitação baseado na sistemática descrita por REICHLE (1986), com substituição de alumínio por cromo na hidrotalcita Mg-Al nas proporções de 0, 5, 10, 50, 80 e 100 % e razões molares $(Al + Cr)/(Mg + Al + Cr)$ de 0,2, 0,25 e 0,33, que representam as frações de cátions trivalentes utilizadas nas soluções de síntese. Foram realizadas 14 sínteses e a sistemática geral de preparação dos catalisadores está ilustrada na Figura 3.1.

3.1.1. Hidrotalcita Mg-Al

Na síntese da hidrotalcita MgAl com fração de cátions trivalentes de 0,20, foram preparadas duas soluções: uma solução A contendo 244 g de nitrato de magnésio hexahidratado (Merck, com grau de pureza de 99%) e 91,2 g de nitrato de alumínio nonahidratado (Merck com grau de pureza de 98,5%) diluídos em 560 ml de água deionizada, e uma solução B, contendo 80 g de hidróxido de sódio (Merck, com grau de pureza de 99%) e 112 g de carbonato de sódio anidro (Merck, com grau de pureza de 99,9%), diluídos em 910 ml de água deionizada.

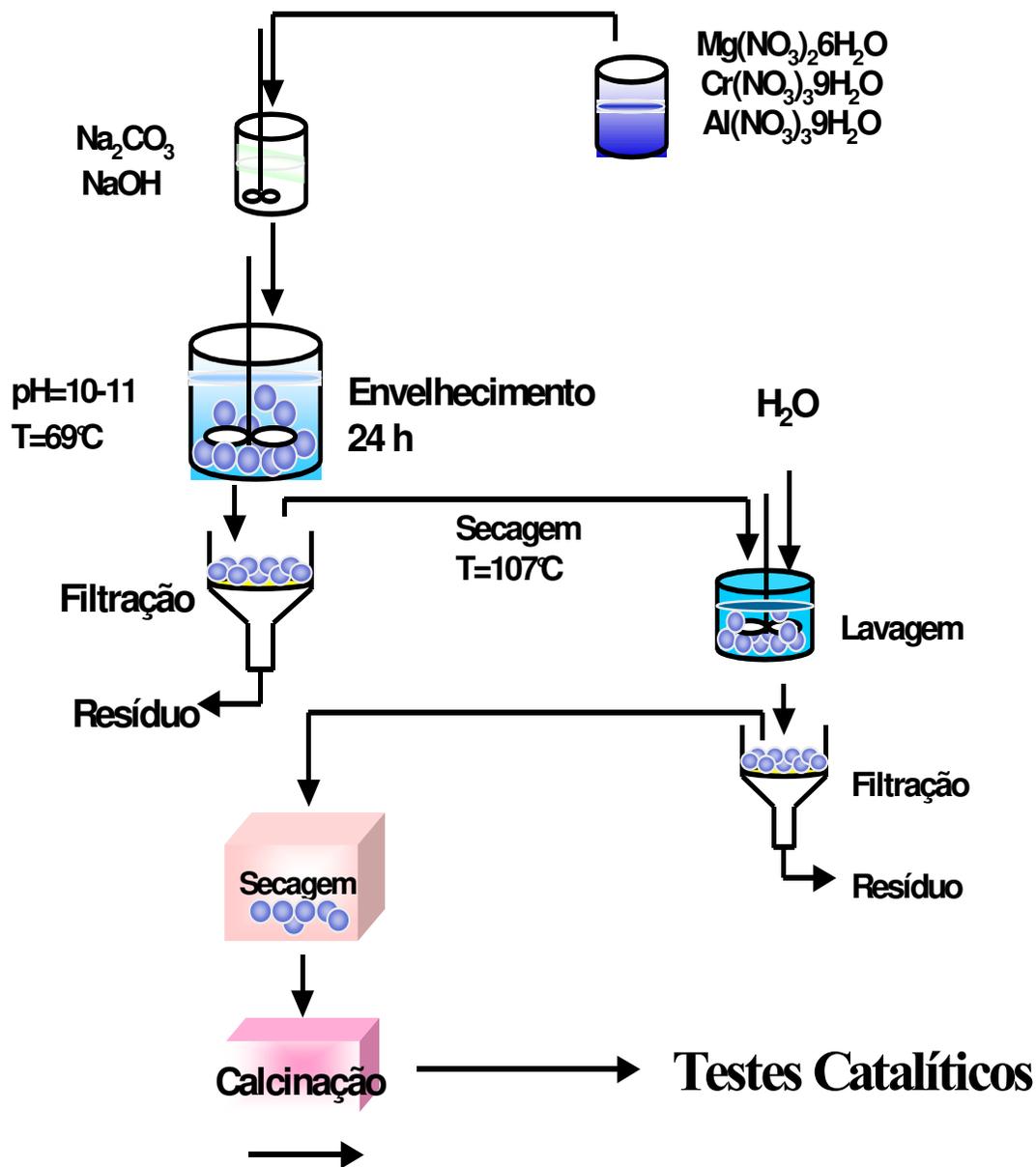


Figura 3.1. Representação esquemática de preparação de catalisadores.

A solução A foi adicionada à solução B com uma vazão de cerca de 5ml/min sob agitação contínua a uma velocidade de 510 r.p.m., utilizando um agitador mecânico marca FISATOM, modelo 713 D, ao longo de duas horas e meia à temperatura de 29°C. Ao término da adição, a mistura foi agitada por 20 minutos. O gel assim obtido foi envelhecido a 69°C por 24 horas nas mesmas condições de agitação.

Ao final do envelhecimento, mediu-se o pH do gel, deixou-se esfriar no ambiente por uma hora e filtrou-se sob vácuo utilizando papel de filtro quantitativo Whatman N.º 41. A torta úmida foi secada em uma estufa a 107°C por 18 horas.

O material sólido obtido foi pré -moído e lavado com alíquotas de 500 ml de água deionizada quente, aproximadamente a 90°C; o sólido permaneceu em contato com a água em estágios de 20 minutos, até atingir o pH final de 7 na água de lavagem. Utilizou-se aproximadamente de 5 a 6 litros de água deionizada na lavagem. Logo após, o material sólido foi secado em estufa por 6 horas. Finalmente o sólido seco foi moído e classificado utilizando peneiras PRODUTEST da Artlab; nos testes catalíticos foram utilizadas partículas com granulometria entre 0,149 e 0,297 mm.

A preparação das hidrotalcitas MgAl com fração de cátions trivalentes de 0,25, seguiu a mesma metodologia anterior, variando as quantidades dos sais utilizados. Foram utilizadas 230,5g de nitrato de magnésio hexahidratado (Merck, com grau de pureza de 99%) e 112,5g de nitrato de alumínio nonahidratado (Merck com grau de pureza de 98,5%) diluídos em 560 ml de água deionizada. As quantidades de hidróxido de sódio e carbonato de sódio anidro foram as mesmas.

3.1.2 Hidrotalcitas Mg-Al-Cr

Nestas sínteses fez-se a substituição parcial do alumínio pelo cromo na solução de síntese A nas proporções de 5, 10, 50 e 80 % para frações de cátions trivalentes de 0,2 e 0,25 e, para a fração molar de 0,33, com substituição de 5% e 80%. As quantidades de reagentes utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1 e 3.2 abaixo; as quantidades de água foram iguais aquelas do item anterior.

Tabela 3.1. Massa de reagentes utilizados na preparação de hidrotalcitas com 5, 10, 50 e 80 % de alumínio substituído por cromo e fração de cátions trivalentes de 0,20.

Porcentagem de Al substituído por Cr (%) Massa de reagentes (g)	Materiais Sintetizados			
	5%	10%	50%	80%
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [Merck]	246	246	246	246
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O [Merck]	85,5	81,0	45,0	18,0
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O [Vetec]	4,80	9,60	48,0	76,8
Na ₂ CO ₃ [Merck]	112	112	112	112
NaOH [Merck]	80,0	80,0	80,0	80,0

Tabela 3.2. Massa de reagentes utilizados na preparação de hidrotalcitas com 5, 10, 50 e 80 % de alumínio substituído por cromo e fração de cátions trivalentes de 0,25.

Porcentagem de Al substituído por Cr (%) Massa de reagentes (g)	Materiais Sintetizados			
	5%	10%	50%	80%
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [Merck]	230	230	230	230
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O [Merck]	107	101	56,2	22,5
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O [Vetec]	6,00	12,0	60,0	96,0
Na ₂ CO ₃ [Merck]	112	112	112	112
NaOH [Merck]	80,0	80,0	80,0	80,0

Hidrotalcitas preparadas com razão molar de 0,33 e com 5% e 80% de substituição de alumínio por cromo seguiram a mesma sistemática de preparação. No processo de lavagem, o tempo de contato da água deionizada quente com o sólido foi também de 20 minutos em cada lavagem até atingir o pH final de 7.

3.1.3. Hidrotalcita Mg-Cr

O procedimento das sínteses com substituição total de alumínio por cromo também foi baseado na sistemática de REICHLE (1986). Para a fração de cátions trivalentes x igual a 0,20 utilizou-se uma solução A com 246 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 96,0 g de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ diluídos em 560 ml de água deionizada, e uma solução B com 80,0 g de NaOH e 112 g de Na_2CO_3 dissolvidos em 910 ml de água deionizada. As outras condições de processo como envelhecimento, filtração e secagem foram as mesmas utilizadas para os materiais sintetizados anteriormente. Para a preparação das hidrotalcitas com razão molar de 0,25 a solução A consiste em 230g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com 120g de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e utilizaram-se as mesmas quantidades de NaOH e Na_2CO_3 .

Dispõe-se ainda de materiais com proporções de 0, 10, 50 e 100% de alumínio substituído por cromo e fração de cátions trivalentes de 0,33, sintetizados no trabalho de mestrado, e que serão utilizados aqui para realizar testes catalíticos. Neste trabalho propõem-se variar as frações dos cátions trivalentes com o objetivo de obter catalisadores mais básicos que são utilizados nas reações de condensação aldólica.

3.1.4. Hidrotalcitas com tratamento hidrotérmico a 150°C

A preparação destas hidrotalcitas realizou-se num reator cilíndrico de aço inoxidável fechado com recobrimento de teflon. Utilizou-se o mesmo método de coprecipitação com as mesmas quantidades de sais descritas anteriormente. A sistemática de preparação é a mesma, com exceção do processo de envelhecimento onde a temperatura utilizada foi de 150°C e o tempo de 48 horas. A suspensão foi filtrada e lavada com pequenas alíquotas de água deionizada quente, aproximadamente a 90°C, até atingir o pH final de 7 na água de lavagem. Depois o sólido foi secado a temperatura ambiente. Finalmente o sólido obtido foi armazenado em frascos de vidro.

3.1.5. Tratamento térmico dos materiais

O tratamento térmico das amostras sintetizadas foi feito a temperatura de 650°C, utilizando uma mufla com temperatura programável. O procedimento experimental foi o seguinte:

- Um cadinho com 1 a 2 gramas de sólido foi levado à mufla e aquecido até 150°C com uma taxa de aquecimento de 5°/min; esta temperatura foi mantida por uma hora.
- O aquecimento foi continuado até 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a temperatura mantida por uma hora para facilitar a remoção de voláteis formada no processo de calcinação.
- O tratamento foi então finalizado com aquecimento até a temperatura de calcinação desejada com uma taxa de 10°/min, e esta temperatura mantida por duas horas.

Após a calcinação as amostras foram transferidas a um dessecador, resfriadas, pesadas e utilizadas. O material não utilizado foi armazenado em frascos de vidro. A nomenclatura utilizada na identificação das amostras é apresentada na Tabela 3.3. Por exemplo, 20HT5Cr, representa o composto sintetizado com uma razão molar de 0,20 e 5% de substituição de alumínio por cromo.

Tabela 3.3. Nomenclatura das amostras de hidrotalcitas MgAlCr.

$\frac{\text{Al+Cr}}{\text{Mg+Al+Cr}}$	Percentagem de alumínio substituído por cromo (%)					
	0	5	10	50	80	100
0,20	20HT0Cr	20HT5Cr	20HT10Cr	20HT50Cr	20HT80Cr	20HT100Cr
0,25	25HT0Cr	25HT5Cr	25HT10Cr	25HT50Cr	25HT80Cr	25HT100Cr
0,33	33HT0Cr	33HT5Cr	33HT10Cr	33HT50Cr	33HT80Cr	33HT100Cr

Os materiais calcinados serão identificados com o acréscimo da temperatura de calcinação, por exemplo, 25HT5Cr650 representa o composto com razão molar x

$[(Al+Cr)/(Mg+Al+Cr)]$ igual a 0,25, com substituição de 5% de alumínio por cromo e calcinado a 650°C.

A Tabela 3.4 apresenta a nomenclatura utilizada na identificação das amostras sintetizadas com tratamento hidrotérmico da suspensão a 150°C.

Tabela 3.4. Nomenclatura das amostras de hidrotalcitas MgAlCr com tratamento hidrotérmico a 150°C.

$\frac{Al+Cr}{Mg+Al+Cr}$	Percentagem de alumínio substituído por cromo (%)			
	0	100	0	100
	Não calcinado		Calcinado	
0,20	20HT0CrT	20HT100CrT	20HT0Cr650T	20HT100Cr650T
0,25	25HT0CrT	25HT100CrT	25HT0Cr650T	25HT100Cr650T

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A introdução de cromo nas hidrotalcitas Mg/Al pode alterar a estrutura do sólido e a atividade e seletividade em reações químicas. Daí, a necessidade de caracterizar as propriedades do sólido. Neste trabalho, as técnicas de análise utilizadas na caracterização dos materiais sintetizados e calcinados foram:

- Difractometria de raios -X (DRX)
- Fluorescência de raios -X (FRX)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Adsorção de Nitrogênio
- Adsorção Química de CO₂

3.2.1. Difractometria de raios-X

As hidrotalcitas preparadas e calcinadas foram analisadas por Difractometria de raios-X em policristais, em um Difrátômetro marca Philips, modelo X'Pert PW3050 com monocromador de grafite pirolítico para feixe difratado e radiação de cobre $\text{CuK}\alpha$. A varredura das amostras foi feita numa taxa de $0,020^\circ/\text{s}$, o comprimento de onda de radiação de cobre é $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. Os dados obtidos foram analisados e tratados através de um software PC-APD, que auxilia na identificação das formas cristalinas do composto. Estas análises foram feitas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.2.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise química das amostras sem calcinar foi realizada em um espectrômetro analítico de fluorescência de raios X seqüencial marca Philips, PW2404, equipado com tubo de raios X que usa ânodo de ródio e potência máxima de 4 KW. As amostras foram pré-calcinadas para determinar a perda ao fogo a 1000°C por 1,5 h. Após se procede a preparação de vidros para ser analisados por espectrometria de fluorescência de raios X. Para o preparo do vidro a amostra calcinada é fundida com tetraborato de lítio na proporção de 1:7 (amostra: tetraborato de lítio). Para as amostras com maior percentagem de cromo os discos foram feitos com proporções maiores, por exemplo, a amostra 33HT50Cr utilizou a proporção 1:10. Nas amostras com 80 e 100% de alumínio substituído por cromo a proporção aumentou para 1:50; estas foram fundidas com tetraborato e metaborato de lítio. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Geoquímica Analítica, do Instituto de Geociências da UNICAMP.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica mede a resposta de um sólido submetido à radiação por ondas eletromagnéticas ou partículas. A resposta pode ser medida por varredura ou absorção destas radiações ou pode também envolver absorção seguida por emissão de outro tipo de radiação. Esta técnica permitirá determinar a morfologia através do mapeamento da

imagem dos sólidos e do hábito cristalino. As análises foram feitas em um Microscópio de Varredura, marca LEICA, modelo Leo 440i acoplado ao Espectrômetro de Dispersão de energia de raios X que opera com uma potência máxima de 30 KV, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.2.4. Análise de adsorção de N₂

Com a finalidade de determinar a área superficial, volume e distribuição de mesoporos, e presença de microporos dos compostos preparados utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio em um equipamento marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

As amostras não calcinadas foram pré-tratadas em uma estufa à temperatura de 90°C por 24 horas e imediatamente foram submetidas à temperatura de 100°C sob vácuo por duas horas no equipamento. Os materiais calcinados foram apenas tratados a temperaturas de 150°C sob vácuo por duas horas no equipamento, antes de executar a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3K. A massa usada para as diversas amostras encontra-se na faixa de 0,26 a 0,30 mg.

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas foram utilizadas para a determinação da área superficial pelo método BET, da área superficial isenta de microporos e do volume de microporos utilizando o gráfico t e da distribuição cumulativa de poros pelo método BJH.

3.2.5. Análise de adsorção de CO₂

A quimissorção de CO₂ foi utilizada para a quantificação dos sítios básicos dos materiais e da força dos sítios em hidrotalcitas MgAlCr. Antes da análise as amostras foram calcinadas e a adsorção química de CO₂ foi efetuada na faixa de temperatura de 50 a 400°C. O procedimento é descrito nas seguintes etapas:

- 1° Tratamento térmico por uma hora a 400°C, sob vácuo, após aquecimento com uma taxa de 10°/min.
- 2° Adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 mmHg a 20 mmHg na temperatura de 400°C.
- 3° Dessorção de CO₂ a 400°C, sob vácuo, por 15 minutos.
- 4° Nova adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 mmHg a 20 mmHg na temperatura de 400°C.
- 5° Dessorção de CO₂ a 400°C, sob vácuo, por uma hora, para limpeza da superfície.
- 6° Repetição das etapas 2 a 5.
- 7° Redução da temperatura sob vácuo até 200°C e estabilização do sistema por 5 minutos. Adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 mmHg a 20 mmHg nesta temperatura, dessorção sob vácuo por 15 minutos e nova adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 a 20 mm Hg.
- 8° Tratamento térmico sob vácuo a 400°C, para limpeza da superfície, por uma hora.
- 9° Redução da temperatura sob vácuo até 100°C e estabilização do sistema por 5 minutos. Adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 mmHg a 20 mmHg nesta temperatura, dessorção sob vácuo por 15 minutos e nova adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 a 20 mm Hg.
- 10° Tratamento térmico sob vácuo a 400°C, para limpeza da superfície, por uma hora.
- 11° Redução da temperatura sob vácuo até 50°C e estabilização do sistema por 5 minutos. Adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 mmHg a 20 mmHg nesta temperatura, dessorção sob vácuo por 15 minutos e nova adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 a 20 mm Hg.

12° Tratamento térmico sob vácuo a 400°C, para limpeza da superfície, por uma hora.

13° Adsorção de CO₂ na faixa de pressão de 5 a 20 mm Hg na temperatura de 400°C, dessorção sob vácuo por 15 minutos e nova adsorção de CO₂ na faixa de 5 a 20 mm Hg.

As análises foram realizadas em um equipamento marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 300, 325, 350 e 375°C e pressão atmosférica em um microrreator tubular contendo um leito fixo da amostra calcinada. As massas de catalisador utilizadas nos testes foram de 0,3, 0,5 e 1,0 g. Etanol (Merck, pureza de 99,8%) foi alimentado continuamente ao reator a taxa de 2,27 g/h, juntamente com uma corrente de nitrogênio (White Martins, pureza de 99,996%), mantendo a relação molar N₂/Etanol em 2.

3.3.1. Características do leito catalítico

O leito catalítico, ilustrado na Figura 3.2, consiste de uma base de lã de quartzo, seguida da massa de catalisador utilizada nos diferentes testes de reação. Com a finalidade de separar o catalisador do inerte usado no empacotamento do volume restante do reator, foi colocada novamente acima do catalisador uma quantidade pequena de lã de quartzo. Cerca de 8 a 9 gramas de carbeto de silício foram utilizadas como material inerte para o preenchimento do reator, deixando livre aproximadamente 3 cm na parte superior do reator.

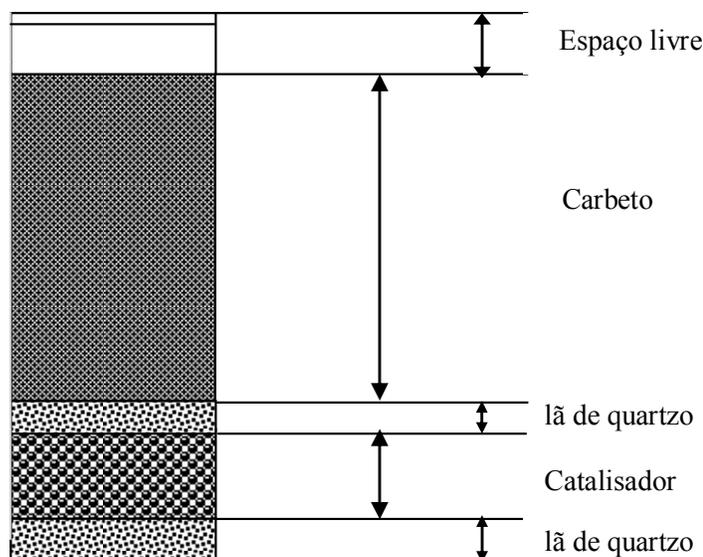


Figura 3.2. Empacotamento do reator para realizar os testes catalíticos.

3.3.2. Instalação experimental

O fluxograma da instalação experimental de testes catalíticos é apresentado na Figura 3.3. Nitrogênio foi alimentado ao sistema diretamente do cilindro através de válvulas reguladoras de pressão. A vazão de nitrogênio foi controlada através da queda de pressão em um tubo capilar e da regulagem de uma válvula agulha. A pressão na entrada do reator foi acompanhada pelo manômetro M.

Etanol é alimentado separadamente através de uma bomba, tipo infusão, controlada por uma fonte de alimentação de corrente contínua com voltagem variável.

O reator, constituído de um tubo de aço inox com diâmetro interno de 4 mm, foi aquecido em um forno elétrico marca TERMOQUIP, formado por um bloco de alumínio e seis resistências elétricas. A linha de saída do reator, que conduz a massa reagente ao cromatógrafo, é aquecida com resistências elétricas comerciais de níquel-cromo para evitar a condensação dos produtos.

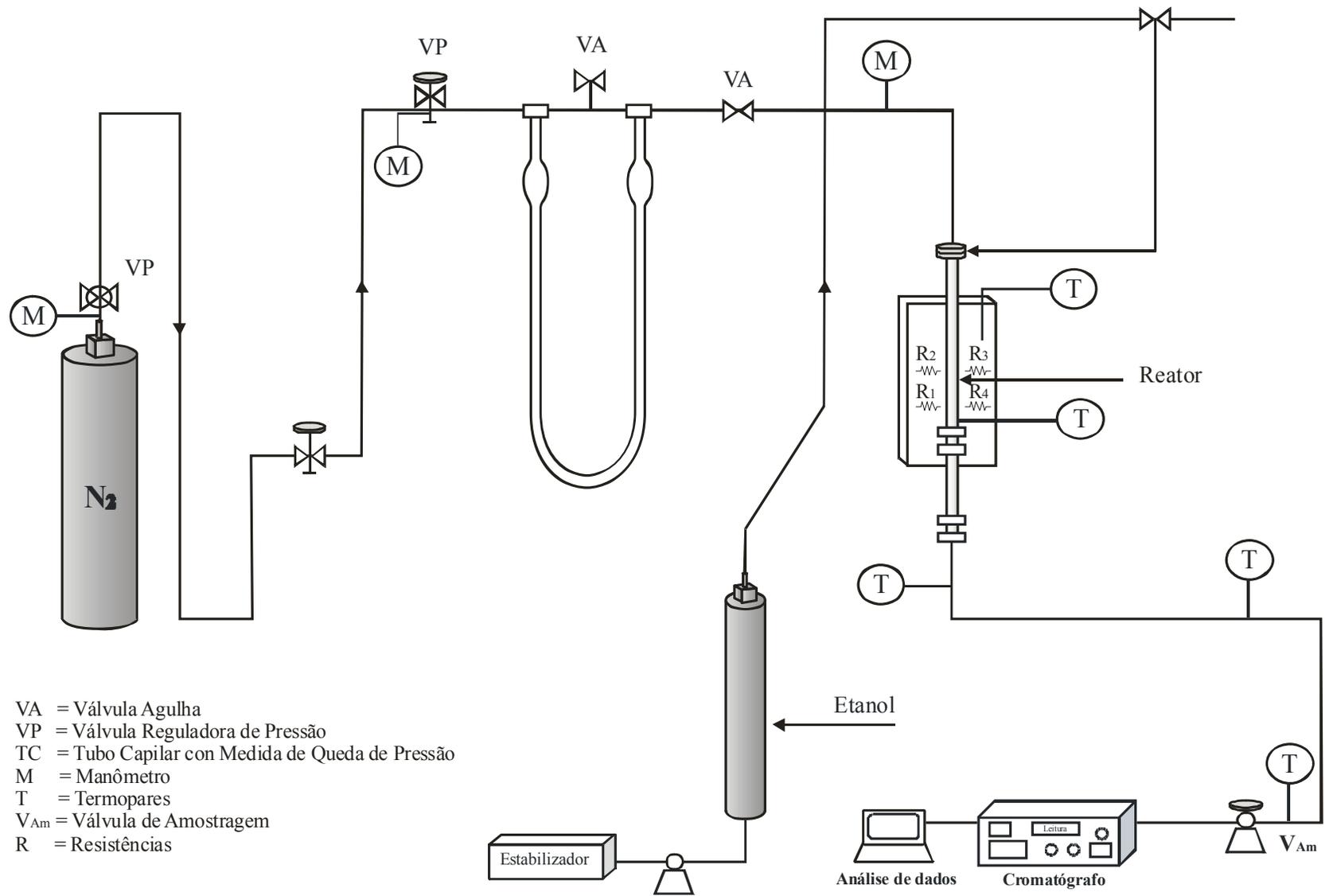


Figura 3.3. Fluxograma da instalação experimental

As tubulações do equipamento e as conexões com as válvulas são de aço inoxidável AISI 304. Na saída do reator as tubulações aquecidas são revestidas por fibra de amianto e cobertas com papel de alumínio com a finalidade de evitar perdas de calor.

A identificação de produtos de reação é realizada num cromatógrafo a gás acoplado ao sistema, utilizando H₂ como fonte de gás de arraste, por apresentar alta sensibilidade à condutividade térmica. O sistema cromatográfico é constituído basicamente de um detetor de condutividade térmica universal, válvulas de amostragens para se realizar injeções de amostras líquidas e gasosas e coluna cromatográfica empacotada de aço inoxidável. O sinal do detetor é processado num computador acoplado ao sistema.

3.3.3. Metodologia de trabalho

3.3.3.1. Sistema N₂-Etanol

Uma vez feito o empacotamento do reator, realiza-se o teste catalítico através do seguinte procedimento:

- Aquecimento do sistema em corrente de nitrogênio até a temperatura de 150°C, mantendo-a por uma hora, e depois até 400 °C, mantendo-a por mais uma hora.
- Aquecimento paralelo do cromatógrafo, coluna, vaporizador e medições das vazões de hidrogênio na saída do cromatógrafo.
- Redução da temperatura do reator para 300°C. Nestas condições mede-se a vazão de nitrogênio na saída do sistema utilizando um bolhómetro.
- Efetuada a estabilização a 300°C, é iniciada a alimentação de 2,27 g/h de etanol. Após 25 minutos, foram realizadas análises cromatográficas da massa reagente pelo período de três horas de operação do reator em intervalos de 14 minutos.

Este mesmo procedimento foi utilizado para as temperaturas de reação de 325, 350 e 375°C. Foi realizado um teste em branco com o mesmo procedimento experimental e parâmetros anteriormente definidos, excluindo o catalisador e mantendo o carbeto silício.

3.3.3.2. Sistema N₂-Etanol-H₂O

Utilizou-se uma mistura azeotrópica de etanol (Etanol/H₂O=95/5g) para realizar os testes catalíticos sobre hidrotalcitas calcinadas a 650°C. Os materiais testados foram com as frações de cátions trivalentes de 0,20 e temperatura de reação de 350°C. Feito isso, seguiu-se a mesma metodologia experimental usada no sistema N₂-EtOH.

3.3.3.3. Reação com catalisador impregnado com NaNO₃

Hidrotalcitas calcinadas com 10% e 100% de alumínio substituído por cromo com fração de cátions trivalentes de 0,20 foram impregnadas com 0,0185g de NaNO₃, que corresponde a 1% de sódio. Depois disso, novamente as amostras foram calcinadas a temperatura de 650°C seguindo tratamento térmico descrito anteriormente, utilizando uma mufla com temperatura programável. Após a calcinação, as amostras foram colocadas no reator de leito fixo para realizar o teste catalítico na temperatura de reação de 350°C.

3.3.4. Análise dos produtos da reação de etanol

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa por um período de 3 horas, utilizando um cromatógrafo a gás modelo C.G.35. Este cromatógrafo foi operado com uma coluna de separação C.G.6095 PORAPAK Q de aço inoxidável com as seguintes características: comprimento de 2m, diâmetro externo 1/8", diâmetro interno 2mm. e granulometria de empacotamento de 80/100 mesh. Foi utilizada uma coluna vazia como referência. As variáveis de operação para a separação e identificação dos compostos foram:

Gás de Arraste	H ₂
Vazão de H ₂	30ml/min
Temperatura da Coluna	170°C
Temperatura do Vaporizador	176°C
Temperatura do Detetor	227°C

Corrente do Detetor	172mA
Temperatura da válvula de amostragem	184°C

Nestas condições operacionais é possível separar o reagente e todos os produtos da reação do etanol na saída do reator, tais como nitrogênio, etanol, água, etileno, éter etílico, acetaldeído, acetato de etila, butiraldeído e crotonaldeído e butanol. O cromatograma ilustrativo é apresentado na Figura 3.4, abaixo.

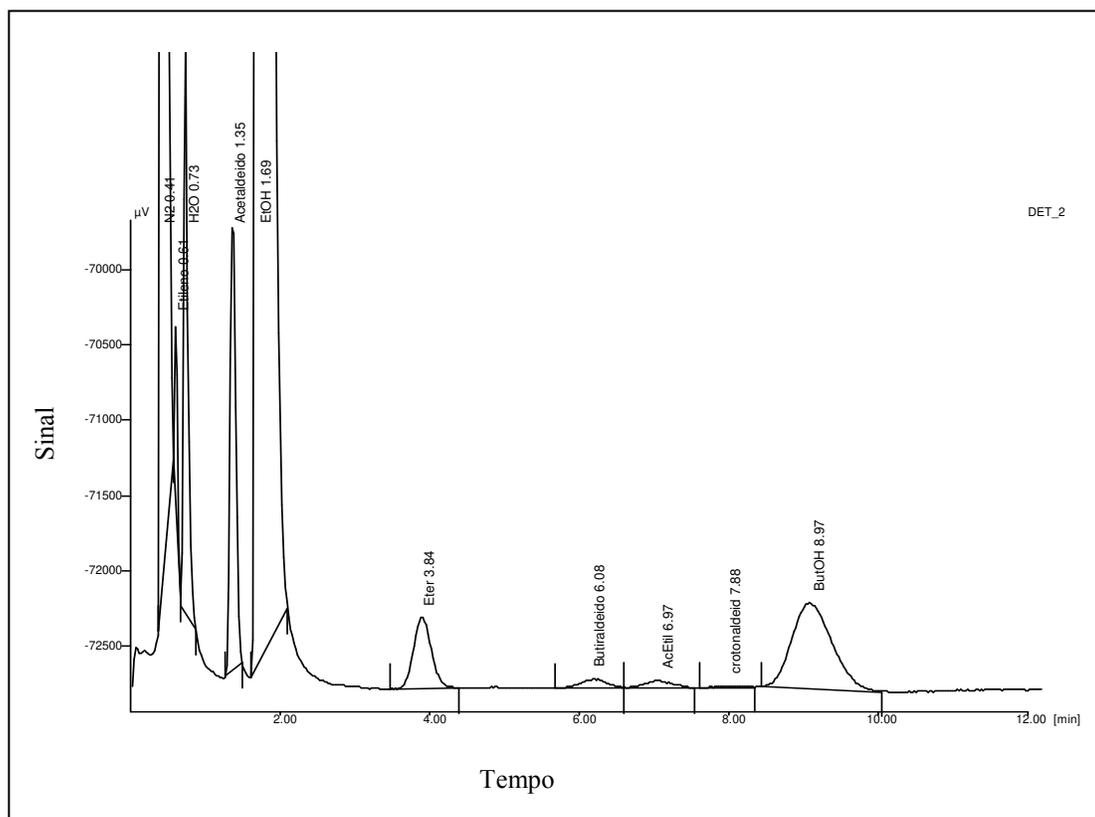


Figura 3.4. Cromatograma ilustrativo dos compostos identificados na coluna PORAPAK Q

Efetua-se o condicionamento da coluna cromatográfica pelo menos uma vez por semana para manter a vida útil e/ou eliminar alguns materiais indesejáveis que podem ficar retidos na coluna, melhorando o controle de todo o sistema para uma boa coleta de dados experimentais.

O maior tempo de retenção para a identificação destas substâncias foi de 10 minutos. A partir dos cromatogramas foi possível a determinação quantitativa de área dos

picos utilizando um software fornecido pela BORWIN. Uma vez feita a normalização destas áreas com fatores respostas tabelados para cada substância, procedeu-se ao cálculo das percentagens de conversão e rendimento global para cada substância de acordo com as seguintes equações:

Conversão total de etanol:

$$X_{\text{total}} = \left(\frac{\text{quantidade total de etanol consumido}}{\text{quantidade total de etanol alimentado}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

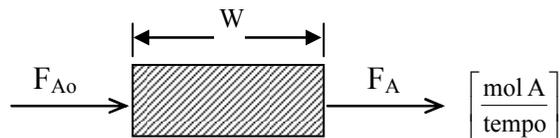
Conversão parcial de etanol no produto i:

$$X_i = \left(\frac{\text{quantidade de etanol consumida para formar o produto i}}{\text{quantidade de etanol alimentada}} \right) \times 100 \dots\dots (2)$$

Rendimento global do componente i:

$$\eta_i = \left(\frac{\text{quantidade de etanol consumida para formar o produto i}}{\text{quantidade total de etanol consumida}} \right) \times 100 \dots\dots (3)$$

Foi também feito o balanço integral do componente A (Etanol) no reator:



Taxa de entrada de A - Taxa de saída de A - Taxa de consumo de A = Taxa de acúmulo de A

Em regime permanente:

Taxa de entrada de A - Taxa de saída de A - Taxa de consumo de A = 0

$$F_{A0} - F_A - (r_p) W = 0 \dots\dots\dots (4)$$

onde r_p (moles de A/tempo*massa de catalisador) é a taxa média global de consumo de etanol por unidade de massa de catalisador.

Assim:

$$r_p = \frac{F_{A_0} - F_A}{W} \dots\dots\dots (5)$$

Em função da área superficial do catalisador (A_{BET}), a taxa média global de reação será:

$$r_s = \frac{F_{A_0} X_A}{A_{BET} W} = \frac{F_{A_0} - F_A}{A_{BET} W} \dots\dots\dots (6)$$

De maneira análoga, a taxa média global de conversão de etanol no produto i por unidade de área BET é dada por:

$$r_{si} = \frac{F_{A_0} X_{A_i}}{A_{BET} W} \dots\dots\dots (7)$$

Os cálculos de conversões totais, conversões parciais de etanol em cada produto e rendimentos globais são apresentadas no Apêndice IV.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentadas, inicialmente, algumas características das hidrotalcitas observadas durante a síntese. Depois disso, serão discutidos os resultados das caracterizações físico-químicas destes materiais através de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, EDX, adsorção de nitrogênio e adsorção química de CO₂. Finalmente serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos.

4.1. SÍNTESE E CALCINAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais tipo hidrotalcita Mg-Al-Cr, preparados pelo método de coprecipitação, com a substituição de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl, nas proporções de 0, 5, 10, 20, 50, 80 e 100 % com frações de cátions trivalentes de 0,20 e 0,25, além dos materiais com fração de 0,33 e substituição de 5 e 80% de alumínio por cromo, apresentaram características semelhantes aos compostos sintetizados por CABRERA NAVARRETE, (2002). Observou-se que à medida que se adiciona a solução de cor azul de sais de nitrato de cromo, alumínio e magnésio à solução básica de NaOH e Na₂CO₃, com pH aproximado de 1,5 e 13,5 respectivamente, há a formação imediata de precipitado. Ao término da adição, o gel formado, com pH aproximado de 11, apresentou uma coloração azul que mostra menor intensidade à medida que se reduz a quantidade de nitrato de cromo usado para a preparação destes compostos. O pH aproximadamente 11 do gel manteve-se constante durante os processos de envelhecimento tanto a 69°C como a 150°C.

Algumas das características observadas durante a preparação das hidrotalcitas são apresentadas na Tabela 4.1, de acordo com a nomenclatura apresentada no capítulo anterior. Por exemplo, 20HT10Cr representa o composto sintetizado com uma razão molar x de cátions trivalentes igual a 0,20 e 10% de substituição de alumínio por cromo. A viscosidade do gel formado na síntese decresceu quando se incrementou o teor de cromo e se diminuiu o valor de x . A quantidade de água utilizada na lavagem dos sólidos para atingir o pH final de 7 variou entre 5 e 6 litros. O sólido obtido após a secagem apresentou coloração violeta cuja intensidade depende do conteúdo de cromo; no entanto, as amostras sem cromo apresentaram uma coloração branca.

Tabela 4.1 Características observadas no processo de síntese

AMOSTRAS	Características		
	Viscosidade do gel	Quantidade de H ₂ O de lavagem até pH=7 (litros)	Cor do sólido
20HT0Cr	+++++	5,00	branco
20HT5Cr	+++++	6,00	violeta
20HT10Cr	+++++	6,00	violeta ++
20HT50Cr	++++	6,00	violeta ++++
20HT80Cr	++	5,50	violeta +++++
20HT100Cr	+	6,00	violeta ++++++
25HT0Cr	+++++	6,00	branco
25HT5Cr	+++++	5,00	violeta +
25HT10Cr	+++++	5,50	violeta +++
25HT50Cr	+++++	5,00	violeta +++++
25HT80Cr	+++	5,50	violeta +++++
25HT100Cr	+	5,75	violeta ++++++

Foram observadas em todas as amostras calcinadas em ar na temperatura de 650°C, alterações de cor variando entre diversos tons de verde (cor característica de Cr³⁺) até verde amarelado, com exceção da hidrotalcita MgAl de cor branca. Estas variações da cor aumentam à medida que se aumenta o teor de cromo e o valor de x. Além disso, os sólidos ao serem submetidos à calcinação, sofrem perdas de massa total que se encontram na faixa de 40 a 47%, sendo que a maiores perdas se dão em materiais que tem maior teor de cromo e maior valor da razão de x. As perdas instantâneas de massa com a temperatura são atribuídas as perdas de água, CO₂, etc. como verificadas pelas análises de ATG. [CABRERA NAVARRETE, 2002].

Os compostos sintetizados com tratamento térmico da suspensão (envelhecimento) a 150°C apresentam as mesmas características de cor observadas nas amostras sintetizadas com envelhecimento a 69°C.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1. Difractometria de raios-X

A seguir serão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas, antes e após a calcinação a 650°C, o tamanho dos cristalitos e a variação do parâmetro *a* da cela unitária. Difratogramas das amostras sintetizadas com temperatura de envelhecimento de 150°C são apresentados para os materiais sem cromo e com substituição total de alumínio por cromo.

Na Figura 4.1, são apresentados os difratogramas das hidrotalcitas sintetizadas com fração de cátions trivalentes igual a 0,2 e diferentes proporções de substituição de alumínio por cromo. Os difratogramas dos precursores sintetizados são típicos de hidrotalcitas e não apresentam reflexões associadas a outros compostos cristalinos tais como hidróxidos metálicos simples. Observa-se um deslocamento do ângulo 2θ entre 11,35 e 11,19° nas reflexões do plano (003) com o aumento da substituição de alumínio por cromo. O mesmo comportamento foi observado nas reflexões do plano (110) com valores de 2θ entre 60,35 e 59,91°. Neste caso, o deslocamento provocado foi atribuído à

incorporação de cromo; quanto maior o teor de cromo, maior o deslocamento do ângulo 2θ desse plano.

Nota-se na Figura que a cristalinidade dos materiais diminui com o aumento da substituição de alumínio por cromo e o incremento do raio iônico do cátion trivalente (raio iônico do $\text{Cr}^{3+} >$ raio iônico do Al^{3+}). Com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo, esta redução na intensidade das reflexões não poderia ser esperada, pois o raio iônico de cromo está mais próximo do raio do magnésio. Assim, seria de se esperar que o cromo provocasse menos distorções no ordenamento da camada tipo brucita e resultasse um material mais cristalino. Não sendo este o caso, é provável que as diferenças de cristalinidade destes compostos possam estar associadas a diferentes tamanhos dos cristalitos.

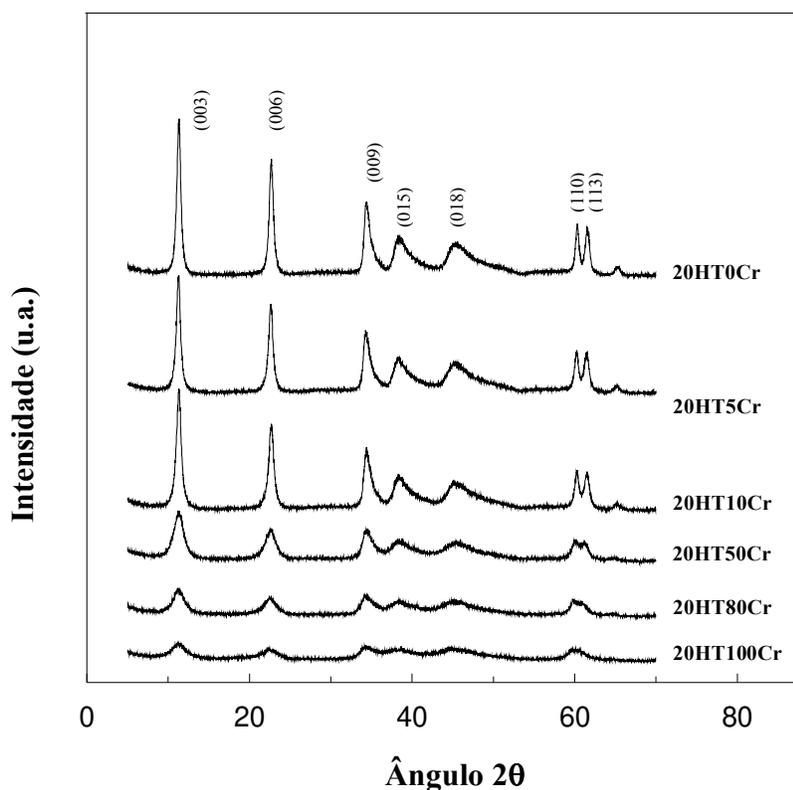


Figura 4.1. Difratomogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com $x=0,20$

Na Figura 4.2 são apresentados os difratogramas das hidrotalcitas com fração de cátions trivalentes igual a 0,25. Notam-se as mesmas características observadas nos difratogramas dos materiais com fração de cátions trivalentes de 0,20 em relação à intensidade e ao deslocamento do ângulo 2θ nas reflexões das amostras.

Os ângulos 2θ e os espaçamentos dos planos, bem como as intensidades relativas das reflexões nos difratogramas dos materiais são semelhantes aos valores tabelados nas fichas JCPDS da hidrotalcita natural com $x=0,25$, confirmando assim que os sólidos obtidos em laboratório correspondem a estas estruturas lamelares características de materiais tipo hidrotalcita. As variações dos valores de 2θ entre $11,43^\circ$ e $11,39^\circ$ diferem pouco dos valores tabelados. Como se pode observar nos difratogramas, com o aumento da substituição de alumínio por cromo as estruturas dos materiais tornam-se menos cristalinas.

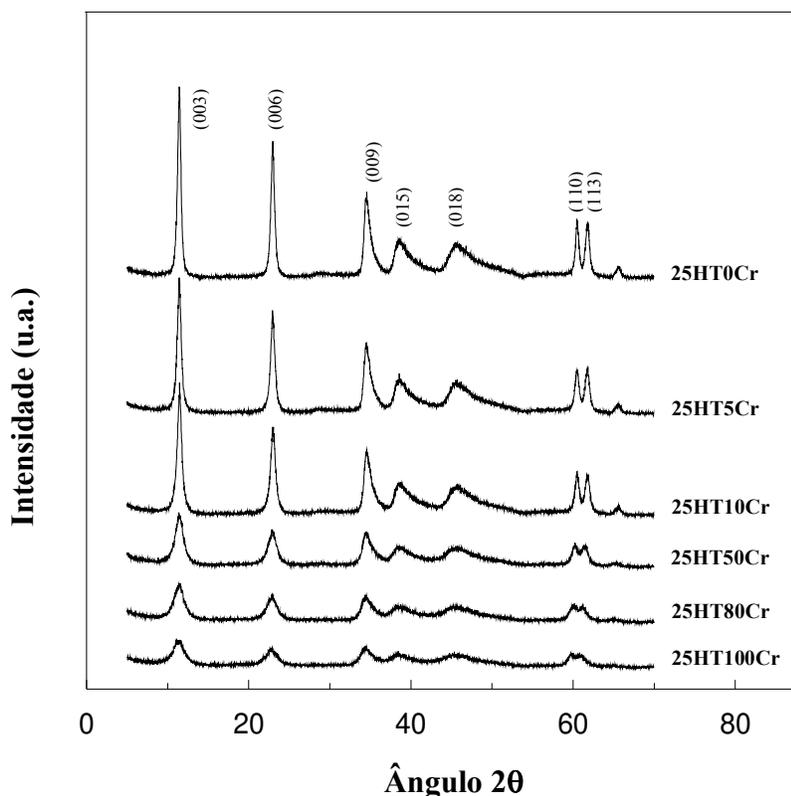


Figura 4.2. Difratogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com $x=0,25$

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram o efeito de x nos difratogramas de raios-X das hidrotalcitas MgAlCr para o composto com 5% e 80% de substituição de alumínio por cromo.

As pequenas variações angulares (2θ) dos valores obtidos experimentalmente, comparadas aos valores tabelados nas fichas JCPDS, podem ser atribuídas ao diferente valor da razão molar $x=0,33$ para materiais com 5 e 80% de cromo. Como se pode observar nos difratogramas, para todos os valores de x , com o aumento do teor de cromo as estruturas dos materiais tornam-se menos cristalinas. Para uma mesma percentagem de alumínio substituída por cromo, o ângulo 2θ (003) aumenta com o aumento do valor de x , ou seja, há menor espaçamento entre as lamelas e maior força de atração entre elas devido a maior carga elétrica.

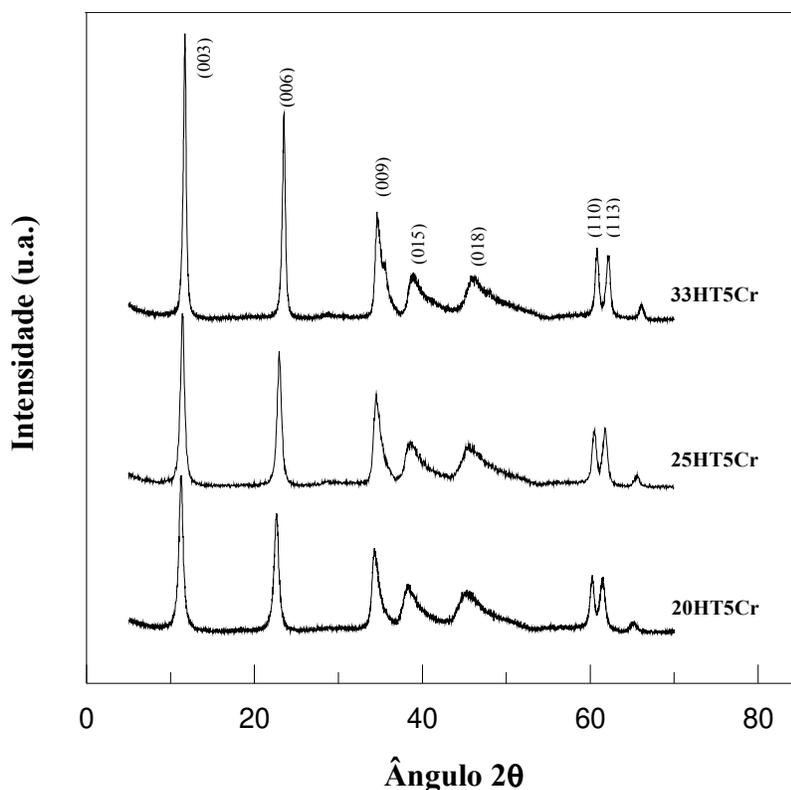


Figura 4.3. Efeito do x nos difratogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com 5% de substituição de alumínio por cromo.

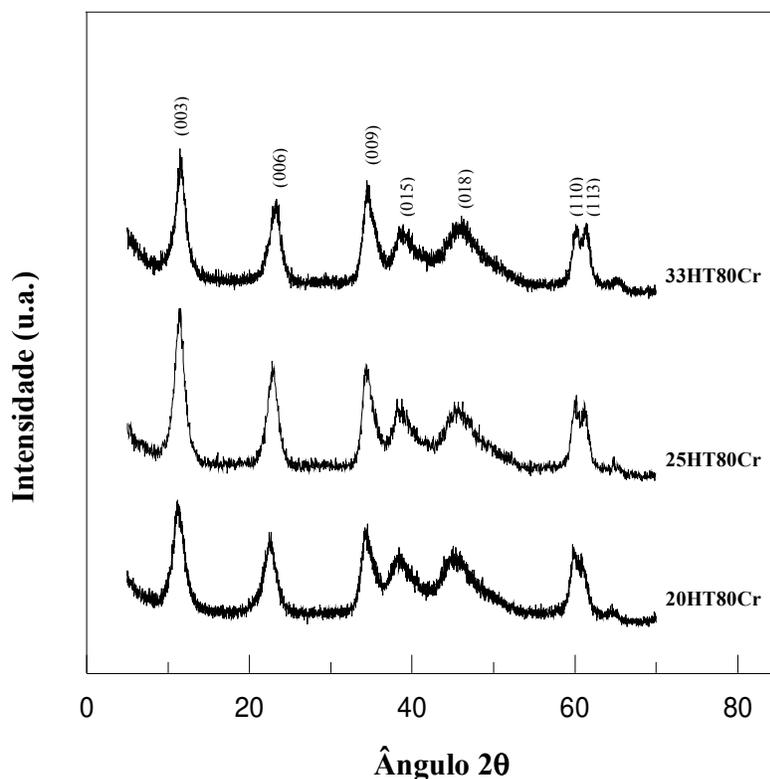


Figura 4.4. Efeito do x nos difratogramas de raios-X das hidrotalcitas não calcinadas com 80% de substituição de alumínio por cromo.

Observa-se na Figura 4.3 que o aumento da fração de cátions trivalentes leva a um aumento da intensidade das reflexões, indicando que o material com maior percentagem de alumínio e $x=0,33$ apresenta maior cristalinidade.

A Figura 4.4 mostra que para materiais com 80% de substituição de alumínio por cromo, as reflexões com maior intensidade foram obtidas para o material com $x = 0,25$. Em geral, os compostos com maior percentagem de cromo na estrutura e menor valor de x são menos cristalinos.

A Figura 4.5 compara difratogramas em função da temperatura de envelhecimento da suspensão e do valor de x de amostras sem cromo. Os compostos sintetizados por coprecipitação e tratamento térmico de 150°C também apresentam estrutura semelhante à hidrotalcita, com exceção do material sem cromo 20HT0CrT, no qual houve aparecimento de uma outra fase correspondente à magnesita, também encontrada por Noda et al. (2004) ao sintetizar hidrotalcitas MgAl com temperatura de envelhecimento de 200°C e fração de

cátions trivalentes de 0,20. O aparecimento da fase separada da magnesita neste composto indica que a pureza da hidrotalcita não depende somente da razão molar, mas também da temperatura e do tempo de envelhecimento. Como mencionado anteriormente na revisão da literatura, para baixos valores de x também não se consegue sintetizar hidrotalcita pura.

Os materiais envelhecidos a 150°C acrescentam a letra T a nomenclatura utilizada, por exemplo, 25HT0CrT representa ao composto envelhecido a 150°C com fração de cátions trivalentes de 0,25 e 0% de alumínio substituído por cromo.

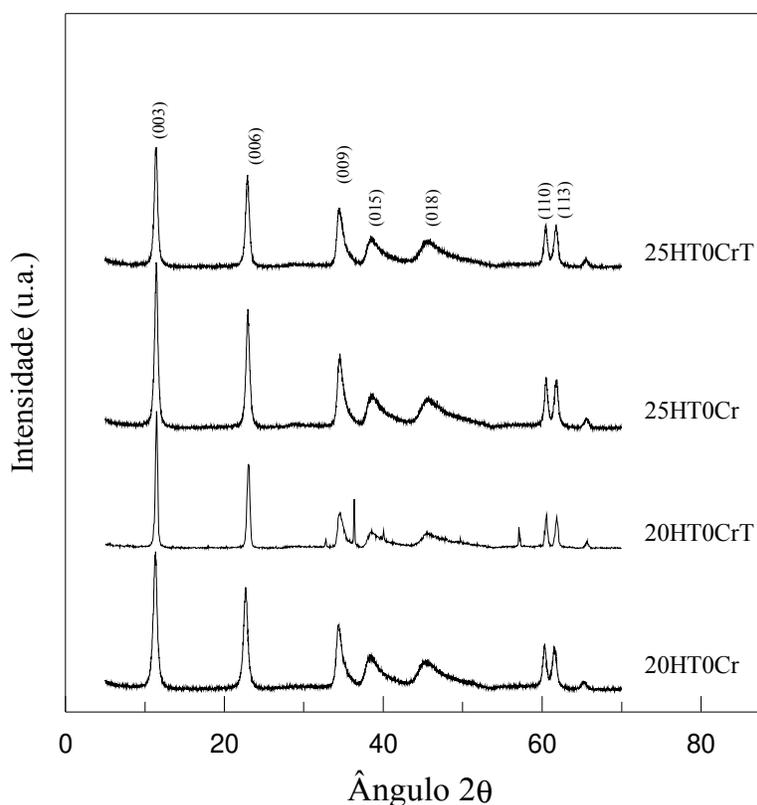


Figura 4.5. Comparação de difratogramas de raios-X de hidrotalcitas sintetizadas com 0% de alumínio substituído por cromo em função da temperatura de envelhecimento e valor de x .

No caso dos difratogramas para amostras com 100% de cromo, Figura 4.6, observa-se para ambos valores de x , que materiais com envelhecimento à temperatura de 150°C são mais cristalinos.

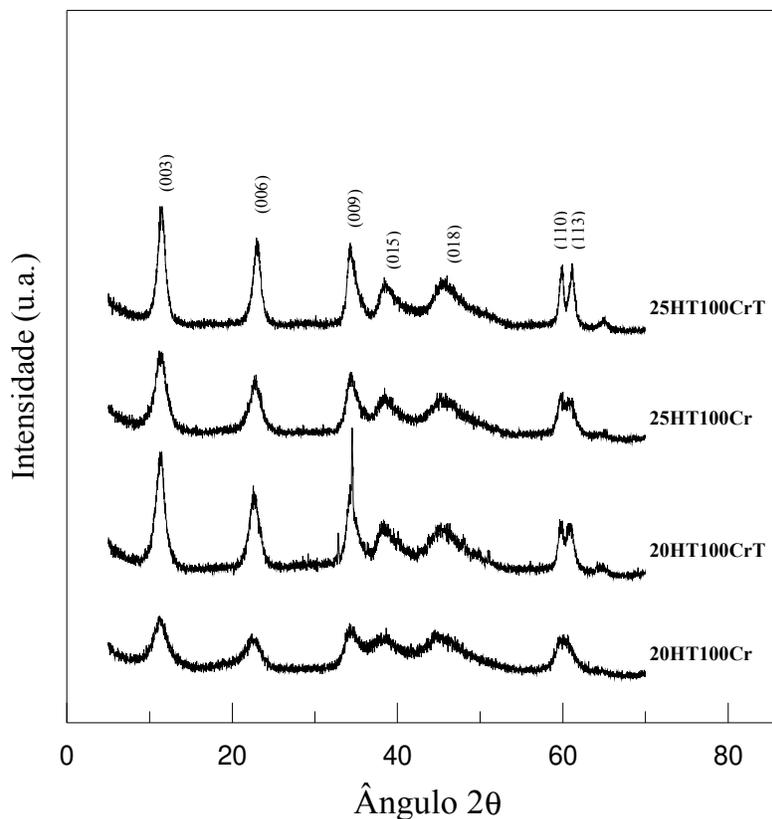


Figura 4.6. Comparação de difratogramas de raios-X de hidrotalcitas sintetizadas com 100% de alumínio substituído por cromo em função da temperatura de envelhecimento e valor de x .

Da mesma forma observa-se no material 20HT100CrT a presença de um pico na posição $2\theta = 32,83^\circ$ correspondente a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como pode-se verificar nos dados tabelados nas fichas JCPDS, e semelhante ao observado por PRAKASH et al. (2000). Ao sintetizar hidrotalcitas MgCr com tratamento térmico de 200°C e variando a fração de cátions trivalentes entre 0,1 e 0,33, estes autores encontraram a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para $x=0,1$ e um pico característico deste composto próximo a 33° para $x=0,20$.

Na Figura 4.7 são apresentadas as variações do parâmetro de rede a em função do teor de cromo e do valor de x para os materiais sintetizados. O valor do parâmetro de rede foi calculado a partir da reflexão do plano (110) e é sensível ao raio dos cátions presentes nas lamelas das hidrotalcitas. A Figura 4.7 inclui os valores do parâmetro a para amostras com 0, 10, 50 e 100% de substituição de alumínio por cromo e valor de x de 0,33, que foram obtidos anteriormente por CABRERA NAVARRETE (2002). Os valores calculados

mostram que o parâmetro a aumenta com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo e com a diminuição da fração de cátions trivalentes x . A primeira relação deve-se ao fato do raio iônico do cromo ser maior que o do alumínio, enquanto a segunda é decorrente do raio iônico do magnésio ser maior do que o do alumínio e o do cromo.

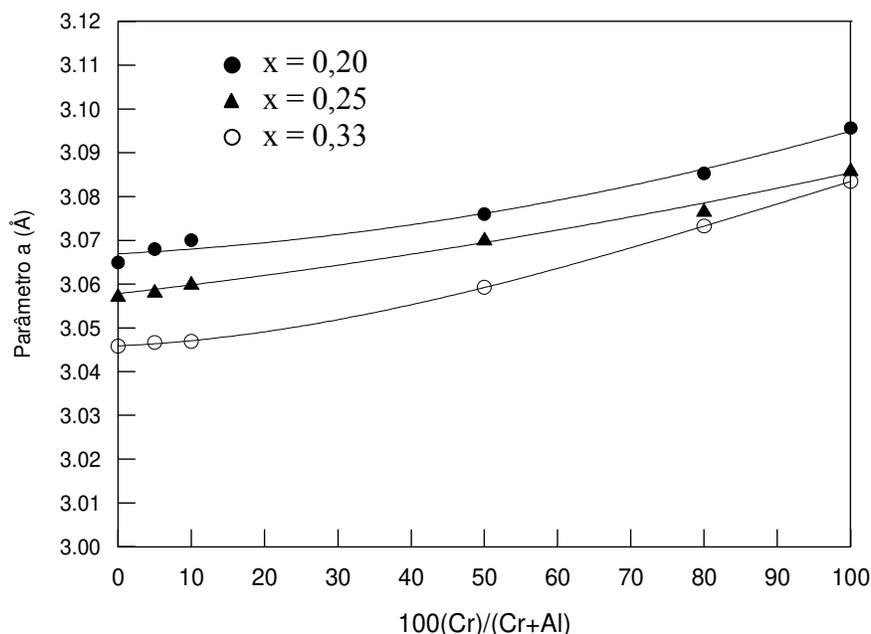


Figura 4.7. Variação do parâmetro a em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x .

Os resultados apresentados indicam que efetivamente tanto o alumínio como o cromo foram incorporados dentro das lamelas de brucita, em substituição ao magnésio, resultando na hidrotalcita, um hidróxido duplo ou triplo dependendo do número de espécies metálicas presentes. De fato, o aumento do raio iônico do íon trivalente aumenta a distância entre os ânions oxigênio, o que é semelhante ao observado por ARAMENDÍA et al. (2002) ao substituir Al por Ga e In cujos raios iônicos são maiores do que o alumínio. Segundo LABAJOS e RIVES (1996), o valor de a depende do raio iônico dos cátions existentes na camada da brucita e do grau de substituição de cromo; daí o menor valor de a para as amostras que contêm menos cromo, porque o raio iônico do alumínio, $0,51\text{Å}$, é menor que o raio iônico do cromo (III), $0,63\text{Å}$.

Também é possível calcular o valor do parâmetro c utilizando difrações do plano (003). Os resultados mostram que a variação deste parâmetro não está diretamente relacionada ao teor de cromo, devido à presença de quantidades diferentes de água na região interlamelar e à variação de raio iônico dos cátions, além das diferenças nas forças de atração entre as cargas positivas (Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) das lamelas da hidrotalcita e as cargas negativas dos ânions interlamelares (CO_3^{2-}). Os valores de c não mostram um comportamento definido com a variação do teor de cromo das amostras, como mostrado na Figura 4.8. No entanto, o efeito de x é bem visível; o valor de c é maior para compostos com x igual a 0,20, que contêm menos ânions de compensação e assim forças de atração menores entre ânions e lamelas positivas do que para os compostos com x igual a 0,25.

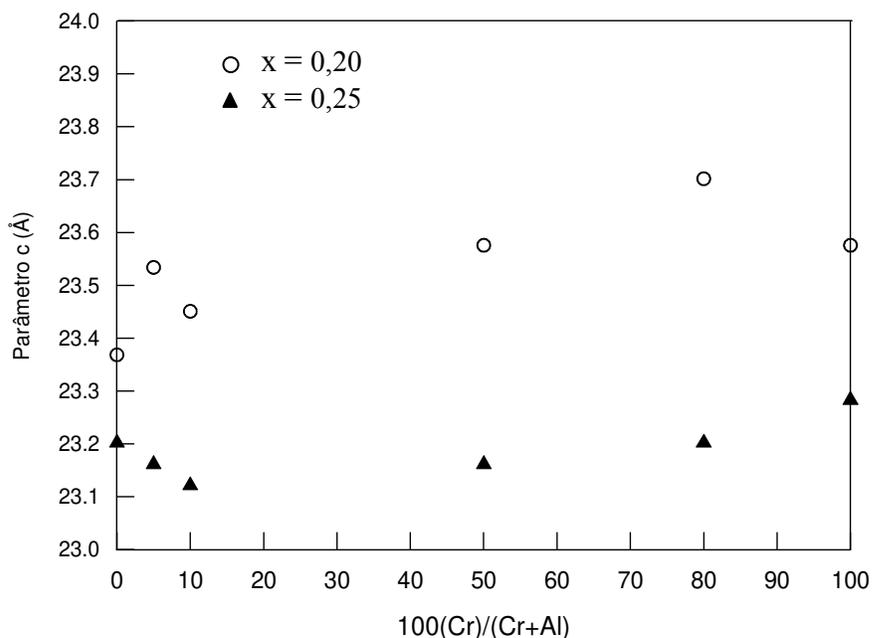


Figura 4.8. Variação do parâmetro c em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x .

A Figura 4.9, apresenta a variação do tamanho do cristalito dos materiais não calcinados em função da substituição de alumínio por cromo, para valores de $x=0,20$; 0,25 e 0,33, determinados a partir da reflexão do plano (006) dos difratogramas apresentados anteriormente; esse pico foi escolhido devido a sua posição angular no difratograma e por permitir a correção do fator experimental usando padrão de alumina. Os tamanhos calculados medem a dimensão da partícula na direção perpendicular ao plano (006). Como

é observado na Figura, aumentando o grau de substituição de alumínio por cromo, o tamanho do cristalito diminui de 298Å para 61Å, para $x=0,33$; de 174 Å para 50Å para $x=0,25$ e de 146Å para 36Å para $x=0,20$.

A mesma figura também mostra que o tamanho do cristalito aumenta com o aumento do valor de x . Isto pode ser explicado em termos do aumento da atração eletrostática entre o excesso de carga positiva dos cátions trivalentes e a carga negativa de CO_3^{2-} entre as camadas (KANEZAKI, 1998). Estes resultados são consistentes com os tamanhos dos cristalitos obtidos por DI COSIMO et al. (1998) como descrito na revisão bibliográfica.

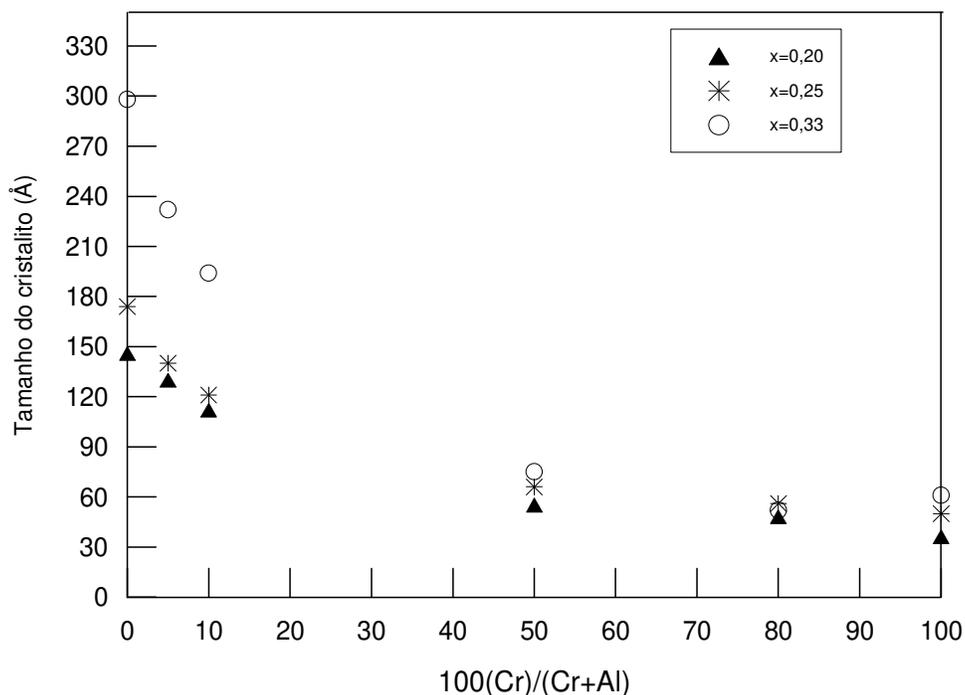


Figura 4.9. Variação do tamanho do cristalito das hidrotalcitas não calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x .

Com o valor de c e o tamanho do cristalito pode-se calcular o número de lamelas empacotadas no cristalito de cada material; assim encontrou-se que o número de lamelas diminui de 19 para 5 ao se aumentar a substituição de alumínio por cromo de 0 até 100% para $x=0,20$ e se reduz de 23 para 6 no caso de $x=0,25$. Para materiais com $x=0,33$ o

número de lamelas empacotadas diminuem de 39 para 8. A força de atração entre as lamelas torna-se menor a medida que se aumenta o teor de cromo. Pela mesma razão, o número de lamelas empacotadas num cristalito diminui com a diminuição do valor de x .

Na Figura 4.10 verifica-se que o tamanho do cristalito aumenta com a temperatura de envelhecimento da suspensão durante a síntese; no entanto, para as amostras 25HT0Cr e 25HT0CrT, obteve-se o mesmo tamanho em ambas as temperaturas de envelhecimento da suspensão. Conclui-se que amostras contendo apenas alumínio sempre apresentam cristalitos maiores do que aquelas que contem apenas cromo; o incremento do teor de alumínio e da temperatura de envelhecimento resulta em estruturas mais ordenadas. O tratamento hidrotérmico aumenta a cristalinidade das amostras, mas não altera o arranjo do empilhamento. [BELLOTO et al., 1996].

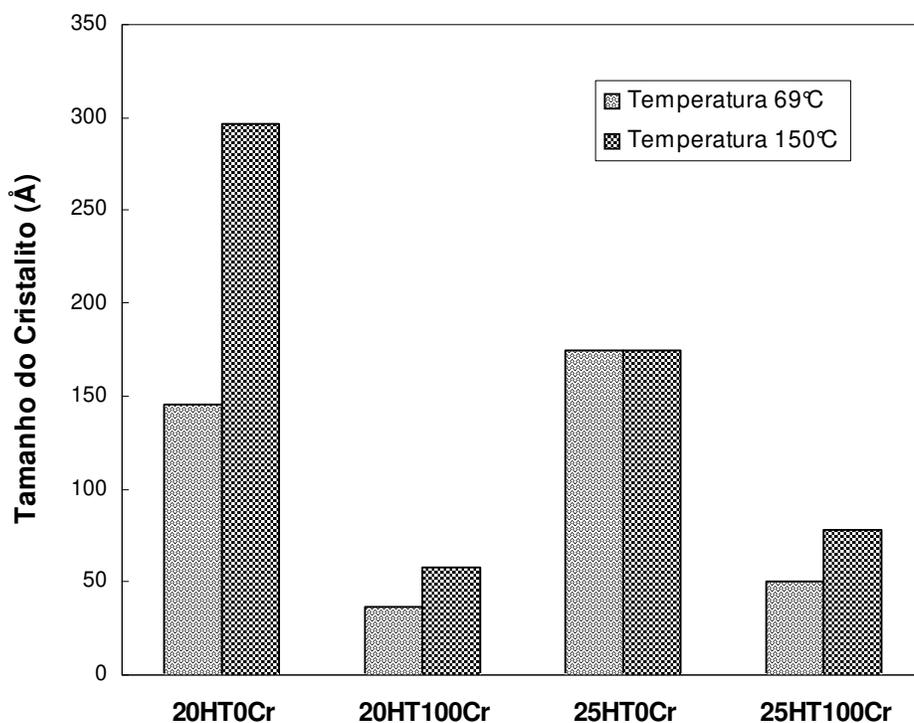


Figura 4.10. Comparação do tamanho do cristalito dos materiais sintetizados em função da temperatura de envelhecimento e fração de cátions trivalentes x de 0,20 e 0,25.

Ambos os parâmetros, tempo e temperatura maior de tratamento térmico na etapa de envelhecimento das hidrotalcitas MgAl e MgCr provocam um deslocamento do ângulo

2θ como observado nas Figuras 4.5 e 4.6, e um aumento no tamanho do cristalito. Com a exceção do material 25HT0CrT, o empacotamento das lamelas aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento em todos os compostos.

Na Figura 4.11, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a temperatura de 650°C e razão $\text{Al}+\text{Cr}/\text{Mg}+\text{Al}+\text{Cr}$ igual a 0,20. A calcinação ocasionou mudanças estruturais nos materiais. A estrutura da hidrotalcita é destruída originando uma fase de cristalização pobre com estrutura similar a do óxido de magnésio (BOLOGNINI et al., 2002). BELLOTO et al. (1996) considera ser mais apropriado identificar o material calcinado como uma fase tipo espinélio, por conter alumínio em posições tetraédricas. Os difratogramas são semelhantes para todos os materiais.

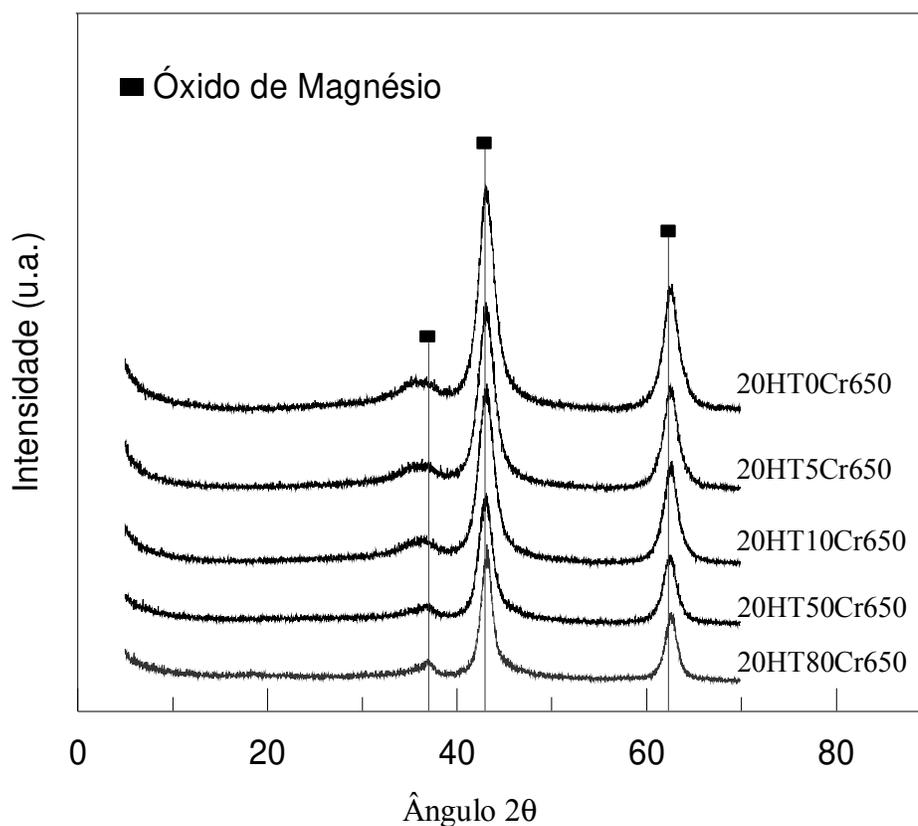


Figura 4.11. Difratogramas de hidrotalcitas Mg-Al-Cr calcinadas na temperatura de 650°C .

A introdução do cromo na hidrotalcita MgAl, causou pequenas alterações na intensidade dos picos. De modo geral, as hidrotalcitas calcinadas mantiveram a característica de um óxido misto, que no caso de substituição parcial de alumínio e cromo seria uma solução sólida de óxidos de magnésio, alumínio e cromo. A presença de alumínio e cromo desloca levemente as reflexões em relação ao óxido de magnésio. Este mesmo efeito foi observado em amostras com razão molar x de 0,25 e 0,33.

Nota-se ainda na Figura 4.11 que as intensidades das reflexões aumentam com a diminuição do teor de cromo. Outra característica observada através da análise de difração de raios-X, em relação à temperatura de calcinação, foi que os precursores sem cromo calcinados a 650°C apresentam altura de picos relativamente maior. De maneira geral, à medida que o cromo é incorporado na hidrotalcita Mg-Al, em forma crescente, observa-se uma diminuição da cristalinidade destes materiais.

A Figura 4.12, mostra o efeito da temperatura de envelhecimento sobre os difratogramas das amostras para $x=0,20$ com e sem cromo, calcinados a 650°C. As reflexões do material 20HT0Cr650 correspondem a um óxido misto com estrutura de MgO. Estas reflexões diferem daquelas do material com temperatura de envelhecimento da suspensão aumentada para 150°C, 20HT0Cr650T, que apresenta uma nova reflexão de óxido de magnésio, provavelmente resultante da decomposição da magnesita observada no material não calcinado. A calcinação do material sem alumínio, 20HT100Cr650 resulta em transformações distintas; além do óxido de magnésio, mostra também o aparecimento de uma fase espinélica de cromita de magnésio. Esta característica também é observada para o material 25HT100Cr650 conforme apresentado no apêndice II. O aumento da temperatura de calcinação a 800°C (CABRERA NAVARRETE, 2002) resulta em um material mais cristalino do que a calcinação a 650°C, mas com a presença das mesmas fases. Quando a temperatura de envelhecimento foi aumentada para 150°C, foi segregada uma fase de cromato de magnésio, além da fase espinélica de cromita de magnésio e da do óxido de magnésio.

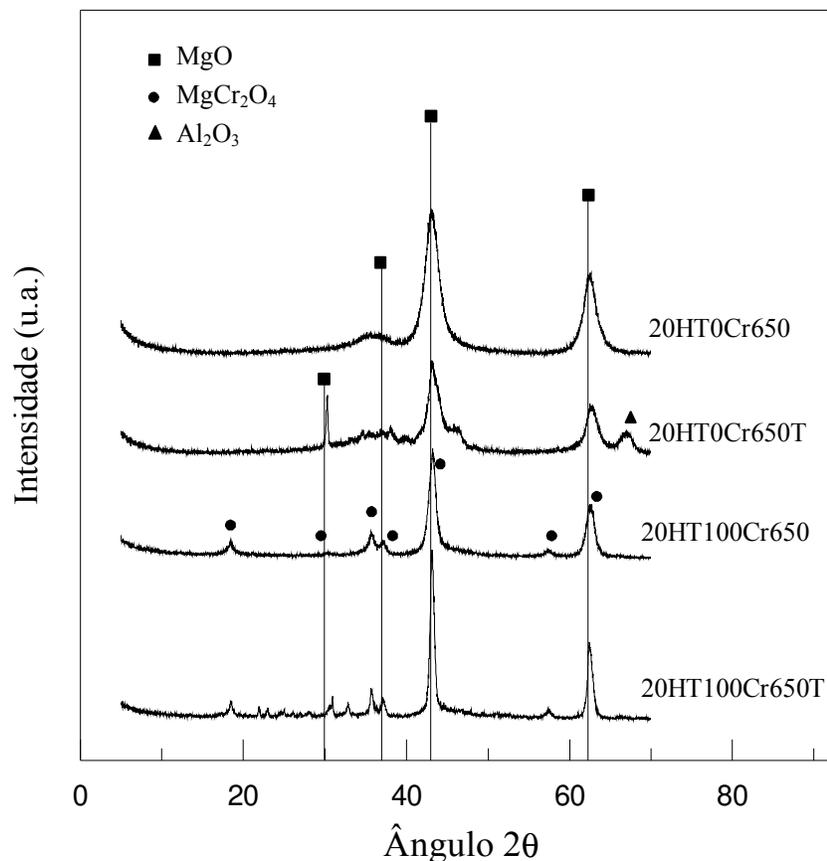


Figura 4.12. Difratomogramas de hidrotalcitas calcinadas na temperatura de 650°C com 0% e 100% de substituição de alumínio por cromo, envelhecidas às temperaturas de 69 e 150°C.

Observa-se que os materiais com substituição total de alumínio por cromo não apresentam uma fase única correspondente ao óxido misto como observado em materiais com substituição de até 80 % de alumínio por cromo. Para esta hidrotalcita sem alumínio e com x igual a 0,33, foi feita uma calcinação adicional a 800°C; o difratograma mostrou que o material calcinado a 800°C é mais cristalino do que aquele calcinado a 650°C, mas com a presença das mesmas fases.

4.2.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição das hidrotalcitas sintetizadas foi quantificada através da análise de fluorescência de raios-X com a finalidade de determinar a proporção em que cada elemento se encontra presente em uma determinada amostra. A Tabela 4.2, apresenta as percentagens atômicas dos metais e os resultados da análise para as 6 amostras de hidrotalcitas sintetizadas com fração de cátions trivalentes $x = [\text{Al}+\text{Cr}]/[\text{Mg}+\text{Al}+\text{Cr}] = 0,20$; na solução.

Tabela 4.2. Resultados de análise de Fluorescência de raios-X para amostras com fração de cátions trivalentes de 0,20.

AMOSTRA	Mg (%)	Al (%)	Cr (%)	x	Cr/Al+Cr
20HT0Cr	25,7	7,57	—	0,209	0,000
20HT5Cr	26,2	7,09	0,68	0,203	0,048
20HT10Cr	26,4	6,67	1,37	0,202	0,096
20HT50Cr	26,1	3,55	6,77	0,196	0,498
20HT80Cr	26,0	1,27	10,8	0,193	0,816
20HT100Cr	25,4	—	13,5	0,198	1,000

Observa-se que as frações dos cátions trivalentes das hidrotalcitas apresentam valores próximos daqueles utilizados na solução de síntese, com valor de x igual a 0,20.

A composição obtida para $x=0,25$ é apresentada na Tabela 4.3. Os resultados também mostram que a fração de cátions trivalentes de todas as amostras se encontra muito próximo da solução de síntese.

Tabela 4.3. Resultados de análise de Fluorescência de raios-X para amostras com fração de cátions trivalentes de 0,25.

AMOSTRA	Mg (%)	Al (%)	Cr (%)	x	Cr/Al+Cr
25HT0Cr	23,9	8,95	—	0,252	0,000
25HT5Cr	23,8	8,26	0,82	0,247	0,049
25HT10Cr	23,9	7,78	1,64	0,245	0,099
25HT50Cr	23,6	4,08	8,21	0,241	0,511
25HT80Cr	23,4	1,38	12,9	0,237	0,830
25HT100Cr	22,8	—	15,7	0,244	1,000

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados das amostras com frações de cátions trivalentes de 0,33. Os resultados da análise mostram claramente que a fração de cátions trivalentes x encontrada nos sólidos foi praticamente igual àquela utilizada na síntese.

Tabela 4.4. Resultados de análise de Fluorescência de raios-X para amostras com fração de cátions trivalentes de 0,33.

AMOSTRA	Mg (%)	Al (%)	Cr (%)	x	Cr/Al+Cr
33HT0Cr	20,9	11,3	—	0,328	0,000
33HT5Cr	20,6	10,9	1,10	0,334	0,049
33HT10Cr	20,4	10,3	2,19	0,334	0,099
33HT50Cr	19,4	5,51	10,1	0,332	0,487
33HT80Cr	19,1	1,85	15,4	0,320	0,811
33HT100Cr	18,6	—	18,8	0,321	1,000

As frações Cr/(Al+Cr) de todas as amostras sintetizadas estão também muito próximas dos valores utilizados nas soluções de síntese, como mostram as Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4. As soluções foram preparadas com frações Cr/(Cr+Al) de 0,0, 0,05, 0,1, 0,5, 0,8 e 1,0.

No presente caso, os resultados de FRX representam, na verdade, a composição a composição global. Assim, ao longo do texto, as amostras serão referidas pela sua composição nominal usada na síntese. Os boletins dos resultados fornecidos pelo Laboratório de Geoquímica Analítica, do Instituto de Geociências da UNICAMP são apresentados no apêndice II.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.13 mostra as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura da amostra 33HT0Cr para aumentos de 100, 500 e 15000 vezes. Observa-se na imagem (a) que a distribuição de tamanho das partículas é praticamente uniforme e comparável com a separação granulométrica efetuada. As partículas utilizadas formadas por aglomerados de placas têm diâmetro entre 0,149 e 0,297 μm , indicando que houve uma

boa separação. A micrografia apresentada em (c) mostra regiões com degraus e superfícies planas de aglomerados em placas característico de materiais lamelares.

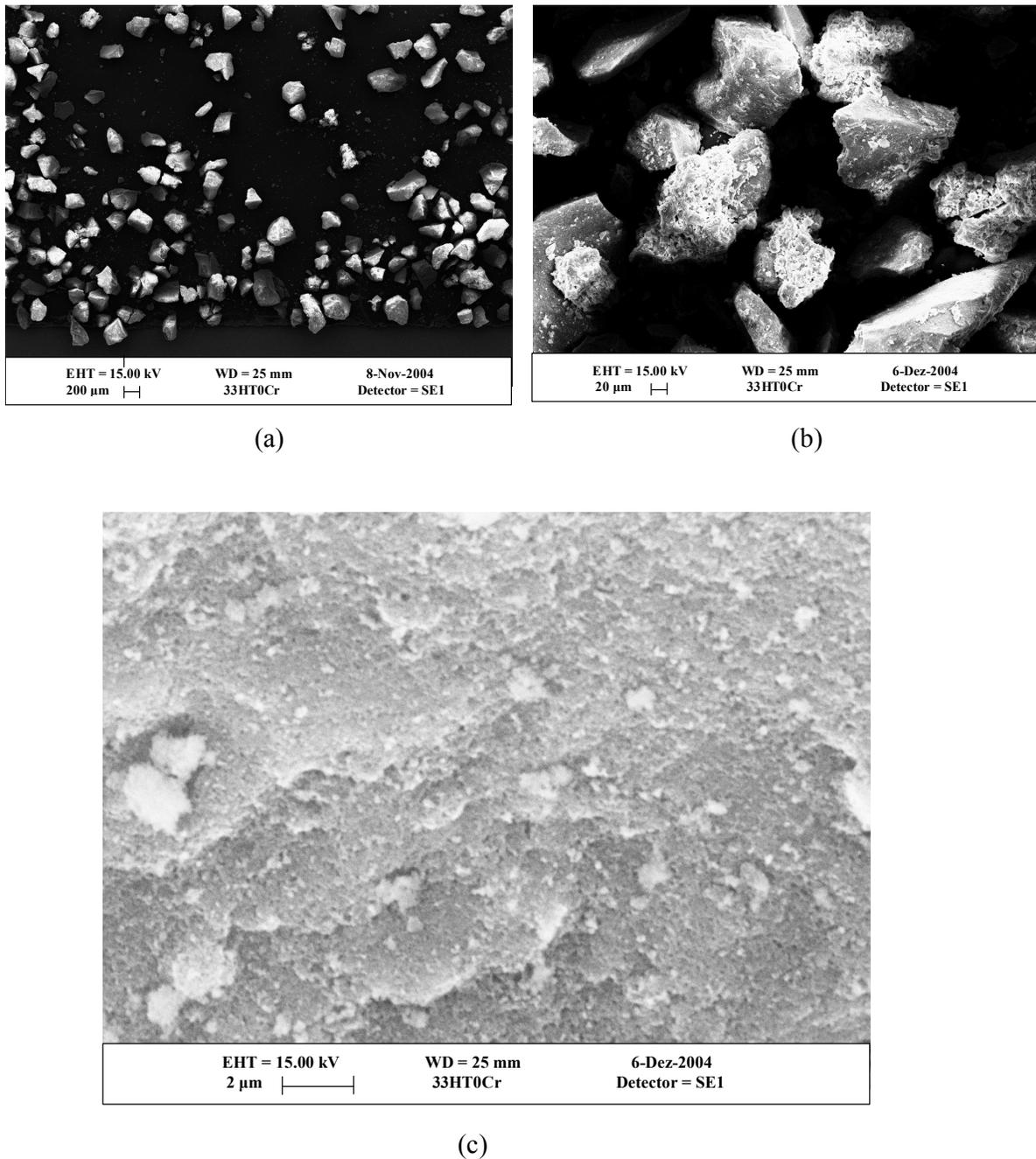


Figura 4.13. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 33HT0Cr: (a) aumento de 100 X, (b) aumento de 500 X e (c) aumento de 15000 X.

Micrografias das amostras com 100% de substituição de alumínio por cromo e fração de cátions igual a 0,33 com aumentos de 500, 2000 e 15000 vezes são apresentadas na Figura 4.14. Nota-se que a forma plana das partículas é consistente com a estrutura lamelar.

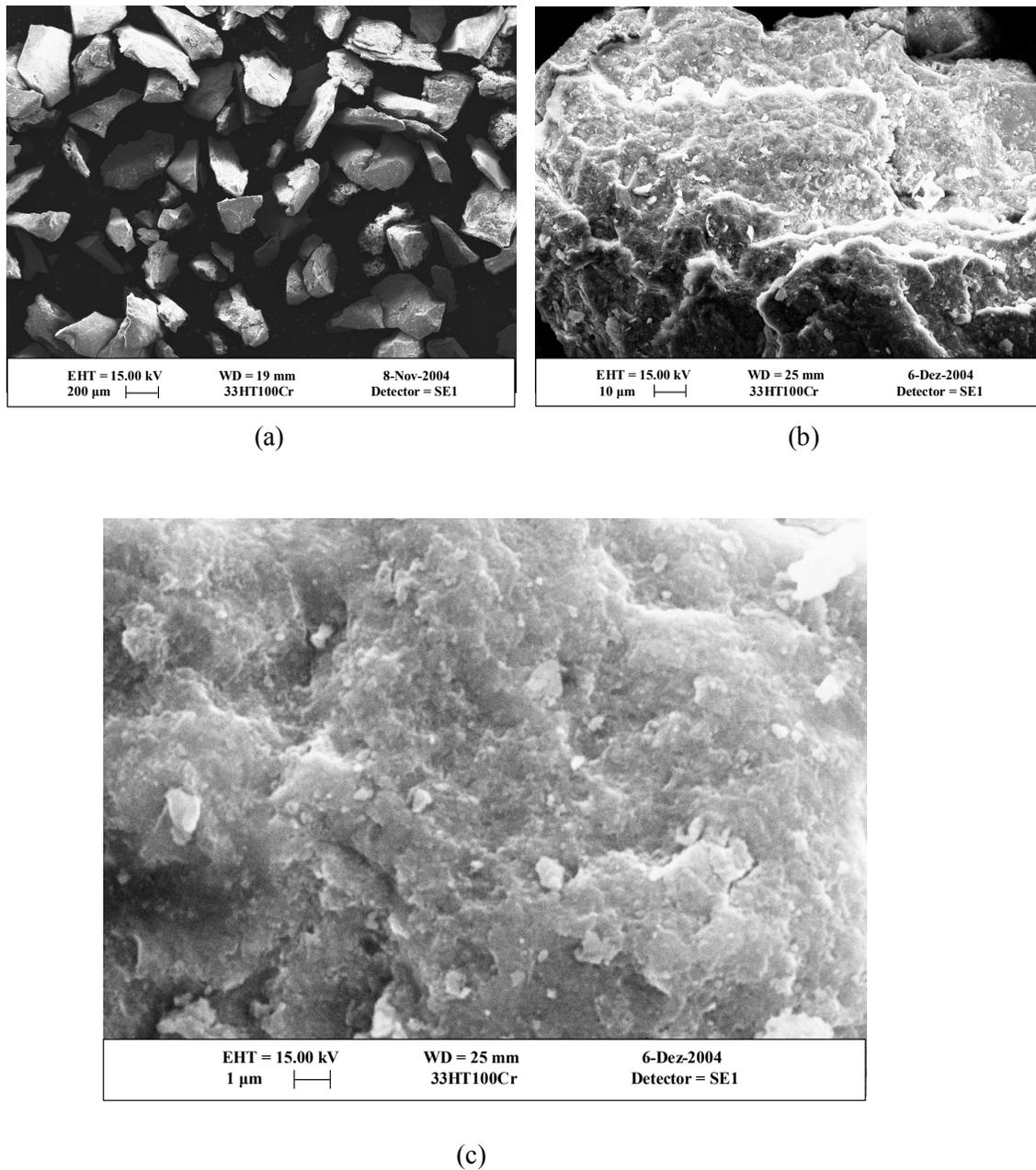
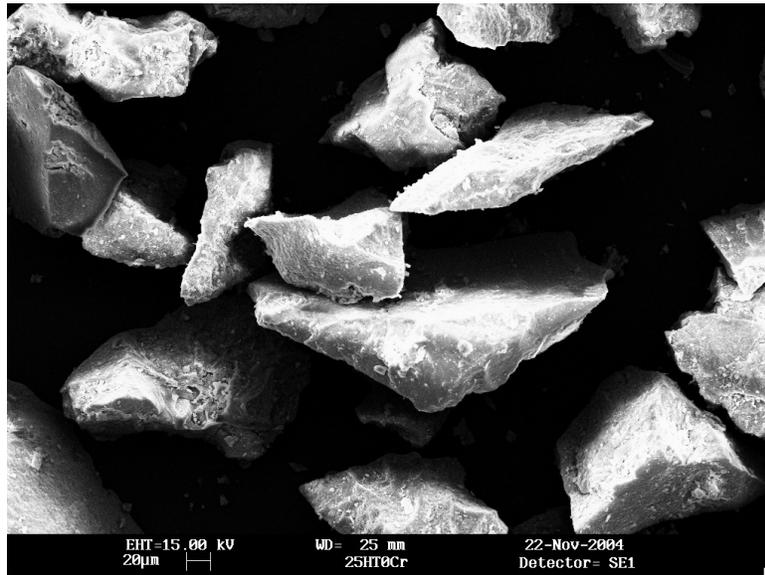
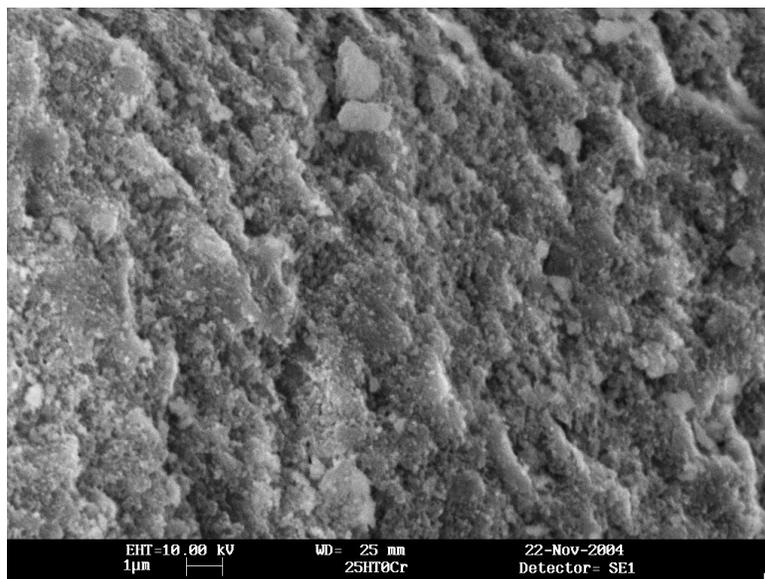


Figura 4.14. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 33HT100Cr: (a) aumento de 500 X, (b) aumento de 2000 X e (c) aumento de 15000 X.

Nos materiais com fração de cátions igual a 0,25, Figuras 4.15 e 4.16, o efeito de x não apresenta mudanças significativas em relação ao tamanho de partícula e à morfologia; à medida que diminui o teor de cromo a partícula não apresenta mudanças sensíveis.

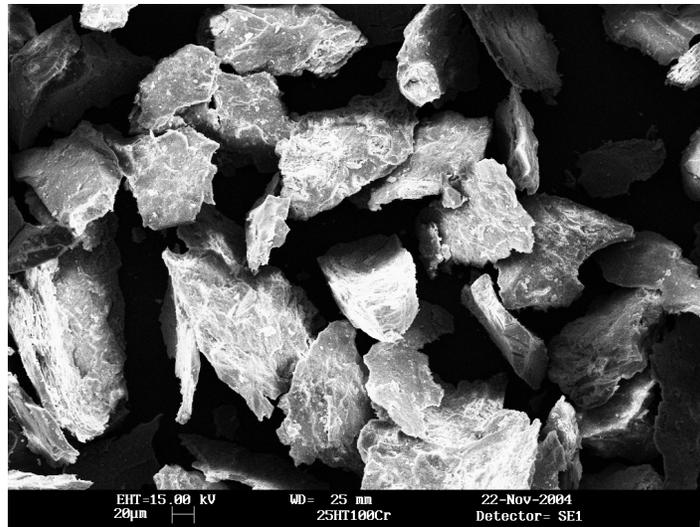


(a)

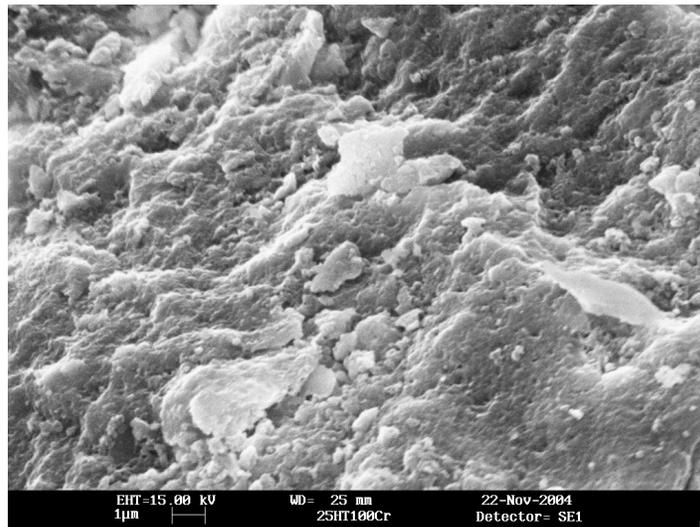


(b)

Figura 4.15. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT0Cr: (a) aumento de 500 X e (b) aumento de 15000 X.



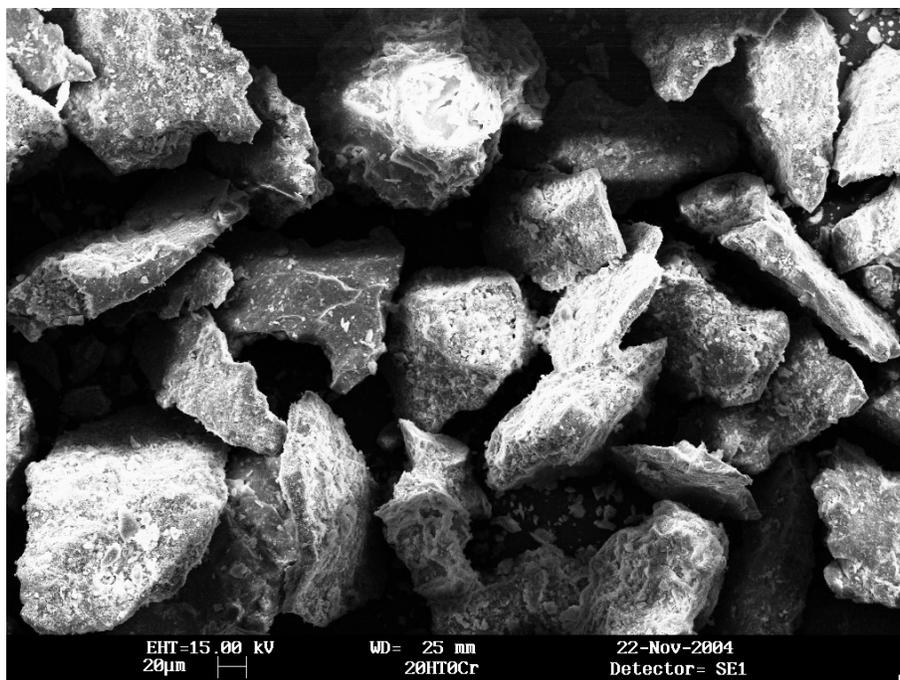
(a)



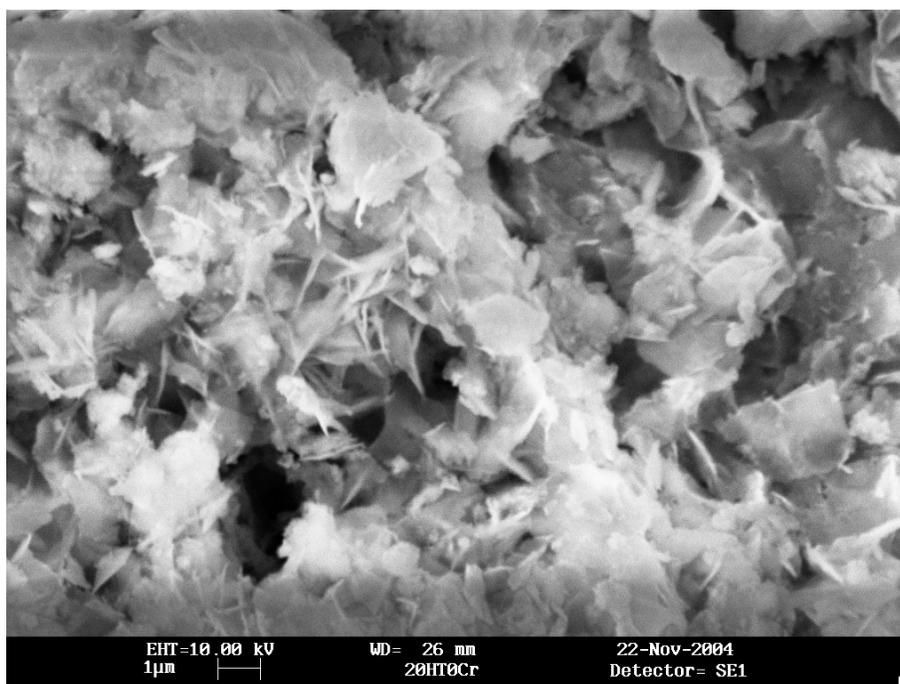
(b)

Figura 4.16. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT100Cr: (a) aumento de 500 X e (b) aumento de 15000 X.

A Figura 4.17 mostra as micrografias da serie x igual a 0,20 para o material com 0% de substituição de alumínio por cromo; como pode ser observada na imagem, este material apresenta empacotamento diferente. É visível a presença de materiais lamelares com aglomeração bem mais aberta, tipo “castelo de cartas”, do que a das séries x igual a 0,25 e 0,33. A micrografia apresentada na Figura 4.18 também mostra morfologia típica de estrutura lamelar. Ambos os materiais apresentam poros grandes na faixa de macroporos.

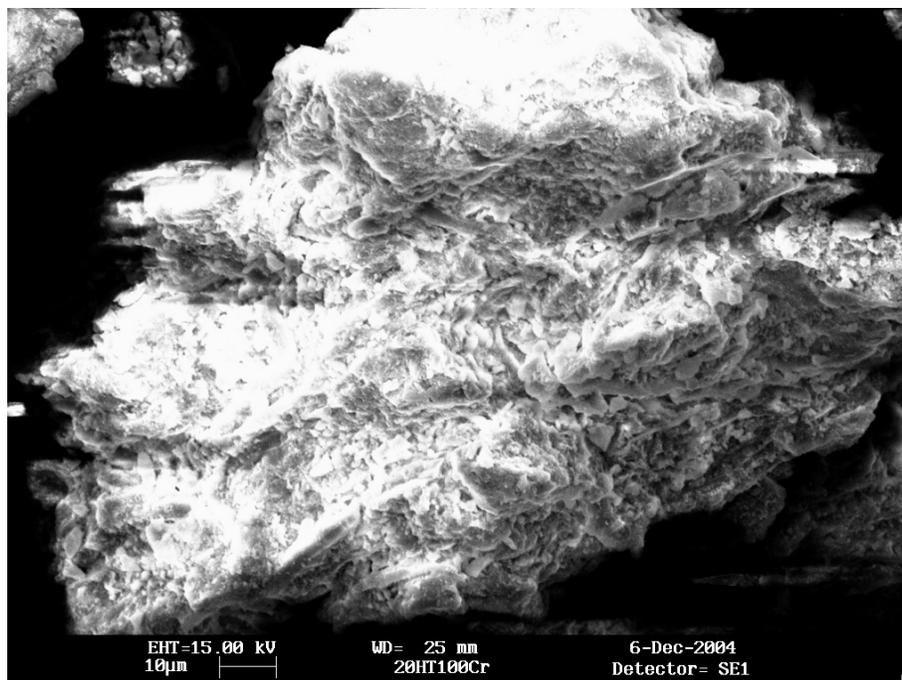


(a)

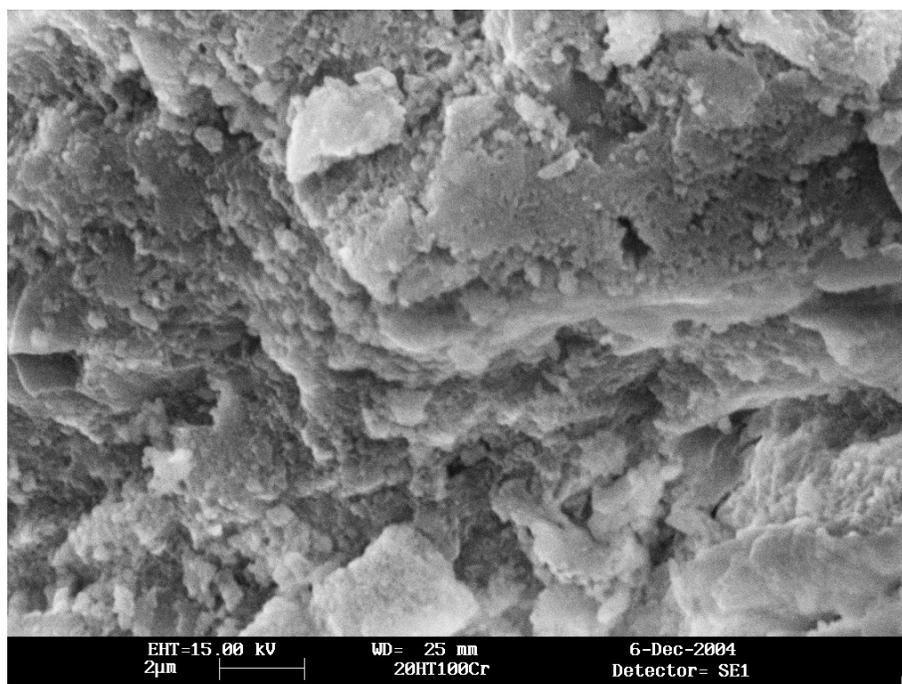


(b)

Figura 4.17. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT0Cr: (a) aumento de 500 X e (b) aumento de 15000 X.



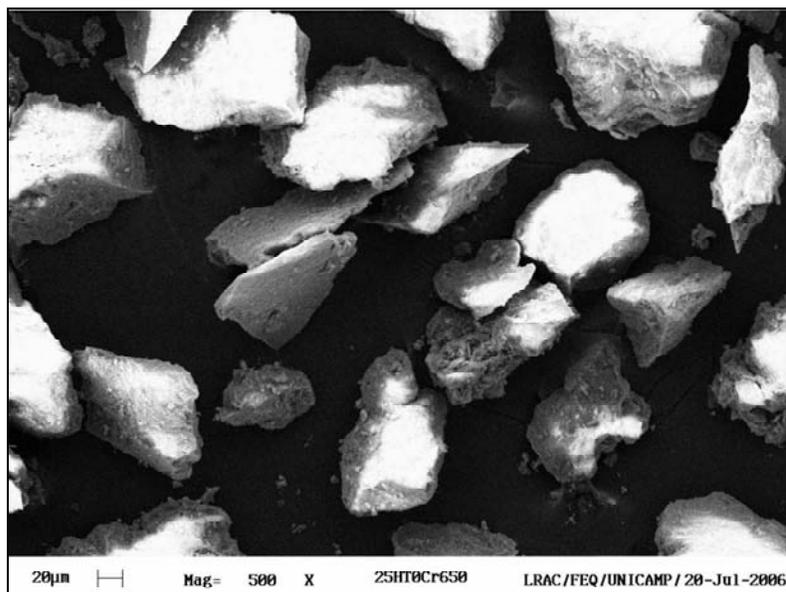
(a)



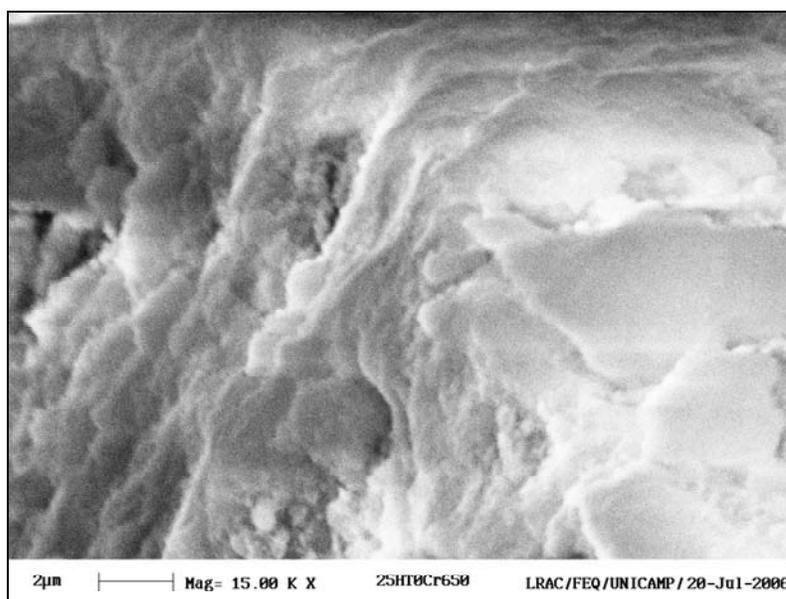
(b)

Figura 4.18. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT100Cr: (a) aumento de 2000 X e (b) aumento de 15000 X.

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam as micrografias dos materiais calcinados 25HT0Cr650 e 25HT100Cr650. Observa-se que a morfologia é preservada; o tamanho de partículas esta na mesma faixa de tamanho quando comparada com os materiais não calcinados, Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente.

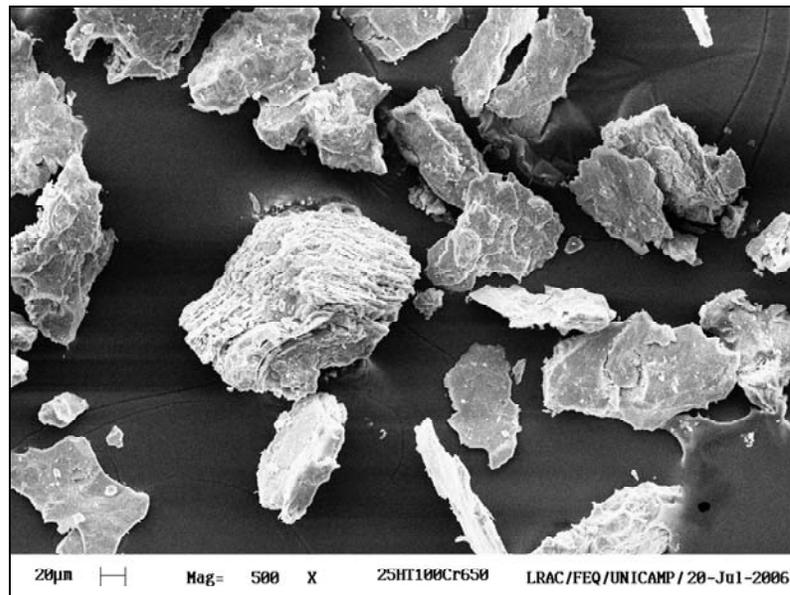


(a)

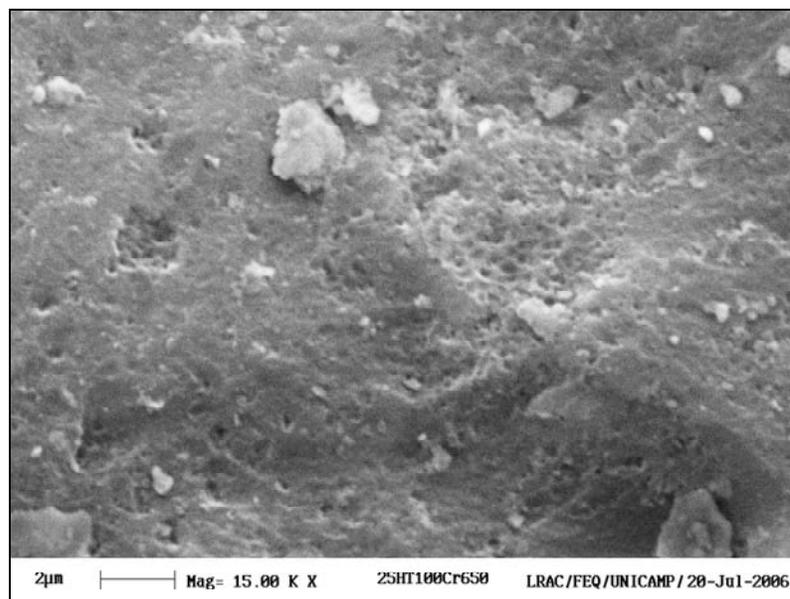


(b)

Figura 4.19. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT0Cr650: (a) aumento de 500 X e (b) aumento de 15000 X.



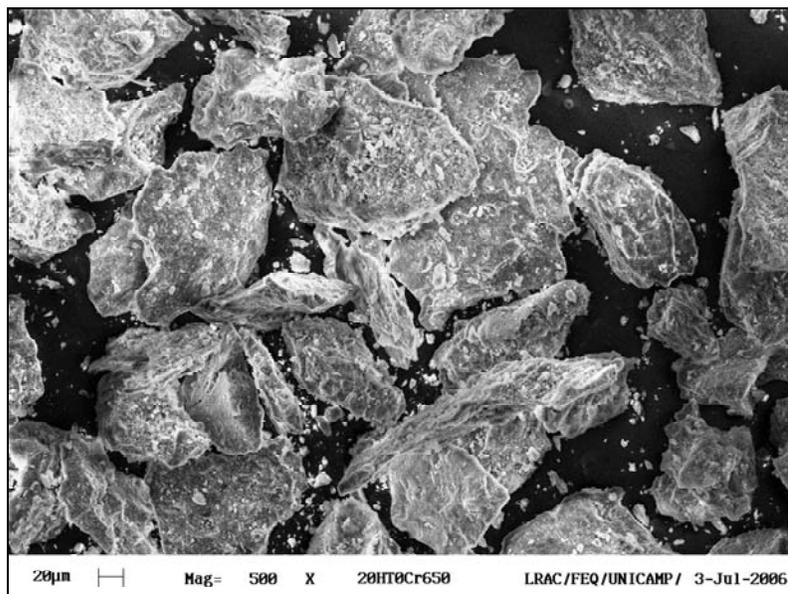
(a)



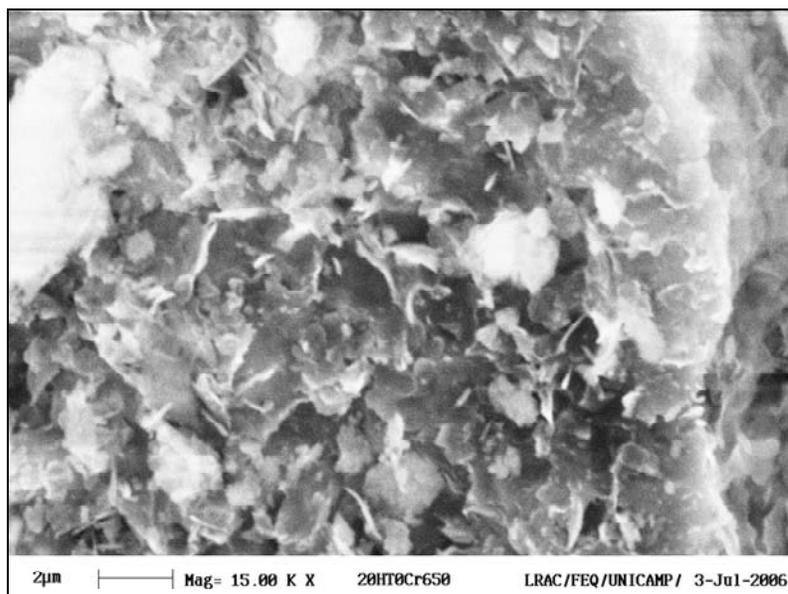
(b)

Figura 4.20. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 25HT100Cr650: (a) aumento de 500 X e (b) aumento de 15000 X.

Os materiais com fração de cátions trivalentes igual a 0,20 calcinados, Figuras 4.21 e 4.22, apresentam as mesmas características dos precursores não calcinados; o primeiro, com estrutura aberta.

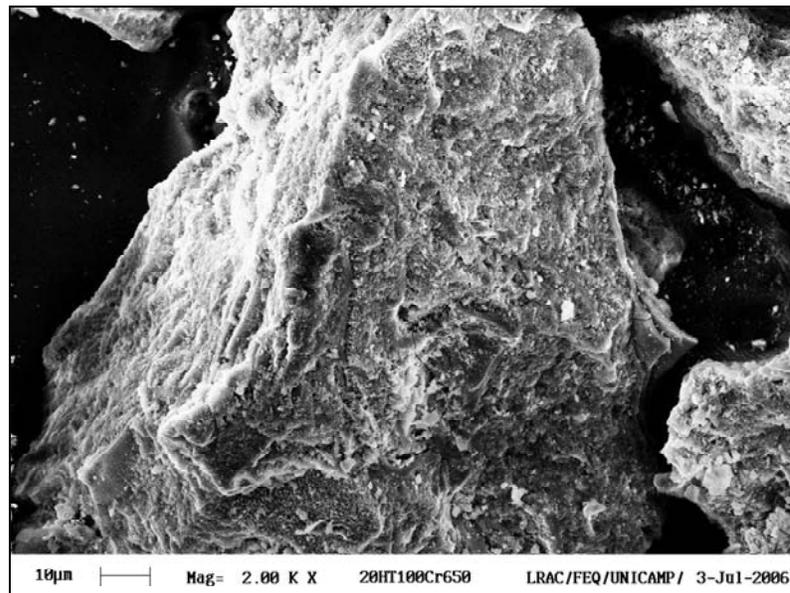


(a)

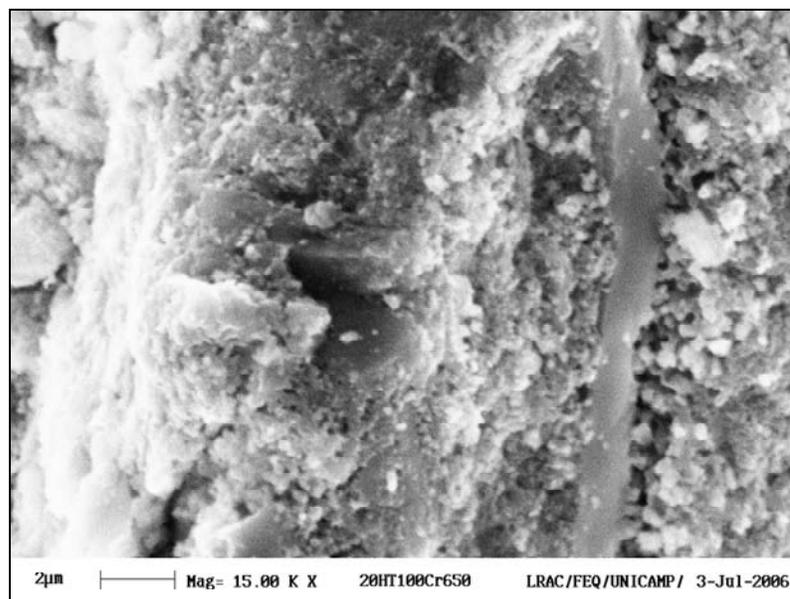


(b)

Figura 4.21. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT0Cr650: (a) aumento de 500 X e (b) aumento de 15000 X.



(a)

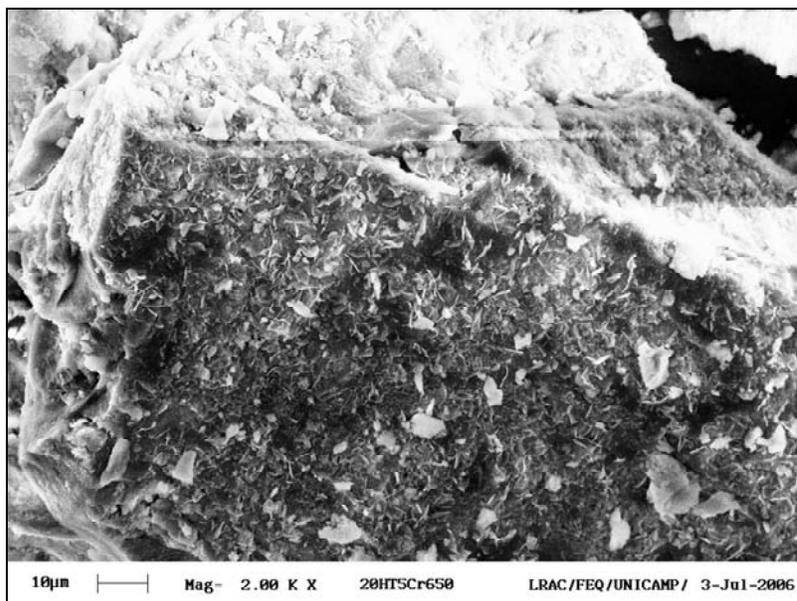


(b)

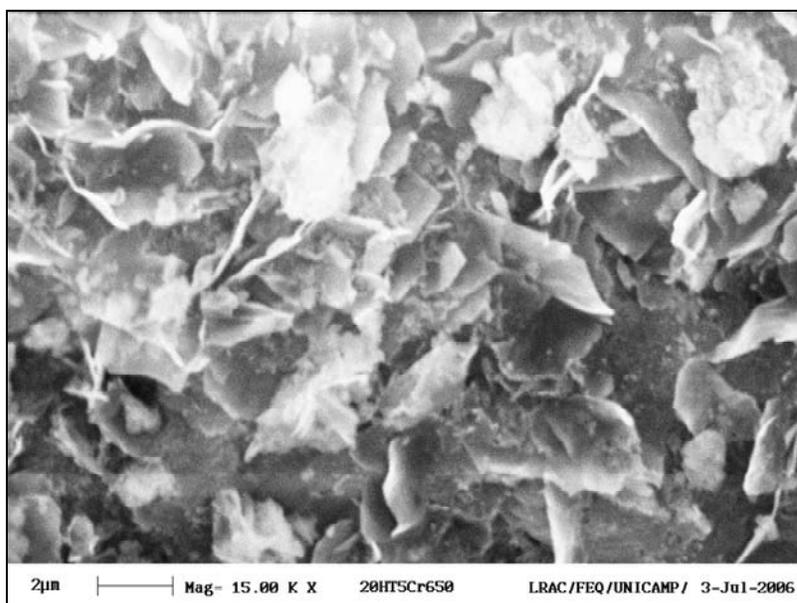
Figura 4.22. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT100Cr650: (a) aumento de 2000 X e (b) aumento de 15000 X.

A Figura 4.23 mostra as micrografias do material com 5% de substituição de alumínio por cromo calcinado a 650°C. Nota-se que amostras com x igual a 0,20 e maior

quantidade de alumínio na estrutura do sólido são formados por partículas de estrutura bem mais aberta, como também observado nos materiais sem calcinar.



(a)



(b)

Figura 4.23. Micrografia por MEV para a hidrotalcita 20HT5Cr650: (a) aumento de 2000 X e (b) aumento de 15000 X.

4.2.4. Adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos materiais sintetizados e calcinados foram caracterizadas através de medidas de adsorção física de N₂ gasoso a 77,3K. A partir das isotermas de adsorção foi determinada a área superficial total pelo método BET, a presença de microporos pelo Gráfico t, assim como o volume e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH.

As isotermas de adsorção de todos os materiais sintetizados são do Tipo IV, indicando a presença de mesoporos. A Figura 4.24 apresenta as isotermas de adsorção dos materiais com 5% de substituição de alumínio por cromo, antes e após a calcinação a 650°C, variando o valor de x. De forma geral, a calcinação destes materiais provoca um aumento do volume de nitrogênio adsorvido em toda a faixa de valores de P/Po. Com exceção do material da série x igual a 0,33, os ciclos de histerese estendem-se sobre faixas diferentes de pressões relativas nos materiais calcinados e não calcinados; o ciclo de histerese para os materiais não calcinados encontra-se no intervalo de $0,45 < P/Po < 1$ e, para os materiais calcinados, a histerese ocorre a valores de P/Po acima de 0,6. Para amostras da série x igual a 0,33, o ciclo de histerese esta acima de $P/Po = 0,7$ tanto para materiais não calcinados como para aqueles calcinados a 650°C. Isto indica que estes materiais possuem poros maiores do que as amostras das séries 20 e 25 porque a histerese ocorre a valores maiores de P/Po. Em baixos valores de P/Po, o valor de x não tem efeito significativo sobre os volumes adsorvidos em materiais não calcinados.

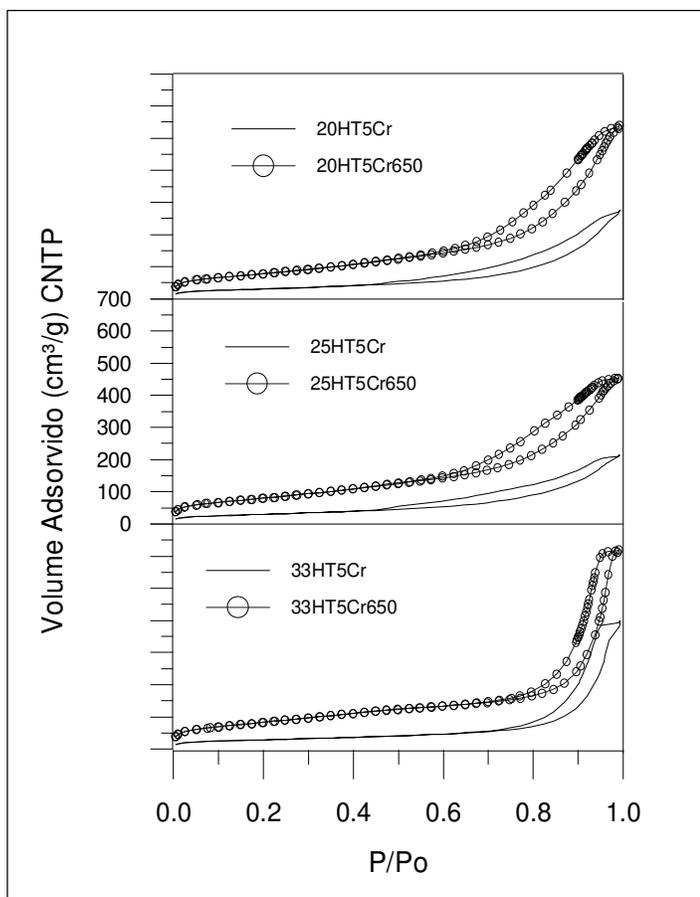


Figura 4.24. Isotermas de adsorção das hidrotalcitas com 5% de substituição de alumínio por cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x .

Na Figura 4.25, são apresentadas as isotermas de adsorção de N_2 para amostras com 80% de substituição de alumínio por cromo. Observa-se que as isotermas dos materiais não calcinados são diferentes e os poros são menores, pois o ciclo de histerese inicia-se a valores mais baixos de P/P_o . Isto é consistente com o pequeno tamanho do cristalito em materiais com maior percentagem de alumínio substituído por cromo. Como mostrado na figura, a adsorção a baixos valores de P/P_o aumenta com a calcinação dos materiais das séries de x igual a 0,20 e 0,25, diferente do observado no material da série x igual a 0,33. O ciclo de histerese está no intervalo de $0,4 < P/P_o < 1$ para materiais não calcinados e intervalo de $0,6 < P/P_o < 1$ para os calcinados. A calcinação não mantém a morfologia destes materiais provocando o deslocamento do ciclo de histerese devido ao aumento do tamanho de poros.

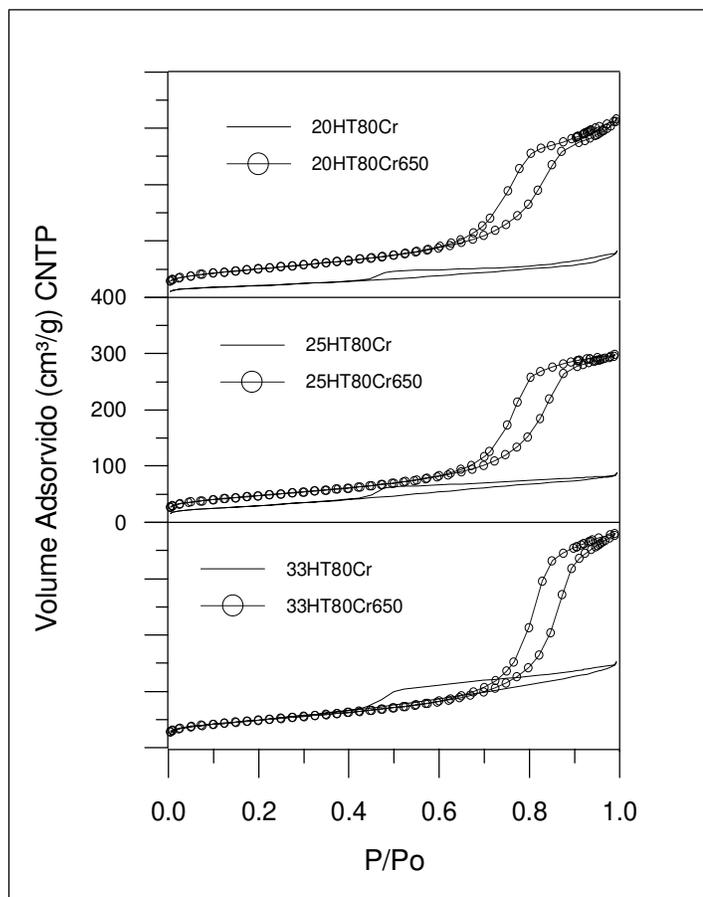


Figura 4.25. Isotermas de adsorção das hidrotalcitas com 80% de substituição de alumínio por cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x .

A Figura 4.26, apresenta as isotermas de adsorção para materiais com 0% de substituição de alumínio por cromo, fração de cátions trivalentes de 0,25 e sintetizados com temperatura de envelhecimento de 69 e 150°C, antes e após a calcinação a 650°C. Observa-se que nos materiais envelhecidos a maior temperatura, o ciclo de histerese ocorre a valores mais altos de P/P_o aproximadamente 0,9, do que o aqueles envelhecidos a menor temperatura. Isto está relacionado ao tamanho de poros dos materiais. Assim, compostos envelhecidos a 150°C possuem poros maiores. Há um aumento significativo do volume adsorvido quando as amostras são calcinadas a 650°C.

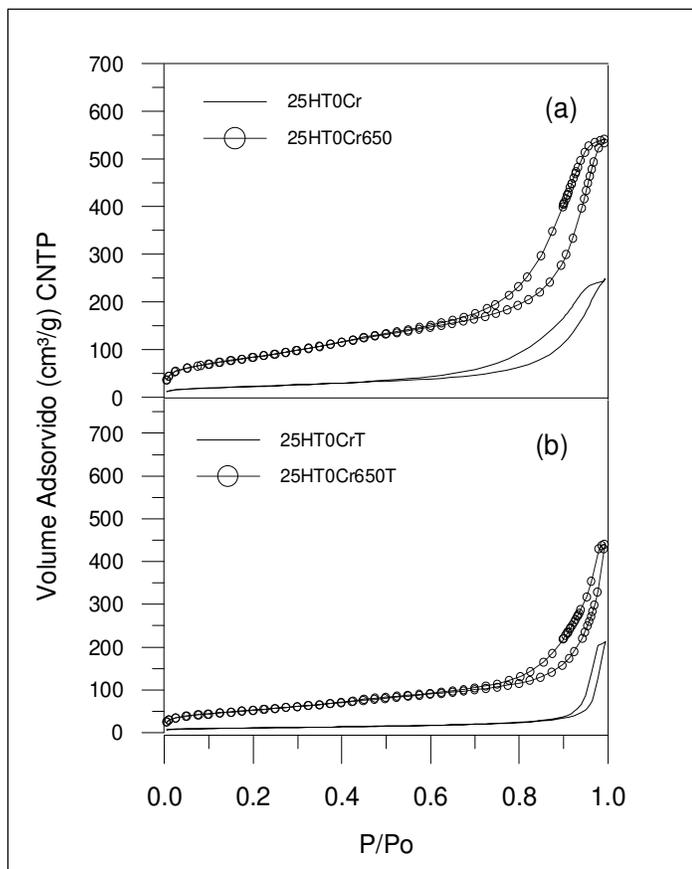


Figura 4.26. Isotermas de adsorção da hidrotalcita para $x=0,25$ com 0% de teor cromo: (a) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 69°C e (b) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 150°C .

Na Figura 4.27, são apresentadas as isotermas de adsorção para materiais com 100% de substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes $x=0,25$, antes e após a calcinação a 650°C , em ambas as temperaturas de envelhecimento. Nota-se que a quantidade adsorvida a baixas pressões é maior em materiais envelhecidos a 69°C ; mas, a calcinação não aumenta a adsorção nestes materiais. O deslocamento dos ciclos de histerese para valores mais elevados de P/P_o indica que: (a) a calcinação produz poros maiores, e (b) o aumento da temperatura de envelhecimento também produz poros maiores.

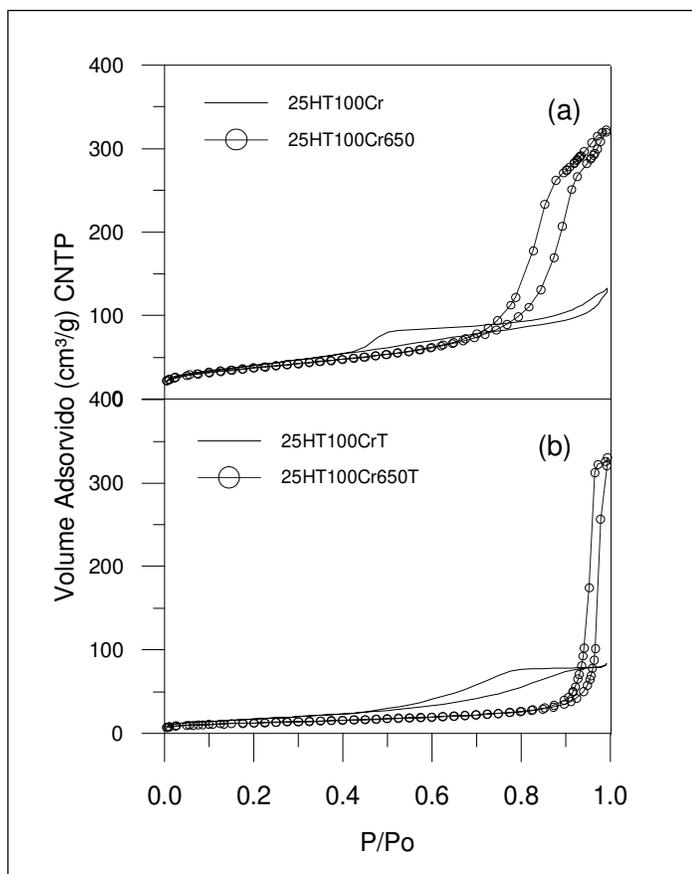


Figura 4.27. Isotermas de adsorção da hidrotalcita para $x=0,25$ com 100% de teor cromo: (a) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 69°C e (b) Hidrotalcita envelhecida à temperatura de 150°C .

Para determinar se os compostos contêm microporos utilizou-se o Gráfico t. As Figuras 4.28 e 4.29 mostram os Gráficos t das hidrotalcitas com 5 e 80% de substituição de alumínio por cromo, respectivamente, em amostras não calcinadas e calcinadas para diferentes razões molares x . A interseção da reta com o eixo vertical esta relacionada ao volume de microporos. Assim, quando a reta passa pela origem, indica que os materiais não contêm microporos. Para efeitos de cálculo do volume de microporos deve-se transformar o volume de gás CNTP em volume de líquido.

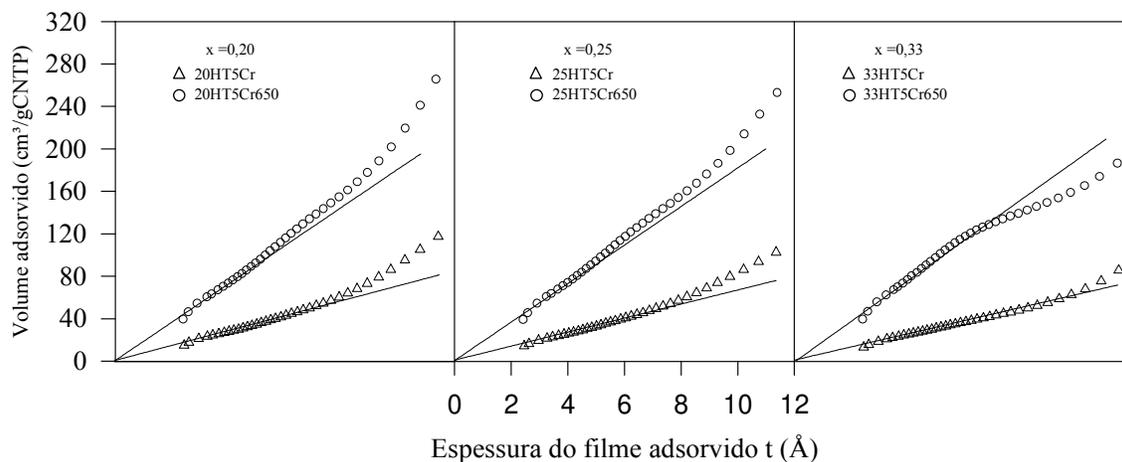


Figura 4.28. Gráfico t de amostras com 5 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x.

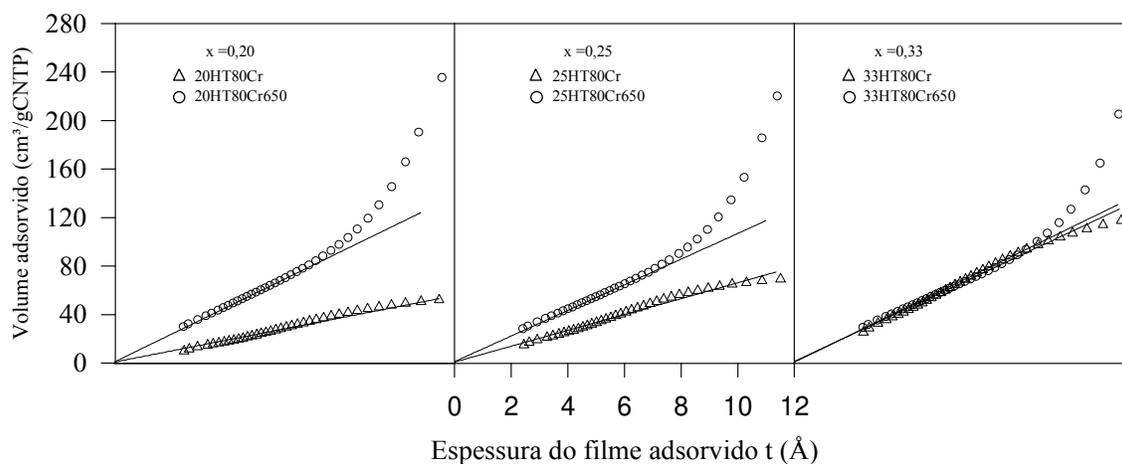


Figura 4.29. Gráfico t de amostras com 80 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes x.

As curvas apresentadas são características de todos os materiais sintetizados e mostram que a interseção é nula, indicando a ausência de microporos. Os Gráficos t dos demais materiais, embora não apresentados, também revelaram ausência de microporos.

Gráficos t também permitem verificar os efeitos da condensação capilar em mesoporos (GREGG e SING, 1982). A Figura 4.28 mostra que os materiais não calcinados

com 5% de substituição de alumínio por cromo tem a adsorção intensificada (desvio da linha reta), referente à condensação capilar, para valores do filme t acima de cerca de 8 Å; esta intensificação também está presente nos materiais calcinados e corresponde ao ciclo de histerese mostrado nas isotermas da Figura 4.24. Uma segunda intensificação da adsorção ocorre nos materiais calcinados para valores de t de cerca de 5 Å, e se localiza fora da região de histerese da isoterma.

Para o material com 80% de substituição de alumínio por cromo, Figura 4.29, os materiais calcinados apresentam intensificação da adsorção a partir de t de cerca de 5 Å, correspondente ao início da histerese a P/P_0 entre 0,4 e 0,5 na Figura 4.25. Para os materiais calcinados, a intensificação da adsorção ocorre a valores de t mais elevados, assim como o início da histerese a P/P_0 mais elevado na Figura 4.24.

Através do método BJH foi possível calcular a distribuição do tamanho dos mesoporos dos materiais; utilizou-se o ramo da dessorção da isoterma. Na Figura 4.30, são apresentadas às distribuições cumulativas de mesoporos dos materiais com 5% de substituição de alumínio por cromo, em função do valor de x , para os materiais antes e após a calcinação a 650°C. Nota-se que a calcinação leva ao aumento do volume total de poros para todos os valores de x em estudo. Para a amostra com fração de cátions trivalentes de 0,33, o volume de poros aumenta de 0,613 para 0,916 cm³/g. Este material possui mesoporos com diâmetros entre 100 e 500 Å que, considerando-se o tamanho dos cristalitos, referem-se aos vazios existentes entre os cristalitos. Com a calcinação do material, estes poros são preservados, sugerindo que a morfologia não é alterada pela calcinação (REICHLE, 1986). Porém, observa-se que novos poros são criados na faixa de 20-30 Å durante a calcinação, o que deve contribuir para o aumento da adsorção a baixos valores de P/P_0 . Segundo REICHLE (1986), os poros criados na faixa de 20 a 30 Å formam-se perpendicularmente às lamelas do material. A condensação capilar nestes poros é ilustrada pela intensificação da adsorção na Figura 4.28 para valores de t de cerca de 5 Å, sem haver o fenômeno da histerese na isoterma.

Para os materiais com x igual a 0,20 e 0,25, o tamanho dos poros originais também é preservado durante a calcinação, porém o diâmetro destes poros é bem menor. Da mesma forma, há criação de novos poros na faixa de 20-30Å, mas o volume é menor. Estes

materiais dobram seu volume total de poros quando calcinados a 650°C. Não existe relação direta entre o volume de poros e o valor de x ; o material com x igual a 0,25 possui o menor volume de poros, tanto antes como após a calcinação a 650°C.

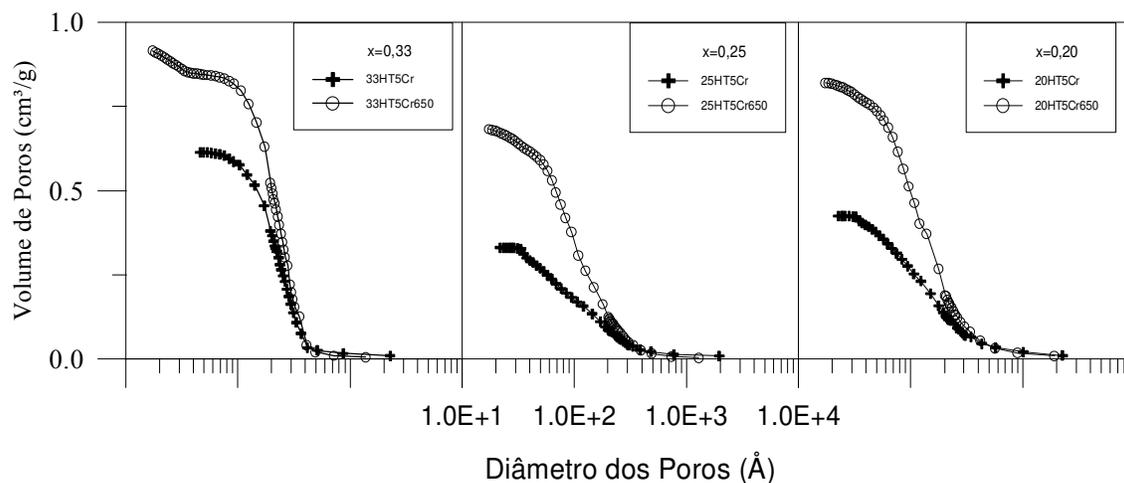


Figura 4.30. Distribuição cumulativa de mesoporos com 5 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650 °C em função da fração de cátions trivalentes x .

A Figura 4.31 mostra a distribuição cumulativa de mesoporos para os compostos com 80% de substituição de alumínio por cromo em função do valor de x para compostos antes e após a calcinação. Estes materiais mostram comportamento diferente ao observado na Figura 4.30; há uma diminuição significativa do volume total de mesoporos com o decréscimo de x em todas as amostras não calcinadas. Nota-se que para os diferentes valores de x , os materiais não calcinados possuem poros com diâmetro inferior a 90 Å. Da mesma maneira que em materiais com 5% de teor de cromo, o tamanho de poros se correlaciona muito bem com o tamanho do cristalito.

A calcinação destes materiais aumenta o tamanho de poros para valores de cerca de 100 Å, o que indica que a morfologia dos cristais é alterada. Não é observada a formação de mesoporos na faixa de 20-30 Å como foi observado nas amostras com 5% de substituição de alumínio por cromo. Os novos poros formados, provavelmente por sinterização dos cristalitos, possuem dimensões perto de e acima de 90Å, muito maiores do

que os dos materiais não calcinados para todos os valores de x . O maior volume de poros corresponde ao material da série x igual a 0,33 e o menor ao da série x igual a 0,25. Compostos da série x igual a 0,20 têm valores intermediários e semelhantes aos da série 25. A condensação capilar nos poros destes materiais corresponde a aumento da adsorção de nitrogênio mostrado nos Gráficos t da Figura 4.29.

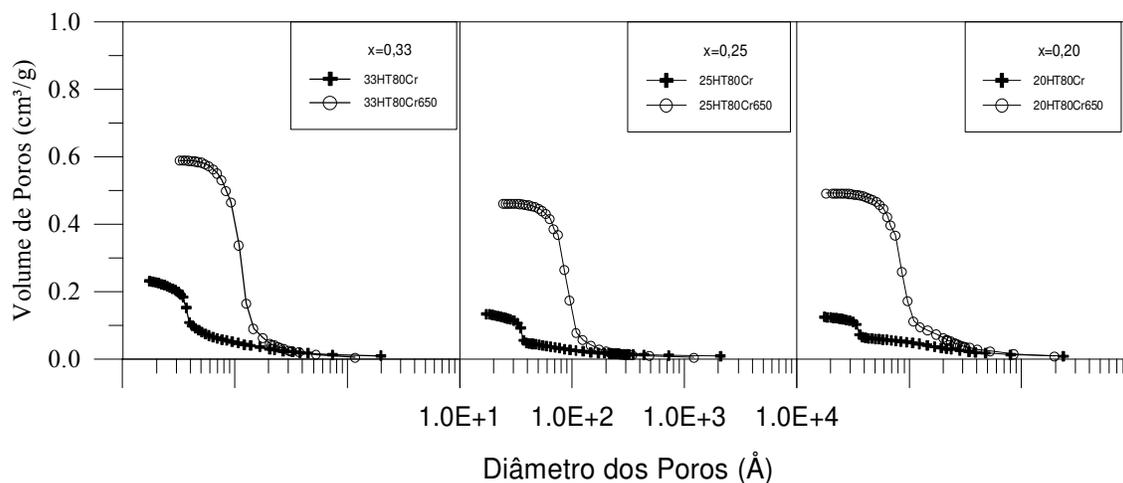


Figura 4.31. Distribuição cumulativa de mesoporos com 80 % de teor de cromo sem calcinar e calcinadas a 650 °C em função da fração de cátions trivalentes x .

A Figura 4.32 mostra a distribuição cumulativa do volume de poros dos materiais calcinados em função das percentagens de alumínio substituído por cromo para x igual a 0,25. Observa-se que à medida que se aumenta a percentagem de cromo, o volume de mesoporos diminui de 0,805 até o valor de 0,475 cm³/g. Para substituições de alumínio por cromo de até 10%, as distribuições são semelhantes às dos materiais calcinados da Figura 4.30; o tamanho dos poros originais é preservado com a calcinação e se encontra acima de aproximadamente 60 Å, valor que se correlaciona com o tamanho do cristalito dos materiais não calcinados. Observa-se que a criação de novos poros na faixa de 20-30 Å é mais significativa para a amostra sem cromo, 25HT0Cr650.

Quanto aos materiais com percentagens de alumínio substituído por cromo igual a e acima de 50%, as distribuições são semelhantes às dos materiais calcinados mostrados na Figura 4.31; o tamanho de poros originais não é preservado com a calcinação. Observa-se que houve uma redução significativa do volume dos poros de cerca de 33%, ao aumentar a

substituição de alumínio por cromo de 50 para 80%, e um aumento leve de cerca de 7%, quando é feita a substituição total de alumínio por cromo. Percentagens de cromo acima de 50% aumentam o tamanho de poros. Este efeito é mais pronunciável para a amostra 25HT100Cr650. As amostras com 50 e 80% de substituição de alumínio por cromo tem grande fração de mesoporos na faixa de 40 a 100Å. Para o material 25HT100Cr650, o tamanho de diâmetro de poros se encontra na faixa de 80-300Å aproximadamente.

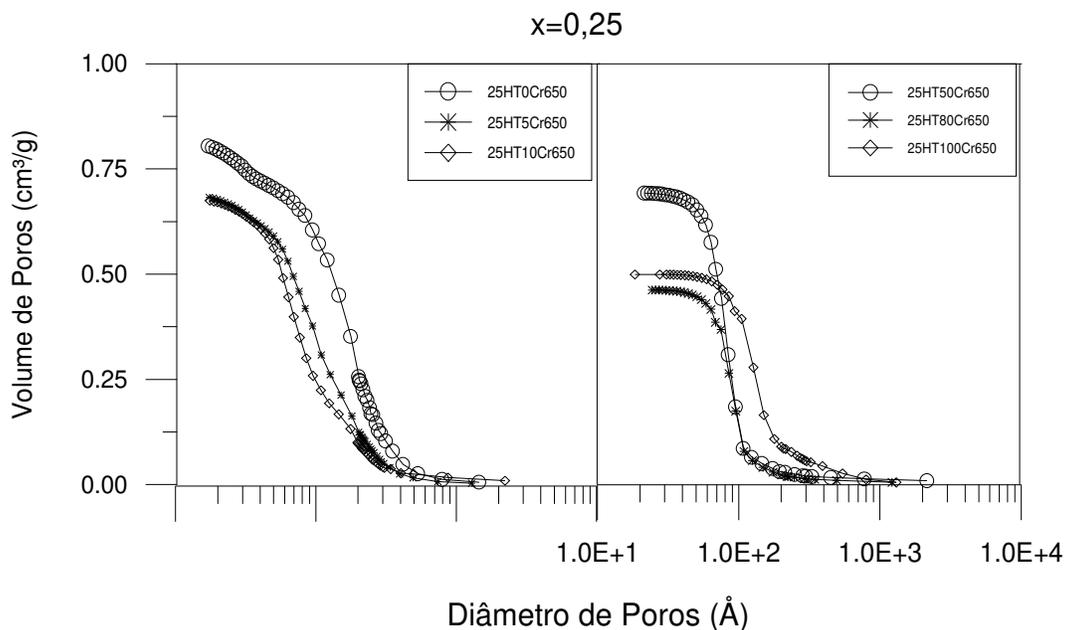


Figura 4.32. Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras calcinadas da série 25.

Na Figura 4.33, é apresentado o volume cumulativo de mesoporos dos materiais calcinados da série x igual a 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo. Neste caso, materiais com até 10% de substituição de alumínio por cromo também preservam o tamanho dos poros originais durante a calcinação. Assim, a morfologia dos cristais não é alterada. Diferentemente dos compostos da série x igual a 0,25, a amostra sem cromo apresentou o menor volume total adsorvido, cerca de $0,672 \text{ cm}^3/\text{g}$, menor do que o das amostras com cromo, 20HT5Cr650 e 20HT10Cr650. Em compostos com percentagens de até 10%, a adição de cromo aumenta o volume e o tamanho dos poros. Para estes materiais, a calcinação também cria poros novos na faixa de 20 a 30 Å, que devem contribuir para a obtenção de elevadas áreas superficiais.

Materiais com substituição de alumínio por cromo igual e acima de 50%, não possuem poros na faixa de 20-30 Å; o volume total de mesoporos diminui continuamente de 0,55 cm³/g para 0,4 cm³/g ao aumentar as percentagens de cromo substituído por alumínio, além de aumentar o tamanho de poros. Os novos poros se encontram acima de 90Å. Para estes materiais, a calcinação resulta em aumento do tamanho de poros, não se preservando a morfologia do material não calcinado.

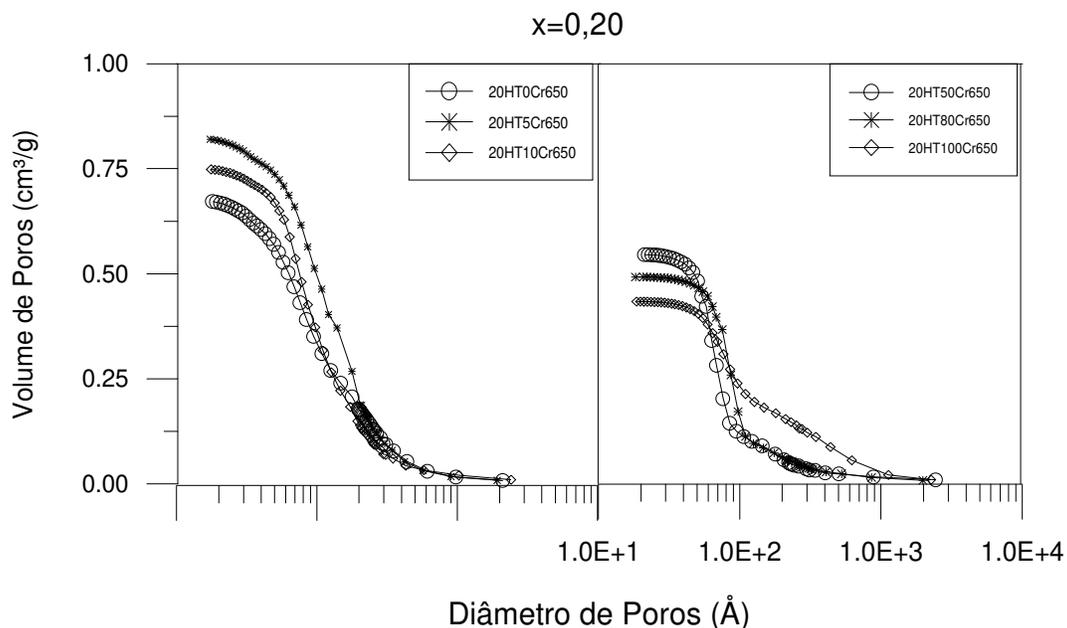


Figura 4.33. Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras calcinadas da série 20.

A Figura 4.34 apresenta o volume cumulativo de poros dos materiais da série x igual a 0,33 calcinados a 650°C, que tem 5% e 80% de alumínio substituído por cromo. Nota-se claramente a presença de novos poros na faixa de 20-40 Å na amostra 33HT5Cr650. Este comportamento não é observado na amostra com 80% de substituição de alumínio por cromo, característica semelhante a das amostras com o mesmo teor de cromo e com frações de cátions trivalentes de 0,20 e 0,25, discutidas anteriormente.

Quando se aumenta o teor de cromo em materiais calcinados da série 33, o tamanho de mesoporos diminui consideravelmente e o volume total de mesoporos cai de 0,92 para 0,59 cm³/g. O material 33HT80Cr650 possui poros de 80 a 200 Å e a amostra 33HT5Cr650, poros de 100 a 400 Å, além de poros de 20 a 40 Å.

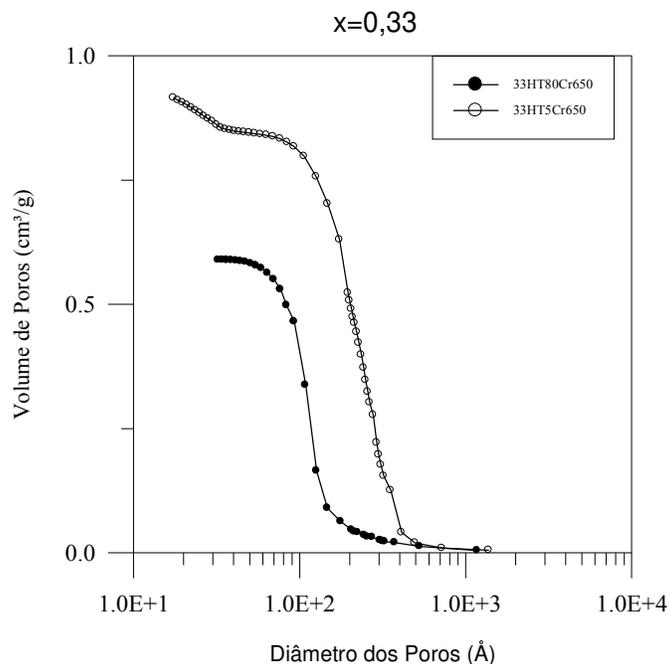


Figura 4.34. Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras calcinadas da série 33

A Figura 4.35 mostra as características de volume e tamanho dos poros de materiais com x igual a 0,20 e 0,25, sintetizados com temperaturas de envelhecimento de 69 e 150°C, após a calcinação a 650°C. No geral, as amostras da série x igual a 0,25 apresentam maior tamanho de poros e maior volume total de mesoporos em ambas as temperaturas de envelhecimento. Com exceção do material 25HT100Cr650T, há diminuição do volume total de poros com o aumento da temperatura de envelhecimento para todas as amostras.

Os materiais calcinados da série x igual a 0,20 têm maior tamanho de poros quando a síntese é feita com temperatura de envelhecimento maior. Os poros do material 20HT0Cr650T têm dimensões acima de 200 Å além de poros na faixa de 60 a 100 Å, e não há criação de novos poros na faixa de 20 a 30 Å. A dupla faixa de tamanho de poro pode estar associada à presença de uma fase de magnesita junto da de hidrotalcita no precursor, como mostrado anteriormente nos difratogramas de raios-X. O material da mesma série $x=0,20$ com substituição total de alumínio e envelhecido a 150°C, 20HT100Cr650T, tem aproximadamente a metade do volume de poros do material envelhecido a 69°C e maior tamanho de poros.

Para hidrotalcitas calcinadas da série x igual a 0,25 com 0% de substituição de alumínio por cromo, o aumento da temperatura de envelhecimento de 69 para 150°C, também reduz o volume de mesoporos; há criação de novos poros na faixa de 20 a 40 Å em ambas temperaturas de envelhecimento. No entanto, o tamanho dos demais poros é muito maior para o material envelhecido a 150°C. Como mostra a Figura, o volume total de mesoporos para compostos com 100% de teor de cromo não é afetada pela temperatura de envelhecimento durante a síntese. No entanto, o aumento da temperatura de envelhecimento aumenta o tamanho dos poros de cerca de 100 Å para 200 a 700 Å. De forma geral, o aumento da temperatura de envelhecimento da suspensão de síntese resulta no aumento de tamanho dos poros, cujo efeito é maior para materiais com 100% de alumínio substituído por cromo.

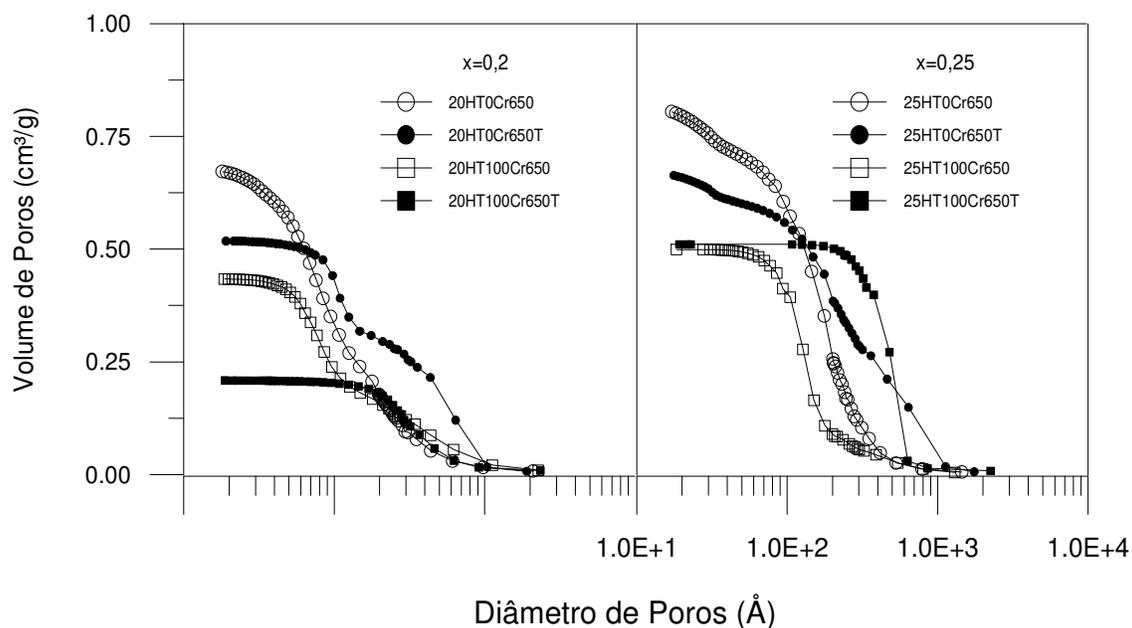


Figura 4.35. Distribuição cumulativa de mesoporos das hidrotalcitas calcinadas a 650°C das séries 20 e 25 e sintetizadas as temperaturas de 69 e 150°C respectivamente.

A Figura 4.36 apresenta as áreas superficiais BET dos compostos calcinados em função do teor de cromo para x igual a 0,20, 0,25 e 0,33. Observa-se que a substituição de 5% de alumínio por cromo no material da série x igual a 0,20 provoca um leve aumento da

área BET de $270 \text{ m}^2/\text{g}$ para $285,3 \text{ m}^2/\text{g}$, em seguida diminuindo continuamente até $131 \text{ m}^2/\text{g}$ com o aumento do teor de cromo. Para materiais da série x igual a $0,33$, a área diminui de $302 \text{ m}^2/\text{g}$ até $90 \text{ m}^2/\text{g}$ com o aumento da substituição de alumínio por cromo. Para materiais com até 10% de substituição, as maiores áreas superficiais estão possivelmente associadas a presença de poros na faixa de 20 a 30 \AA que não estão presentes nos materiais com maior teor de cromo. Para estes, foi mostrado que os poros são maiores e os volumes menores que os relativos aos materiais com baixo teor de cromo. Especificamente, os materiais com 100% de alumínio substituído por cromo, calcinados, têm o maior diâmetro e o menor volume de poros dentre os materiais com alto teor de cromo, Figuras 4.32 e 4.33. Em consequência tem a menor área superficial.

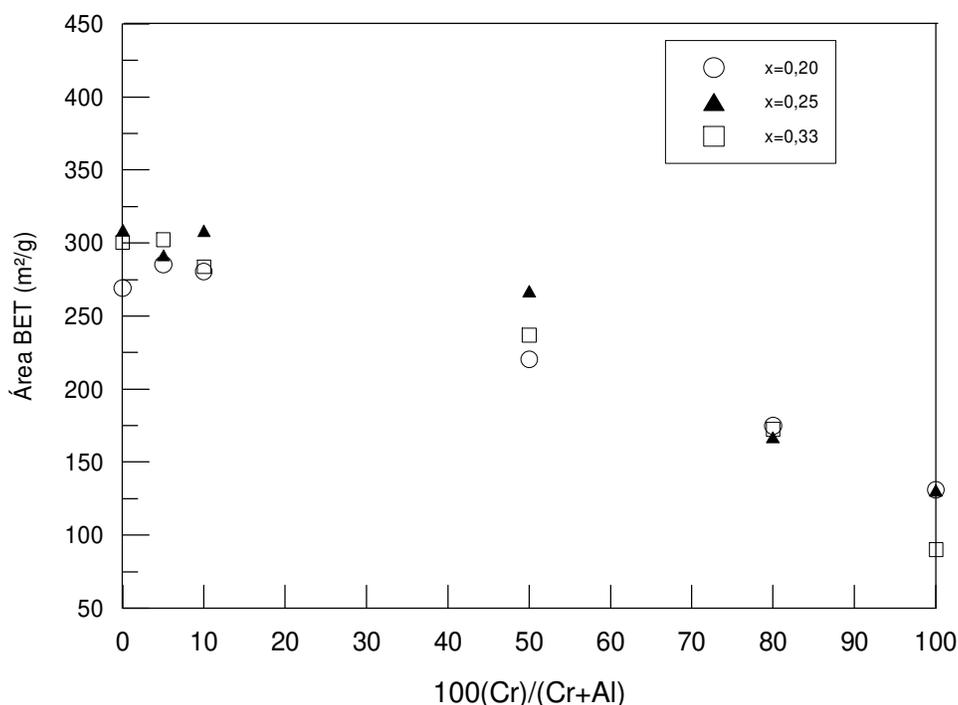


Figura 4.36. Comparação das Áreas BET dos materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e fração de cátions trivalentes x .

A Figura 4.36 mostra ainda que as áreas superficiais tendem a ser levemente maiores para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes x igual a $0,25$. A variação do valor de x não tem efeito significativo sobre as áreas superficiais dos materiais com 80 e 100% de substituição de alumínio por cromo, com exceção do material

33HT100Cr650 que tem área de $90 \text{ m}^2/\text{g}$, bem menor do que a área de $131 \text{ m}^2/\text{g}$ dos demais materiais com 100% de cromo.

O aumento da temperatura de envelhecimento da suspensão de 69 para 150°C durante a síntese das hidrotalcitas resulta em materiais com áreas superficiais menores, conforme mostrado na Figura 4.37 para os materiais não calcinados. Este efeito é, pelo menos em parte, decorrente do aumento do tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura de envelhecimento da suspensão, que foi apresentado na Figura 4.10.

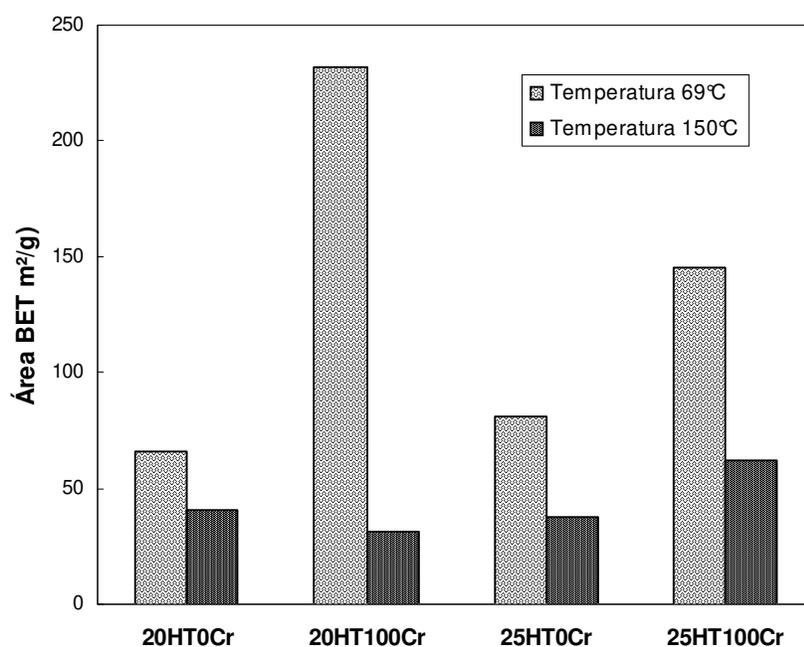


Figura 4.37. Comparação das Áreas BET dos materiais envelhecidos às temperaturas de 69°C e 150°C .

A Figura 4.38 mostra as áreas BET dos materiais envelhecidos nas temperaturas de 69°C e 150°C e calcinados a 650°C . O aumento da temperatura de envelhecimento durante a síntese levou à redução das áreas superficiais BET. Por exemplo, a área de $269 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondente ao material 20HT0Cr650 foi reduzida para $102 \text{ m}^2/\text{g}$, ao se incrementar a temperatura de envelhecimento. As áreas dos materiais da série x igual a 0,25 são maiores

que as áreas dos materiais da série x igual a 0,20; não entanto seguem o mesmo comportamento. A área varia de cerca de 308 m²/g para a amostra 25HT0Cr650 até 189 m²/g para o mesmo composto envelhecido a 150°C. As reduções das áreas superficiais em materiais calcinados e envelhecidos a 150°C são atribuídas ao maior diâmetro e maior volume dos poros destes materiais, conforme mostrado na Figura 4.35.

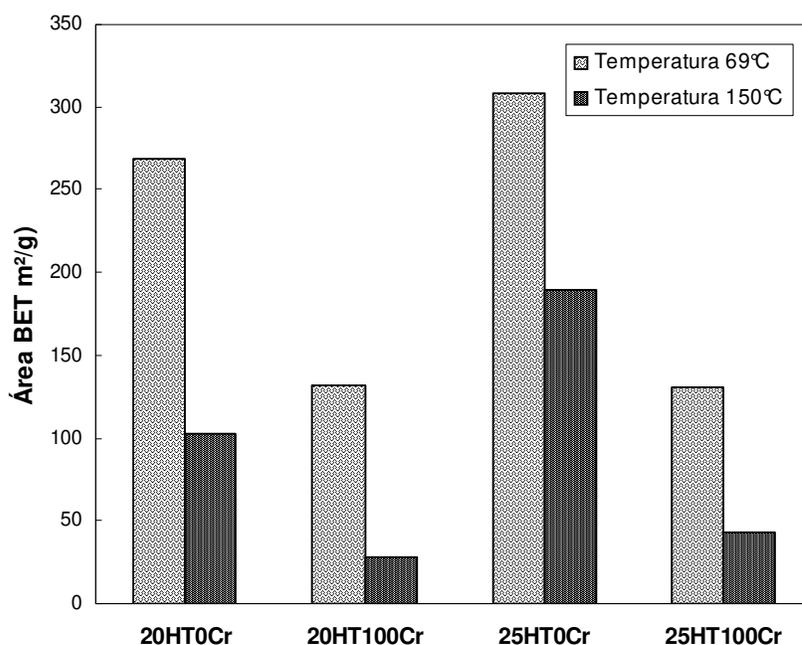


Figura 4.38. Comparação das Áreas BET dos materiais envelhecidos às temperaturas de 69 e 150°C e calcinados a temperatura de 650°C.

4.2.5. Adsorção de CO₂

A adsorção química de CO₂ será utilizada com a finalidade de quantificar os sítios básicos dos materiais e a força de sítios em hidrotalcitas MgAlCr. A análise foi realizada em pressões de 5, 10 e 20 mmHg e temperaturas de 50, 100, 200 e 400°C, como descrito na sistemática no Capítulo 3.

A adsorção irreversível a temperaturas de 50, 100, 200 e 400°C permite estimar a força dos sítios básicos dos compostos calcinados; as temperaturas foram selecionadas com

base nos estudos de Dessorção a Temperatura Programada (DTP) de CO₂ de BOLOGNINI et al. (2002) utilizando hidrotalcitas calcinadas a 450°C. Estes pesquisadores obtiveram picos de dessorção nas faixas de temperaturas de 50-100°C, 100-200°C e acima de 200°C que, após a deconvolução, foram associados a sítios fracos, médios e fortes, correspondentes a adsorção de CO₂ sobre grupos OH, pares M-O (forma bidentada) e sobre ânions oxigênio (forma monodentada), respectivamente.

Na Figura 4.39, apresentam-se as isotermas de adsorção total, reversível e irreversível de CO₂ a 50°C para o material com fração de cátions trivalentes igual a 0,33 calcinado à temperatura de 650°C. Uma vez feita a adsorção total, foi realizada evacuação por 15 minutos e nova adsorção para determinar a quantidade de CO₂ adsorvida reversivelmente.

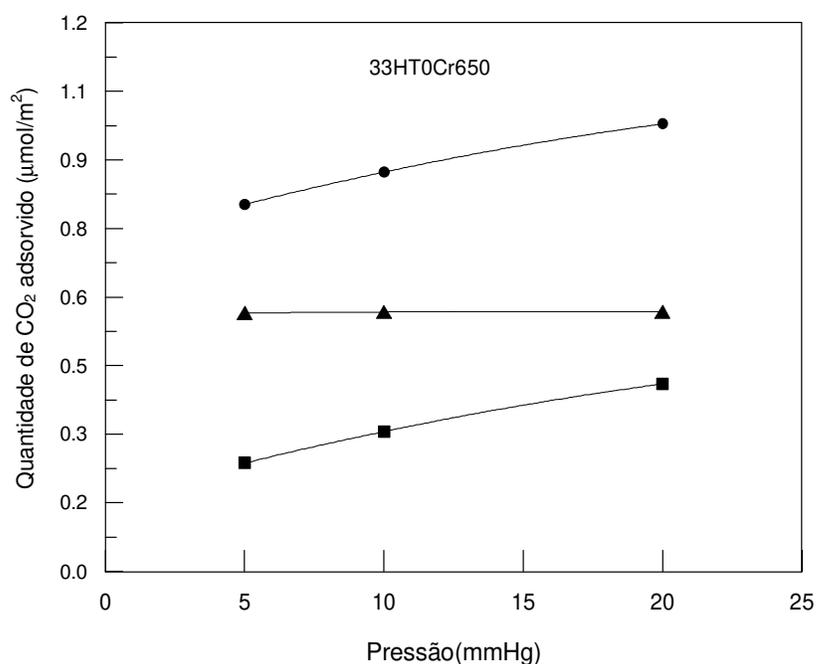


Figura 4.39. Isotermas de adsorção de CO₂ para o material 33HT0Cr650 à temperatura de 50°C: Adsorção (●) total, (■) reversível e (▲) irreversível.

Nota-se que a adsorção total e a reversível aumentam ao elevar a pressão de 5 para 20 mmHg. No entanto, a adsorção irreversível manteve-se constante nesta faixa de pressão. Isto indica que a quantidade de CO₂ que permanece adsorvida no sólido após 15 minutos de vácuo, não é alterada significativamente acima de 5 mmHg. Assim, a pressão de 10 mmHg

foi escolhida para quantificar os sítios básicos de acordo com a metodologia determinada, a fim de comparar os resultados com aqueles encontrados na literatura. TSUJI et al. (1994), determinou a quantidade e força de sítios básicos por dessorção a temperatura programada de CO₂ adsorvido a temperatura ambiente e pressão de 10 mmHg. Por outro lado, segundo ROELOFS et al. (2000), a adsorção de CO₂ a baixas pressões é usada para determinar a quantidade de sítios básicos acessíveis.

A Tabela 4.5 apresenta a adsorção residual de CO₂ para 18 amostras calcinadas em função do teor de cromo e do valor de x. Esta adsorção foi avaliada a partir da diferença entre a adsorção total a 400°C e uma segunda adsorção total após dessorção sob vácuo a 400°C por uma hora. A adsorção residual representaria, portanto, sítios básicos extremamente fortes. Resultados de infravermelho de CO₂ adsorvido sobre hidrotalcitas MgAl calcinadas (DI COSIMO et al., 1998), após vácuo a 350°C, indicam somente a presença de espécies de carbonato unidentado. Os dados apresentados na Tabela mostram que, para qualquer razão molar x, a adsorção residual é reduzida com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo, ou seja, há diminuição do número de sítios extremamente fortes. A diminuição da fração de cátions trivalentes x de 0,33 para 0,25 diminui o volume adsorvido de CO₂ em cerca de 36% para compostos sem cromo. Aparentemente, compostos com x=0,25 tem o menor número destes sítios extremamente fortes.

Tabela 4.5. Adsorção residual das amostras calcinadas a 650°C em função de x.

Valor de x	Adsorção residual (μmol/m ²)					
	HT0Cr	HT5Cr	HT10Cr	HT50Cr	HT80Cr	HT100Cr
0,33	0,0369	0,0056	0,000	0,0020	0,000	0,000
0,25	0,0132	0,0075	0,0027	0,000	0,0006	0,000
0,20	0,0420	0,0087	0,000	0,000	0,0007	0,0015

A Figura 4.40 mostra os resultados de adsorção reversível e irreversível de CO₂ a temperaturas de 50,100,200 e 400°C da série x igual a 0,33 em função do teor de cromo. Observa-se que a adsorção de CO₂ irreversível (volume adsorvido de CO₂ retido no sólido

após 15 minutos de vácuo) é reduzida drasticamente com a substituição de alumínio por cromo. Quando a amostra não tem cromo, 33HT0Cr650, a adsorção irreversível a 50°C é de 0,473 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ e de apenas cerca de 0,03 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para o material sem alumínio, 33HT100Cr650. A força dos sítios básicos das hidrotalcitas calcinadas pode ser relacionada com a diferença de eletronegatividade entre os elementos metálicos envolvidos e os átomos de oxigênio, seguindo a sequência, $\text{O}-\text{Mg} > \text{O}-\text{Al} > \text{O}-\text{Cr}^{3+}$. Assim, a introdução de alumínio no óxido de magnésio diminui a basicidade dos oxigênios, e, quando se incorpora cromo na estrutura do óxido misto de Mg e Al, os oxigênios ficam ainda mais fracos.

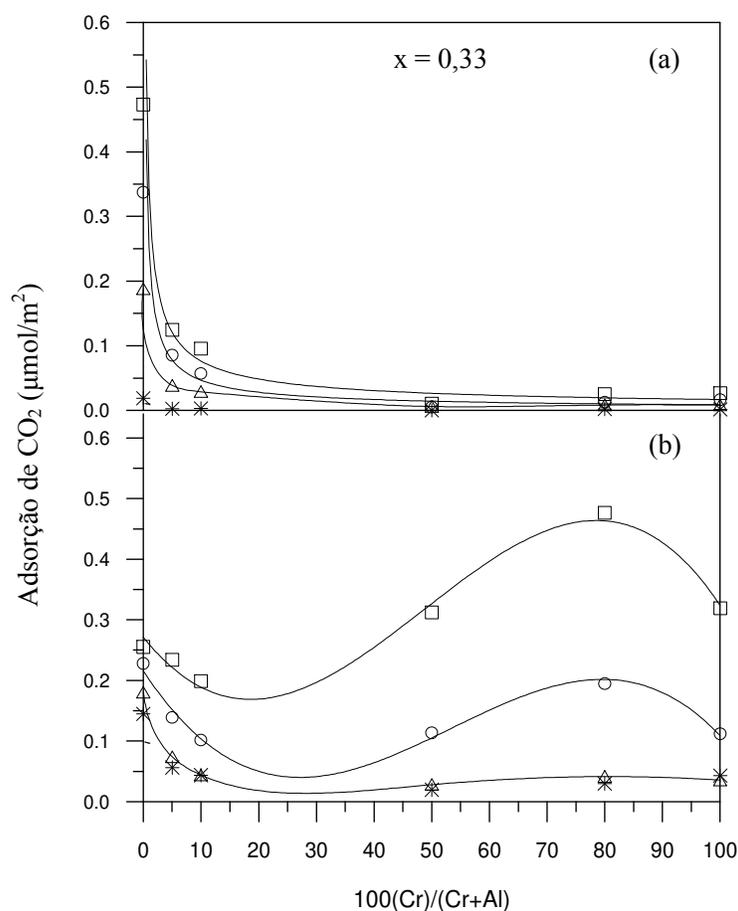


Figura 4.40. Resultados de adsorção de CO_2 dos materiais calcinados para $x = 0,33$ em função do teor de cromo: (a) adsorção irreversível, e (b) adsorção reversível às temperaturas de (□) 50°C, (○) 100°C, (Δ) 200°C e (*) 400°C.

Com a incorporação de cromo nos materiais houve uma redução da densidade de todos os sítios básicos, fracos, médios e fortes. Apenas a amostra sem cromo, 33HT0Cr650, apresenta adsorção irreversível a 400°C, cerca de 0,02 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$; a densidade de sítios fortes

é de $0,188 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, a de sítios médios de $0,149 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ e a de sítios fracos de $0,135 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Segundo DÍEZ et al. (2000), a adsorção sobre grupos OH, na forma de bicarbonato, está ausente após evacuação a 100°C , e a adsorção sobre pares M-O, na forma bidentada, após evacuação a 350°C . Assim, tanto as densidades de sítios médios como as de sítios fortes, englobam adsorção nas formas mono e bidentada de CO_2 . A densidade de sítios fracos, possivelmente também inclui adsorção nas formas mono e bidentada. Ao se aumentar o grau de substituição de alumínio por cromo (Figura 4.40), observa-se diminuição proporcional das densidades de todos os sítios básicos, fracos, médios e fortes.

A Figura também mostra que as adsorções reversíveis de CO_2 (espécies fracamente adsorvidas removidas com o vácuo) nas temperaturas de 50 e 100°C passam por um valor mínimo para compostos com 10% de alumínio substituído por cromo. Nas temperaturas de 200 e 400°C , observa-se adsorção para todos os materiais. Assim, embora a adsorção irreversível seja baixa para compostos com cromo, existem sítios bastante fracos que adsorvem bastante CO_2 .

É possível comparar a adsorção irreversível a 50°C deste trabalho com dados de dessorção total obtido por DTP reportados na literatura. KUŚTROWSKI et al. (2004) obtiveram o valor de $0,18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para a dessorção total de CO_2 entre 70 e 650°C de hidrotalcita MgAl com x igual a $0,33$ e calcinada a 600°C . PADMASRI et al. (2002) reportaram valores de $19,4$ e $4,89 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para hidrotalcitas MgAl e MgCr, respectivamente, com x igual a $0,33$ e calcinadas a 450°C , e dessorção efetuada entre 80 e 500°C . Estes resultados também mostram que a substituição de alumínio por cromo reduz drasticamente a adsorção, tal qual o aumento da temperatura de calcinação da hidrotalcita de 450 para 600°C . O valor de $0,473 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, para a adsorção irreversível, mostrado na Figura 4.40 para o material sem cromo calcinado a 650°C , aproxima-se do valor reportado por KUŚTROWSKI et al. (2004).

Na Figura 4.41, são apresentados os resultados de adsorção reversível e irreversível de CO_2 para amostras calcinadas de hidrotalcitas com $x=0,25$ em função do grau de substituição de alumínio por cromo. Neste caso, observa-se também que a adsorção irreversível de CO_2 decresce com o aumento da substituição de alumínio por cromo de 0% até 100%.

Nota-se que a diminuição de x de 0,33 para 0,25 em amostras sem cromo, levou à diminuição de cerca de 8% do volume adsorvido de CO_2 a 50°C , de 0,47 para 0,44 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Nas temperaturas de 100, 200 e 400°C as adsorções apresentam comportamento semelhante; os volumes de CO_2 foram de 0,335, 0,17 e 0,024 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, respectivamente, levemente menores do que os volumes para $x=0,33$, com exceção da adsorção a 400°C .

A densidade de sítios básicos para materiais da série $x=0,25$ mostra comportamento semelhante em relação ao grau de substituição de alumínio por cromo. A densidade de sítios fracos, médios e fortes diminui com o aumento do teor de cromo na estrutura. Valem as mesmas considerações feitas anteriormente para $x=0,33$ com relação ao caráter iônico e ao grau de substituição de alumínio por cromo. A substituição de Al^{3+} , eletronegatividade de 1,5, por Cr^{3+} , eletronegatividade de 1,6, torna as ligações M-O menos iônicas, tornando os óxidos mistos MgAlCr menos básicos.

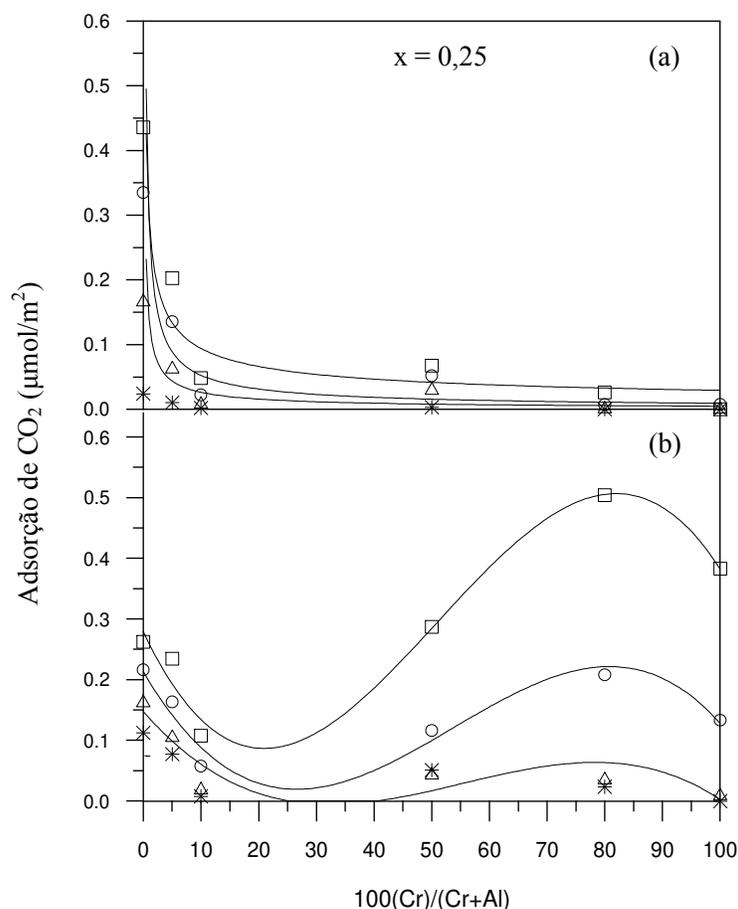


Figura 4.41. Resultados de adsorção de CO_2 dos materiais calcinados para $x = 0,25$ em função do teor de cromo: (a) adsorção irreversível, e (b) adsorção reversível às temperaturas de (\square) 50°C , (\circ) 100°C , (Δ) 200°C e ($*$) 400°C .

A amostra contendo 0% de alumínio substituído por cromo, 25HT0Cr650, apresenta uma densidade de sítios fortes de $0,169 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ que corresponde a uma redução de cerca de 10,1% quando comparada com a amostra 33HT0cr650. O efeito foi oposto e mais significativo para a densidade de sítios fracos do composto sem cromo, que apresentou um incremento de 25,4% ao se diminuir a fração de cátions trivalentes x de 0,33 para 0,25. A densidade de sítios médios foi de $0,165 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, o que representa um incremento de 10,9% quando comparado com $x=0,33$. Como observado na Figura 4.41, a densidade de sítios básicos fracos, médios e fortes se reduz continuamente com o aumento do teor de cromo. As maiores densidades de sítios são encontrados para os materiais sem cromo, 25HT0Cr650.

Quanto às adsorções reversíveis de CO_2 , atribuídas a espécies muito fracamente adsorvidas, a substituição até 10% de alumínio por cromo na estrutura da hidrotalcita MgAl reduz o volume adsorvido a 50°C de 0,26 para $0,11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, e depois torna-se maior com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo.

A Figura 4.42 mostra os resultados de adsorção reversível e irreversível de CO_2 às temperaturas de 50, 100, 200 e 400°C para $x=0,20$ em função do grau de substituição de alumínio por cromo. Observa-se que a adsorção de CO_2 irreversível é reduzida drasticamente com a substituição de alumínio por cromo. De maneira geral, o aumento do teor de cromo leva à redução da adsorção de CO_2 . Como discutido anteriormente, esta adsorção depende dos oxigênios ligados à molécula ácida de CO_2 para identificar a força de sítios na superfície do sólido. Materiais desta série apresentam a maior queda de adsorção irreversível de CO_2 ao substituir 5% de alumínio por cromo, seguido da série $x=0,33$ e depois da série $x=0,25$. No entanto, o composto sem cromo atingiu o valor máximo para a adsorção irreversível de CO_2 a 400°C . Este aumento significativo para o material 20HT0Cr650 pode estar associado ao menor conteúdo de cátions Al^{3+} . Os resultados mostram as mesmas características observadas nos compostos das séries $x=0,25$ e $x=0,33$, embora haja maior densidade de sítios básicos em todos os materiais da série $x=0,20$.

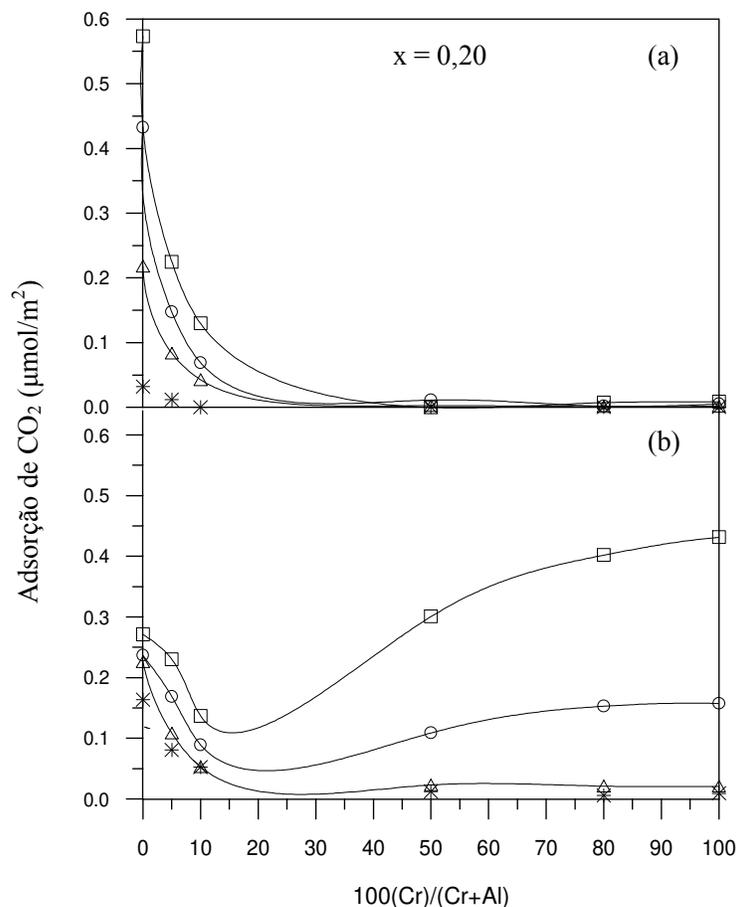


Figura 4.42. Resultados de adsorção de CO₂ dos materiais calcinados para $x = 0,20$ em função do teor de cromo: (a) adsorção irreversível, e (b) adsorção reversível às temperaturas de (□)50°C, (○)100°C, (Δ)200°C e (*) 400°C.

A densidade dos sítios básicos fracos, médios e fortes destes materiais é maior que a das séries $x=0,25$ e $x=0,33$. Segundo PADMASRI et al. (2002) a substituição de Al^{3+} por Cr^{3+} resulta na redução drástica das propriedades ácido-base da hidrotalcita Mg-Cr. Estes resultados suportam os dados obtidos para as hidrotalcitas MgAlCr calcinadas a 650°C. Estes cátions Mg^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} (BELL, 1987.) comportam-se como ácidos de Lewis porque são receptores de pares de elétrons; o oxigênio funciona como base de Lewis por ser dador de pares de elétrons. A densidade de sítios básicos (NODA et al., 2004) de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas diminui com o incremento do teor de alumínio, e efetivamente a diminuição da razão molar de 0,33 para 0,20 resultou em aumento significativo de sítios básicos em materiais sem cromo, comportamento semelhante ao encontrado por DÍEZ et al. (2003).

Observa-se na Figura 4.42 que a adsorção reversível (adsorção muito fraca de CO_2) mostra comportamento semelhante ao da dos materiais das séries $x=0,25$ e $x=0,33$. Independentemente da temperatura, com exceção da de 400°C , o volume de CO_2 adsorvido diminui até 10% de substituição de alumínio por cromo, e após incrementa-se com o aumento da substituição até 100.

4.3. TESTES CATALÍTICOS

Foi encontrado nas referências bibliográficas que hidrotalcitas MgAl foram testadas em reações de etanol após a calcinação a 300°C (IDRISS e SEEBAUER, 2000) e 400°C (DI COSIMO et al., 2000); da mesma maneira hidrotalcitas calcinadas a 450°C foram usadas em reações de condensação aldólica de diferentes aldeídos e cetonas [CAVANI et al., 1991]. VILLANUEVA e SPRUNG (2003) reportaram a reação de decomposição de etanol sobre hidrotalcitas MgAl calcinadas a 500, 650 e 800°C . Os catalisadores foram testados na temperatura de reação de etanol entre 200 e 400°C ; amostras calcinadas a 650°C apresentaram conversões mais elevadas do que as amostras calcinadas a 500 e 800°C em todas as temperaturas de reação. Resultados da dissertação de mestrado de CABRERA NAVARRETE (2002) também mostram que as conversões de etanol e as taxas por unidade de área BET são maiores para amostras calcinadas a 650°C do que para aquelas calcinadas a 500°C .

Assim, testes preliminares para a conversão catalítica de etanol foram realizados a 350°C sobre a hidrotalcita 33HT5Cr calcinada a temperaturas de 400, 500, 650 e 800°C . O principal propósito foi avaliar o efeito da temperatura de calcinação do sólido sobre a conversão de etanol. Estes resultados são mostrados na Figura 4.43 e pode-se observar que tanto a conversões totais quanto as conversões parciais em éter etílico, n-butanol, acetaldeído e etileno, são máximas para catalisadores calcinados a 650°C . A redução da conversão total no catalisador calcinado a 800°C foi atribuída à segregação de fases no sólido com aparecimento da fase espinélica. Nas condições deste trabalho, não foram encontradas razões para utilizar outras temperaturas de calcinação reportadas na literatura. Assim, todos os testes catalíticos foram realizados com catalisadores calcinados a 650°C .

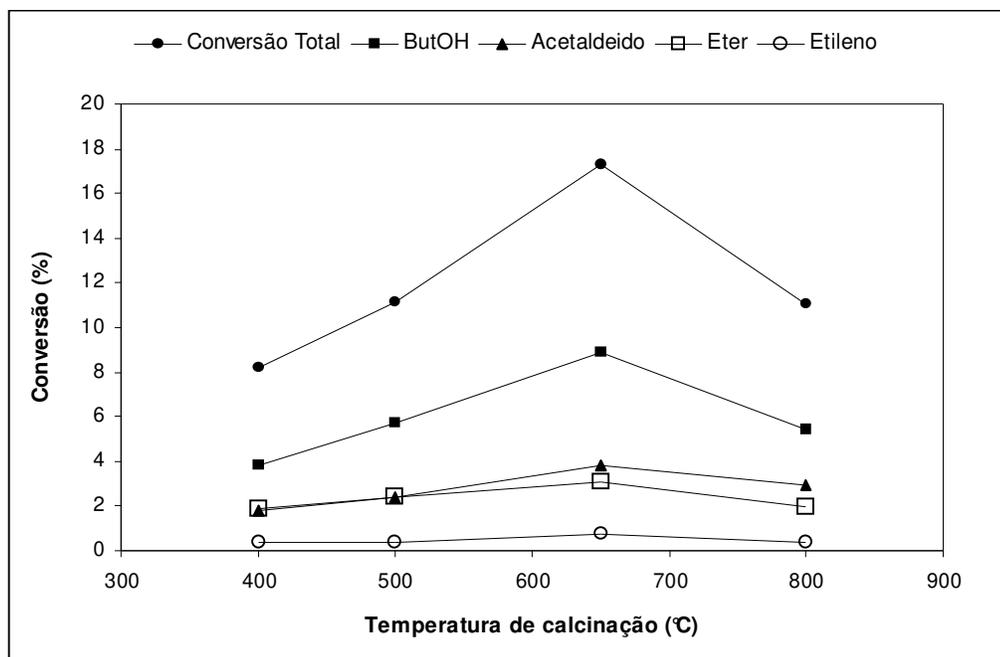


Figura 4.43. Conversões totais e parciais de etanol a 350°C em função da temperatura de calcinação da hidrotalcita 33HT5Cr.

Hidrotalcitas MgAlCr calcinadas a temperatura de 650°C, foram utilizadas para conduzir a reação de etanol às temperaturas de 300, 325, 350 e 375°C, com a finalidade de estudar o efeito da temperatura de reação, fração de cátions trivalentes e teor de cromo sobre a conversão e a seletividade dos produtos obtidos. Algumas características observadas nos catalisadores utilizados para a conversão catalítica de etanol: mudança da coloração do sólido após a reação com etanol e variações de altura no empacotamento do leito para a mesma massa de catalisador. Uma vez feita a reação química, foi percebido um escurecimento do catalisador na região de entrada do leito, indicando depósitos de produtos condensados, provavelmente insaturados que levam a desativação do catalisador.

Em relação ao empacotamento do leito, materiais que têm elevado teor de cromo nas frações de cátions trivalentes de 0,25 e 0,33 apresentam altura do leito cerca de 30% menor do que a dos catalisadores com 0% de substituição de alumínio por cromo. Em materiais com fração de cátions de 0,20 esta diferença de altura aumenta para 35%, ao se diminuir a percentagem de substituição de alumínio por cromo de 100% para zero. Independente da fração x, amostras com 5 e 10% de alumínio substituído por cromo têm a

altura do leito comparável com a amostra sem cromo. As amostras com 50 e 80% de alumínio substituído por cromo têm a altura do leito semelhante àquela da amostra com 100% de substituição. Essas verificações estão relacionadas com a massa específica do sólido, isto é, sólidos com maiores teores de substituição de alumínio por cromo possuem maior massa específica, o que é consistente com o volume de poros dos materiais, já que materiais com elevados teores de cromo tendem a ter volumes menores do que aqueles de baixo teor de cromo. Além disso, o peso molecular do cromo é maior que o do alumínio substituído.

A estrutura dos catalisadores, antes e após os testes catalíticos, é a mesma. Isso foi verificado por análises de Difração de raios-X para todos os catalisadores nas frações de cátions trivalentes de 0,20; 0,25 e 0,33. Para todos os valores de x , compostos com até 80% de alumínio substituído por cromo apresentam estruturas características de MgO e compostos com 100% de substituição de alumínio por cromo apresentam uma fase de cromita de magnésio junto à fase de MgO após a reação química, conforme encontrado por LABAJOS e RIVES (1996) e também mostrado nas Figuras 4.11 e 4.12. No entanto, após os testes foi observado o escurecimento do catalisador na parte superior do leito catalítico.

Na Figura 4.44, são apresentadas as conversões totais e as parciais de etanol nos diferentes produtos ao longo do tempo de operação do reator para o material com $x=0,33$ e 10% de alumínio substituído por cromo e calcinado a 650°C , 33HT10Cr650. Com o objetivo de observar a desativação do catalisador, a reação foi conduzida à temperatura de 350°C durante 9 horas de operação do reator. Foram identificados os seguintes produtos: éter etílico, n-butanol, acetaldeído e etileno, além de quantidades pequenas de butiraldeído, acetato de etila e crotonaldeído. A palavra “outros” na Figura engloba etileno, butiraldeído, acetato de etila e crotonaldeído.

Observa-se na Figura, que a conversão total diminui no início e logo se mantém aproximadamente constante ao longo do tempo de operação do reator. Este mesmo comportamento foi observado para n-butanol e “outros” produtos. A conversão de etanol em acetaldeído e éter etílico é constante ao longo do tempo de operação do reator, o que indica que houve pouca desativação dos sítios ativos envolvidos nestas reações. As análises cromatográficas referentes ao primeiro ponto experimental, no tempo de 25 minutos,

indicam que o sistema ainda não atingiu o regime permanente; observam-se no cromatograma área elevada de gás inerte (N_2) e áreas bem menores de etanol e produtos do que nos tempos maiores. Assim, a redução inicial na conversão não pode ser considerada como desativação.

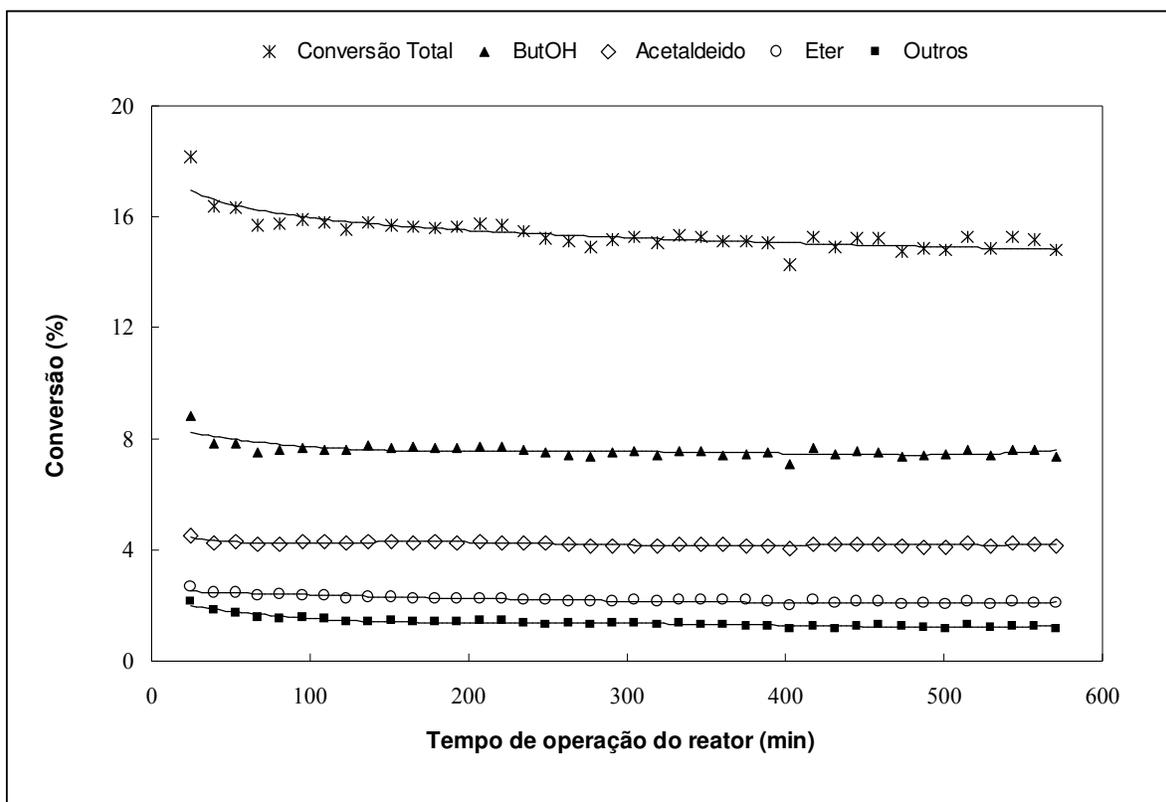


Figura 4.44. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 33HT10Cr calcinada a 650°C e temperatura de reação de 350°C.

Na Figura 4.45 são apresentadas as conversões totais e parciais de etanol ao longo de três horas de operação do reator para o composto 20HT5Cr650. A temperatura de reação foi de 350°C. Todos os testes dos catalisadores nas temperaturas de reação 300, 325, 350 e 375°C e correspondentes às frações de cátions trivalentes de 0,20; 0,25 e 0,33 tiveram uma duração de 210 minutos como mostrado nesta Figura.

Neste teste, formaram-se os mesmos produtos observados com o composto 33HT10Cr650, embora com conversões totais maiores. A conversão total do catalisador 20HT5Cr650 atinge o valor de 17,5% após 3 horas de operação do reator. Dentre os produtos, o etileno e o acetaldeído são compostos resultantes de reações de decomposição a

partir de uma molécula de etanol. Os demais são produtos de condensação, obtidas a partir de duas moléculas de etanol. A conversão total de etanol sofre uma leve redução ao longo do tempo de operação do reator. Este comportamento é seguido pela conversão parcial de etanol em todos os produtos, com exceção do acetaldeído cuja formação se mantém inalterada. A Figura 4.44 permite ver o efeito do tempo de operação do reator e nota-se pouca desativação do catalisador após 3 horas de operação. Assim, todos os dados foram obtidos até 3 horas operação do reator.

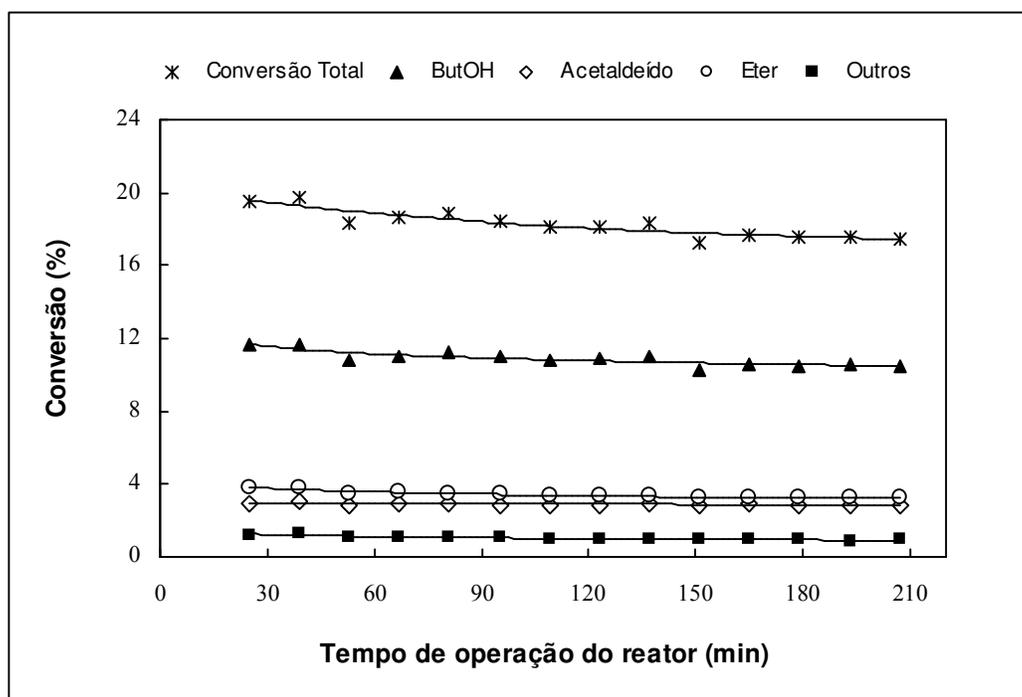
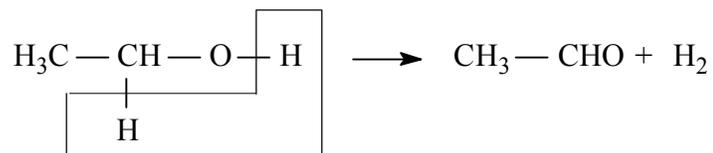


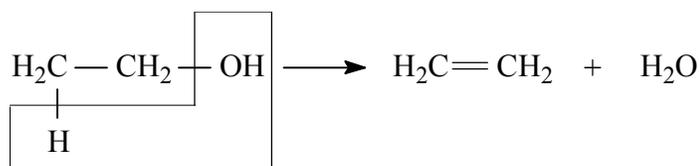
Figura 4.45. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 20HT5Cr calcinada a 650°C e temperatura de reação de 350°C.

A seguir são apresentadas rotas de formação dos produtos obtidos das reações de etanol. Reações monomoleculares, ou de decomposição, conduzem a formação de etileno e acetaldeído; os demais produtos são formados por reações bimoleculares, ou de condensação.

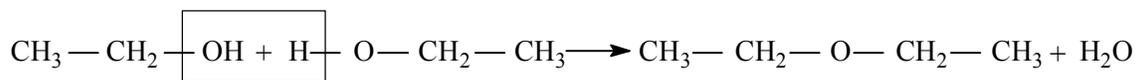
A formação de acetaldeído a partir de uma reação monomolecular requer a quebra das ligações O-H e C-H do etanol.



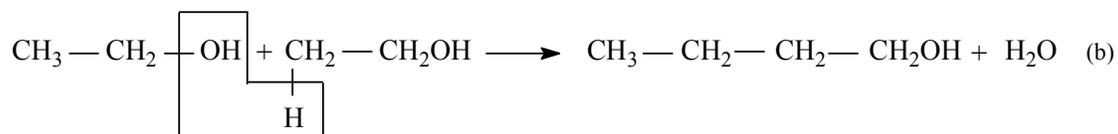
O etileno, produzido também a partir de uma molécula de etanol, precisa da quebra das ligações C-O e C-H como observada no seguinte esquema.



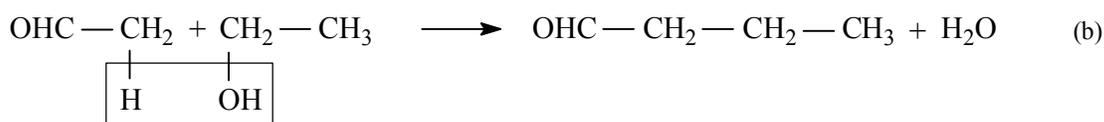
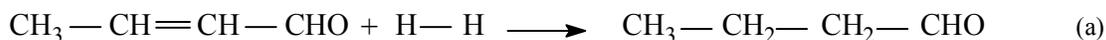
A formação de éter etílico é uma reação bimolecular que requer a quebra da ligação C-O de uma molécula de álcool e a ruptura da ligação O-H de outra molécula de etanol. Da mesma maneira que a formação de etileno é uma reação de desidratação, porém bimolecular.



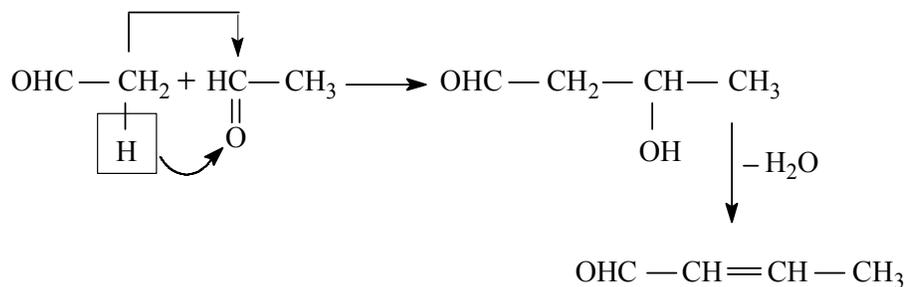
Os seguintes esquemas mostram duas formas possíveis de formação de n-butanol. A primeira (a) por hidrogenação de butiraldeído formado em reações anteriores. A segunda (b) pela quebra das ligações C-O de uma molécula de etanol e C-H de outra molécula de etanol [NDOU et al., 2003].



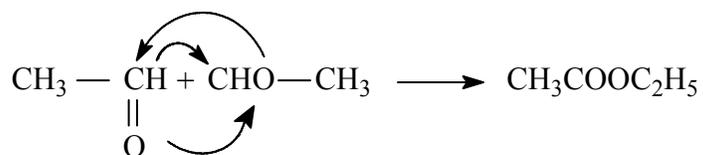
Da mesma maneira, para a formação de butiraldeído apresentam-se duas rotas. A primeira, por hidrogenação de crotonaldeído (a), produzido a partir de duas moléculas de acetaldeído seguindo a rota de condensação aldólica. A segunda (b) pela condensação direta de etanol com o acetaldeído (CHUNG et al., 1996) com a quebra das ligações C-H do acetaldeído e C-O do etanol.



A formação de crotonaldeído envolve reações de adição e desidratação através da condensação de duas moléculas de acetaldeído como mostrado no seguinte esquema.



O acetato de etila também requer de duas moléculas de acetaldeído, mas o mecanismo é diferente ao da formação do crotonaldeído. Esta reação envolve a transferência do hidreto a outra molécula de acetaldeído [IDRISS e SEEBAUER, 2000].



Cálculos dos efeitos difusivos externos e internos foram realizados para verificar se as resistências às transferências de massa e calor externos e internos são desprezíveis ou importantes para a determinação da velocidade intrínseca de reação nas condições experimentais utilizadas. Como resultado obteve-se que a concentração no fluido (C_b) foi de $7,759 \times 10^{-3}$ mol/l e a concentração na superfície do sólido (C_s) foi $7,757 \times 10^{-3}$ mol/l para o catalisador 25HT5Cr650. A diferença encontrada foi de $0,002 \times 10^{-3}$ mol/l e representa apenas 0,026% em relação ao valor de C_b ; isto permite concluir que a resistência à transferência de massa externa é desprezível e que a reação é a etapa limitante. No que se refere à transferência de calor, a diferença de temperatura entre a superfície do sólido e o fluido foi de apenas de $0,0038^\circ\text{C}$. Utilizando o critério de Weisz-Hicks, para os efeitos difusivos internos de partículas não isotérmicas, o valor encontrado foi de 0,0139, ou seja, bem menor que 1. Por conseguinte, a temperatura e a concentração de etanol no interior da partícula são praticamente iguais às concentrações e temperatura fora do filme gasoso que envolve a partícula e as resistências as transferências de massa e calor podem ser desprezadas. Todos os cálculos são apresentados no Apêndice V.

4.3.1. Conversões de etanol e distribuição de produtos a 350°C

As conversões totais de etanol foram calculadas após três horas de operação do reator para todos os materiais catalíticos testados e as taxas médias globais de conversão de etanol foram calculadas por unidade de área superficial BET. As condições de operação e definições de conversão e taxas são descritas no Capítulo III.

Na Figura 4.46 são apresentadas as conversões totais e taxas médias de conversão de etanol a 350°C em função do valor de x e da substituição de alumínio por cromo nas proporções de 0, 5, 10, 50, 80 e 100% no precursor hidrotalcita. Observa-se que as conversões totais aumentam com a substituição de 5% de alumínio por cromo, e em seguida diminuem com o aumento da substituição de 10 até 100%. O efeito de x é mais significativo em amostras com 0% e 100% de alumínio substituído por cromo

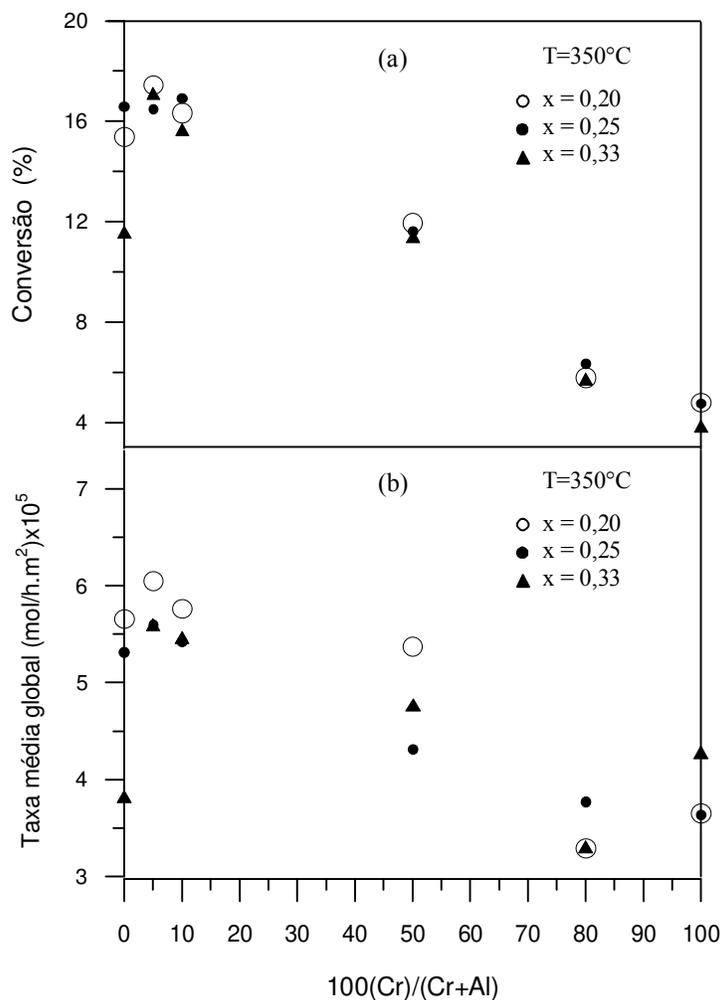


Figura 4.46. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 350°C .

Nota-se que o aumento da fração dos cátions trivalentes de 0,20 para 0,33 do material sem cromo, levou à diminuição da conversão de 15,4% para 11,6%, após passar por um valor máximo de 16,7% correspondente a x igual a 0,25. Da mesma forma, para o material com 100% de alumínio substituído por cromo, a conversão total diminuiu de 4,8% para 3,9% ao se incrementar o valor de x de 0,20 para 0,33. A substituição de 5% de Al por Cr no precursor hidrotalcita MgAl com fração de cátions trivalentes igual a 0,20, resultou na maior conversão total de etanol, cerca de 17,5%. As baixas conversões obtidas para materiais sem alumínio em todos os valores de x , estão em parte relacionadas às suas baixas áreas BET.

As taxas médias globais de consumo de etanol por unidade de área BET são maiores para os materiais com menor teor de cromo do que para aqueles com maiores teores de cromo. A Figura 4.46 mostra que a taxa é máxima para o composto com 5% de substituição de alumínio por cromo e $x=0,20$. Observa-se que para materiais sem cromo, à medida que se incrementa o valor de x de 0,20 para 0,33, a taxa média diminui de $5,6 \times 10^{-5}$ mol/h.m² para $3,8 \times 10^{-5}$ mol/h.m². O menor efeito do aumento de x sobre a taxa é para os materiais com 5 e 10% de substituição de alumínio por cromo e o maior efeito de x corresponde aos compostos com 0% de substituição de alumínio por cromo. Para materiais com baixo teor de cromo, o aumento de x reduz a taxa por unidade de área da superfície do catalisador. Para teores mais elevados de cromo, acima de 50%, a taxa média não se comporta de forma uniforme com o aumento do valor de x .

Observa-se ainda na Figura 4.46 que as taxas dos materiais sem alumínio apresentam um incremento em relação a taxa dos compostos com 80% de substituição de alumínio por cromo. De acordo com DICOSIMO et al. (1998) a atividade de MgO é baixa, então, provavelmente, o aumento da conversão nestes materiais dá-se pela presença de MgCr₂O₄, identificado pelo difratograma de raios-X apresentado na Figura 4.12. Apesar destes materiais apresentarem áreas superficiais menores do que os outros materiais, a atividade da cromita de magnésio mostra ser maior do que as dos óxidos mistos com 80% de substituição de alumínio por cromo.

De outro lado, a taxa média varia muito com a fração de cátions trivalentes em materiais sem cromo, o que pode ser conseqüência da diferença na basicidade dos materiais. A adsorção de CO₂ segue a tendência da basicidade destes compostos; o mais básico é aquele que tem menor quantidade de alumínio. Para todos os valores de x , e com exceção do material sem cromo, as taxas médias globais de consumo de etanol têm relação direta com a adsorção irreversível de CO₂; a densidade de sítios básicos também diminui com o incremento do teor de cromo.

São apresentadas na Figura 4.47, a soma dos rendimentos dos produtos de decomposição (acetaldeído e etileno) e a soma dos produtos de condensação (éter etílico, n-butanol, butiraldeído, crotonaldeído e acetato de etila) resultantes da conversão de etanol a 350°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo para $x=0,20$.

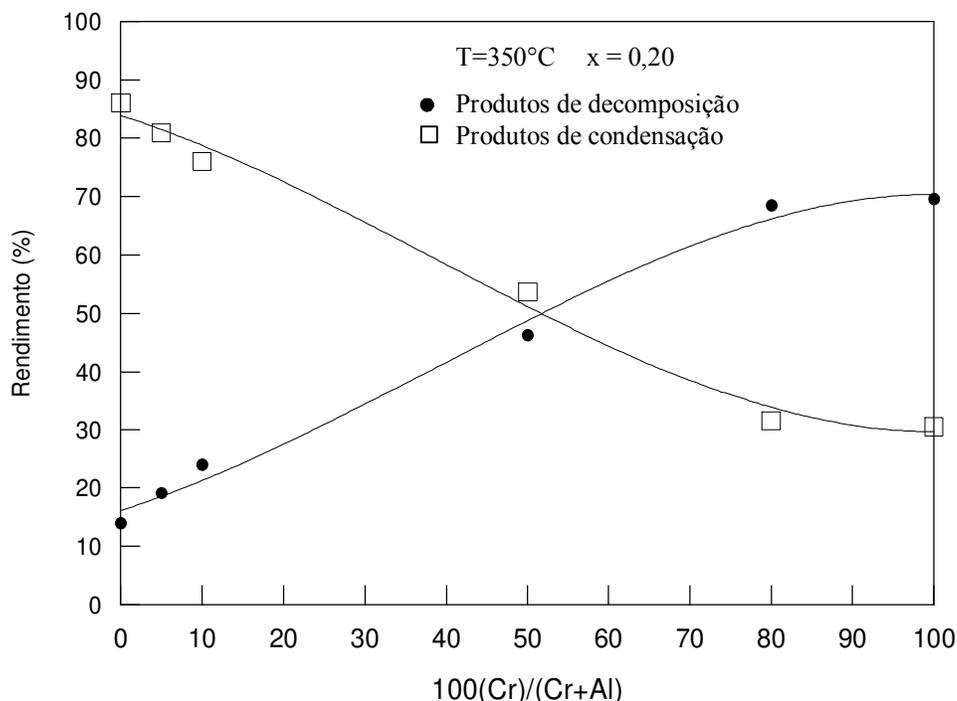


Figura 4.47. Rendimentos globais a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição (□) Produtos de condensação.

O rendimento dos produtos de condensação diminui continuamente com o incremento do teor de cromo. Este comportamento é semelhante ao da adsorção irreversível de CO_2 , embora a adsorção tenha uma queda brusca com a introdução de baixas proporções de cromo. De maneira geral, o cromo não é eficiente para produzir produtos de condensação. Por outro lado, o rendimento dos produtos de decomposição aumenta com o incremento da substituição de alumínio por cromo. Assim, a partir destas observações pode-se sugerir que a presença de maior quantidade de alumínio no catalisador tende a favorecer a seletividade dos produtos de condensação, enquanto maiores teores de cromo favorecem a seletividade dos produtos de decomposição. Resultados semelhantes foram obtidos para os outros valores de x e encontram-se no Apêndice IV.

A seguir são apresentados os rendimentos globais e as taxas médias globais de conversão de etanol em produtos sobre os diferentes catalisadores na temperatura de reação de 350°C. O rendimento global foi definido como a percentagem de etanol convertida em determinado produto em relação ao consumo total de etanol.

A Figura 4.48 apresenta os rendimentos globais de acetaldeído e taxas médias de conversão de etanol em acetaldeído à temperatura de 350°C para hidrotalcitas calcinadas a 650°C em função da substituição de cátions trivalentes e do grau de substituição de alumínio por cromo.

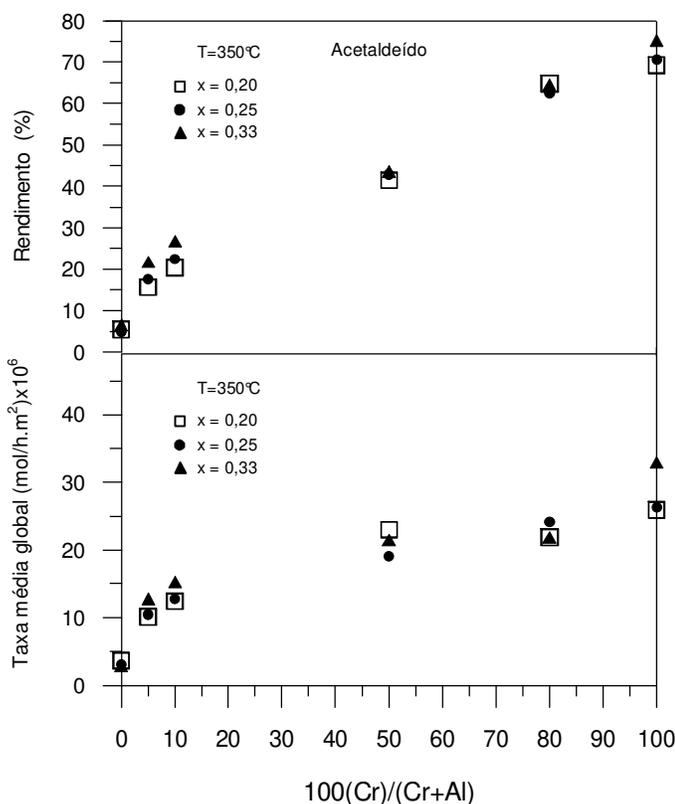


Figura 4.48. Rendimentos globais de acetaldeído e taxa média global de conversão de etanol em acetaldeído à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x .

O rendimento de acetaldeído, produto de decomposição resultante da desidrogenação de etanol, aumenta com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo e com o aumento de x . É mostrado que compostos com fração de cátions trivalentes de 0,33 resultam em rendimentos levemente superiores quando comparados aos dos compostos com fração de cátions trivalentes de 0,20 e 0,25 para materiais com cromo. Existe uma relação direta do teor de cromo com o rendimento do acetaldeído formado. Segundo a literatura (CAVANI et al., 1996), catalisadores de cromo são ativos para a

desidrogenação de etanol. Portanto, a presença de cromo na estrutura do precursor hidrotalcita favorece esta reação de desidrogenação com a formação de acetaldeído, cujo rendimento aumenta continuamente de 7,4% até 75,5% com o aumento de teor de cromo para compostos com fração de cátions trivalentes de 0,33.

Independente do teor de cromo, as taxas médias de conversão de etanol em acetaldeído seguem aproximadamente a mesma tendência dos rendimentos; o efeito de x é menor do que o do teor de cromo. A menor taxa ($3,0 \times 10^{-6}$ mol/h.m²) corresponde ao composto 25HT0Cr650, e a maior para o material que não contém alumínio 33HT100Cr650. Neste caso a taxa atingiu o valor de $32,3 \times 10^{-6}$ mol/h.m². A maior quantidade de Al³⁺ em compostos com fração de cátions trivalentes de 0,33 e o incremento de teor de Cr³⁺ diminuem a densidade de sítios básicos, como observado nos resultados de adsorção irreversível de CO₂, mas favorecem a atividade catalítica de formação de acetaldeído. O acetaldeído, produto da decomposição resultante de uma molécula de etanol requer também a quebra de ligação C-H vizinho ao oxigênio. A dissociação do grupo OH da hidroxila do etanol sobre a superfície do catalisador produz um etóxido e um próton. O etanol, adsorvido na superfície do sólido sob a forma de etóxido (IDRISS e SEEBAUER, 2000), perde o hidreto que fica adsorvido no cátion metálico e forma acetaldeído. A incorporação de cromo favorece este tipo de mecanismo. Por outro lado, segundo KIBBY e HALL (1973), os óxidos com cátions grandes chamados de “moles”, são também seletivos para a desidrogenação de alcoóis. Esta afirmação é consistente com o aumento da taxa de conversão de etanol em acetaldeído ao se incrementar a substituição de alumínio por cromo.

Observa-se na Figura que a seletividade para o acetaldeído é favorecida pelo aumento da substituição de alumínio por cromo. Pequenas quantidades de cromo aumentam drasticamente o rendimento e a taxa de conversão em acetaldeído. A presença de cromo é o grande responsável pelo aumento da taxa de conversão em acetaldeído. Assim, tanto a maior quantidade de Cr³⁺ quanto a maior fração de cátions trivalentes e a menor basicidade dos materiais com 100% de substituição de alumínio por cromo favorecem o rendimento e a taxa de formação do acetaldeído.

Os rendimentos globais e as taxas médias de conversão de etanol em etileno são apresentados na Figura 4.49. Independentemente do valor de x , o rendimento de etileno, produto de decomposição resultante da reação de desidratação de etanol, típica de catalisadores ácidos, diminui bruscamente com a substituição de até 10% de alumínio por cromo. Após, o rendimento aumenta com o incremento da substituição até 50% e novamente reduz-se com o aumento do teor de cromo. Nas amostras sem cromo com fração de cátions trivalentes de 0,33 o etileno atingiu o rendimento máximo de 9,3%.

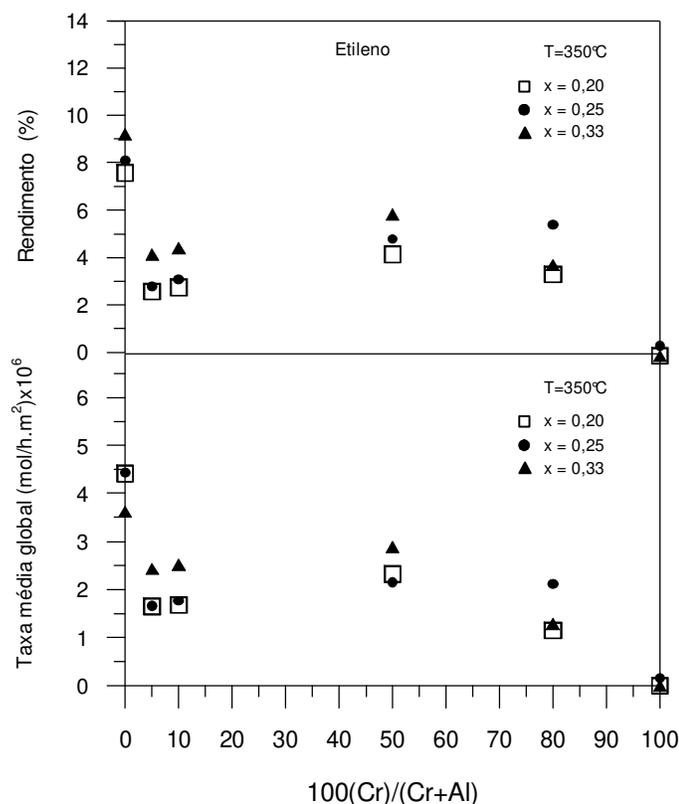


Figura 4.49. Rendimentos globais de etileno e taxa média de conversão de etanol em etileno à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x .

Observa-se que, com exceção do material sem cromo, o comportamento das taxas médias globais é semelhante ao dos rendimentos; a taxa é maior em todos os materiais com $x = 0,33$ até a percentagem de 50% de substituição de Al por Cr. A maior taxa média foi encontrada para os compostos com x iguais a 0,20 e 0,25 e com 0% de cromo, ao contrário do rendimento que foi máximo para o composto com fração de cátions trivalentes de 0,33. Para o material sem cromo, o incremento de Al^{3+} (x crescente) desfavorece a formação de

etileno. A maior taxa no material 20HT0Cr650 pode ser relacionada com a quantidade de sítios básicos determinados por adsorção de CO₂, aproximadamente de 1,5 vezes maior do que a da amostra 33HT0Cr650.

DI COSIMO et al. (1998) sugerem que um dos mecanismos de desidratação de etanol para formar etileno inicia-se com a adsorção de uma molécula de etanol e a quebra de ligação O-H sobre um par de sítios ácido-base fortes formando grupos etóxido na superfície; em seguida acontece a abstração do próton do etóxido por um sítio básico, com a formação de um carbânion, por ruptura da ligação C^β-H. O segundo mecanismo envolve sítios ácidos e básicos de Lewis de força balanceada, de maneira que não há formação de intermediários iônicos. Na alumina o etileno é o único produto resultante da conversão de etanol, o que mostra que o cátion alumínio favorece a formação deste produto. Com a incorporação de cromo no precursor hidrotalcita, o catalisador tende a ser menos básico como observado na Figura 4.40 (a). Assim, pode se sugerir que em compostos sem cromo que contém alta densidade de pares Al³⁺- O²⁻ e o mais básico forma mais etileno, provavelmente a formação deste produto ocorre pelo primeiro mecanismo proposto por estes autores.

Comparando as taxas de conversão de etanol em acetaldeído, Figura 4.48, com as de etanol em etileno, Figura 4.49, observa-se o seguinte. O efeito de x, fração de cátions trivalentes, é semelhante nos dois casos, tanto nos materiais com cromo como nos sem cromo. Mas a introdução de cromo no precursor hidrotalcita tem efeitos opostos sobre as taxas de conversão; a de conversão em acetaldeído aumenta e a de conversão de etileno diminui. A formação de acetaldeído requer cátions grandes polarizáveis e baixa quantidade de alumínio. Assim, a taxa de conversão de acetaldeído aumenta com a presença de cromo no sólido como observada na Figura 4.48. A taxa e rendimento do etileno aumentam com a presença do alumínio no catalisador como observada na Figura 4.49 e são favorecidos em materiais sem cromo.

Com referência aos rendimentos globais e taxas de conversão de etanol em éter etílico, mostrados na Figura 4.50, nota-se comportamento oposto ao acetaldeído. Independente do valor de x, observa-se que quando se aumenta o teor de cromo, o rendimento global de éter etílico, produzido a partir da desidratação de etanol, se reduz

continuamente, sendo nulo para os compostos com 80% e 100% de substituição de alumínio por cromo. Houve uma drástica redução do rendimento com a substituição de 5 % de alumínio por cromo. O maior efeito do valor de x se dá para amostras sem cromo, mas é menor do que a substituição de alumínio por cromo.

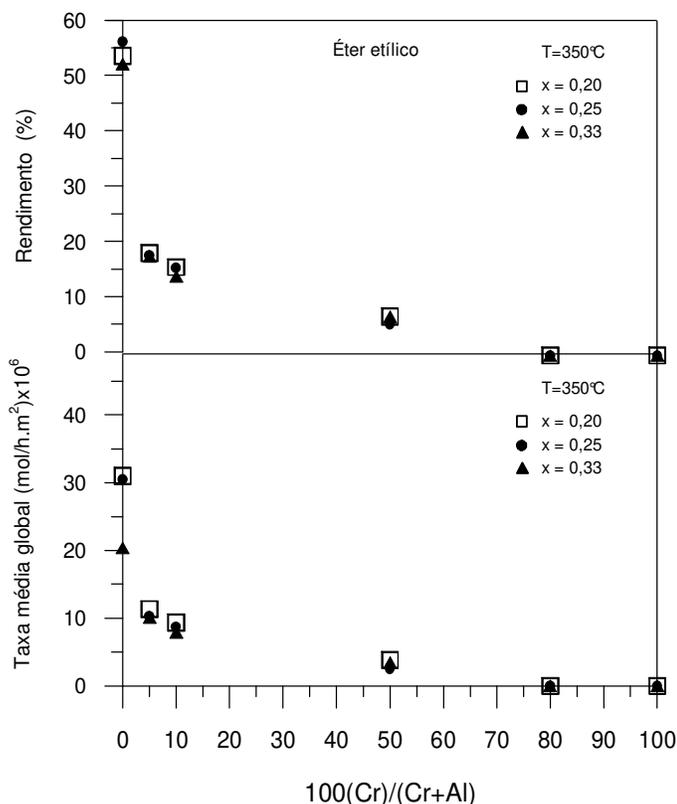


Figura 4.50. Rendimentos globais de éter etílico e taxa média de conversão de etanol em éter etílico à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

O incremento do valor de x de 0,20 para 0,25 aumenta levemente o valor do rendimento, que depois diminui de 56,3 até 52,3% quando x é aumentado para 0,33, em materiais sem cromo; o rendimento de éter é um pouco maior para x igual a 0,20 do que para x igual a 0,33.

As taxas médias de conversão de etanol em éter etílico, em função de x e do grau de substituição de alumínio por cromo, seguem comportamento semelhante ao do dos

rendimentos, ou seja, as taxas médias globais de conversão de etanol diminuem com o aumento de cromo no sólido e o maior efeito de x dá-se no material sem cromo. Neste, a taxa de conversão de etanol em éter etílico de $30,4 \times 10^{-6}$ mol/h.m² é reduzida para $29,9 \times 10^{-6}$ mol/h.m² com o aumento da fração de cátions de alumínio de 0,20 para 0,25, decrescendo até cerca de 20×10^{-6} mol/h.m² ao elevar o valor de x para 0,33. Esta variação é em grande parte a causa da variação acentuada da taxa de conversão total de etanol para o material sem cromo, conforme apresentado na Figura 4.46.

A substituição de 80 e 100 % de alumínio por cromo revelou ausência total de formação de éter etílico. O comportamento da taxa de conversão em éter etílico tem relação direta com a quantidade de CO₂ adsorvido irreversivelmente. Considerando que o Cr³⁺ é mais eletronegativo do que o Al³⁺ e o Mg²⁺, como discutido anteriormente, a força de sítios básicos diminui. Dados por Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (DI COSIMO et al., 1998) revelaram baixa adsorção nas hidrotalcitas MgAl, por exemplo para $x=0,24$ o valor foi de $0,59 \mu\text{mol/m}^2$, valor quase semelhante ao obtido neste trabalho para $x=0,25$ cujo valor foi de $0,69 \mu\text{mol/m}^2$. A presença de Al³⁺ favorece a quebra de ligação C-O de um etóxido, logo provavelmente os etóxidos adsorvidos na superfície do sólido favorecem a taxa de conversão de etanol em éter etílico. Conjuntamente é necessária a quebra de ligação O-H a partir de outra molécula de etanol. Nota-se que em catalisadores com 0% de substituição de alumínio por cromo, que são mais básicos, as espécies de etóxidos pouco se decompõem em acetaldeído e como resultado formam maior quantidade de éter etílico. A introdução de cromo no precursor hidrotalcita desfavorece a formação deste produto de condensação.

Segundo GINES e IGLESIA (1998) o éter etílico é formado sobre sítios ácidos por desidratação de etanol, através da ruptura heterolítica que normalmente ocorre em ligações polarizadas, resultando na formação de íons. Assim, acontece a quebra de ligação O-H com a formação de grupos etóxidos. Estas espécies são removidas da superfície do sólido pela formação de éter etílico (LUSVARDI et al., 1995). Um outro mecanismo proposto por DECANIO et al. (1992) sugere que a formação de alcóxido para formar o éter etílico ocorre através do ataque nucleofílico sobre sítios básicos da superfície do óxido. Estes autores estudaram as reações de alcoóis com ¹⁸O sobre alumina e como produtos resultantes obtiveram dois tipos de éter, éter com ¹⁸O e outro com ¹⁶O, indicando que as espécies

alcoóxicos são formadas por duas rotas diferentes: (a) adsorção dissociativa sobre sítios ácidos de Lewis e (b) ataque nucleofílico por um oxigênio da superfície sobre um álcool que provavelmente ativa a quebra de ligação C-O. Baseado nas atribuições destes autores pode-se sugerir que o oxigênio estrutural (^{16}O) participa do mecanismo de formação de éter etílico. Mecanismo similar estudado por KIM et al. (1988) sobre TiO_2 propõe que o éter etílico é formado a partir de dois etóxidos presentes no mesmo átomo de Ti. Assim, no caso do precursor hidrotalcita o oxigênio da superfície do catalisador poderia estar participando da formação do éter etílico.

De outro lado, AUROUX et al. (1990) consideram que a razão de carga/raio dos óxidos influencia na basicidade e acidez do sólido; assim para altos valores de x , os sólidos são mais ácidos e para baixos valores de x se mostram mais básicos. Estas afirmações são consistentes com os dados de adsorção irreversível de CO_2 para materiais sem cromo. A incorporação de cromo inibe a formação do éter etílico.

Nota-se que no caso do éter etílico, as taxas se correlacionam muito bem com a adsorção irreversível de CO_2 . Como observado na Figura 4.42, a adsorção irreversível de CO_2 diminui drasticamente, assim como a taxa de conversão de etanol em éter etílico, ao se aumentar as percentagens de cromo. Assim, mantendo o valor de x , compostos menos básicos formam menos éter etílico, ou seja, a introdução de cromo reduz a adsorção de CO_2 e a taxa de conversão de etanol em éter etílico, e para a mesma percentagem de cromo, a taxa é maior para o material mais básico. O material com 0% de substituição de alumínio por cromo e $x=0,20$ é o mais favorecidos para a formação deste produto de condensação.

A Figura 4.51 apresenta os rendimentos globais de n-butanol e as taxas médias de conversão de etanol em n-butanol. Não foi observado um efeito relevante de x sobre os rendimentos para as amostras com 0 e 80 % de substituição de alumínio por cromo. Entretanto, amostras com a substituição de 5, 10, 50 e 100% mostram variações nos rendimentos ao se diminuir o valor de x . Contudo, a diminuição da fração de cátions trivalentes de 0,33 para 0,20 pouco favorece os aumentos dos rendimentos deste produto em materiais com 0 e 80% de substituição de alumínio por cromo.

O maior efeito de x sobre o rendimento foi observado para substituição de 5 e 10% de alumínio por cromo. O rendimento global de n-butanol, produto da reação de

condensação de etanol, não apresenta a mesma tendência do rendimento do éter etílico. No caso do n-butanol, o rendimento aumenta de 32,3% até o máximo de 59,9% ao se substituir 5% de alumínio por cromo; a seguir se reduz continuamente até 23,2% com o aumento da substituição de alumínio por cromo até 100% em compostos com $x=0,20$. As mesmas observações são válidas para compostos com fração de cátions trivalentes de 0,25 e 0,33, embora com valores menores como observado na Figura.

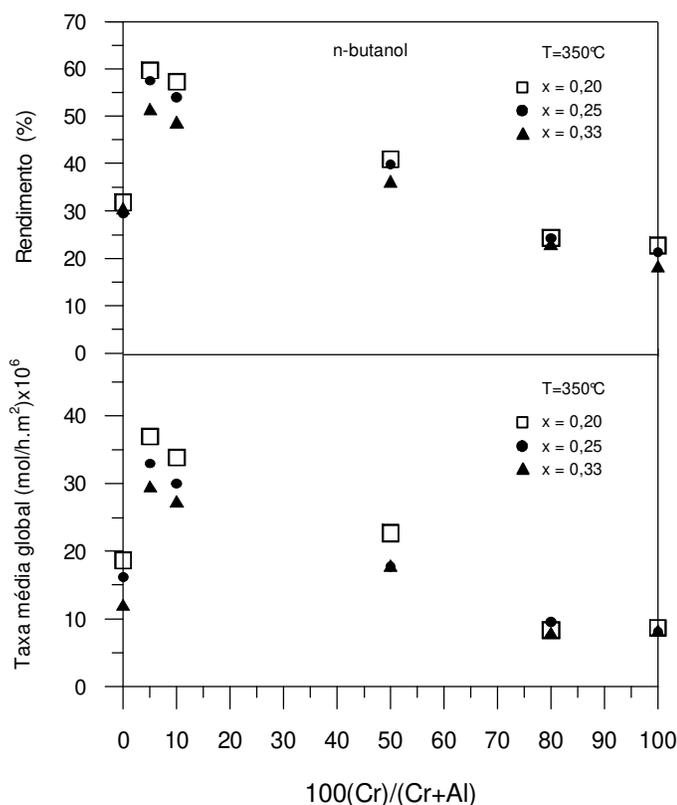


Figura 4.51. Rendimentos globais de n-butanol e taxa média de conversão de etanol em n-butanol à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x .

Nota-se que o comportamento das taxas médias por unidade de área BET, seguem o mesmo padrão de rendimentos em função do teor de cromo. O maior efeito do aumento da fração de cátions trivalentes sobre a taxa, se dá em materiais com a substituição de até 10% de alumínio por cromo. Hidrotalcitas calcinadas com $x=0,33$ apresentam taxas médias menores do que as com $x=0,25$ e $0,20$, conforme mostrado na Figura 4.51. Observa-se que

a taxa é máxima para o material com 5% de alumínio substituído por cromo, 20HT5Cr650. Já a substituição acima de 5 % do alumínio levou à diminuição da taxa média de $36,2 \times 10^{-6}$ mol/h.m² até cerca de $8,5 \times 10^{-6}$ mol/h.m², na ausência de alumínio. Não foi possível correlacionar o valor máximo da taxa do material com 5% de substituição de alumínio por cromo com os resultados de adsorção de CO₂. A adsorção irreversível diminui continuamente com o incremento do teor de cromo. Embora este composto mostre-se menos básico do que o material sem cromo, a taxa é maior, indicando maior atividade catalítica.

Observa-se na Figura que a taxa média para materiais sem cromo segue a tendência da adsorção de CO₂, condizente com os resultados de ARAMENDÍA et al. (2003); a densidade de sítios básicos diminui com o incremento do alumínio do catalisador. Materiais com cromo apresentam o mesmo comportamento, no entanto observou-se pouca variação na basicidade para os materiais acima de 80% de substituição de alumínio por cromo. Apesar de n-butanol, produto de condensação, também precisar de duas moléculas de etanol, como no caso do éter, o mecanismo é diferente. A formação do n-butanol requer a quebra de ligação C-H em carbono posição alfa em sítios básicos (O²⁻) e a quebra de ligações C-O que é favorecida pela presença de Al³⁺. Além disso, a presença de cromo no sólido tende a torná-lo menos iônico, reduzindo a polarização da ligação C-O o que desfavorece a formação de n-butanol.

Segundo IGLESIA et al. (1997) o etanol adsorve sobre a superfície do catalisador formando etóxidos que não participam da condensação antes de perder outro hidrogênio para formar espécies aldeídicas. Estas reações podem acontecer da reação direta de etanol sem a formação de moléculas de acetaldeído na fase gasosa. Os autores sugerem a rota de condensação aldólica a partir de duas moléculas de acetaldeído absorvidas. Então provavelmente a presença de cromo favorece a desidrogenação do etanol para a formação de n-butanol.

De outro lado, pesquisadores JYOTHI et al. (2000) estudaram o mecanismo de transferência de hidrogênio de isopropanol para acetona sobre diferentes óxidos mistos derivados de hidrotalcitas MgAl. A reação de transferência de hidrogênio requer a presença de pares de sítios ácido-base de maneira que o isopropanol adsorva sobre sítios básicos e a

acetona sobre sítios ácidos antes de transferir o íon hidreto. A presença de sítios básicos fortes pode facilitar esta transferência de hidrogênio. Os mesmos autores verificaram que a razão atômica Mg/Al não teve efeito significativo na conversão e seletividade nas condições de transferência de hidrogênio. Então este é outro tipo de mecanismo que pode dar lugar a formação de n-butanol a partir da transferência de hidrogênio do etanol diretamente para o butiraldeído proveniente do acetaldeído que fica adsorvido na superfície.

Os resultados mostram que a substituição de 5% de alumínio por cromo aumenta a taxa de conversão de etanol em n-butanol. Com a introdução de cromo, há diminuição de espécies de etóxidos superficiais devido à formação de acetaldeído e como conseqüência os intermediários aldeídicos podem seguir a rota de condensação aldólica em n-butanol. No entanto a redução na formação de n-butanol com o aumento do teor de cromo, não se explica pela condensação aldólica, já que a formação de acetaldeído é aumentada. De acordo com CHUNG et al. (1996) a formação de butanal dá-se a partir da condensação de etanol com acetaldeído; desta forma, a redução nos rendimentos e nas taxas médias de conversão de etanol em n-butanol, para substituições de alumínio por cromo acima de 5%, pode estar relacionada com a diminuição do número de espécies etóxidas e aldeídicas vizinhas na superfície do catalisador e ao aumento de espécies aldeídicas vizinhas.

Por outro lado, YANG e MENG (1993) afirmam que as ligações C-H do acetaldeído são mais fáceis de quebrar do que as do etanol. Baseado nestes critérios e as discussões feitas por IGLESIA et al. (1997) e CHUNG et al. (1996), os dados obtidos no presente trabalho sugerem que o mecanismo de formação de n-butanol pode se realizar a partir de uma molécula de etanol e de uma de acetaldeído. Isto pode ser explicado da seguinte maneira: partindo do catalisador sem cromo observa-se que há maior quantidade de éter etílico, como apresentado na Figura 4.50, devido à presença de maior quantidade de espécies etóxidas vizinhas; com a incorporação de cromo há redução destas espécies diminuindo a formação de éter etílico. De outro lado, aumenta a formação de acetaldeído. Assim, pequenas quantidades de cromo aumentam as espécies aldeídicas (provenientes do acetaldeído) na superfície e há diminuição das espécies etóxidos (provenientes do etanol). Portanto, é provável que ambas as espécies se encontrem juntas na superfície do sólido para reagir e formar maior quantidade de n-butiraldeído, que é hidrogenado, ainda na superfície, para formar n-butanol. No catalisador com 5% de substituição de alumínio por cromo, a

percentagem de alumínio presente no sólido contribui para quebra da ligação C-O do álcool; de outro lado, os sítios básicos presentes facilitam a quebra da ligação C-H do carbono alfa do aldeído. Ambas são necessárias para a formação de n-butanol. Como observado na Figura 4.51, variando a razão de cátions trivalentes em materiais sem cromo, nota-se que o catalisador mais básico favorece esta reação de condensação. Em materiais com cromo foi observado que com a incorporação de 5% de teor de cromo no precursor hidrotalcita, também o mais básico, 20HT5Cr650, apresenta a melhor condição de conversão de etanol em n-butanol.

A Figura 4.52 apresenta os rendimentos globais e as taxas médias de conversão de etanol em butiraldeído. Nota-se que os rendimentos e taxas médias globais de butiraldeído, produto resultante da condensação de etanol, mostram comportamento semelhante ao do n-butanol. Porém, o valor máximo atingido foi ao se substituir 10% de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl. No entanto, os rendimentos globais de butiraldeído são relativamente baixos para todos os materiais; há ausência total de butiraldeído na amostra sem alumínio.

As taxas médias, são mais elevadas em amostras com substituição de alumínio por cromo na faixa de 5 e 50%. O comportamento semelhante das taxas de conversão e dos rendimentos do butiraldeído e do n-butanol sugere que o butiraldeído faz parte da rota de condensação de etanol em n-butanol, que requer a formação de ligações C-C, favorecida sobre óxidos básicos. A rota para a formação deste produto de condensação deve ser semelhante a descrito para o n-butanol, discutido anteriormente. Os dados obtidos sugerem que o mecanismo de formação de butiraldeído pode ser também a partir de uma molécula de etanol e uma molécula de acetaldeído (CHUNG et al., 1996), vizinhas na superfície do sólido, sendo a última resultante da desidrogenação de uma molécula de etanol.

Não foi possível correlacionar diretamente a adsorção irreversível de CO₂ com a condensação de etanol em n-butiraldeído, mas sítios básicos podem estar contribuindo na formação deste produto de condensação, já que estudos realizados por TSUJI et al. (1994) sobre hidrotalcitas calcinadas, mostraram que os sítios básicos sobre estas superfícies são sítios ativos para condensação aldólica de n-butiraldeído. As melhores condições de obtenção do butiraldeído foram encontradas, aqui, em materiais com baixos teores de cromo como 5 e 10%.

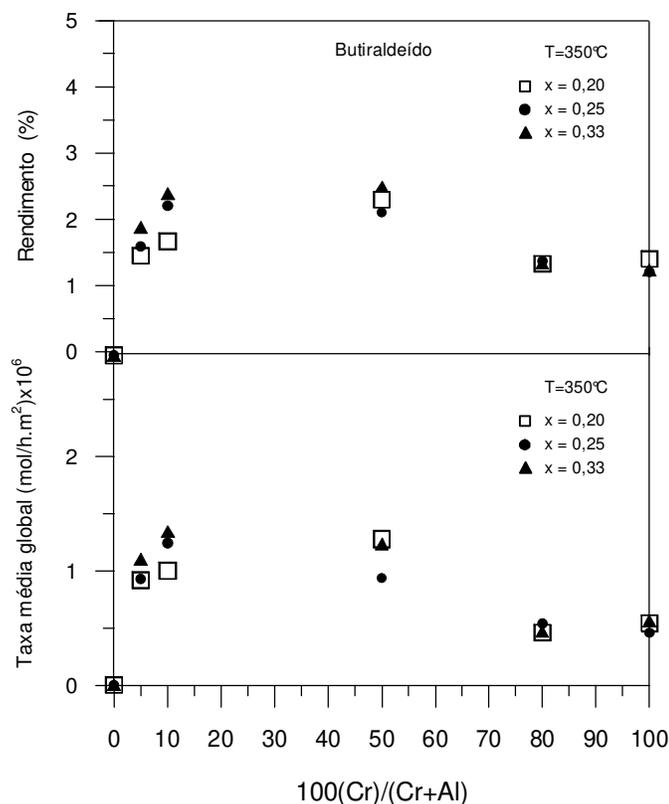


Figura 4.52. Rendimentos globais de butiraldeído e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x .

Os rendimentos do crotonaldeído, outro produto resultante da condensação de etanol, são apresentados na Figura 4.53. Foi observado que estes aumentam com o aumento crescente da substituição de alumínio por cromo até 80% na estrutura da hidrotalcita MgAl . Entre 80 e 100% de substituição, o rendimento se estabiliza. Não foi detectada a presença de crotonaldeído nos materiais sem cromo, independente do valor de x .

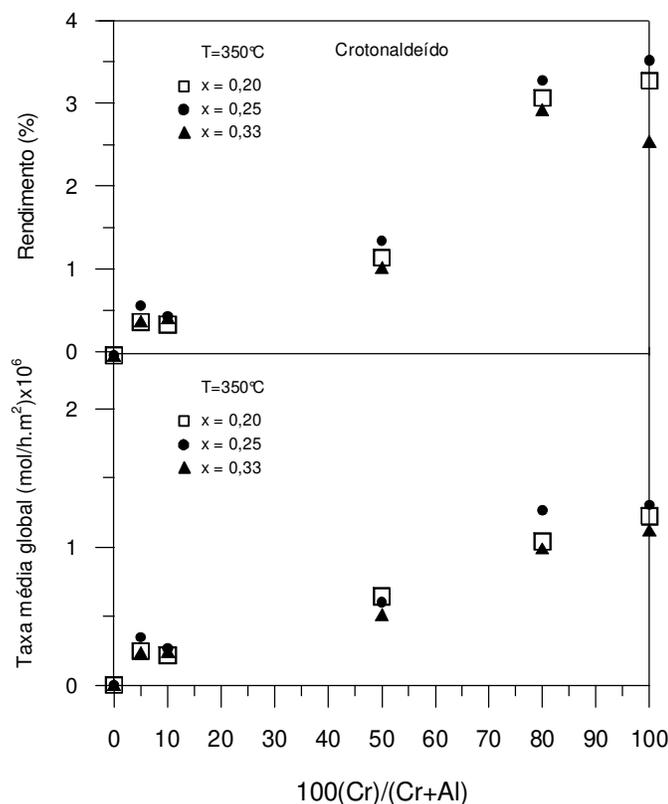


Figura 4.53. Rendimentos globais de crotonaldeído e taxa média de conversão de etanol em crotonaldeído à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x .

As taxas médias globais de conversão de etanol em crotonaldeído por unidade de área superficial mostradas na mesma Figura, também aumentam com o acréscimo do teor de cromo. Comparando com a Figura 4.48, as taxas de conversão de etanol em crotonaldeído comportam-se de forma semelhante às taxas de conversão de etanol em acetaldeído e não segue o padrão do *n*-butanol e butiraldeído. Portanto, o crotonaldeído não parece ser intermediário na condensação em *n*-butanol. Para amostras com fração de cátions trivalentes de 0,20, as taxas globais dos sólidos calcinados a 650°C aumentam continuamente de zero até $1,2 \times 10^{-6}$ mol/h.m². Com o aumento do valor de x , a taxa média incrementou com as percentagens de cromo de zero até $1,28 \times 10^{-6}$ mol/h.m². O efeito de x não foi significativo. Para compostos com fração de cátions trivalentes de 0,33, os aumentos da taxa vão de zero até $1,1 \times 10^{-6}$ mol/h.m² ao se introduzir cromo nas amostras de forma crescente. O efeito de x é mais significativo para amostras com substituição de alumínio por cromo acima de 50%. Segundo REYES et al. (2002), a formação de produtos

pesados com ligações C=O e C=C são responsáveis pela desativação do catalisador; assim, a taxa crescente da conversão de etanol em crotonaldeído com o aumento dos teores de cromo parece ter relação com a presença dos depósitos observados na entrada do leito após 3 horas de reação e que conseqüentemente levam à desativação do catalisador.

Segundo YEE et al., 2000, a formação de crotonaldeído resulta da adsorção de acetaldeído sobre superfícies de óxidos metálicos. A formação deste produto segue a rota de condensação aldólica a partir da reação de duas moléculas de acetaldeído como descrita por GINES e IGLESIA (1998) e por CHUNG et al. (1996). Baseado nisso, o aumento das taxas de conversão de etanol em crotonaldeído deve estar relacionado diretamente a presença de grandes quantidades de acetaldeído na fase gasosa, e assim na superfície, ao se acrescentar cromo ao catalisador.

A Figura 4.54 mostra os rendimentos globais e as taxas médias de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 350°C para hidrotalcitas calcinadas a 650°C em função da fração de cátions trivalentes e do grau de substituição de alumínio por cromo. Nota-se que, independentemente do grau de substituição de alumínio por cromo, os rendimentos de acetato de etila são maiores para $x=0,33$ até percentagens de 80% de substituição. O rendimento dos compostos com fração de cátions trivalentes de 0,33 aumenta de aproximadamente zero% até o máximo de 3,5% ao se substituir 80% de alumínio por cromo na amostra; a partir daí decresce até o valor final de 1,8% para o material 33HT100Cr650.

Observa-se também que os rendimentos e as taxas médias de conversão de etanol em acetato de etila dos materiais têm tendências semelhantes. Com exceção da amostra com 5% de substituição de alumínio por cromo, as taxas médias aumentam com o acréscimo dos cátions trivalentes. A taxa média máxima foi obtida para o material com 50% de substituição e $x=0,33$. Este composto, 33HT50Cr650, atingiu a taxa de $1,2 \times 10^{-6}$ mol/h.m², valor aproximadamente 48% maior que o valor da amostra com fração de cátions trivalentes de 0,25. A substituição de 80% de alumínio por cromo favoreceu os aumentos dos rendimentos em todos os valores de x .

Segundo INUI et al. (2002) e IDRISSE e SEEBAUER (2000), o mecanismo de formação de acetato de etila é via reação de Tischenko que requer a participação de duas

moléculas de acetaldeído, uma para formar espécies etóxidos e a outra para formar espécies de acetato, que juntas produzem o acetato de etila. Outro mecanismo provável pode ser a partir do etanol e do acetaldeído como encontrado por CHUNG et al. (1996). No entanto, os resultados deste trabalho mostram que a formação do acetato de etila sobre hidrotalcitas MgAlCr poderia ser via o primeiro mecanismo descrito.

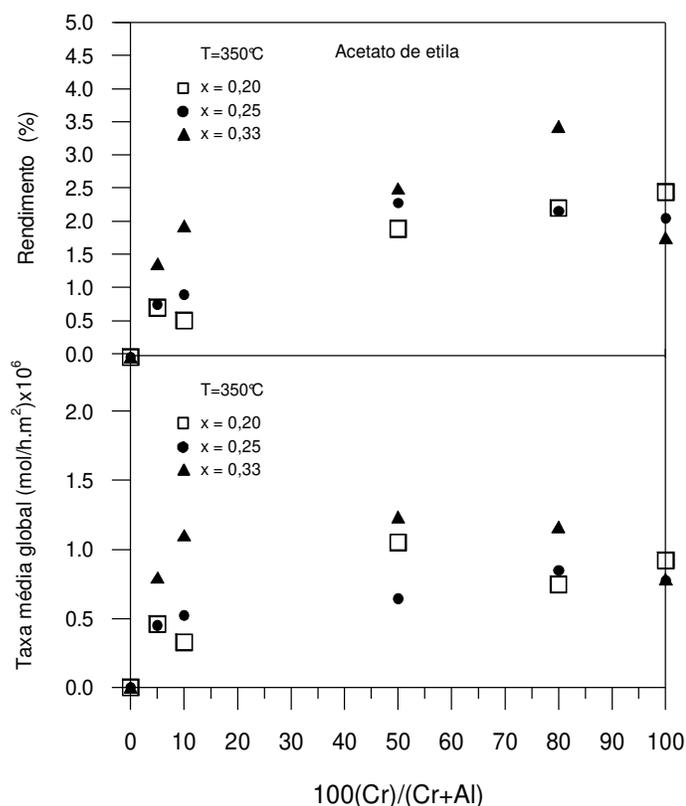


Figura 4.54. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 350°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

Resultados obtidos nas temperaturas de reação de 300, 325 e 375°C têm comportamento semelhante, como mostrado no Apêndice IV. Valem todas as observações feitas aqui para a temperatura de reação a 350°C.

4.3.2. Efeito da temperatura sobre a distribuição de produtos

As conversões de etanol nos diferentes produtos de condensação e decomposição e as taxas médias de reação aumentam com o aumento da temperatura de reação, e não serão mostradas nesta seção.

A soma dos rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol em função do grau de substituição de alumínio por cromo para x igual a 0,20 e da temperatura de reação são apresentados na Figura 4.55. Com exceção do catalisador 20HT100Cr650, que resultou em aumento de rendimento dos produtos com o aumento da temperatura de 300 para 325°C, os rendimentos dos produtos de condensação de etanol diminuem continuamente com o aumento da temperatura de reação.

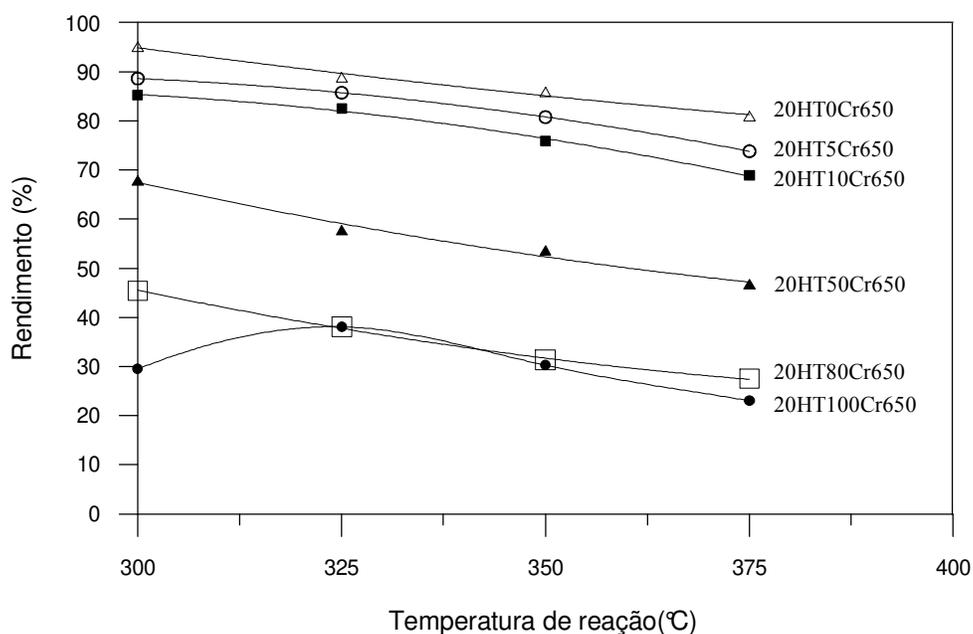


Figura 4.55. Rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

A soma dos rendimentos dos produtos de decomposição de etanol vista na Figura 4.56 tem comportamento oposto, uma vez que representam a diferença para o valor total de 100 %. Estes comportamentos distintos devem ser, ao menos em parte, decorrentes da diminuição da população de espécies químicas superficiais quando a temperatura é

aumentada. Em conseqüência, diminui a probabilidade de encontrar espécies superficiais vizinhas, como necessário em reações de condensação, mas aumenta a probabilidade de encontrar espécies isoladas que podem sofrer reações de decomposição.

O efeito da variação da percentagem de substituição de alumínio por cromo é o mesmo para todas as temperaturas de reação; o rendimento dos produtos de condensação diminui com o aumento da percentagem de alumínio substituído. Em conseqüência, o rendimento dos produtos de decomposição do etanol tem comportamento inverso, ou seja, aumenta com o aumento do teor de cromo.

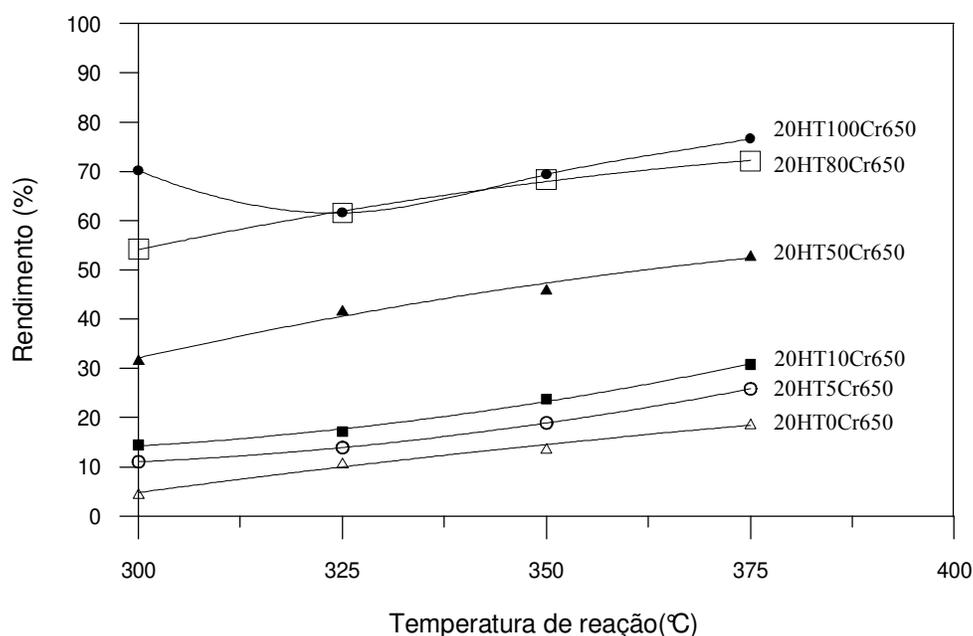


Figura 4.56. Rendimentos globais dos produtos de decomposição de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

Aumentando a substituição de alumínio por cromo, os rendimentos dos produtos de condensação diminuem de 81 até o valor de 23% na temperatura de 375°C e de 95 a 29,6% na temperatura de 300°C; o catalisador com mais alumínio, ou seja, o mais básico, produz mais condensação. O comportamento do catalisador com 100% de alumínio substituído por cromo tende a ser diferente; o rendimento aumenta com a temperatura de

300 a 325°C e depois diminui ao se incrementar a temperatura de reação para 350 e 375°C. Para os outros valores de x , a tendência é a mesma como observada no apêndice IV.

A Figura 4.57, apresenta os rendimentos globais de acetaldeído em função da temperatura de reação e do grau de substituição de alumínio por cromo com fração de cátions trivalentes de 0,20. Observa-se um pequeno aumento dos rendimentos com o aumento da temperatura de reação. Para catalisadores com 100% de alumínio substituído por cromo, cerca de 70% do etanol reagido é convertido em acetaldeído; isto implica em pouca conversão nos demais produtos. De outro lado, para materiais com 0% de substituição de alumínio por cromo, o rendimento atingiu o valor de apenas 8% com o aumento da temperatura de reação. A proporção deste produto de decomposição manteve-se quase constante nas temperaturas de reação entre 300 e 375°C no catalisador com 100 % de substituição de alumínio por cromo. A variação do rendimento com o aumento da temperatura de reação torna-se mais significativo com a diminuição do teor de cromo; para o material sem cromo a variação foi de 57%.

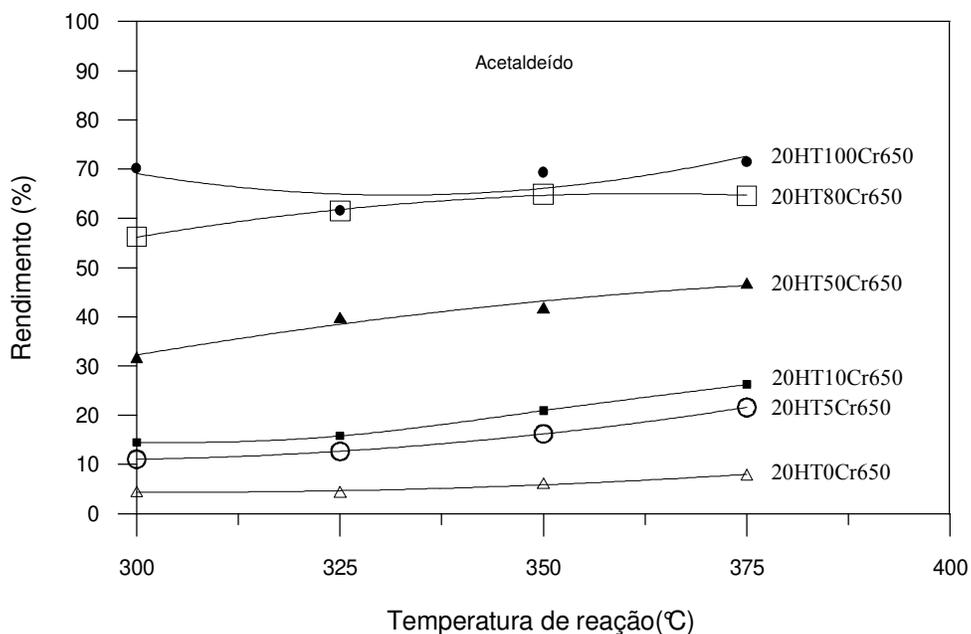


Figura 4.57. Rendimentos globais de acetaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

Observa-se na Figura 4.58 que, ao contrário do acetaldeído, o rendimento de etileno é favorecido por materiais sem cromo e, além disso, a seletividade de etileno é favorecida a temperaturas mais elevadas. Isto é consistente com AICHINGER (1980), que

afirma que a temperaturas elevadas dá-se a desidratação intramolecular através da qual é produzido o etileno. Com exceção da temperatura de reação de 300°C, observa-se também que materiais sem cromo apresentam rendimentos de 6 a 11% na faixa de temperatura de 325 a 375°C. Neste material o efeito do aumento da temperatura de reação foi mais significativo; além disso, não foi observado o mesmo efeito das percentagens de cromo nas diversas temperaturas de reação. Tanto o acetaldeído quanto o etileno são produtos de decomposição de uma molécula de etanol; a soma dos rendimentos de ambos representa aproximadamente 19% do total de etanol convertido sobre materiais sem cromo na temperatura de reação de 375°C; para materiais sem alumínio, a soma foi de cerca de 77% mas o rendimento de etileno representa apenas cerca de 5% do etanol reagido. Na temperatura de reação de 300°C houve ausência total de etileno; só o acetaldeído foi observado.

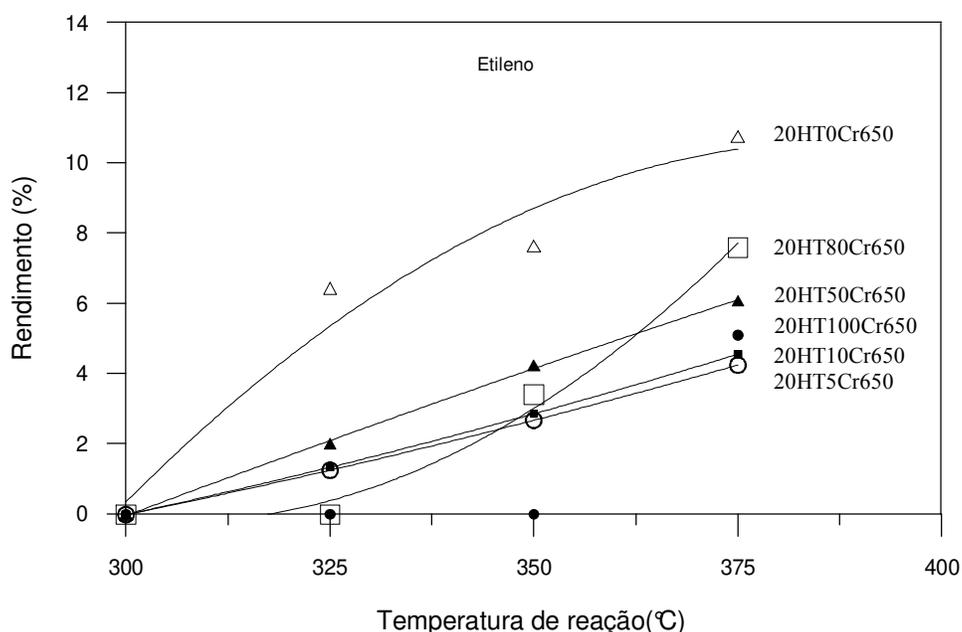


Figura 4.58. Rendimentos globais de etileno para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

A seguir são apresentados os rendimentos dos diferentes produtos de condensação resultantes da conversão de etanol em função da temperatura de reação. Assim, a Figura 4.59, apresenta os rendimentos globais de éter etílico para as diversas percentagens de alumínio substituído por cromo e valor de $x=0,20$. Como observado na figura, o aumento da temperatura desfavorece a seletividade para o éter etílico, consistente com o estudo

encontrado na literatura (AICHINGER, 1980); a formação deste produto de condensação ocorre a temperaturas mais baixas do que a formação do etileno. O efeito do aumento da temperatura de reação sobre o rendimento é mais significativo em materiais com 0% de substituição de alumínio por cromo. O rendimento é favorecido por catalisadores sem cromo e pela diminuição da temperatura de reação; provavelmente a baixas temperaturas têm-se muitas espécies vizinhas de etóxidos na superfície do catalisador, produzindo mais éter etílico. Este resultado é consistente com os resultados encontrados por TAKEZAWA et al. (1975); cerca de 49% de etanol é convertido em éter etílico a temperatura de 375°C e cerca de 77% a temperatura de 300°C. Compostos com 80 e 100% de substituição de alumínio por cromo mostram ausência total de éter etílico em todas as temperaturas de reação estudadas neste trabalho. Para materiais com substituições entre 5 e 50 %, o efeito da temperatura de reação sobre os rendimentos é menos significativo do que para o material sem cromo.

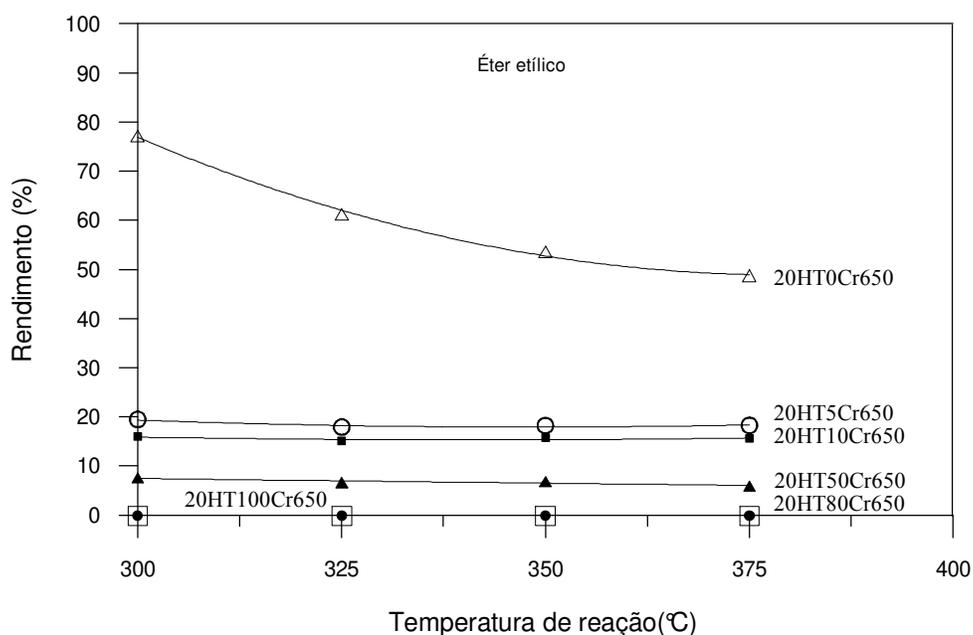


Figura 4.59. Rendimentos globais de éter etílico para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

A Figura 4.60 apresenta os rendimentos globais de n-butanol em função da temperatura de reação para todos os catalisadores com $x=0,20$. O aumento da temperatura de reação de 300 para 375°C leva a diminuição dos rendimentos de n-butanol para todos os materiais que contém cromo. Para o material sem cromo, o rendimento de n-butanol

aumenta com o aumento da temperatura de reação, comportamento oposto ao da formação do éter etílico. Neste caso, é provável haver uma diminuição das espécies vizinhas de etóxidos e, conseqüentemente, um aumento de espécies aldeídicas vizinhas a etóxidos, que permitem maior seletividade para o n-butanol. Para os outros materiais, há menos condensação com o aumento da temperatura, mas, mesmo assim, foi observado que baixos teores de cromo (5, 10%) favorecem a condensação de etanol em n-butanol. A soma dos rendimentos de ambos os produtos de condensação (éter etílico e n-butanol) nos materiais com 0% de substituição de alumínio por cromo foi cerca de 95%, mas a maior contribuição foi dada pelo rendimento do éter etílico. No caso do precursor hidrotalcita com 5 % de substituição de alumínio por cromo, a soma dos rendimentos resultou em cerca de 84% e a maior contribuição foi dada pelo n-butanol. A maior redução do rendimento com o aumento da temperatura ocorreu para o composto 20HT50Cr650.

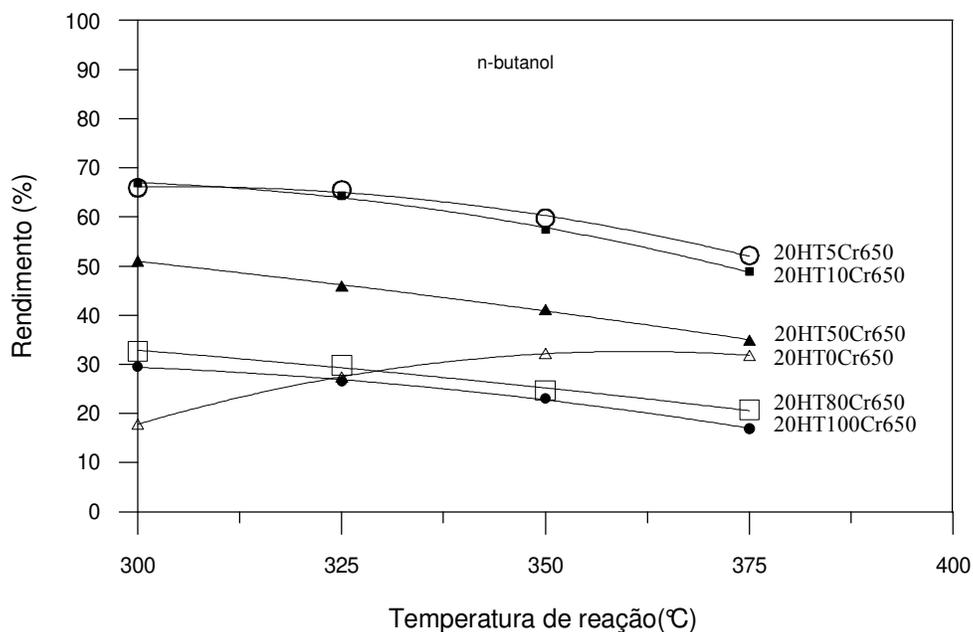


Figura 4.60. Rendimentos globais de n-butanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

Valores pequenos para os rendimentos de butiraldeído são observados na Figura 4.61; o aumento da temperatura de reação de 300 para 375°C diminui os rendimentos para os materiais com 80 e 100% de substituição de alumínio por cromo. Para catalisadores com 5, 10 e 50% de alumínio substituído por cromo, o rendimento não segue a mesma tendência; o rendimento aumenta com o aumento da temperatura de reação, ou seja, não

existe uniformidade no comportamento do rendimento de butiraldeído com o aumento da temperatura. O rendimento deste produto de condensação atingiu o valor máximo de 3,5% para a amostra com 50% de alumínio substituído por cromo. Nota-se na figura que, para altos teores de cromo, os rendimentos de butiraldeído são menores e que para materiais sem cromo, a formação de butiraldeído foi observada apenas na temperatura de reação de 375°C, mostrando ausência total nas demais temperaturas de reação.

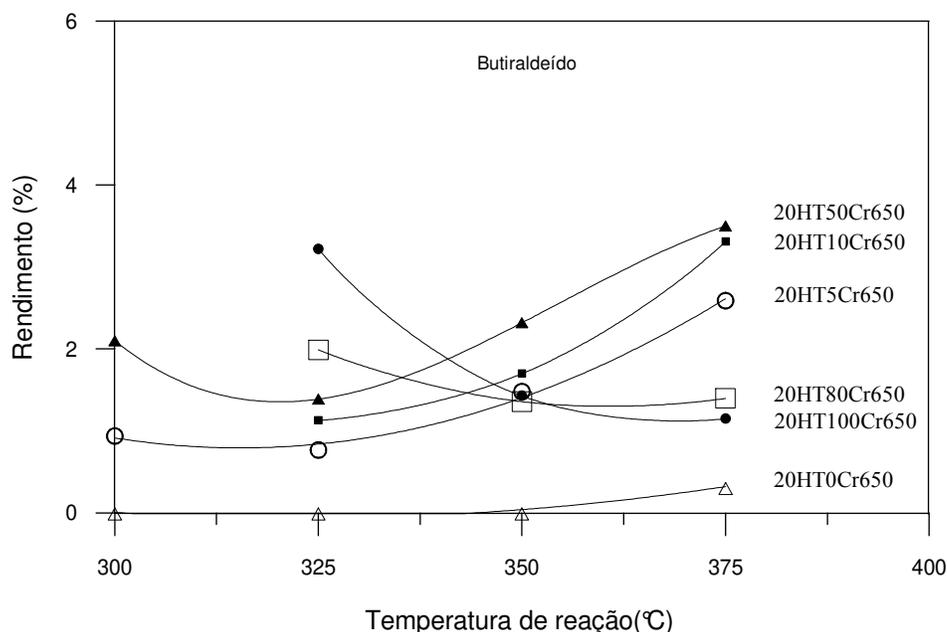


Figura 4.61. Rendimentos globais de butiraldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

Os rendimentos de crotonaldeído mostrados na Figura 4.62 diminuem com o aumento da temperatura de reação e aumentam com o incremento do teor de cromo. Este comportamento foi semelhante ao do acetaldeído, embora não fosse produzido crotonaldeído com o catalisador 20HT0Cr650. Esta reação de condensação é favorecida ao se incrementar os teores de cromo e se reduzir a temperatura de reação; o valor máximo do rendimento foi de 5%, correspondente ao catalisador 20HT80Cr650.

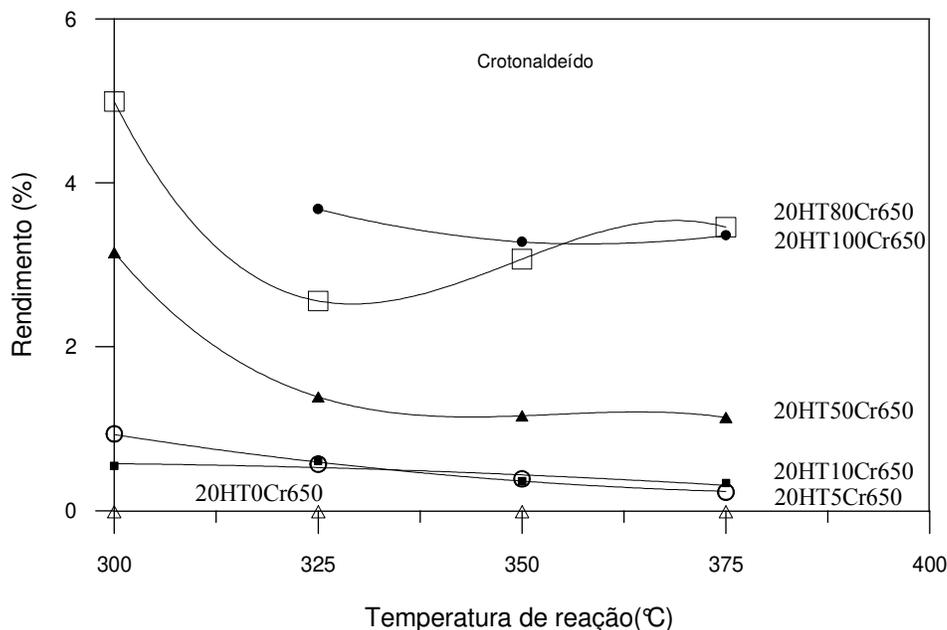


Figura 4.62. Rendimentos globais de crotonaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

Finalmente são apresentados os rendimentos do acetato de etila (Figura 4.63) em função da temperatura de reação para todos os catalisadores com $x=0,20$. Nota-se claramente que o aumento da temperatura de reação e o aumento do teor de cromo favorecem o aumento dos rendimentos de acetato de etila, embora houvesse ausência deste produto de condensação para os materiais sem cromo e para o catalisador 20HT100Cr650 na temperatura de reação de 300°C. O rendimento máximo do acetato de etila foi de cerca de 5,7% obtido para o catalisador com 80% de substituição de alumínio por cromo. De maneira geral, a diminuição da temperatura de reação favoreceu a seletividade do acetato de etila para os catalisadores com substituições de alumínio por cromo na estrutura do precursor hidrotalcita. Rendimentos para outros valores de x são apresentados no Apêndice IV; o comportamento dos rendimentos da conversão de etanol em todos os produtos é semelhante aos apresentados aqui para $x=0,20$.

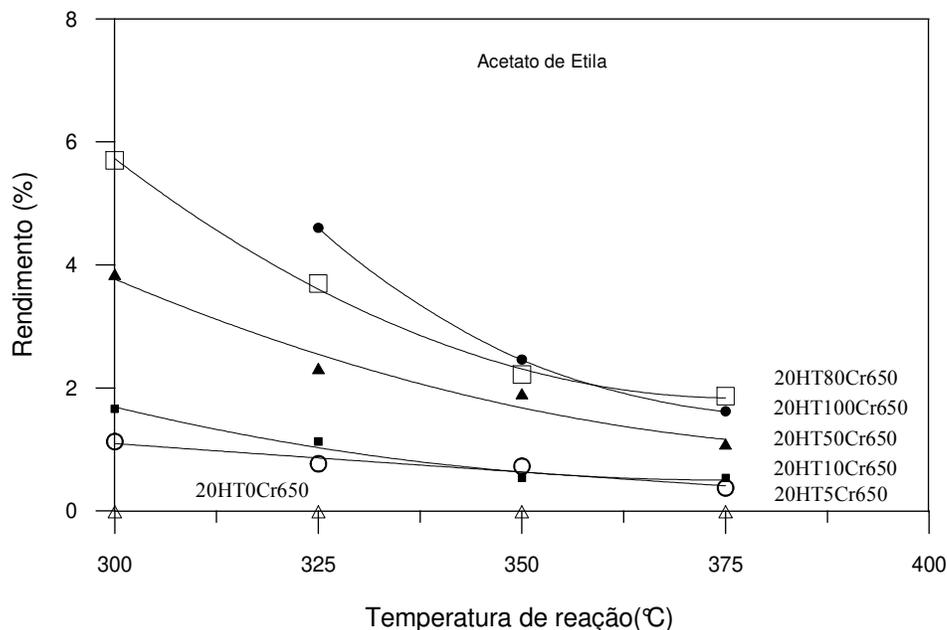


Figura 4.63. Rendimentos globais de acetato de etila para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,20$.

4.3.3. Efeito da presença da água na alimentação de etanol e de sódio no catalisador nas reações de etanol a 350°C

Nesta seção serão apresentados resultados de testes catalíticos que ilustram os efeitos da adição de água na alimentação de etanol e da promoção dos catalisadores com sódio. A mistura etanol-água alimentada ao reator contém 5,3% de água em base mássica, simulando uma mistura azeotrópica; a promoção dos sólidos foi efetuada com nitrato de sódio de tal maneira a se obter catalisadores com 1% de sódio em base mássica. As reações foram conduzidas a 350°C com 0,5 g de catalisador; os materiais contêm fração x de cátions trivalentes igual a 0,20 e foram calcinados a 650°C.

A Figura 4.64 mostra os resultados de conversão total de etanol e das taxas médias globais por unidade de área BET. As conversões totais de etanol e de etanol-H₂O seguem o mesmo comportamento; aumentam levemente quando 5% de alumínio é substituído por

romo, e a seguir se reduzem continuamente ao se incrementar a percentagem de cromo no precursor hidrotalcita MgAl. Porém, a presença de água no etanol resultou em reduções das conversões totais em cerca de 50 a 60% para todos os catalisadores utilizados. Assim, a conversão de etanol inicia-se em 15,4%, aumenta para 17,5% com o composto com 5% de substituição de alumínio por cromo, e reduz-se para 4,9%, para o material sem alumínio. No caso da mistura etanol-H₂O, os valores das conversões são de 8,7%, 8,9% e 1,94% para os compostos com 0, 5 e 100% de alumínio substituído por cromo, respectivamente. A água contida no reagente diminui consideravelmente a conversão do etanol.

Quando o catalisador é impregnado com NaNO₃ e calcinado novamente à temperatura de 650°C por duas horas, a conversão de etanol é reduzida de cerca de 16% para 3% para o material 20HT10Cr650NaNO₃, uma redução de aproximadamente 81%. A redução da conversão para o material 20HT100CrNaNO₃ é bem menor, de 4,8 para 3,7%, ou aproximadamente 23%.

Observa-se na Figura 4.64 que as taxas médias de conversão de etanol calculadas por unidade de área do sólido utilizando as áreas BET, seguem comportamento semelhante ao das conversões; a maior taxa de $6,05 \times 10^{-5}$ mol/h.m² corresponde ao composto 20HT5Cr650, na ausência de água. Com a mistura etanol-H₂O a conversão é bastante reduzida; o aumento crescente do teor de cromo levou à diminuição da taxa média de conversão de etanol de $3,18 \times 10^{-5}$ mol/h.m² para $1,46 \times 10^{-5}$ mol/h.m², sendo o último valor correspondente ao composto 20HT100Cr650.

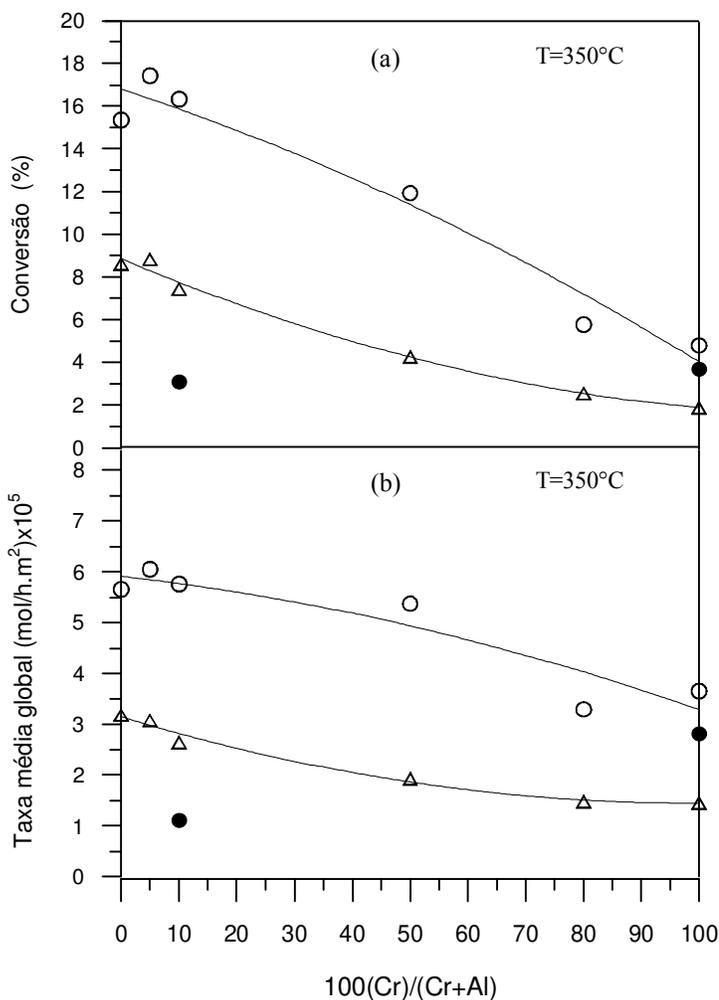


Figura 4.64. Conversão total de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (○) Etanol, (△) Etanol- H_2O e (●) catalisador impregnado com NaNO_3 na reação com etanol.

A adição da água diminui drasticamente a taxa de conversão do etanol. O efeito da água aumenta com o aumento do teor de cromo. Assim, com a adição da água na mistura reacional, a taxa diminui cerca de 44% nos materiais sem cromo e cerca de 60% nos materiais sem alumínio. Neste caso, a maior taxa obtida foi de $3,18 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{h}.\text{m}^2$, correspondente ao material 20HT0Cr650 H_2O . A água deve inibir a adsorção nos cátions metálicos e cobrir estes cátions presentes no catalisador, competindo com a adsorção de etanol. Esta afirmação é consistente com WANG et al. (1999); eles também observaram que a adição de água ao meio reacional poderia ocupar sítios ativos, inibindo a adsorção de reagente sobre estes sítios e diminuindo a conversão total.

Nota-se que o comportamento da taxa para o catalisador impregnado com NaNO_3 é semelhante ao das conversões totais. Neste caso, a impregnação com álcali levou a redução drástica da taxa média de conversão de etanol.

A Figura 4.65 apresenta os rendimentos globais de acetaldeído e taxas médias de conversão em acetaldeído por unidade de área BET a temperatura de 350°C para reações de etanol e etanol- H_2O , e de etanol sobre o catalisador impregnado com NaNO_3 . Observa-se que os rendimentos de acetaldeído resultantes da reação com etanol- H_2O são maiores que aqueles obtidos na reação com etanol puro, o que indica que houve menor formação relativa dos outros produtos da reação do etanol. O rendimento atinge o valor máximo de 79 % para a amostra 20HT80Cr650, cujo valor é aproximadamente 17,7% maior daquele quando é utilizado etanol puro. Foi também observado que os sólidos com baixo e alto teores de cromo impregnados com sódio têm rendimentos maiores de acetaldeído do que os dos materiais não impregnados. A presença de sódio reduz drasticamente a formação de outros produtos além do acetaldeído, principalmente no composto HT10Cr650.

A Figura também mostra que o comportamento das taxas médias é diferente do comportamento dos rendimentos. A adição de água ao etanol reduz as taxas de conversão em acetaldeído; o efeito aumenta com o aumento do teor de cromo do catalisador. Isto pode ser explicado pela preferência que a água tem pelo cátion metálico Al^{3+} , de menor raio e maior carga, e que tem pouco poder desidrogenante. À medida que o teor de alumínio diminui, mais água deve cobrir cátions de cromo, e assim a redução da taxa de conversão em acetaldeído torna-se maior. Para catalisadores impregnados com NaNO_3 , a redução na taxa de conversão de etanol em acetaldeído é maior para o sólido com 10% de substituição de alumínio por cromo do que a para o sólido com 100% de substituição. A impregnação com cátions de metais alcalinos provoca um aumento da densidade de sítios básicos (DÍEZ et al., 2000) e melhora a força básica e a atividade para reações de condensação (ABELLÓ et al., 2005). No caso do óxido misto sem alumínio impregnado com NaNO_3 , a taxa de conversão de etanol em acetaldeído foi apenas cerca de 8% menor que a do óxido misto sem sódio.

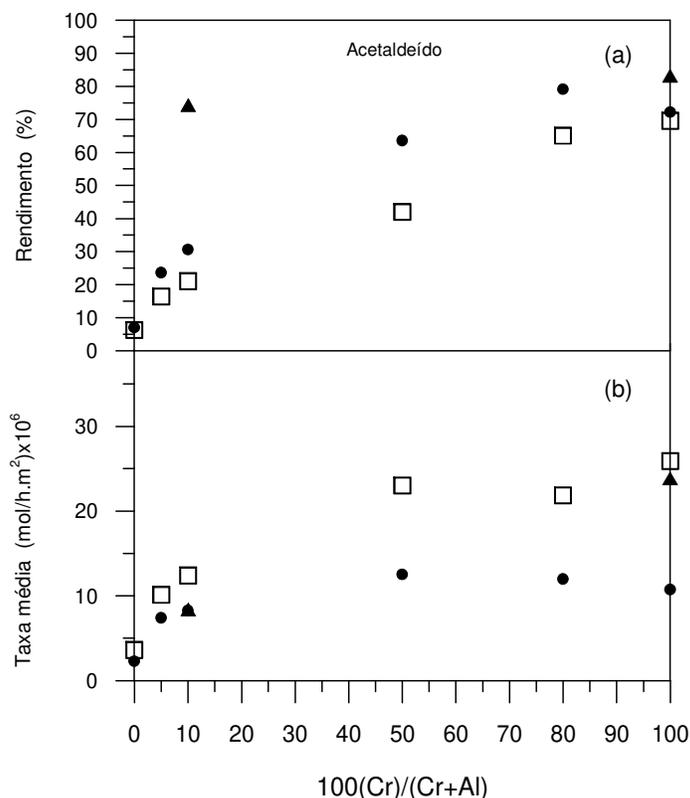


Figura 4.65. Rendimentos globais de acetaldeído (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol.

Os rendimentos globais de etileno apresentados na Figura 4.66 mostram ausência total de etileno na reação de etanol-H₂O sobre materiais acima de 10% de teor de cromo. Apenas materiais com 0 e 5% de alumínio substituído por cromo mostraram presença de etileno na reação de etanol-H₂O. Os maiores rendimentos resultaram para materiais sem cromo; assim o rendimento de etileno na reação com etanol, 20HTCr650 foi de 7,6% e de 7,0% na reação com etanol-H₂O. A presença de alumínio sobre o óxido misto MgAlCr favorece a formação de sítios ácidos que estariam participando na formação deste produto de decomposição; então na mistura azeotrópica, a água presente no reagente estaria cobrindo os cátions alumínio devido a maior polaridade da água e consequentemente reduzindo a seletividade de etileno. Quando o catalisador é impregnado com NaNO₃, não houve formação de etileno. Aparentemente a impregnação com sódio aumentou a basicidade destes compostos.

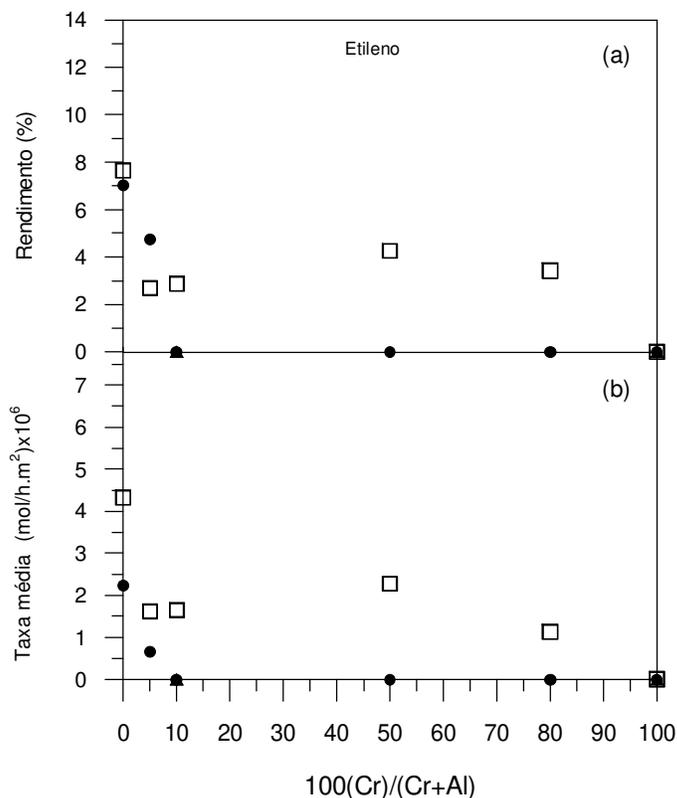


Figura 4.66. Rendimentos globais de etileno (a) e taxas médias por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20, em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol.

A taxa média de conversão em etileno da reação com etanol-H₂O foi de $2,2 \times 10^{-6}$ mol/h.m² para materiais sem cromo, valor que representa a metade daquele da taxa com etanol puro; a mesma proporção é obtida para o material com 5% de alumínio substituído por cromo. A formação de etileno é favorecida pela presença de Al³⁺; com altos teores de Al³⁺ no sólido, a água presente parece não ser suficiente para cobrir todos os cátions que favorecem a formação de etileno. A impregnação com sódio aumenta a basicidade do catalisador o que não favorece a taxa de conversão em etileno; além disso, o tamanho do cátion Na⁺ é maior do que o Al³⁺ e Cr³⁺ e tem menor carga. A adição da água e a impregnação destes óxidos com sódio diminuem a atividade catalítica dos catalisadores.

O efeito da água e presença de sódio sobre os rendimentos globais de éter etílico são observados na Figura 4.67. Nota-se que os maiores rendimentos de éter etílico foram observados para as reações com etanol-H₂O, seguida de reações só com etanol. O

rendimento de éter etílico atingiu o valor máximo de 64,8% para a amostra sem cromo na reação com etanol-H₂O, 20HT0Cr650, cujo valor é 17% maior que o rendimento com etanol puro. Isto indica menor produção relativa dos demais produtos, uma vez que a taxa média é menor na presença de água. A adição de água na massa reacional melhorou a seletividade para o éter etílico. Na reação de etanol sobre catalisador impregnado com NaNO₃ não foi identificada a presença de éter etílico. Sabe-se que catalisadores mais básicos não são seletivos para reações de desidratação.

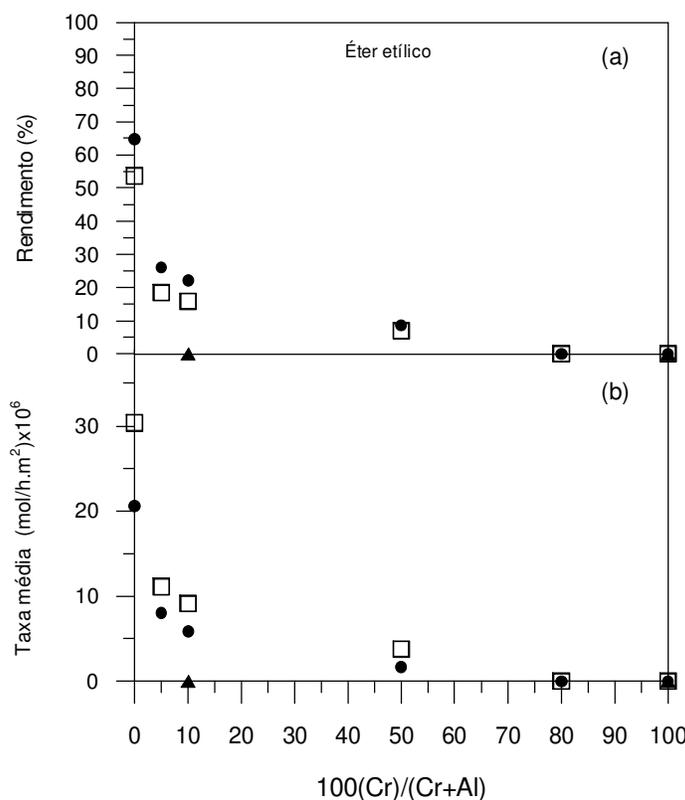


Figura 4.67. Rendimentos globais de éter etílico (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol.

Como observado na Figura 4.67, as taxas médias não seguem o comportamento dos rendimentos. A adição de água diminui a taxa de conversão de etanol em éter; o efeito diminui com o aumento do teor de cromo no catalisador. Aparentemente a adsorção da água na superfície do catalisador não favorece reações de desidratação para a formação de éter etílico. Na reação de etanol sobre catalisador 20HT10Cr650 impregnado com NaNO₃,

observa-se que a presença de apenas 1% de sódio inibe completamente a formação deste produto de condensação.

A Figura 4.68 apresenta os rendimentos globais de n-butanol e taxas médias por unidade de área BET a temperatura de 350°C. Observa-se que a diluição de etanol com H₂O levou à diminuição do rendimento de n-butanol para todos os compostos. A adsorção de água no catalisador resultou em queda da seletividade do n-butanol com percentagens de 35 a 60%. No caso do catalisador impregnado com NaNO₃, o maior rendimento (18,41%) corresponde ao composto com 10% de substituição de alumínio por cromo. No entanto, a seletividade foi aproximadamente 70% e 43% menor do que a reação de etanol sobre materiais sem sódio com 10 e 100% de substituição de alumínio por cromo, respectivamente.

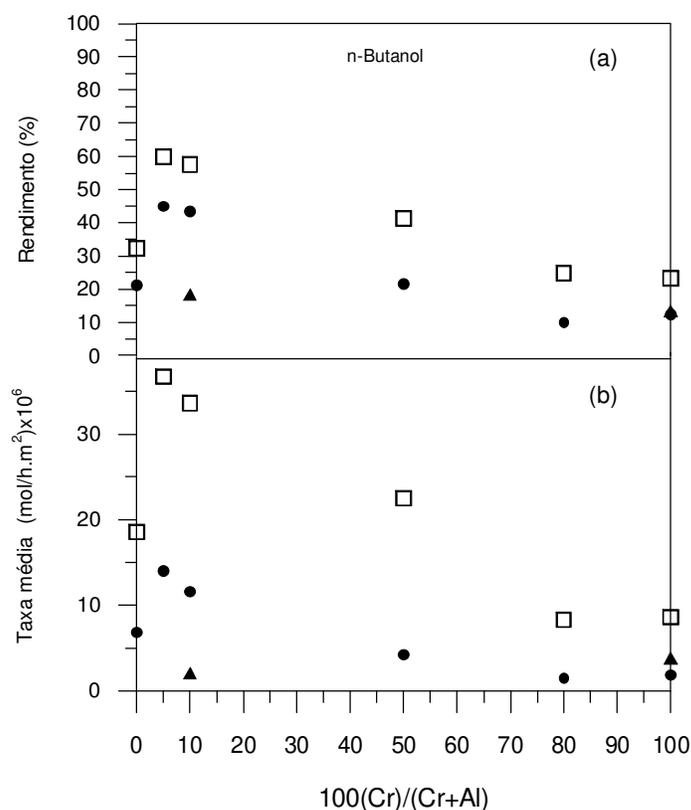


Figura 4.68. Rendimentos globais de n-butanol (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol.

Observa-se que o comportamento das taxas médias é semelhante ao dos rendimentos, com exceção do catalisador impregnado com NaNO_3 . Assim, a maior taxa média de conversão de etanol em n-butanol por unidade de área BET, na presença de água, foi de $13,8 \times 10^{-6} \text{ mol/h.m}^2$, correspondente ao composto 20HT5Cr650. A queda da taxa devido a presença de água foi de cerca de 62% para este catalisador. Nota-se um grande efeito da adição da água ao etanol; a taxa de conversão de etanol em n-butanol diminui bastante o que indica uma redução da atividade catalítica para esta reação de condensação.

Para os catalisadores impregnados com NaNO_3 , 20HT10Cr650 NaNO_3 e 20HT100Cr650 NaNO_3 , as taxas médias são $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/h.m}^2$ e $3,8 \times 10^{-6} \text{ mol/h.m}^2$, respectivamente. Quando o sólido foi impregnado com NaNO_3 , a taxa de formação de n-butanol também diminui; isto é, condizente com os estudos realizados por NDOU et al. (2003), que encontraram que a adição de metais alcalinos além de aumentar a basicidade do sólido, diminui as taxas de reações de condensação.

A adição da água e a ausência de cromo no precursor hidrotalcita MgAl desfavorece a seletividade de butiraldeído (Figura 4.69). Os rendimentos aumentam levemente com o acréscimo de cromo até o máximo de aproximadamente 2% na reação de etanol- H_2O , correspondente ao material 20HT100Cr650 H_2O , valor cerca de 30% maior do que o do rendimento na reação com etanol. A amostra impregnada com NaNO_3 e com substituição de 10% de alumínio por cromo, 20HT10Cr650 NaNO_3 não apresentou efeito significativo do sódio sobre a seletividade para o butiraldeído na reação de etanol.

Na mesma Figura observa-se que as taxas pouco se alteram com o incremento da substituição de alumínio por cromo nas reações de etanol- H_2O . A taxa média máxima de $0,35 \times 10^{-6} \text{ mol/h.m}^2$, corresponde ao composto com 5% de substituição de alumínio por cromo na reação de etanol- H_2O . O efeito drástico da redução da taxa de formação de butiraldeído com a adição da água mostra comportamento semelhante à redução da taxa de conversão da mistura etanol- H_2O em n-butanol. Assim, isto parece indicar que o butiraldeído faz parte da rota de formação de n-butanol embora com menores taxas do que a reação só com etanol. O mecanismo de formação deste produto de condensação já foi discutido anteriormente. Nos catalisadores sem alumínio, o mais básico não forma butiraldeído, que apenas foi detectado para o composto 20HT10Cr650 NaNO_3 .

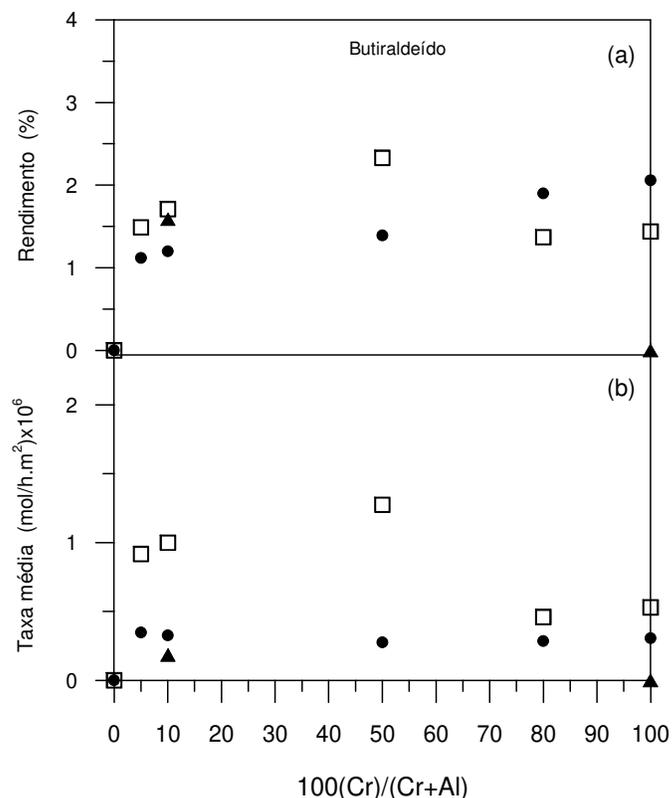


Figura 4.69. Rendimentos globais de butiraldeído (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO₃ na reação com etanol.

O efeito da água sobre os rendimentos globais de crotonaldeído são mostrados na Figura 4.70. Nota-se que não foi identificado este produto para os materiais sem cromo e observa-se que nas reações de etanol-H₂O os rendimentos aumentam continuamente ao se incrementar as percentagens de cromo até substituições de 100% de alumínio por cromo. O maior rendimento foi obtido ao se utilizar o material sem alumínio, 20HT100Cr650H₂O, para o teste com etanol-água. Nota-se também que o maior aumento do rendimento é para a amostra sem alumínio. Assim, o rendimento de 6,2%, correspondente ao material 20HT100Cr650, é 59% maior que o do rendimento da reação de etanol puro sobre o material. A seletividade de crotonaldeído foi melhorada com a adição da água ao etanol, comportamento parecido à seletividade para o acetaldeído. Os incrementos dos teores de cromo aumentam a reação de condensação; os dados indicam que espécies aldeídicas e não etóxidos estão presentes na superfície dos catalisadores. No caso do catalisador impregnado

com NaNO_3 na reação com etanol, o efeito do sódio foi significativo apenas para substituições de alumínio por cromo de 10%.

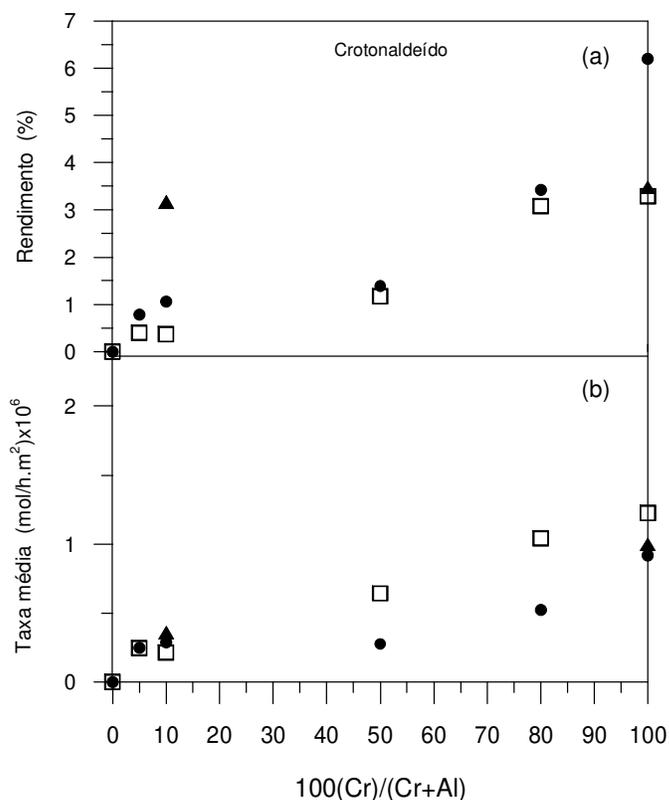


Figura 4.70. Rendimentos globais de crotonaldeído (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol-H₂O e (▲) catalisador impregnado com NaNO_3 na reação com etanol.

Nota-se na mesma Figura, que as taxas médias de conversão de etanol em crotonaldeído, na presença de água, calculadas por unidade de área BET apresentam comportamento diferente ao dos rendimentos. A adição de água na mistura reacional levou à diminuição da taxa média de conversão de etanol, mas segue a seqüência do aumento contínuo com o incremento do teor de cromo. A taxa média máxima de conversão de etanol em crotonaldeído foi de $0,98\times 10^{-6}$ mol/h.m² e corresponde ao composto 20HT100Cr650, valor cerca de 19% menor do que a taxa da reação de etanol sem água. O comportamento da taxa é muito parecido com a taxa de conversão de etanol em acetaldeído. O incremento das substituições parciais de alumínio por cromo favorece a formação deste produto de

condensação na presença de água. Em materiais sem cromo a água inibe a adsorção de reagentes sobre os cátions metálicos.

No caso da taxa de conversão de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas impregnadas com NaNO_3 , as amostras com substituições de 10 e 100% de alumínio por cromo apresentaram pouca variação da taxa. A incorporação de sódio no catalisador sem alumínio (20HT100Cr650 NaNO_3) desfavoreceu a taxa de conversão em crotonaldeído, ao contrário do catalisador com 10% de teor de cromo, cuja taxa aumentou com a introdução de sódio.

A Figura 4.71 apresenta os rendimentos globais de acetato de etila para reações de etanol, etanol- H_2O e catalisador impregnado com NaNO_3 na reação com etanol. Nota-se que os rendimentos de acetato de etila, na presença de água, aumentam continuamente com o aumento do teor de cromo até atingir o valor máximo de 7,2% na amostra sem alumínio, valor bem maior do os cerca de 2% na ausência de água.

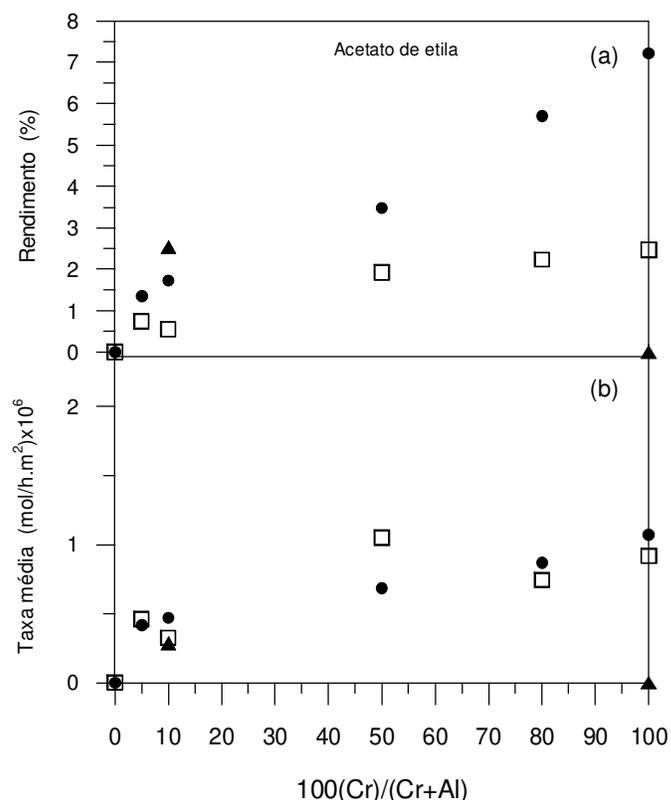


Figura 4.71. Rendimentos globais de acetato de etila (a) e taxa média por unidade de área BET (b) a temperatura de 350°C para os materiais calcinados com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da substituição de alumínio por cromo para (□) Etanol, (●) Etanol- H_2O e (▲) catalisador impregnado com NaNO_3 na reação com etanol.

Com exceção do material com 50% de alumínio substituído por cromo, a taxa média por unidade de área BET é maior na presença de água. O valor máximo da taxa de $1,05 \times 10^{-6} \text{ mol/h.m}^2$, correspondente ao composto 20HT100Cr650, é aproximadamente 15% maior do que o valor da taxa de conversão de etanol puro. Aparentemente a rota de formação do acetato de etila na presença da água tem semelhança com as afirmações que já foram discutidas na reação com etanol puro. Quando o catalisador é impregnado com NaNO_3 , 20HT10Cr650 NaNO_3 , a taxa média de conversão em acetato de etila é quase semelhante ao do material 20HT10Cr650.

4.3.4. Efeito da massa do catalisador sobre a conversão e distribuição de produtos de etanol a 350°C.

Foram realizados testes com a mesma vazão de etanol variando a massa do catalisador e como resultado do balanço de massa diferencial no reator catalítico, em regime permanente, se chega a seguinte equação:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_P}$$

Mantendo F_{A_0} constante, é possível determinar o efeito da variação da massa do catalisador W sobre a conversão na saída do reator X_A .

A Figura 4.72 apresenta as conversões totais de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas calcinadas com fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da massa do catalisador mantendo constantes as vazões de etanol e nitrogênio na alimentação.

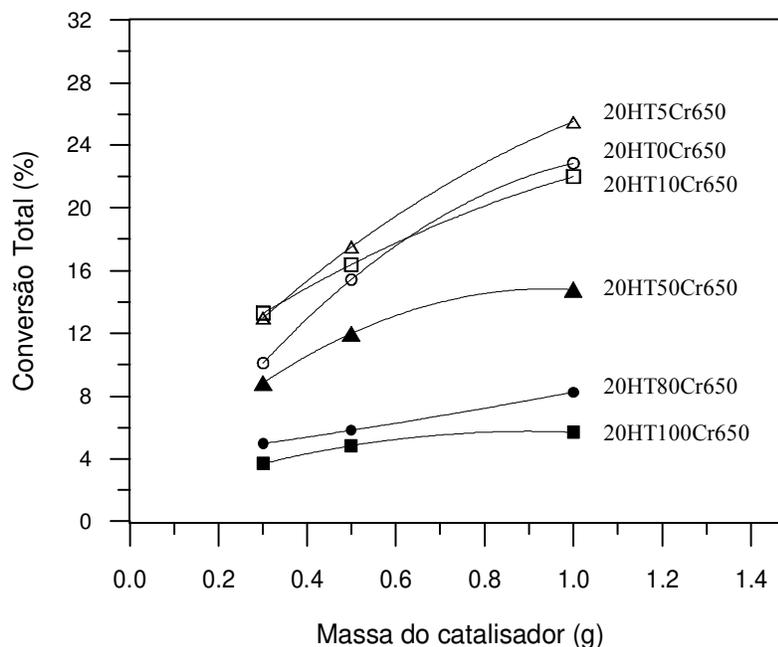


Figura 4.72. Conversões totais de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas calcinadas a 650°C e fração de cátions trivalentes de 0,20 em função da massa do catalisador.

Como esperado, o aumento da massa do catalisador leva ao aumento das conversões totais para todos os catalisadores. Observa-se que materiais com menores teores de cromo, de até 10% de substituição, apresentam um maior aumento da conversão de etanol com o aumento da massa do catalisador. Acima desta percentagem, as variações das conversões são menores.

No empacotamento do reator com 0,3g de sólido observa-se pouca variação nas conversões de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas com 5% e 10% de substituição de alumínio por cromo. De maneira geral, as conversões aumentam com o aumento da massa do catalisador. A maior conversão foi cerca de 25%, correspondente ao composto 20HT5Cr650, ao utilizar uma grama de catalisador. No entanto para o mesmo catalisador, quando a massa do catalisador é diminuída para 0,5g a conversão total se reduz para 17,5%. Para materiais acima de 50% de substituição de alumínio por cromo, as conversões sobre os sólidos diminuem continuamente com o aumento do teor de cromo, independentemente da massa do catalisador. Nota-se que nos materiais sem alumínio, as conversões totais parecem tender a um valor de equilíbrio.

A seguir serão apresentados os rendimentos e as conversões parciais de etanol em produtos resultantes da reação de etanol a 350°C e $x=0,20$ sobre hidrotalcitas calcinadas MgAlCr.

Nota-se na Figura 4.73 que, independentemente do teor de cromo, o rendimento de acetaldeído diminui ao se aumentar a massa do catalisador. Isto é, a quantidade relativa de acetaldeído diminui, o que indica que houve maior seletividade dos outros produtos resultantes das reações de etanol. No caso do composto sem cromo, 20HT0Cr650, o aumento da massa de 0,3 para 1g não mostrou um efeito significativo na seletividade deste produto de decomposição, além de apresentar os rendimentos mais baixos. O maior rendimento corresponde ao composto sem alumínio, 20HT100Cr650, cujo rendimento de aproximadamente 78% se reduz para 62% ao se aumentar a massa do catalisador de 0,3 para 1g.

Quanto às conversões parciais de etanol em acetaldeído, observa-se que as quantidades deste produto de decomposição de etanol pouco variam com o aumento da massa do catalisador para os sólidos com 5 a 50% de substituição de alumínio por cromo. Para estes sólidos, a taxa de desaparecimento de acetaldeído em reações secundárias deve ter atingido o mesmo valor da sua taxa de formação pela desidrogenação do etanol. Por exemplo, o material 20HT50Cr650 tem conversões parciais de 3,7%, 3,5% e 3,7% ao se realizar o teste catalítico com massas de 0,3g, 0,5g e 1g, respectivamente. As menores conversões foram encontrados para compostos sem cromo, 20HT0Cr650.

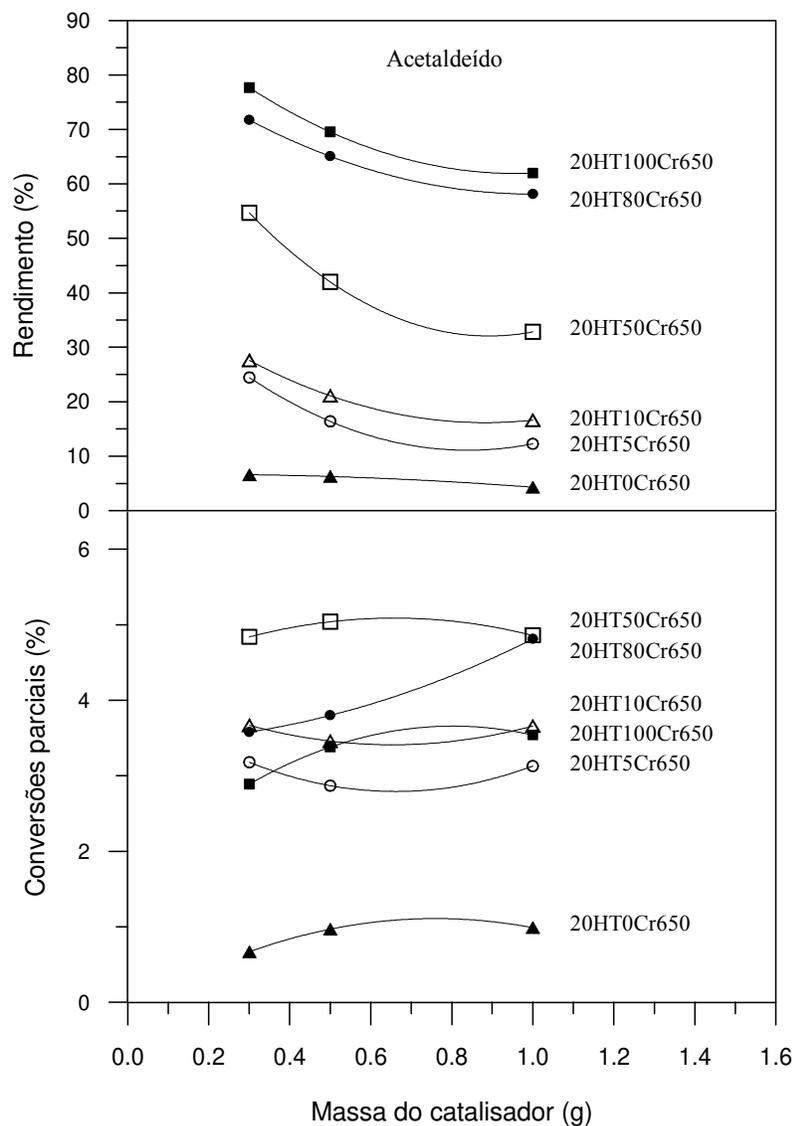


Figura 4.73. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em acetaldeído para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

O aumento da massa do catalisador para materiais sem cromo desfavorece a seletividade para o etileno conforme pode ser visto na Figura 4.74. Ao contrário do observado nos rendimentos de acetaldeído, os maiores rendimentos deste produto de decomposição foram obtidos com as amostras sem cromo em todas as massas utilizadas no teste catalítico. Apenas neste caso houve diminuição do rendimento com o aumento da massa de catalisador; o aumento da massa de 0,3g para 0,5g diminuiu o rendimento de 7,8% para 7,6%, e para 6,7% com o aumento da massa para 1g. Foi observada a presença

de etileno para o material sem alumínio, 20HT100Cr650, apenas ao se realizar o teste com a massa de 1g.

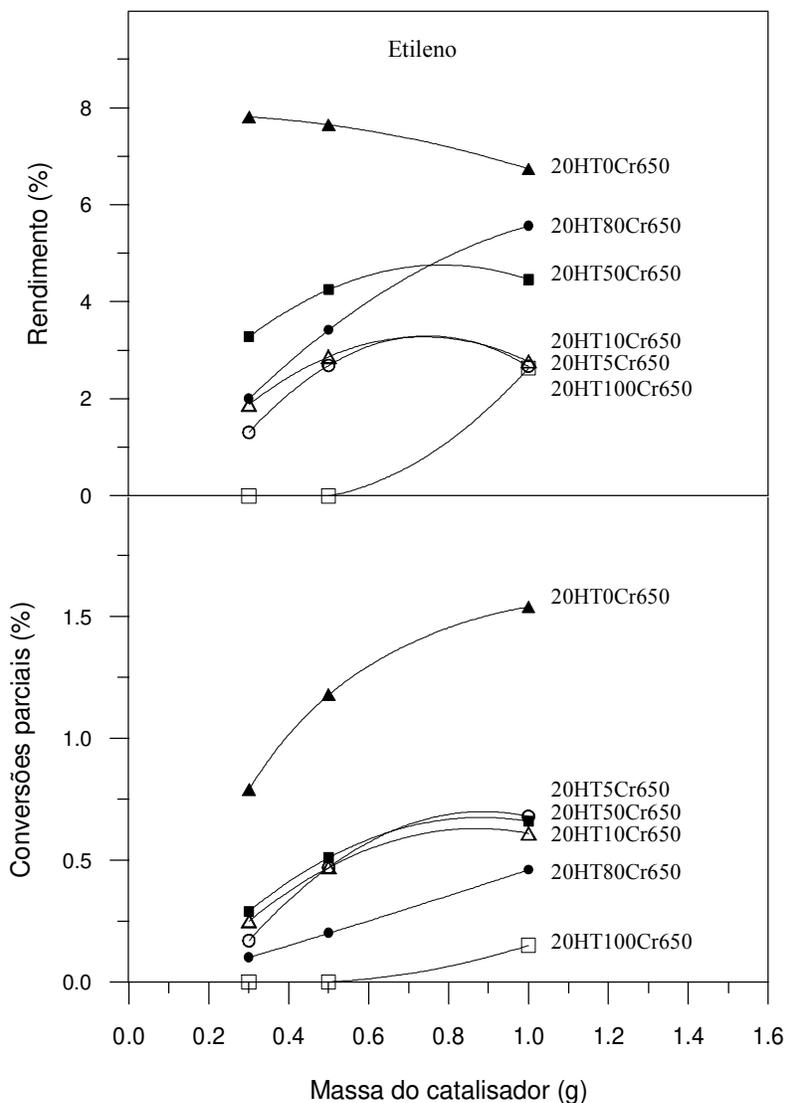


Figura 4.74. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em etileno para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

No caso das conversões parciais de etileno, observa-se que o aumento da massa do catalisador foi significativo na amostra sem cromo, 20HT0Cr650. A conversão parcial para este material na reação de etanol com 0,3g inicia em 0,8%, após aumenta até 1,2% ao se realizar o teste com 0,5g e atinge o valor máximo de 1,5% na reação de etanol com 1 g de catalisador. Nota-se na Figura que houve pouca variação nas conversões parciais deste produto de decomposição nas amostras com 5, 10 e 50% de alumínio substituído por cromo

com o incremento da massa do catalisador. De maneira geral, a conversão parcial em etileno e a taxa média aumentam com o aumento da massa das hidrotalcitas calcinadas a 650°C na reação de etanol.

Os resultados apresentados na Figura 4.75 mostram que os rendimentos de éter etílico para amostras sem cromo diminuem ao longo do reator com o aumento da massa do catalisador. Porém, a maior seletividade é atribuída para estes catalisadores, cujos valores caem levemente com o incremento da massa do catalisador.

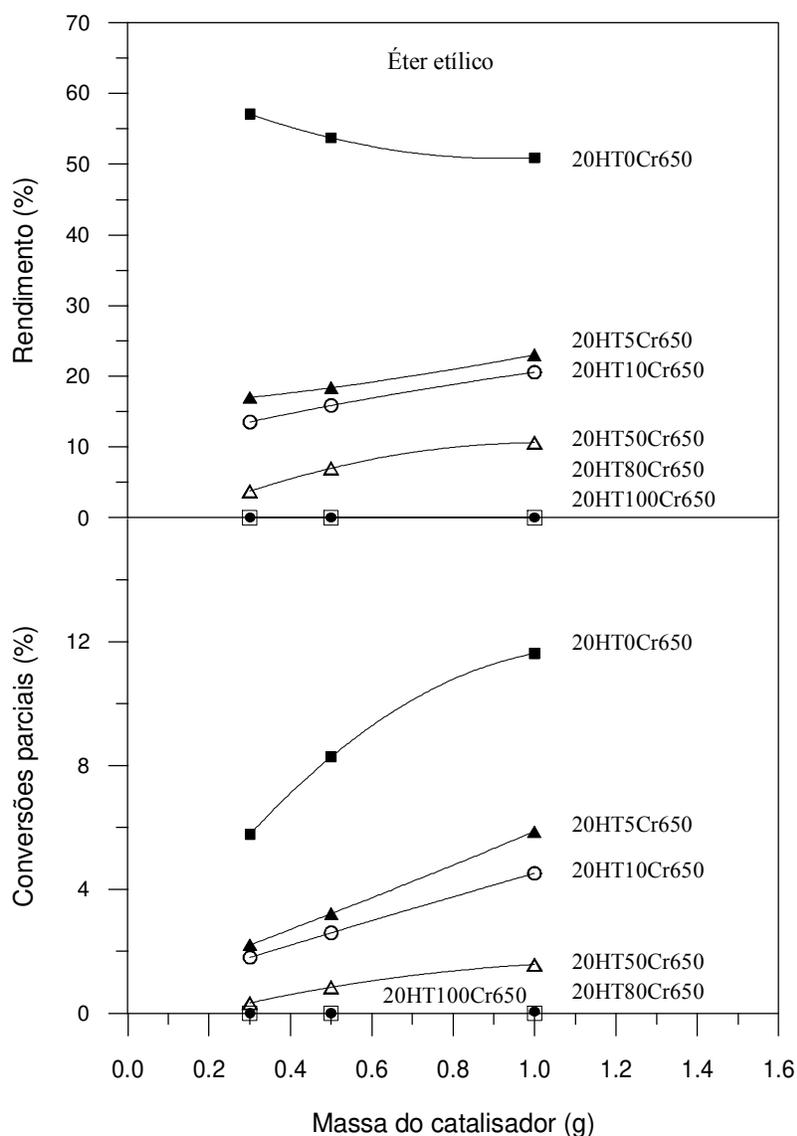


Figura 4.75. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em éter etílico para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

Observa-se na Figura 4.76 que os maiores rendimentos de n-butanol foram obtidos ao se realizar o teste catalítico com o material com 5% de substituição de alumínio por cromo. Após, os rendimentos se reduzem ao se substituir, nesta ordem, 10%, 50%, 0%, 80% e 100% do alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl. Materiais com 0, 50, 80 e 100% de alumínio substituído por cromo proporcionam aumentos nos rendimentos de n-butanol com o aumento da massa do catalisador. No entanto, os rendimentos são maiores para os materiais com 5 e 10% de substituição, apesar de sua pouca variação com o acréscimo das quantidades de massa do sólido.

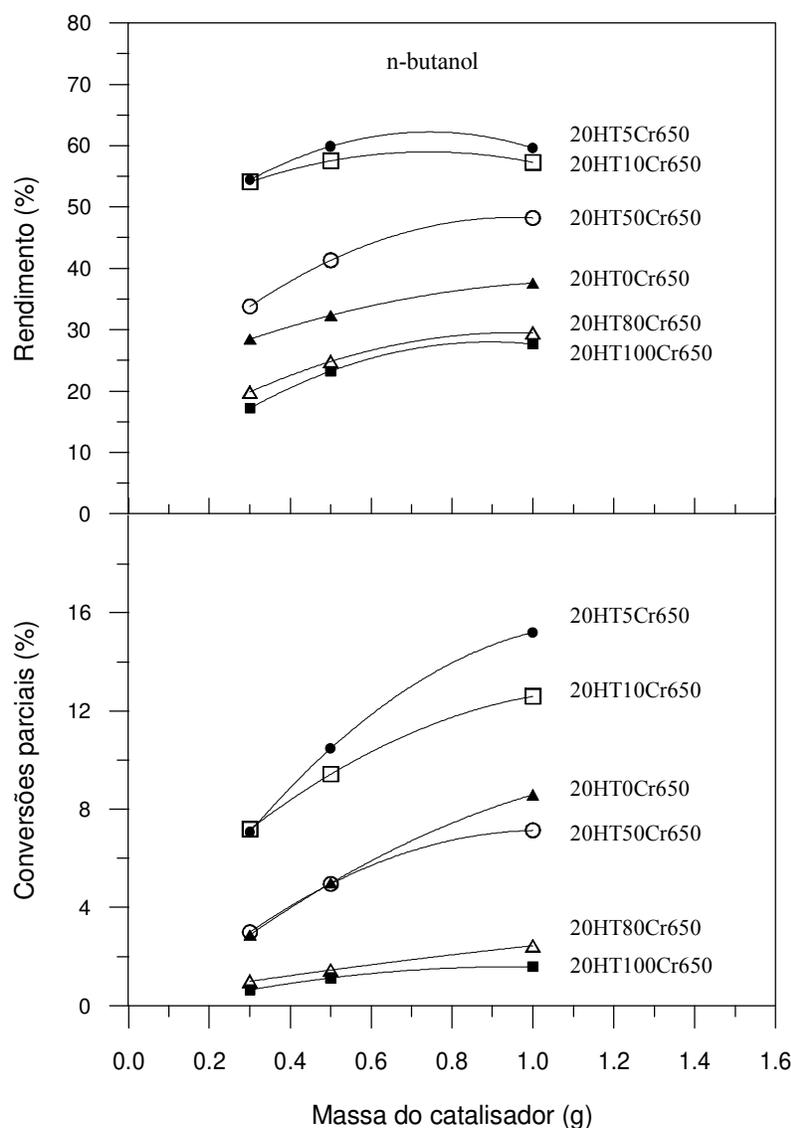


Figura 4.76. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em n-butanol para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

Os rendimentos de n-butanol têm comportamento oposto ao rendimento do acetaldeído. O n-butanol aumenta com os incrementos da massa do catalisador enquanto que o de acetaldeído diminui ao longo do reator. A maior seletividade obtida foi de cerca de 60% e corresponde ao composto 20HT5Cr650; a menor foi de 27,7%, correspondente ao catalisador 20HT100Cr650.

Da mesma maneira, as maiores conversões parciais são obtidas para o composto com 5% de alumínio substituído por cromo. No entanto, as reduções das conversões parciais seguem uma ordem diferente: 10%, 0%, 50%, 80% e 100% de alumínio substituído por cromo. Nota-se que o maior efeito do aumento da massa do catalisador foi observado em compostos entre 0% e 50% de alumínio substituído por cromo. Materiais com 80 e 100 % de teor de cromo resultam em pouca variação das conversões deste produto com o incremento da massa de catalisador de 0,3 para 1,0 gramas. Assim, a maior conversão parcial obtida foi de 15,2% correspondente ao catalisador 20HT5Cr650 e a menor foi de 1,6% correspondente ao material 20HT100Cr650 ao se utilizar 1,0 grama de catalisador. Catalisadores com elevados teores de cromo (80 e 100% de alumínio substituído por cromo) mostram comportamento semelhante ao do acetaldeído, a taxa varia muito pouco com o aumento da massa do catalisador. Comparando com as conversões de etanol em acetaldeído (Figura 4.73), as conversões em acetaldeído pouco variam com o aumento da massa do catalisador, diferentemente do observado para as conversões de n-butanol; então provavelmente a formação de butanol não deve ser decorrente da condensação de duas moléculas de acetaldeído.

A Figura 4.77 mostra os rendimentos e as conversões parciais de etanol em butiraldeído. Nota-se a ausência total de butiraldeído nas amostras sem cromo ao se realizar a reação de etanol com 0,3g e 0,5g de catalisador. O rendimento de butiraldeído para este material, 20HT0Cr650, ao se realizar o teste com 1g de catalisador, foi de aproximadamente 0,4%.

Os rendimentos máximos de butiraldeído correspondem ao material com 50% de substituição de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl, 20HT50Cr650. O rendimento para este material aumenta cerca de 1,5% para 2,3% com o aumento da massa do sólido de 0,3g para 0,5g. Após, este valor do rendimento reduz-se para 2 % ao se realizar o teste com

1g de catalisador. Com exceção do catalisador 20HT0Cr650 os rendimentos de butiraldeído seguem a tendência do n-butanol.

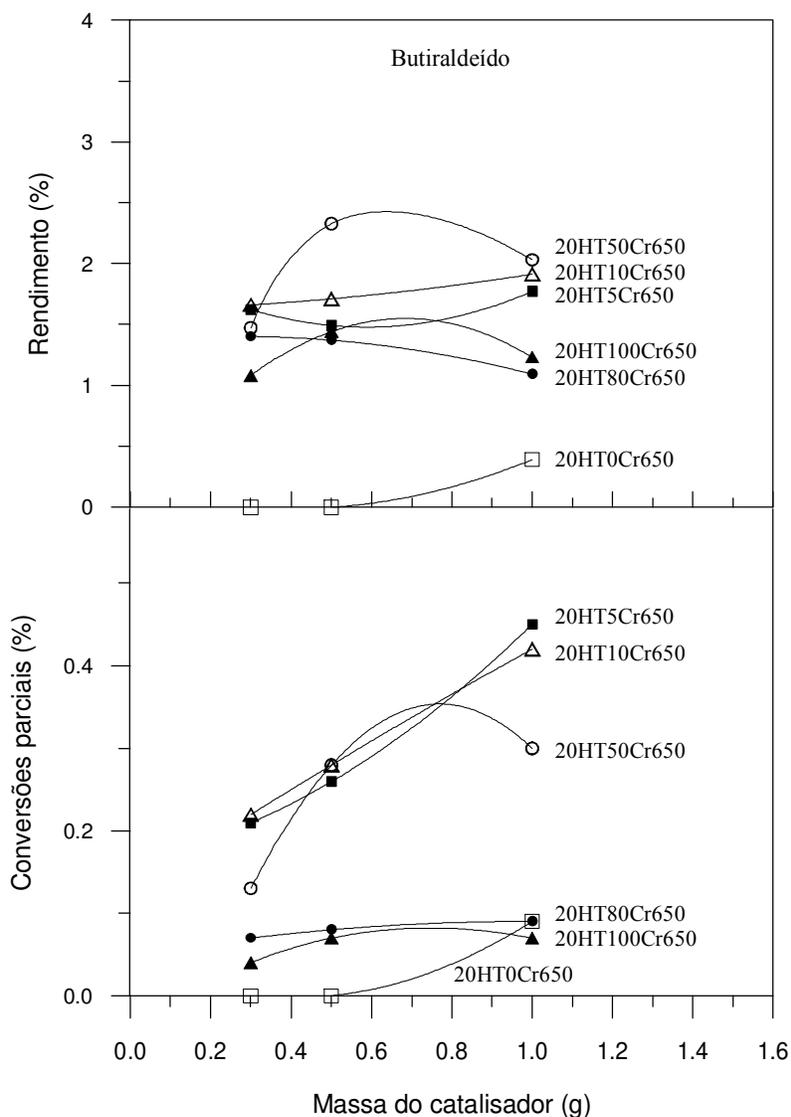


Figura 4.77. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em butiraldeído para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

Efeito significativo do aumento da massa do catalisador sobre a conversão parcial de etanol em butiraldeído foi observado para amostras com baixo teor de cromo, 5 % e 10%. Já amostras com elevados teores de cromo mostram pouca variação nas conversões parciais com o aumento da massa de catalisador. O composto 20HT5Cr650 atingiu o valor máximo de conversão parcial de 0,45% ao realizar o teste com 1g de catalisador, valor

cerca de 53% maior do que as conversões parciais na reação de etanol com 0,3g de catalisador na mesma percentagem de alumínio substituído por cromo.

Para catalisadores com elevado teor de cromo, o aumento da massa favorece a seletividade para crotonaldeído como observado na Figura 4.78. Nota-se ausência total de crotonaldeído para as amostras sem cromo. Com exceção do material 20HT100Cr650, os rendimentos de crotonaldeído diminuem levemente com o aumento da massa do catalisador. No caso da amostra 20HT100Cr650, o rendimento aumenta continuamente com o aumento da massa do catalisador.

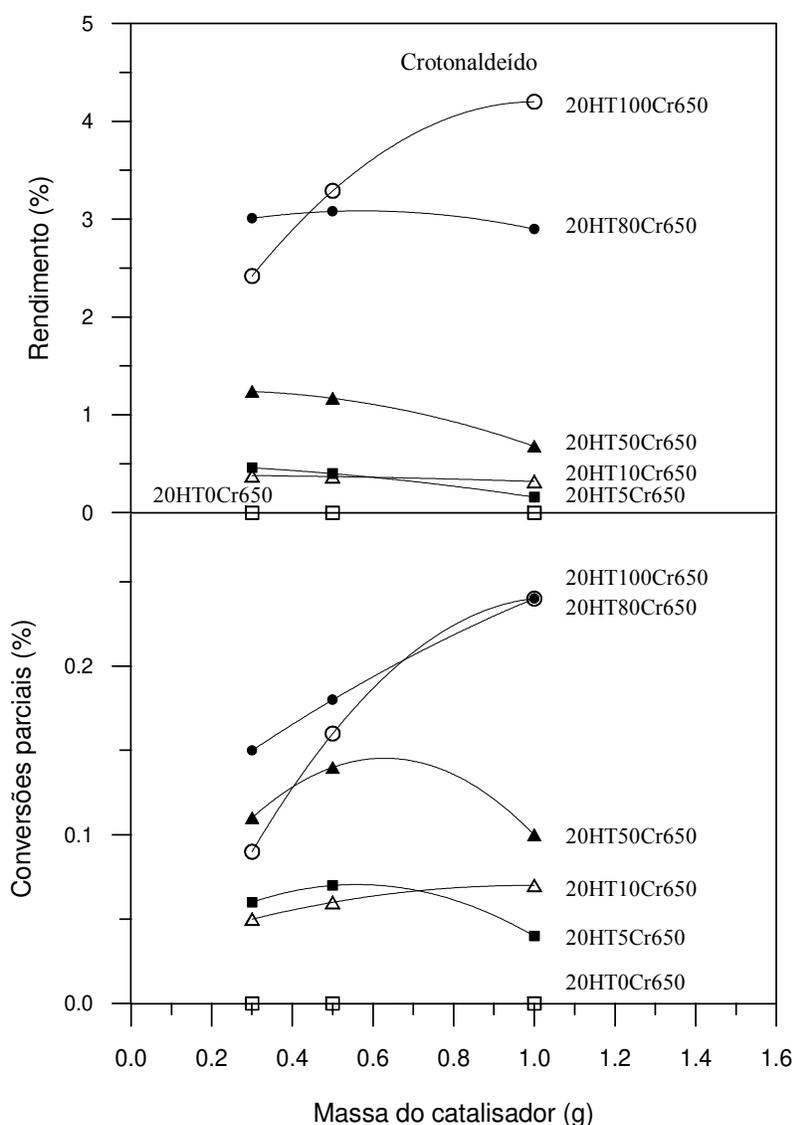


Figura 4.78. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em crotonaldeído para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

Quanto às conversões parciais, o aumento da massa do catalisador foi significativo somente para as amostras com elevados teores de cromo, 20HT80Cr650 e 20HT100Cr650. Para os outros materiais, as conversões parciais pouco variam com o aumento da massa do catalisador. As conversões parciais de crotonaldeído são maiores nos materiais com 80% e 100% de alumínio substituído por cromo e seguem a tendência dos rendimentos do acetaldeído. Nas outras percentagens de cromo, permanecem estáveis, sugerindo que existe uma relação direta entre ambos os produtos.

Finalmente, a Figura 4.79 apresenta os rendimentos e as conversões parciais de etanol em acetato de etila. Independente da massa do catalisador, comparado ao rendimento do crotonaldeído, nota-se comportamento semelhante no rendimento do acetato de etila, ou seja, houve maior seletividade para catalisadores com 80 e 100% de substituição de alumínio por cromo.

Observa-se que não existe uma relação direta dos aumentos dos rendimentos com o aumento da massa do catalisador. O valor máximo do rendimento de cerca de 2,3% corresponde ao composto 20HT100Cr650. Catalisadores sem cromo mostram ausência total de acetato de etila na reação de etanol. Nota-se também que o aumento da massa do catalisador foi significativo nas conversões parciais para material com 80% de alumínio substituído por cromo, 20HT80Cr650 e pouco significativo no material com 10% de teor de cromo, 20HT10Cr650. As conversões parciais pouco variam com os aumentos da massa do material na reação de etanol, como observada na Figura 4.79.

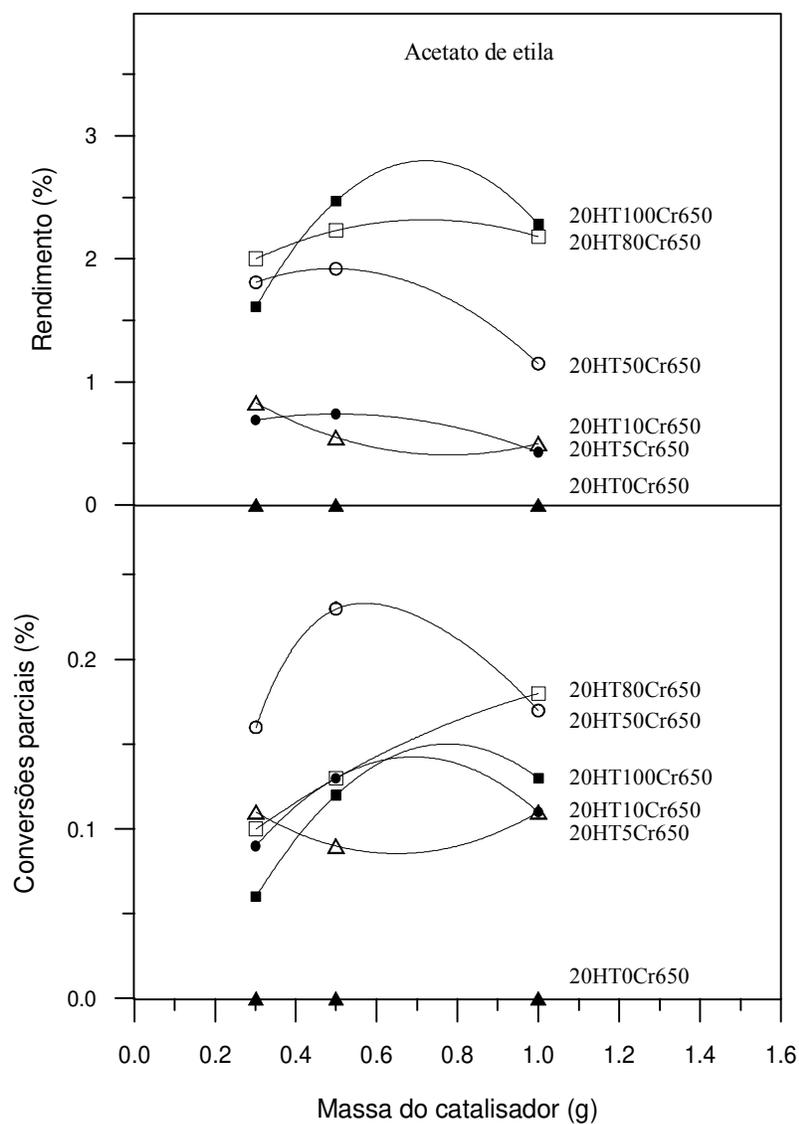


Figura 4.79. Rendimentos totais e conversões parciais de etanol em acetato de etila para hidrotalcitas calcinadas em função da substituição de alumínio por cromo e massa do catalisador para materiais com x igual a 0,20.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Materiais tipo hidrotalcitas, com fórmula geral $Mg_{1-x}(Al,Cr)_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot yH_2O$, foram sintetizados por coprecipitação a temperatura de 69°C e as suspensões envelhecidas sob duas condições: (1) a temperatura de 69°C por vinte e quatro horas e (2) a 150°C por quarenta e oito horas. Alumínio foi substituído por cromo em hidrotalcitas MgAl nas proporções de 0, 5, 10, 50, 80 e 100 mol% para valores de x de 0,20, 0,25 e 0,33. Os materiais preparados por envelhecimento a 69°C e calcinados a 650°C foram testados cataliticamente na conversão de etanol num reator de leito fixo a temperaturas de reação de 300, 325, 350 e 375°C.

O efeito do aumento da temperatura de envelhecimento na preparação de hidrotalcitas, levou ao aumento do tamanho do cristalito, à diminuição da área superficial BET e ao aparecimento de uma nova fase de magnesita no material sem cromo com $x=0,20$.

A calcinação resulta em óxidos mistos, com exceção do composto com 100% de alumínio substituído por cromo, que forma cromita de magnésio.

Os difratogramas de raios-X mostraram que hidrotalcitas MgAlCr tornam-se menos cristalinas com o aumento do teor de cromo. A cristalinidade do material também diminui com a diminuição do valor de x. Na forma calcinada a 650°C, um óxido misto com estrutura de óxido de magnésio é formado em amostras com 0, 5, 10, 50 e 80% de alumínio substituído por cromo. Amostras com 100% de substituição formam fases de cromita na temperatura de calcinação de 650°C.

Análises químicas por FRX demonstraram que os metais foram incorporados nos sólidos nas mesmas proporções existentes nas soluções de síntese.

A área BET dos materiais calcinados é maior para substituições de até 10% de alumínio por cromo; acima desta percentagem, as áreas diminuem com o aumento do teor de cromo. A calcinação dos materiais sintetizados com temperatura de envelhecimento de 150°C levou à diminuição das áreas BET.

O volume de microporos determinado pelo Gráfico t é desprezível em todos os materiais. A calcinação dos materiais resulta na formação de novos mesoporos. O volume total de mesoporos diminui com o aumento do teor de cromo. Aumentando o teor de cromo, diminui o tamanho dos poros dos materiais. O maior volume de mesoporos foi obtido para material sem cromo e x igual a 0,33. Com exceção do material sem alumínio, a calcinação de hidrotalcitas sintetizadas a temperatura de envelhecimento de 150°C diminuiu o volume de mesoporos. A calcinação de compostos com até 10% de substituição de alumínio por cromo não alterou a morfologia dos materiais, criando novos poros na faixa de 20 a 40 Å; acima desta percentagem, a morfologia das partículas foi alterada e o tamanho dos poros aumentado. O efeito de x é mais significativo em amostras com x igual a 0,33.

A adsorção irreversível de CO₂ por unidade de área de óxido misto diminuiu drasticamente com a introdução de cromo. A densidade de sítios básicos dos óxidos mistos diminuiu também com o aumento do valor de x .

Nos testes catalíticos com etanol foram obtidos éter etílico, n-butanol, acetaldeído, etileno e quantidades menores de crotonaldeído, butiraldeído e acetato de etila.

A conversão total de etanol foi maior em materiais com x igual a 0,25 e quando 5% de alumínio foi substituído por cromo na hidrotalcita MgAl. Com a substituição de alumínio por cromo entre 5 e 10%, a taxa média total por unidade de área BET aumenta e depois diminui com o aumento da percentagem de substituição. A menor taxa global obtida foi para o material com fração de cátions trivalentes x igual a 0,33.

O aumento do teor de cromo nas hidrotalcita favorece a reação de desidrogenação a acetaldeído e desfavorece a condensação de etanol a éter etílico. A conversão de etanol a n-butanol é máxima para materiais com 5 a 10 mol% de alumínio substituído por cromo.

A diminuição da temperatura de reação favorece o rendimento dos produtos de condensação e desfavorece o dos produtos de decomposição.

Cálculos efetuados mostraram que as resistências às transferências de massa e calor externas e internas são desprezíveis.

Os testes catalíticos realizados com a mistura azeotrópica água-etanol resultaram na redução das conversões totais de etanol a 350°C sobre hidrotalcitas calcinadas com x igual a 0,20. Testes efetuados com catalisador impregnado com NaNO_3 , também resultaram na redução das conversões de etanol, com maior efeito sobre as reações de desidratação.

De acordo com os resultados obtidos sugere-se o seguinte:

- a) Sintetizar hidrotalcitas MgAl com a introdução de cátions que possam favorecer a formação de n-butanol.
- b) Determinar a densidade de sítios ácidos do catalisador.
- c) Estudar a conversão de mistura azeotrópica de etanol em fase vapor em outras temperaturas de reação.

BIBLIOGRAFIA

ABUD-ZIED.B.M., EL-AWAD A.M. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd-Cr system. II Ethanol decomposition, catalyst reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.176, p.227-246, 2001.

ABELLÓ S., MEDINA F., TICHIT D., PÉREZ-RAMÍREZ J., RODRÍGUEZ X., SUEIRAS J.E., SALAGRE P., CESTEROS Y. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. *Applied Catalysis A:General* v.281, p.191-198, 2005.

AICHINGER E.C. Química-2 Orgánica, São Paulo: Editora Pedagógica Universitária Ltda, Brasil, 1980, Capítulo 16-11, 16-12.

AISAWA S., HIRAHARA H., UCHIYAMA H., TAKAHASHI S., NARITA E. Synthesis and Thermal Decompositions of Mn–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* v.167, p.152-159, 2002.

ARAMENDÍA M.A., BORAU V., JIMÉNEZ C., MARINAS J.M., RUIZ J.R., URBANO F.J. Influence of the Preparation Method on the Structural and Surface properties of Various Magnesium Oxides and their Catalytic Activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction. *Applied Catalysis A:General* v.244, p.207-215, 2003.

ARAMENDÍA M.A., BORAU V., JIMÉNEZ C., MARINAS J.M., RUIZ J.R., URBANO F. Reduction of α , β - unsaturated aldehydes with basic MgO/M₂O₃ catalyst (M=Al, Ga, In). *Applied Catalysis A:General* v.249, p.1-9, 2003.

ARAMENDÍA M.A., BORAU V., JIMÉNEZ C., MARINAS J.M., RUIZ J.R., URBANO F.J. Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained

by Coprecipitation and the Sol-Gel Method. *Journal of Solid State Chemistry*, v.168, p.156-161, 2002.

AUROUX A., GERVASINI A. Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, v.94 N° 16, p.6371-6379, 1990.

AZZOUZ A., MESSAD D., NISTOR D., CATRINESCU C., ZVOLINSCHI A., ASAFTEI S. Vapor Phase Aldol Condensation Over Fully Ion-Exchanged Montmorillonite-Rich Catalysts. *Applied Catalysis A:General* v.241, p.1-13, 2003.

BOLOGNINI M., CAVANI F., SCAGLIARINI D., FLEGO C., PEREGO C., SABA M. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of *m*-cresol with methanol, *Catalysis Today*, v.75, p.103-111, 2002.

BELL A.T. Supports and Metal-Support Interactions in Catalysis Design. ARIS R., HEGEDEUS L.L., BELL A.T., BOUDART M., CHEN N.Y., GATES B.C., HAAG W.O., SOMORJAI G.A., WEI J. Catalyst Design: Progress and Perspectives. Cap.IV, Editorial John Wiley and Sons, p. 105, 1987.

BELLOTO M., REBOURS B., CLAUSE O., LYNCH J., BAZIN D., ELKAÏM E. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides, *Journal Physical Chemistry*, v.100, p.8535-8542, 1996.

BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. Transport Phenomena. John Wiley-Sons, Inc.; New York, 1960, p. 24.

BRESLOW RONALD. Mecanismos de Reações Orgânicas, São Paulo: Livraria Editora Ltda, Brasil, 1968, Capítulo 4, p. 61.

BRINDLEY G.W., KIKKAWA S. Formation of mixed MgAl hydroxides with interlayer nitrate and carbonate ions. *Termochimica acta*, v.27, p.385-386, 1978.

CAVANI F., KOUTYREV M., TRIFIRÒ F., BARTOLINI A., GHISLETTI D., LEZZI R. SANTUCCI A., DEL PIERO G. Chemical and Physical Characterization of Alumina-

supported Chromia-Based Catalyst and their Activity in Dehydrogenation of Isobutane. *Journal of Catalysis*, v.158, p.236-250, 1996.

CAVANI F., TRIFIRÒ F., VACCARI A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*, v.11, N° 2, p.173-301, 1991.

CABRERA NAVARRETE MARIA ELIA. Efeito da Adição de cromo em Hidrotalcitas MgAl sobre a Distribuição de Produtos na Conversão Catalítica de Etanol, Campinas, S.P. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 102 p. Tese (Mestrado).

CLIMENT M.J., CORMA A., IBORRA S., PRIMO J. Base Catalysis for fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest. *Journal of Catalysis*, v.151, p.60-66, 1995.

CORMA A., FORNÉS V., REY F. Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. *Journal of Catalysis*, v.148, p.205-212, 1994.

CHUNG M., MOON D., KIM H., PARK K., IHM S. Higher Oxygenate Formation from Ethanol on Cu/ZnO Catalysts: Synergism and reaction Mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.113, p.507-515, 1996.

DECANIO E.C., NERO V.P., BRUNO J.W. Identification of Alcohol Adsorption Sites on γ -Alumina. *Journal of Catalysis*, v.135, p.444-457, 1992.

DI COSIMO J.I., DÍEZ V.K., XU M., IGLESIA E., APESTEGUÍA C.R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al Basic oxides. *Journal of Catalysis*, v.178, p.499-510, 1998.

DI COSIMO J.I., APESTEGUÍA C.R., GINÉS M.J.L., IGLESIA E. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.190, p.261-275, 2000.

DÍEZ V.K., APESTEGUÍA C.R., DI COSIMO J.I. Effect of the Chemical Composition on the Catalytic Performance of Mg_yAlO_x Catalyst for Alcohol Elimination Reactions. *Journal of Catalysis*, v.215, p.220-233, 2003.

DÍEZ V.K., APESTEGUÍA C.R., DI COSIMO J.I. Acid–base Properties and Active Site Requirements for Elimination Reaction on Alkali- promoted MgO Catalysts. *Catalysis Today*, v.63, p.53-62, 2000.

DOMINIQUE MARTIN, DANIEL DUPREZ. Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means model reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.118, p.113-128, 1997.

GINES M.J.L., IGLESIA E. Bifunctional Condensation Reactions of Alcohols on Basic Oxides Modified by Cooper and Potassium. *Journal of Catalysis*, v. 176, p.155-172, 1998.

GREGG S.J., SING K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2^a ed. Academic Press Inc. Londres, 1982, p.94-96,126.

HATTORI H. Solid base catalyst: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.22, p.247-259, 2001.

HOLGADO M.J., SAN ROMÁN M.S., RIVES V. Oxidation of n-Butane and Propene on Ex-hydrotalcite Mg, Al, Fe Mixed Oxides. *Reactions Kinetics and Catalysis Letters*, v.65 N° 1, p.53-58, 1998.

IDRISS H., SEEBAUER E.G. Reactions of Ethanol over metal oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 152, p.201-212, 2000.

IGLESIA E., BARTON D.G., BISCARDI J.A., GINES M.J.L., SOLED S.L. Bifunctional Pathways In Catalysis by Solid Acid and Bases. *Catalysis Today*, v. 38, p.339-360, 1997.

INUI K., KURABAYASHI T., SATO S. Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out Under Pressure. *Journal of Catalysis*, v. 212, p.207-215, 2002.

JYOTHI T.M., RAJA T., SREEKUMAR K., TALAWAR M.B., RAO B.S. Influence of acid-base properties of mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors in the

transfer hydrogenation of propiophenone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 157, p.193-198, 2000.

KAGUNYA W., JONES W. Aldol Condensation of acetaldehyde using calcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, v.10, p.95-102, 1995.

KANEZAKI E. Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered double hydroxides on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure by Means of in Situ High Temperature Powder X-Ray Diffraction. *Materials Research Bulletin*, v.33, p.773-778, 1998.

KIBBY C.L., HALL W.K. Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogen Transfer From Alcohols to Ketones Over Hydroxyapatite Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 31, p.65-73, 1973.

KIM K.S., BARTEAU M.A., FARNETH. W.E. Adsorption and Decomposition of Aliphatic Alcohols on TiO₂. *Langmuir*, v. 4, p.533-543, 1988.

KLOPROGGE J.T., HICKEY L., FROST R.L. Heating Stage Raman and Infrared emission Spectroscopic Study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite. *Applied Clay Science*, v.18, p.37-49, 2001.

KOOLI F., RIVES V., ULIBARRI A. Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Transition Metal Cations in the Layers. 2 Samples Containing Magnesium-Chromium and Nickel-Chromium. *Inorganic Chemistry*, v.34, p.5122-5128, 1995.

KUŚTROWSKI P., SUŁKOWSKA D., CHMIELARZ L., RAFALSKA-ŁASOCHA A., DUDEK B., DZIEMBAJ R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone *Microporous and Mesoporous Materials*, v.78, p.11-22, 2005.

KUŚTROWSKI P., CHMIELARZ L., BOŹEK E., SAWALHA M., ROESSNER F. Acidity and Basicity of Hydrotalcite Derived mixed Mg – Al oxides Studies by Test Reaction of

MBOH Cconversion and Temperature Programmed Desorption of NH₃ and CO₂. *Material Research Bulletin*, v.39, p.263-281, 2004.

Kyowa Chemical Industry Co.,Ltd. Laboratory Communications. <http://www.kyowa-chem.co.jp/english/kenkyu/kenkyu.htm>. 1997.

LABAJOS F.M., RIVES V. Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hidrotalcite-like Compounds. *Inorganic Chemistry*, v.35, p.5313-5318, 1996.

LUSVARDI V.S., BARTEAU M., FARNETH W.E. The effects of Bulk Titania Crystal Structure on the Adsorption and Reaction of Aliphatic Alcohols. *Journal of Catalysis*, v.153, p.41-53, 1995.

NODA PÉREZ C., PÉREZ C.A., HENRIQUES C.A., MONTEIRO J.L.F. Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. *Applied Catalysis A: General*, v.272, p.229-240, 2004.

NDOU A.S., PLINT N., COVILLE N.J. Dimerisation of Ethanol to Butanol over Solid-base Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.251, p.337-345, 2003.

NONDEK L., KRAUS M. Surface and Catalytic Properties of Chromia in Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Journal of Catalysis*, v.40, p.40-45, 1975.

NONDEK L., SEDLÁČEK J. Mechanism of Dehydrogenation of Secondary Alcohols on Chromia. *Journal of Catalysis*, v.40, p.34-39, 1975.

OLSBYE U., AKPORIAYE D., RYTTER E., RØNNEKLEIV M., TANGSTAD E. On the Stability of Mixed M²⁺/M³⁺ Oxides. *Applied Catalysis A: General*, v.224, p.39-49, 2002.

OOKUBO A., OOI K., HAYASHI H. Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-like Compound. *Langmuir*, v.9, p.1418-1422, 1993.

PADMASRI A.H., VENUGOPAL A., DURGA KUMARI V., RAMA RAO K.S., KANTA RAO P. Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al Hydrotalcite Catalysts for *tert*-butylation of Phenol with *iso*-butanol — A Comparative Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.188, p.255-265, 2002.

PARENTIS M., BONINI N., GONZO E. Estudio comparativo de reactividade frente a Hidrocarburos y alcoholes de Cr/SiO₂, Actas do XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, p.261-262, 16 a 21 de Julio de 2000, Porto, Portugal.

PARENTIS M., BONINI N., GONZO E. Deshidrogenación y Oxideshidrogenación de alcoholes sobre Cr/SiO₂, Actas do XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, p.603-609, v.II, 23 a 28 de Agosto de 1998, Cartagena de Indias, Colombia.

PRAKASH A.S., KAMATH V., HEGDE M.S. Synthesis and characterization of the layered double hydroxides of Mg with Cr. *Material Research Bulletin*, v.35, p.2189-2197, 2000.

RAO K.K., GRAVELLE M., VALENTE.J.S., FIGUERAS F. Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *Journal of Catalysis*, v.173, p.115-121, 1998.

REICHLER W.T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). *Solid States Ionics*, v.22, p.135-141, 1986.

REICHLER W.T., KANG S.Y., EVERHARDT D.S. The Nature Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *Journal of Catalysis*, v.101, p.352-359, 1986.

REY F., FORNÉS V., ROJO J.M. Thermal Decomposition of Hydrotalcites. An infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study. *Journal Chemistry Society Faraday Trans*, v.88(15), p.2233-2238, 1992.

REYES P., AGUIRRE M.C., MELIÁN-CABRERA I., LOPEZ GRANADOS M., FIERRO J.L.G. Interfacial Properties of an Ir/TiO₂ System and Their Relevance in Crotonaldehyde Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v.208, p.229-237, 2002.

ROELOFS J.C.A.A., DILLEN V.A.J., DE JONG K.P. Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts. *Catalysis Today*, v.60, p.297-303, 2000.

RUIZ J.R., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C., HIDALGO J.M., MARINAS J.M. Reduction of ketones and aldehydes to alcohols with magnesium-aluminium mixed and 2-propanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.246, p. 190-194, 2005.

SCHREYECK L., WLOSIK A., FUZELLIER H. Influence of the Synthesis Route on MgAl₂O₄ Spinel Properties. *Journal of Materials Chemistry*, v.11, p. 483-486, 2001.

SING K.S.W., ROUQUEROL J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 2, p. 427, Wiley-VCH, New York, 1997.

SMITH J.M., Chemical Engineering Kinetics. 3^a ed. McGraw-Hill, Tokio, 1981, p.456, 466,467.

STANIMIROVA T., HIBINO T., BALEK V. Thermal Behavior of Mg–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide Characterized by Emanation Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.84, p.473-478, 2006.

TAKEZAWA N., HANAMAKI CH., KOBAYASHI H. The Mecanism of Dehydrogenation of Ethanol on Magnesium Oxide. *Journal of Catalysis*, v.38, p.101-109, 1975.

TICHIT D., MEDINA F., COQ B., DUTARTRE R. Activation under oxidizing and Reducing Atmospheres of Ni–containing Layered Double Hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, v.159, p.241-2258, 1997.

TICHIT D., LHOUTY M.H., GUIDA A., CHICHE B.H., FIGUERAS F., AUROUX A., BARTALINI D., GARRONE E. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. *Journal of Catalysis*, v.151, p.50-59, 1995.

TSUJI H., YAGI F., HATTORI H., KITA H. Self-Condensation of n-Butyraldehyde over Solid Base Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.148, p.759-770, 1994.

TSUNASHIMA A., HIBINO T. Welcome to Hydrotalcite-like Compounds Research Group-NIRE. “National Institute for Resources and Environment Materials Processing Dept. Siliceous Materials Div.” http://www.nire.go.jp/~silica/si/talcit_e.htm

VILLANUEVA S.B.L., SPRUNG R. Reações de Etanol sobre Hidrotalcitas de Mg e Al calcinadas: efeito da temperatura de reação na distribuição de produtos. *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis Rio de Janeiro, 16-19 de Setembro. Vol.I, p.180-183, 2003.

WANG J.A., BOKHIMI X., NOVARO O., LÓPEZ T., GÓMEZ R. Effects of the Surface Structure and Experimental Parameters on the Isopropanol Decomposition Catalyzed with Sol-Gel MgO. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, v.145, p.291-300, 1999.

WANDERLEY DA FONSECA A. BEZERRA DE FIGUEIREIDO D., CASSIOLATO J.E., GUEDES PINTO L.C., DE SOUZA PAULA M.C., ZAMBONI S.P. Avaliação Tecnológica do Álcool Etílico. 3ª ed. Brasília, 1981, p. 357-359.

WEBB P. A., ORR C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, U.S.A., 1997, p. 53-80.

XU M., GINES M. J. I., HILMEN Anne-Mette, STEPHENS B. L. S., IGLESIA E. Isobutanol and Methanol Synthesis on Copper Catalysts Supported on Modified Magnesium Oxide. *Journal of Catalysis*, v. 171, p.130-147, 1997.

YANG C., MENG Z. Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites. *Journal of Catalysis*, v.142, p.37-44, 1993.

YEE A., MORRISON S.J., IDRIS H. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/ CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. *Journal of Catalysis*, v.186, p.279-295, 1999.

YEE A., MORRISON S.J., IDRIS H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*, v.63, p.327-335, 2000.

<http://www2.cegep-st-laurent.qc.ca/depar/chimieweb/webchimie/deug/sem2/nacl.htm>.2002.

APÊNDICE I

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Cálculo da fração de cátions trivalentes x na síntese das hidrotalcitas

$$x = \frac{n_{Cr} + n_{Al}}{n_{Mg} + n_{Al} + n_{Cr}} \quad (1)$$

n_{Mg} = moles de magnésio na solução de síntese ou no sólido

n_{Al} = moles de alumínio na solução de síntese ou no sólido

n_{Cr} = moles de cromo na solução de síntese ou no sólido

e:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Onde: m_i = massa do reagente i utilizada na síntese ou presentes no sólido (g)

M_i = massa molecular (g/mol) do componente i

Por exemplo, para a amostra 20HT80Cr

massa $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 245,9$ g

M: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 256,4$ g/mol

massa $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 18,00$ g

M: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 375,1$ g/mol

$$\text{massa Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 76,83 \text{ g}$$

$$M: \text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 400,2 \text{ g/mol}$$

Números de moles calculadas:

$$n_{\text{Mg}} = 245,884\text{g}/256,41\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,959 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Al}} = 18,006\text{g}/375,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,048 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cr}} = 76,83\text{g}/400,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,192 \text{ mol}$$

Substituindo estes valores na equação (1) :

$$x = 0,20$$

APÊNDICE II

DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Tabela II.1. Dados de difratometria de raios-X para hidrotalcita natural (JCPDS)

HIDROTALCITA NATURAL- HT (x = 0,25) a= 3,07Å b=c= 23,23Å γ= 120 Ficha N° 14-0191 Sistema romboédrica							
Magnésio – Alumínio Mg-Al Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ . 4H ₂ O				Magnésio – Cromo Mg-Cr Mg ₆ Cr ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ . 4H ₂ O			
2θ	d (Å)	I/I ₀	h k l	2θ	d (Å)	I/I ₀	h k l
11,498	7,690	100	0 0 3	11,393	7,760	100	0 0 6
22,902	3,880	70	0 0 6	22,873	3,900	29	0 0 12
34,742	2,580	20	0 0 9	34,371	2,607	9	0 2 4
39,133	2,300	20	0 1 5	34,466	2,600	1	0 0 18
46,283	1,960	20	0 1 8	38,730	2,323	7	0 2 10
49,211	1,850	10		45,886	1,976	6	0 2 16
52,228	1,750	10	1 0 10	51,783	1,764	1	2 1 13
55,658	1,650	10	0 1 11	55,042	1,667	1	0 2 22
60,457	1,530	20	1 1 0	59,810	1,545	3	2 2 0
61,797	1,500	20	1 1 3	61,075	1,516	3	2 2 6
73,995	1,280	10	2 0 5	61,981	1,496	1	2 0 26
				64,828	1,437	1	2 2 12
				70,783	1,330	1	4 0 4
				72,479	1,303	1	0 4 8
				73,793	1,283	1	2 0 32

Tabela II.2. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 5 e 80% de substituição de alumínio por cromo para $x = 0,33$.

HIDROTALCITA SINTÉTICA			
33HT5Cr		33HT80Cr	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
11,710	7,551	11,570	7,642
23,470	3,787	23,310	3,813
34,650	2,586	34,670	2,585
38,850	2,316	38,850	2,326
46,030	1,970	46,170	1,964
60,750	1,523	60,170	1,537
62,150	1,492	61,470	1,507
66,110	1,412	65,250	1,429

Tabela II.3. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 0, 5, 10, 50 e 80% de substituição de alumínio por cromo para $x = 0,20$.

HIDROTALCITA SINTÉTICA- HT									
20HT0Cr		20HT5Cr		20HT10Cr		20HT50Cr		20HT80Cr	
2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)
11,35	7,789	11,27	7,845	11,31	7,817	11,25	7,859	11,19	7,901
22,67	3,919	22,63	3,926	22,69	3,916	22,67	3,919	22,47	3,954
34,35	2,608	34,29	2,613	34,37	2,607	34,39	2,606	34,27	2,614
38,45	2,339	38,31	2,347	38,43	2,340	38,41	2,342	38,31	2,347
45,59	1,988	45,45	1,994	45,21	2,004	45,35	1,998	45,07	2,010
60,35	1,532	60,27	1,534	60,25	1,535	60,11	1,538	59,91	1,543
61,57	1,505	61,53	1,506	61,51	1,506	61,31	1,511	60,91	1,520
65,35	1,427	65,23	1,429	65,23	1,429	64,95	1,434	64,65	1,440

Tabela II.4. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 0, 5, 10, 50 e 80% de substituição de alumínio por cromo para $x = 0,25$.

HIDROALCITA SINTÉTICA- HT									
25HT0Cr		25HT5Cr		25HT10Cr		25HT50Cr		25HT80Cr	
2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)
11,43	7,735	11,45	7,722	11,47	7,708	11,45	7,722	11,43	7,735
22,95	3,872	22,93	3,875	22,99	3,865	22,87	3,885	22,89	3,882
34,55	2,594	34,51	2,597	34,53	2,595	34,49	2,598	34,39	2,606
38,59	2,331	38,61	2,330	38,71	2,324	38,61	2,330	38,59	2,331
45,75	1,982	45,75	1,982	45,75	1,982	45,81	1,979	45,55	1,990
60,51	1,529	60,49	1,529	60,45	1,530	60,23	1,535	60,09	1,538
61,79	1,500	61,77	1,501	61,75	1,501	61,43	1,508	61,23	1,512
65,63	1,421	65,61	1,422	65,63	1,421	65,33	1,427	64,97	1,434

Tabela II.5. Dados experimentais de difratometria de raios-X de amostras com 0 e 100% de substituição de alumínio por cromo para $x=0,25$ das hidrotalcitas com tratamento hidrotérmico de 150°C

HIDROALCITA SINTÉTICA			
25HT0CrT		25HT100CrT	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
11,410	7,749	11,510	7,682
22,910	3,878	22,950	3,872
34,450	2,601	34,250	2,616
38,570	2,332	38,450	2,339
45,610	1,987	45,610	1,987
60,490	1,529	59,950	1,542
61,790	1,500	61,150	1,514
65,570	1,422	65,070	1,432

Tabela II.6. Dados de difratometria de raios-X de cromita de magnésio e amostras com 100% de alumínio substituído por cromo para valores de x de 0,20 e 0,25.

HIDROTALCITA SINTÉTICA			
20HT100Cr		25HT100Cr	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
11,250	7,859	11,390	7,762
22,350	3,974	22,930	3,875
34,250	2,616	34,270	2,614
38,390	2,343	38,450	2,339
44,670	2,027	45,490	1,992
59,690	1,548	59,890	1,543
60,770	1,523	61,130	1,515
		64,950	1,434

Tabela II.7 Valores calculados do parâmetro a e c das hidrotalcitas MgAlCr

Amostras	$x = 0,20$		$x = 0,25$	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
HT0Cr	3,0649	23,3688	3,0576	23,2058
HT5Cr	3,0686	23,5342	3,0585	23,1654
HT10Cr	3,0695	23,4512	3,0603	23,1251
HT50Cr	3,0760	23,5759	3,0704	23,1654
HT80Cr	3,0853	23,7019	3,0769	23,2058
HT100Cr	3,0956	23,5759	3,0862	23,2870

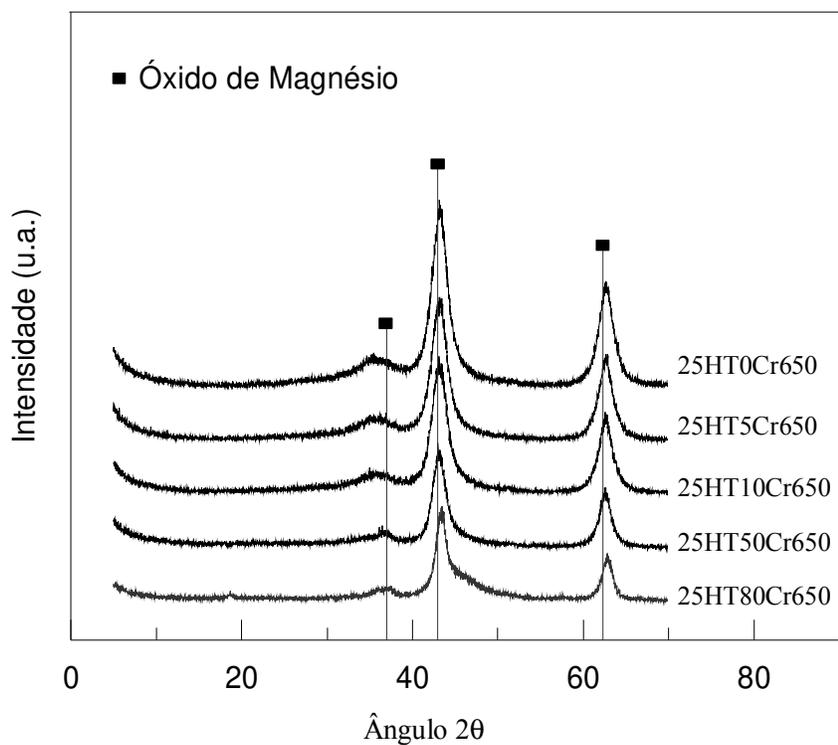


Figura II.1. Difratogramas de hidrotalcitas MgAlCr calcinadas na temperatura de 650°C.

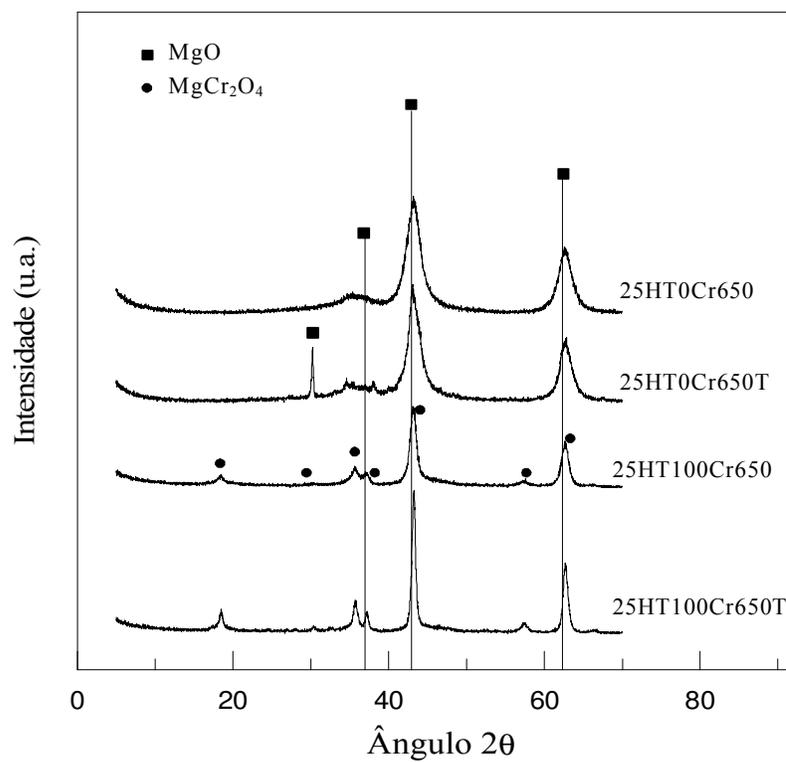


Figura II.2. Comparação de hidrotalcitas calcinadas sintetizadas com temperaturas de envelhecimento de 69 e 150°C.

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Geociências
Laboratório de Geoquímica Analítica

Boletim de Resultados

Interessado: Prof. Renato Sprung (Faculdade de Engenharia Química).
Amostras de Hidrotalcita.

Serviço executado: Preparação de vidros com amostras pré-calcinadas (%PF = perda ao fogo 1,5 h, a 1000 °C) na proporção de 1:20 (amostra calcinada + tetraborato e metaborato de lítio 50/50).
Os vidros foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (Philips, PW 2404).

Número do lab.	Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Perda ao Fogo	Soma
				%				
L-570	20HT0Cr	42,6	14,3	0,01	<0,04	0,01	42,8	99,6
L-571	20HT5Cr	43,4	13,4	1,0	<0,04	0,01	41,9	99,7
L-572	20HT10Cr	43,7	12,6	2,0	<0,04	0,01	41,3	99,6
L-573	20HT50Cr	43,3	6,7	9,9	<0,04	0,01	39,9	99,7
L-574	20HT80Cr	43,1	2,4	15,9	<0,04	0,01	38,4	99,7
L-575*	20HT100Cr	42,2	<0,01	19,7	<0,04	0,03	37,6	99,5
L-576	25HT0Cr	39,7	16,9	<0,01	<0,04	0,01	43,1	99,7
L-577*	25HT5Cr	39,6	15,6	1,2	<0,04	0,01	42,7	99,1
L-578*	25HT10Cr	39,7	14,7	2,4	<0,04	0,01	42,3	99,1
L-579*	25HT50Cr	39,2	7,7	12,0	<0,04	0,02	40,3	99,2
L-580*	25HT80Cr	38,8	2,6	18,9	<0,04	0,01	39,0	99,4
L-581*	25HT100Cr	37,8	<0,01	23,0	<0,04	0,02	38,4	99,2

* discos preparados na proporção de 1:50 (amostra calcinada + mistura tetraborato e metaborato de lítio 50/50).

**Responsáveis: Profa Jacinta Enzweiler e Maria Aparecida Vendemiatto
DGRN/IG/UNICAMP**

Data: 31/10/2007

UNICAMP, Instituto de Geociências C.P. 6152, Campinas, SP, Brasil, CEP 13083-970.
Tel 19 35214575 Fax 19 3289 1097 e-mail: jacinta@ige.unicamp.br/ aparecida@ige.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Geociências
Laboratório de Geoquímica Analítica

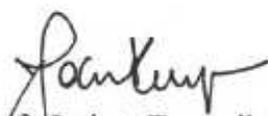
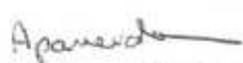
Boletim de Resultados

Interessado: Prof. Renato Sprung (Faculdade de Engenharia Química).
Amostras de Hidrocalcita.

Serviço executado: Preparação de vidros com amostras pré-calcinadas (%PF = perda ao fogo 1,5 h, a 1000 °C) na proporção de 1:7 (amostra + tetraborato de lítio). Os vidros foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (Philips, PW 2404).

Para a amostra 33HT50CR (L-523) o disco foi feito na proporção 1:10 (amostra calcinada + tetraborato de lítio) e para as amostras 33HT80CR (L-524) e 33HT100CR (L-525) o disco foi feito na proporção 1:50 (amostra calcinada + tetraborato e metaborato de lítio 50/50).

Número do lab.	Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	%		Perda ao Fogo
					Na ₂ O	K ₂ O	
L-519	33HTOCR	34,7	21,4	0,003	0,06	0,006	43,7
L-520	33HTSCR	34,1	20,6	1,6	0,06	0,004	43,5
L-521	33HT10CR	33,9	19,4	3,2	0,09	0,005	43,3
L-522	33HT20CR	33,7	17,0	6,0	0,09	0,006	43,1
L-523	33HT50CR	32,2	10,4	14,7	0,04	0,005	42,4
L-524	33HT80CR	31,6	3,5	22,5	<0,04	0,025	41,6
L-525	33HT100CR	30,8	<0,01	27,4	<0,04	<0,01	40,9



 Responsáveis: Profa Jacinta Enzweiler e Maria Aparecida Vendemiatto
 DGRN/IG/UNICAMP

Data: 18/09/2007

UNICAMP, Instituto de Geociências C.P. 6152, Campinas, SP, Brasil, CEP 13083-970.

Tel 19 35214575 Fax 19 3289 1097 e-mail: jacinta@ige.unicamp.br/ aparecida@ige.unicamp.br

APÊNDICE III

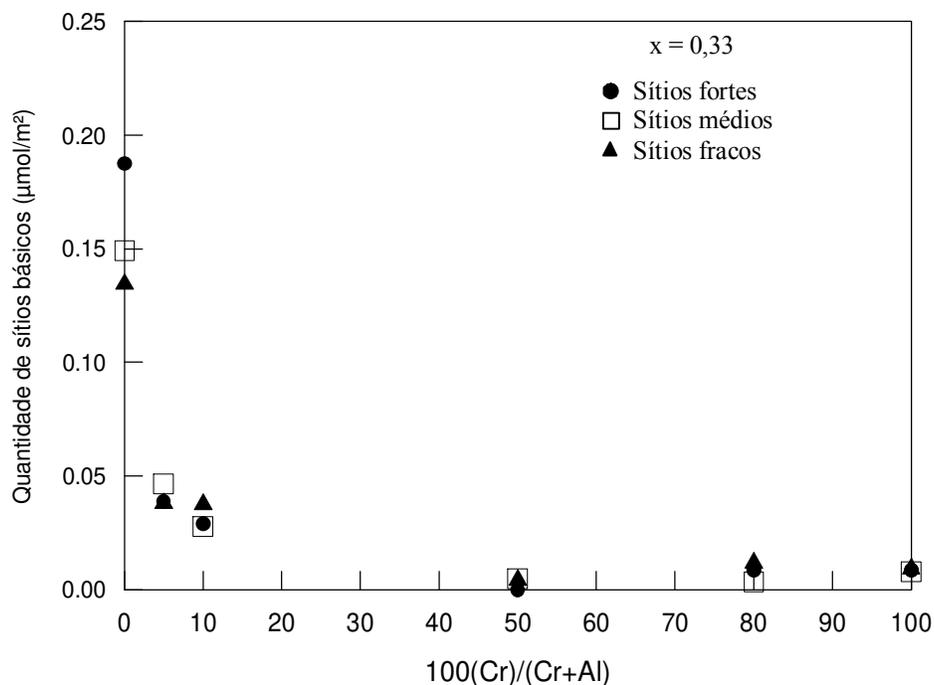
ADSORÇÃO DE CO₂ DAS HIDROTALCITAS MgAlCr calcinadas a 650°C

Figura III.1 Densidade de sítios básicos dos materiais calcinados a 650°C em função da substituição de alumínio por cromo para $x=0,33$.

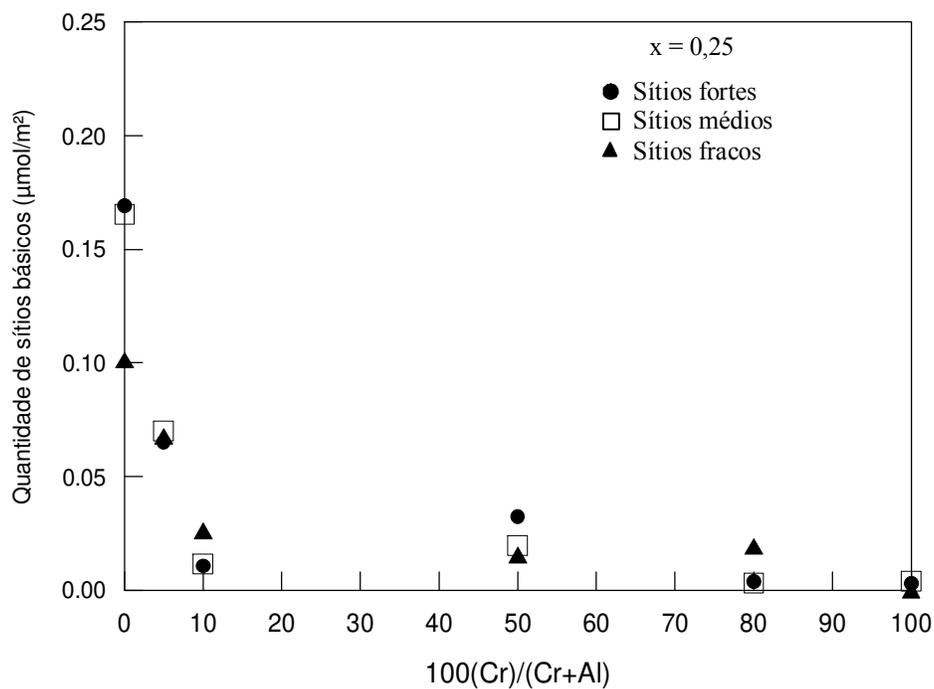


Figura III.2 Densidade de sítios básicos dos materiais calcinados a 650°C em função da substituição de alumínio por cromo para $x=0,25$.

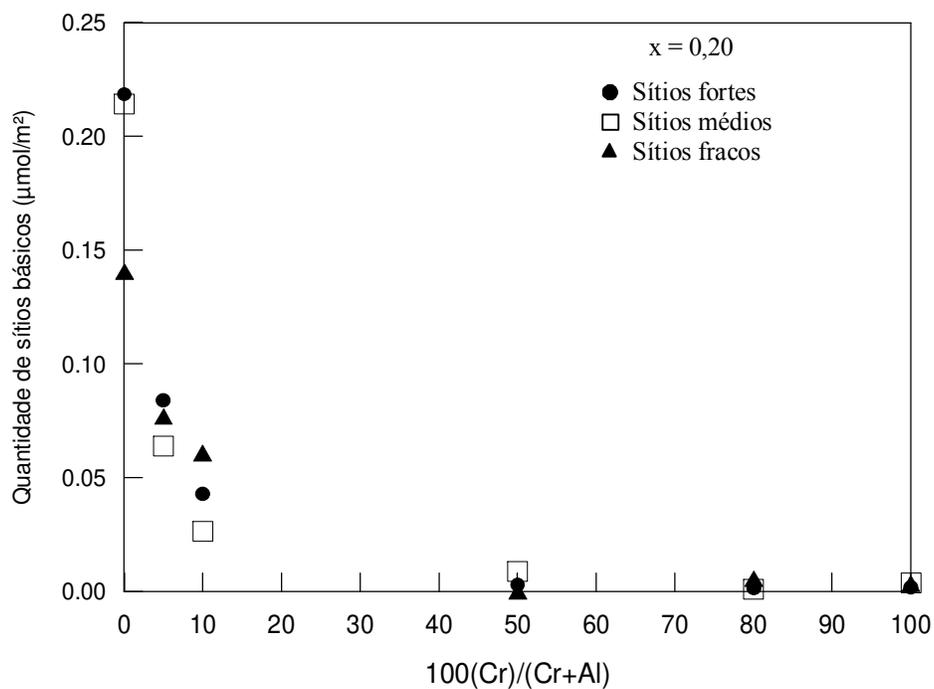


Figura III.3 Densidade de sítios básicos dos materiais calcinados a 650°C em função da substituição de alumínio por cromo para $x=0,20$.

Tabela III.1. Dados da área superficial BET para todos os catalisadores e para valores de x de 0,20, 0,25 e 0,33.

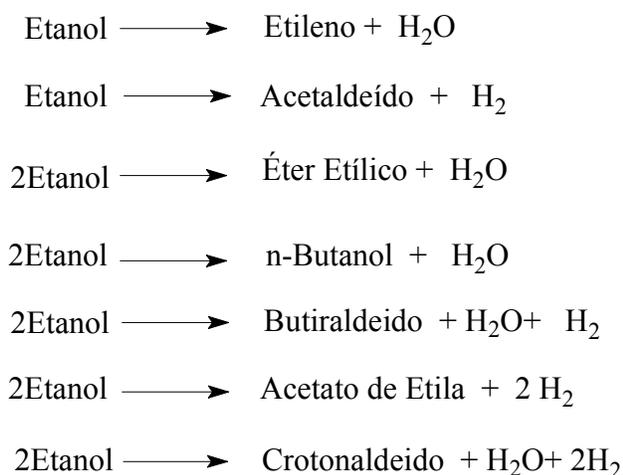
Amostra	Área BET(m²/g)	Amostra	Área BET
20HT0Cr	65,73	20HT80Cr650	174,82
20HT5Cr	111,09	20HT100Cr650	131,15
20HT10Cr	94,15	25HT0Cr650	308,70
20HT50Cr	105,68	25HT5Cr650	291,44
20HT80Cr	75,48	25HT10Cr650	308,38
20HT100Cr	231,85	25HT50Cr650	266,97
25HT0Cr	80,75	25HT80Cr650	166,99
25HT5Cr	106,15	25HT100Cr650	130,50
25HT10Cr	113,26	33HT5Cr650	302,20
25HT50Cr	211,35	33HT80Cr650	172,54
25HT80Cr	107,19	20HT0CrT	40,66
25HT100Cr	145,09	20HT0Cr650T	102,62
33HT5Cr	99,48	20HT100CrT	31,20
33HT80Cr	176,78	20HT100Cr650T	28,30
20HT0Cr650	268,93	25HT0CrT	37,46
20HT5Cr650	285,31	25HT0Cr650T	189,73
20HT10Cr650	280,44	25HT100CrT	62,06
20HT50Cr650	220,17	25HT100Cr650T	43,29

APÊNDICE IV

1. Cálculo das conversões e rendimentos fracionários globais e taxa média global de reação

Reações envolvidas no sistema

As seguintes estequiometrias de reação foram utilizadas para calcular a conversão de etanol em cada um dos produtos e a conversão total de etanol.



As conversões totais foram determinadas da seguinte maneira:

$$X_{\text{total}} = \left(\frac{\text{quantidade total de etanol consumida}}{\text{quantidade total de etanol alimentada}} \right) \times 100$$

As conversões aos produtos foram determinadas:

$$X_i = \left(\frac{\text{quantidade total de etanol consumida para formar o produto } i}{\text{quantidade total de etanol alimentada}} \right) \times 100$$

Os rendimentos globais foram determinados:

$$\eta_i = \left(\frac{\text{quantidade de etanol consumida para formar o produto } i}{\text{quantidade total de etanol consumida}} \right) \times 100$$

A análise cromatográfica de massa reacional do teste de reação de etanol sobre a amostra 25HT5Cr650, ao término de três horas de reação, na temperatura de 350°C é apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Áreas correspondentes aos componentes identificados na análise cromatográfica referentes a amostra 25HT5Cr650

Composto	Área (u.a)
Etileno	1313
Acetaldeído	11160
Eter etílico	9392,5
Butiraldeído	1089,5
Acetato de etila	398,5
Crotonaldeído	414,25
n-butanol	25945,75
Etanol	342056,5

Estas áreas foram inicialmente corrigidas utilizando fatores de resposta relativos ao etanol, e apresentados na Tabela IV.2. Por exemplo, para o etileno:

$$\text{Área corrigida} = \text{Área de etileno} (\text{Fr Relativo})_{\text{etileno}}$$

Por tanto:

$$\text{Área corrigida} = 1313(0,914) = 1200,08 \text{ u.a.}$$

Tabela IV.2. Fatores resposta relativos e áreas corrigidas.

Composto	Fr Relativo	Área corrigida (u.a)
Etanol	1,000	342056,5
Etileno	0,914	1200
Acetaldeído	1,063	11863
Eter etílico	1,047	9834
Butiraldeído	1,000	1089,5
Acetato de etila	1,234	492
Crotonaldeído	1,000	414,25
n-butanol	1,219	31628

Em seguida, utilizando a estequiometria, calculou-se a quantidade de etanol consumida para formar os diferentes produtos.

Para o etileno

28 g etileno \longrightarrow 46 g etanol

1200 u.a. de etileno \longrightarrow α unidades de área de etanol consumido

Logo $\alpha = 1971,4$ u.a.

O valor de α corresponde a área de etanol que “reagiu” para formar a área corrigida de etileno, que denominamos de área equivalente de etanol. A área de etanol consumida para a formação de cada produto encontra-se na Tabela I.3. A soma de todas as áreas, incluindo a do etanol, corresponde à área total de etanol alimentado.

A partir dos dados da Tabela IV.3 pode-se calcular as conversões. Por exemplo, para o etileno:

$$X_{\text{etileno}} = (1971,4) / (409994,25) \times 100$$

$$X_{\text{etileno}} = 0,48$$

Os valores correspondentes a todos os produtos encontram-se na Tabela IV.3. A conversão de etanol em cada componente é calculada pela divisão da área equivalente pela área total.

Tabela IV.3. Áreas equivalentes de etanol e conversão

Componente	Área equivalente de etanol (u.a)	Conversão (%)
Etanol	342056,5	-
Etileno	1971	0,48
Acetaldeído	12402	3,02
Éter Etilico	12226	2,98
Butiraldeído	1089,5	0,26
Acetato de etila	514	0,12
Crotonaldeído	414,25	0,10
n-Butanol	39321	9,59
Total	409994,25	16,55

O rendimento global de etileno, foi calculado da seguinte forma:

$$\eta_{\text{etileno}} = (0,48) / (16,55) \times 100$$

$$\eta_{\text{etileno}} = 2,9 \%$$

2. Cálculo das taxas médias globais de reação

Do balanço de moles integral no reator de leito fixo:

$$r_P = F_{A_0} X_A / W$$

onde:

F_{A_0} = alimentação de etanol na entrada do reator

W = massa do catalisador

F_{A_0} = vazão mássica de etanol/ massa molecular de etanol

$$F_{A_0} = 2,268 \text{ (g/h)} / 46 \text{ (g/mol)} = 0,0493 \text{ mol/h}$$

Para a amostra 25HT5Cr650 na temperatura de reação de 375°C

$$X_A = 0,27$$

$$r_P = (0,0493)(0,27) / (0,5\text{g})$$

$$r_P = 0,0266 \text{ mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$$

Com este valor, é possível calcular a taxa média global por unidade de área superficial BET do sólido.

$$r_{\text{BET}} = r_P / \text{Área BET}$$

Para a amostra 25HT5Cr650

$$A_{\text{BET}} = 291,44 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

$$r_{\text{BET}} = (0,0266) \text{ mol}/\text{g}_{\text{cat}}.\text{h} / (291,44) \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$$

$$r_{\text{BET}} = 9,13 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2.\text{h}$$

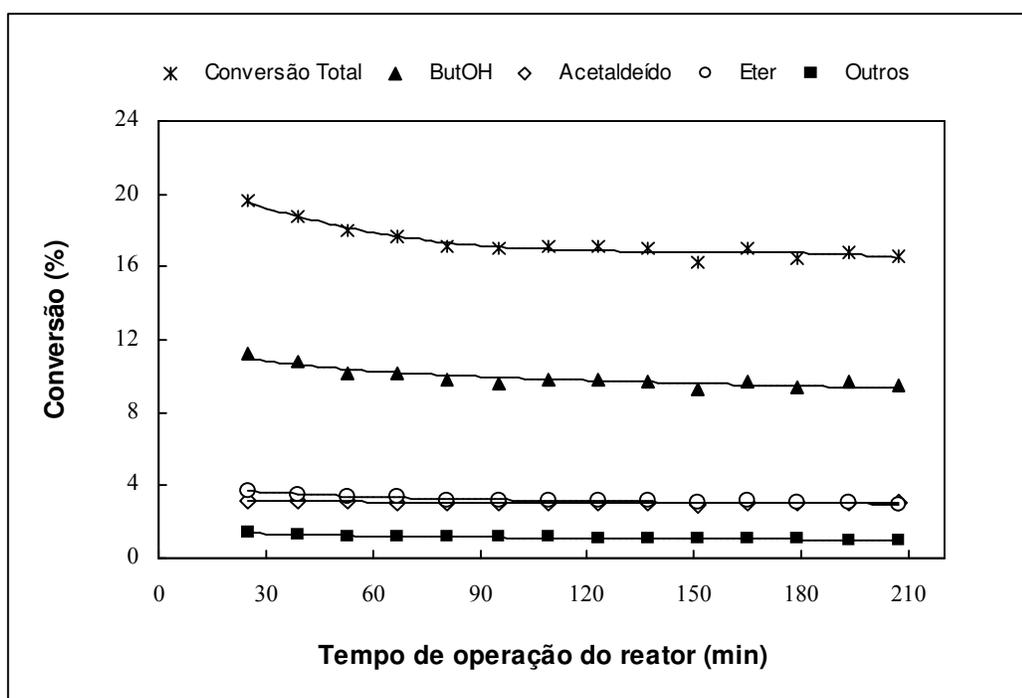


Figura IV.1. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 25HT5Cr650 calcinada a 650°C.

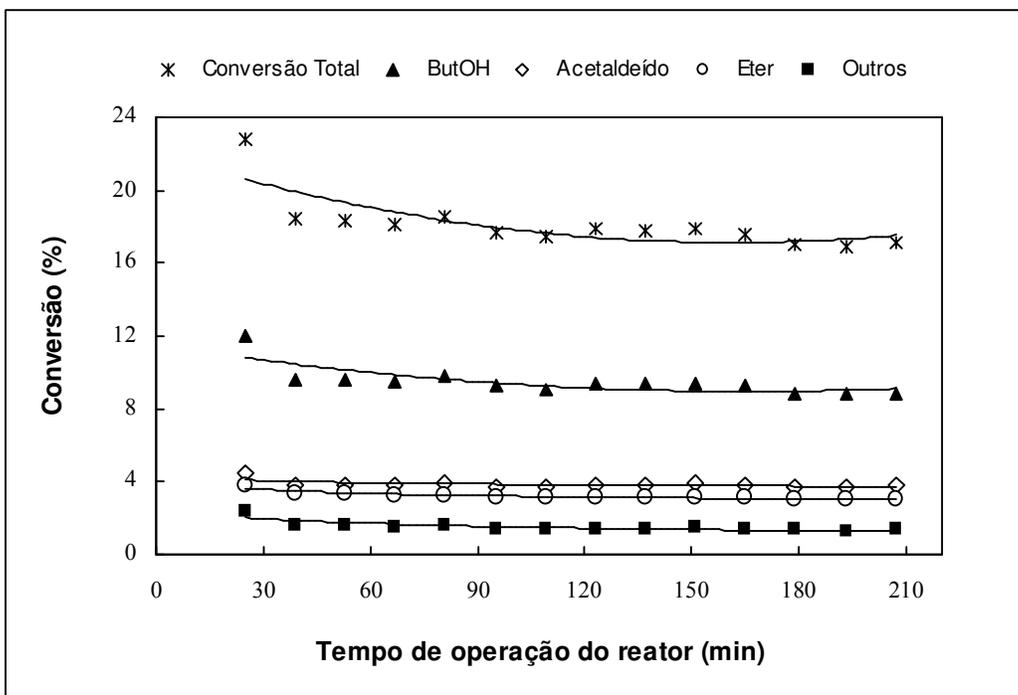


Figura IV.2. Conversões totais e parciais de etanol em função do tempo de operação do reator para a hidrotalcita 33HT5Cr650 calcinada a 650°C.

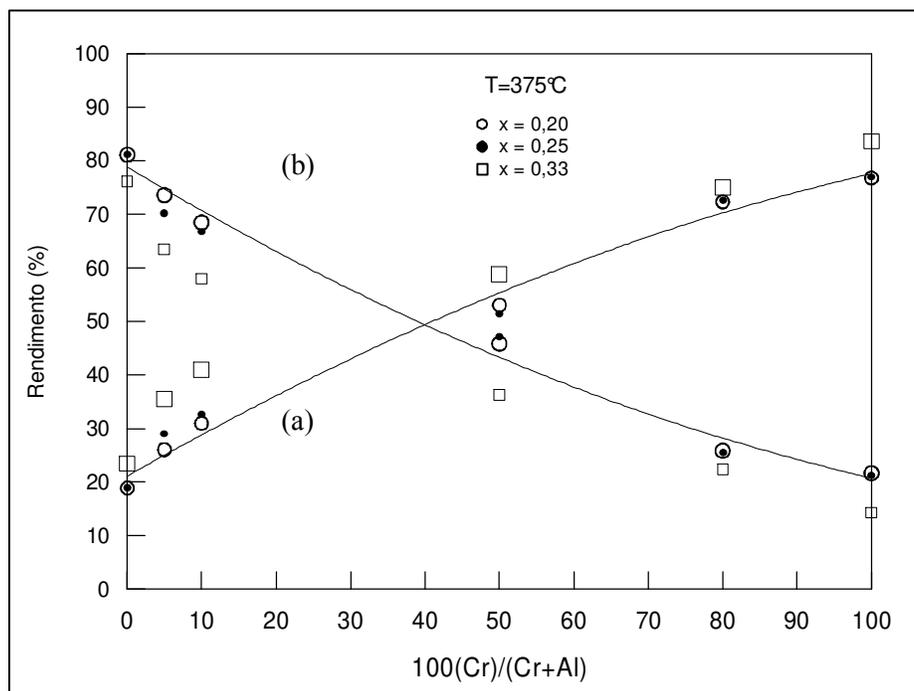


Figura IV.3. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 375°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos condensação.

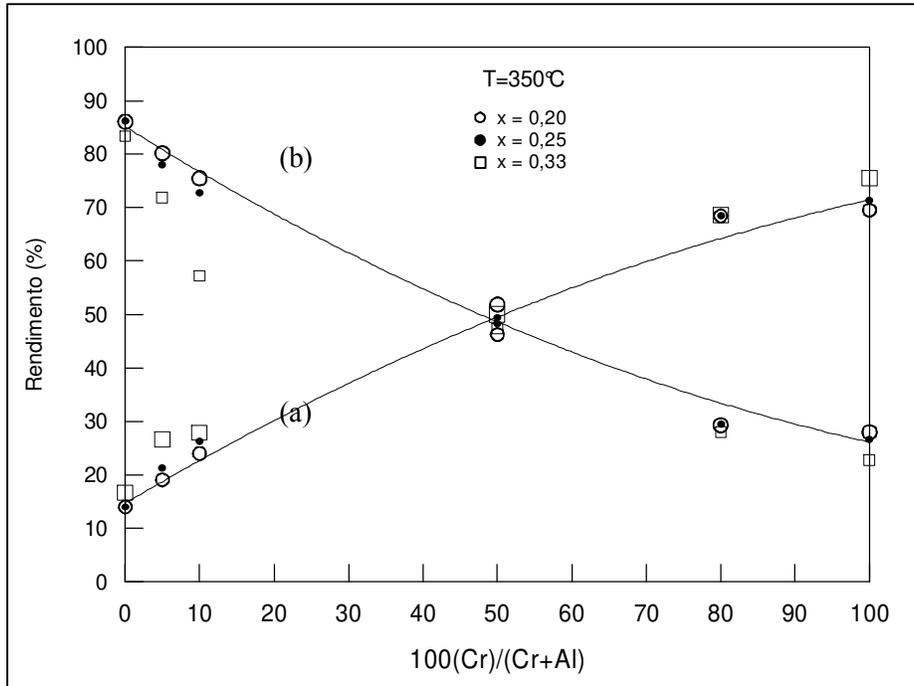


Figura IV.4. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 350°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos de condensação.

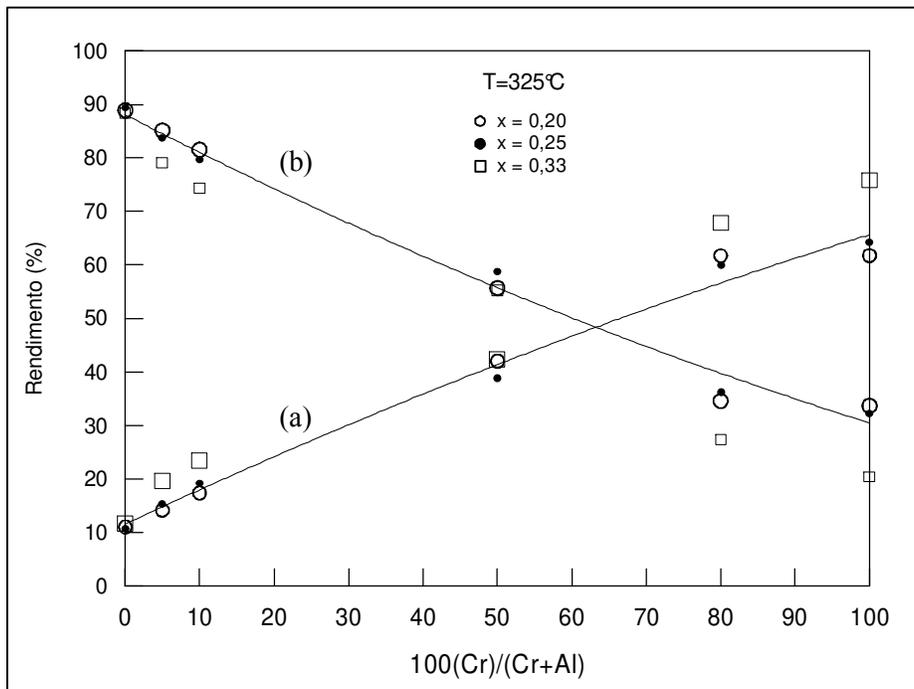


Figura IV.5. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 325°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x. (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos de condensação.

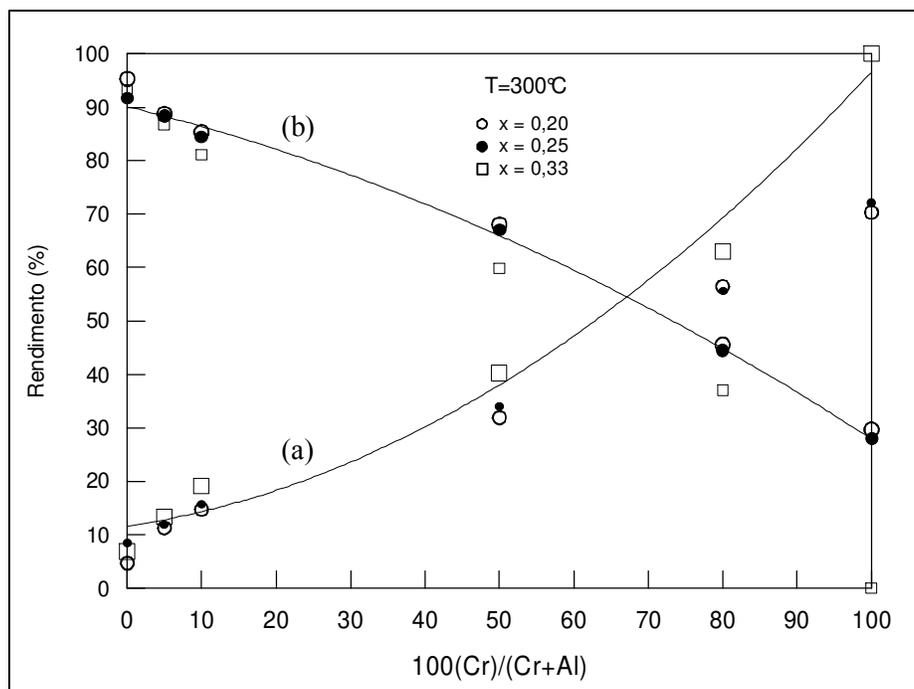


Figura IV.6. Rendimentos totais de conversão de etanol à temperatura de 300°C em função do grau de substituição de alumínio por cromo e valores de x . (a) Produtos de decomposição. (b) Produtos de condensação.

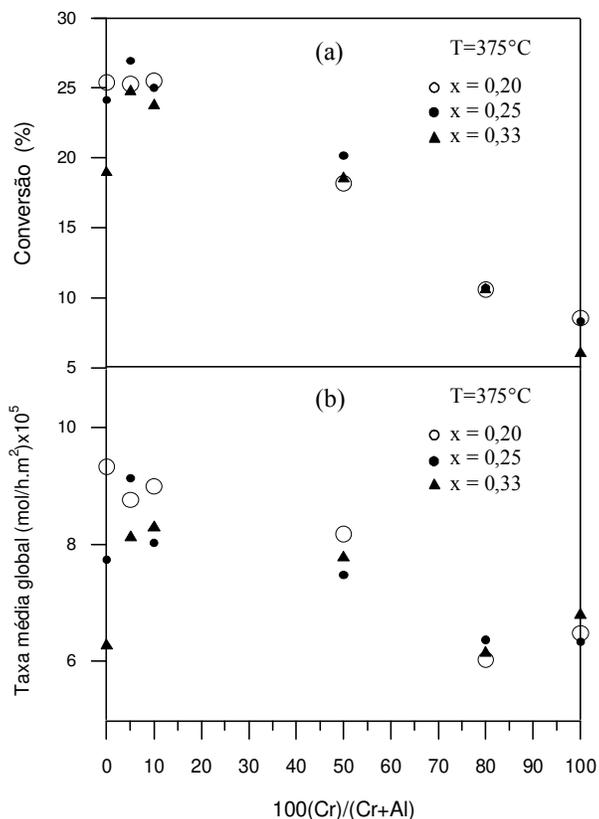


Figura IV.7. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 375°C .

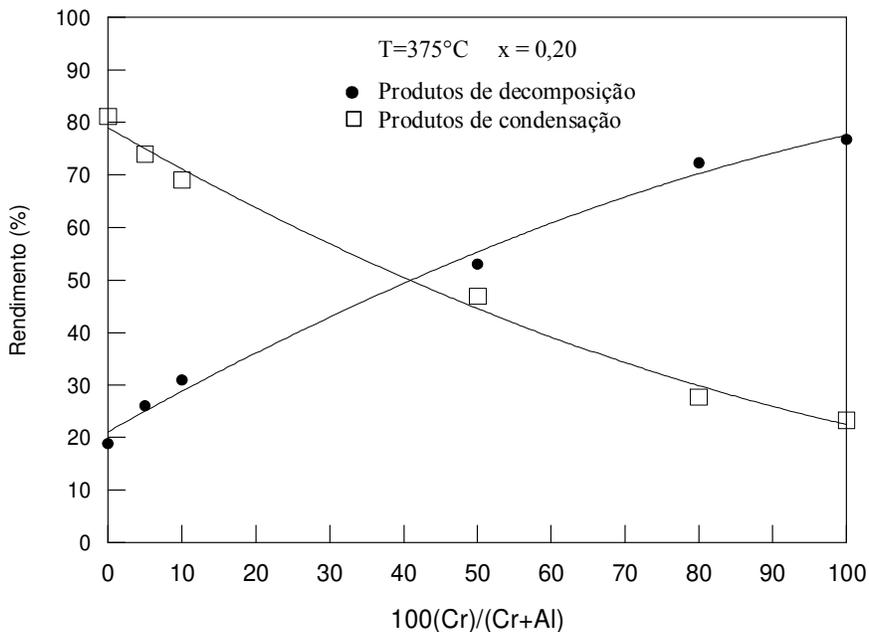


Figura IV.8. Rendimentos globais a temperatura de 375°C para os materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição. (□) Produtos de condensação.

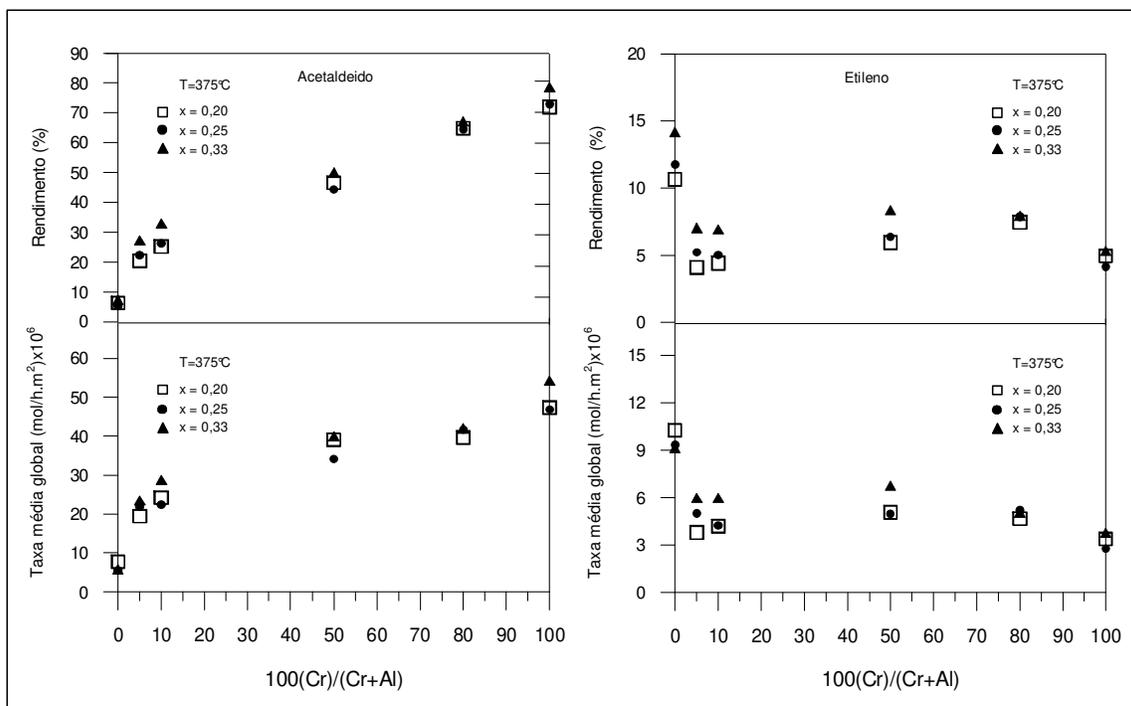


Figura IV.9. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em acetaldeído e etileno à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

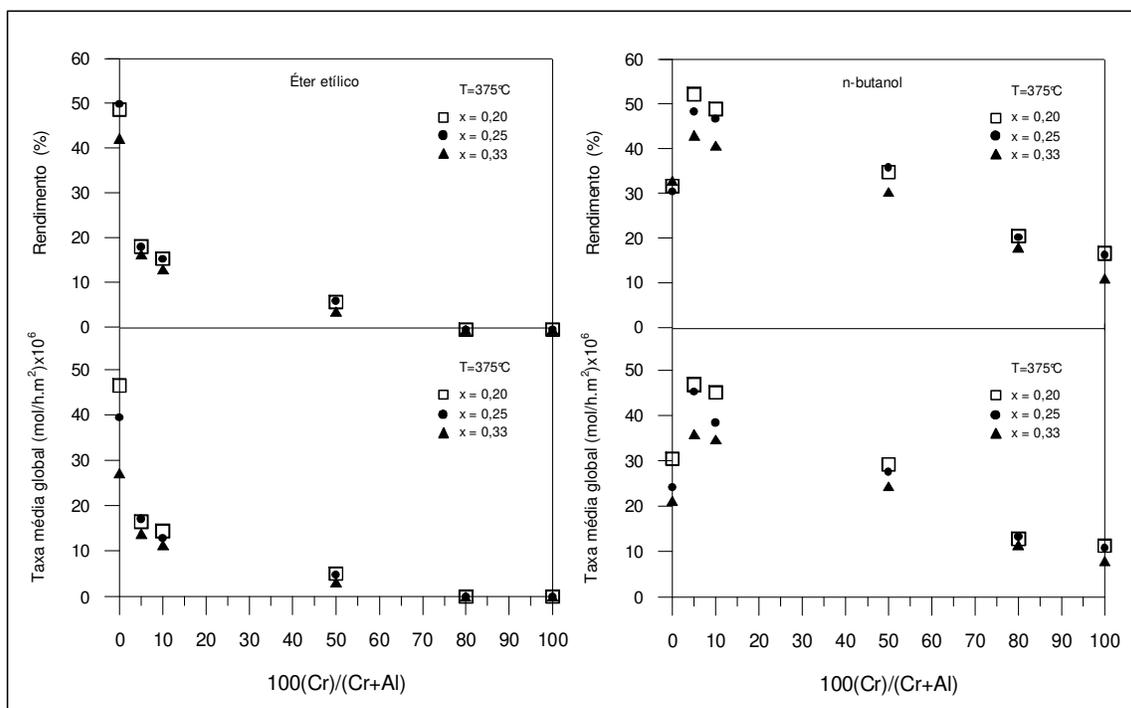


Figura IV.10. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em éter etílico e n-butanol à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

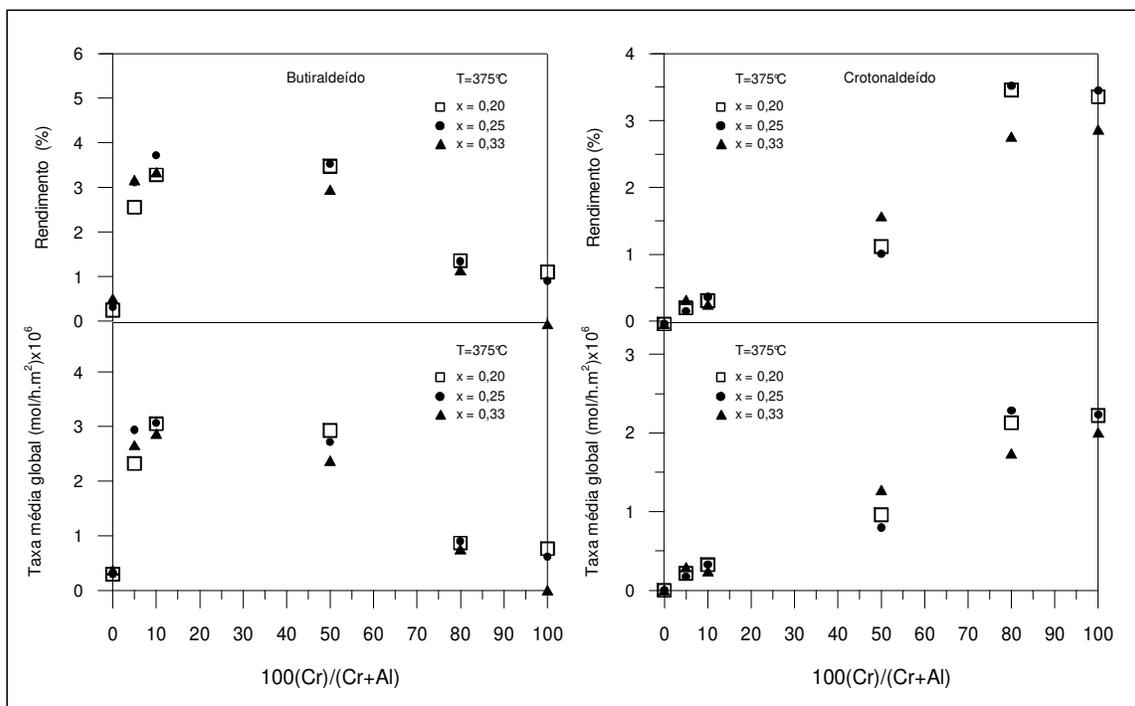


Figura IV.11. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído e crotonaldeído à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

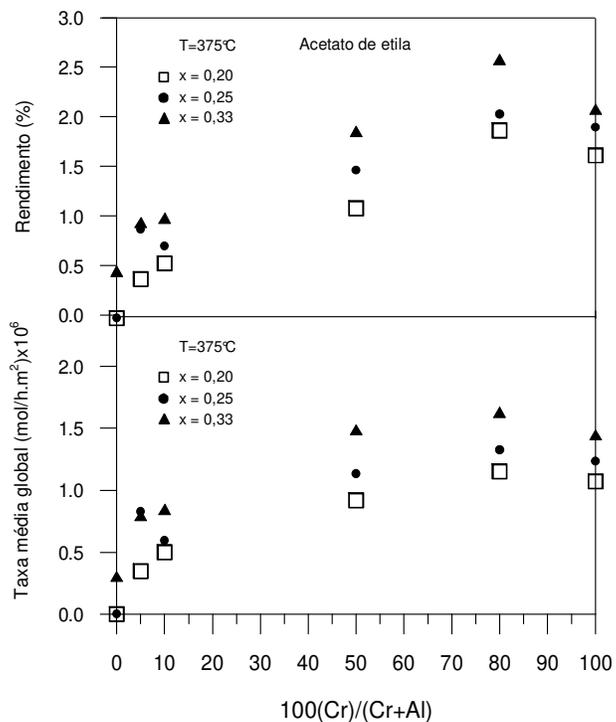


Figura IV.12. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 375°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

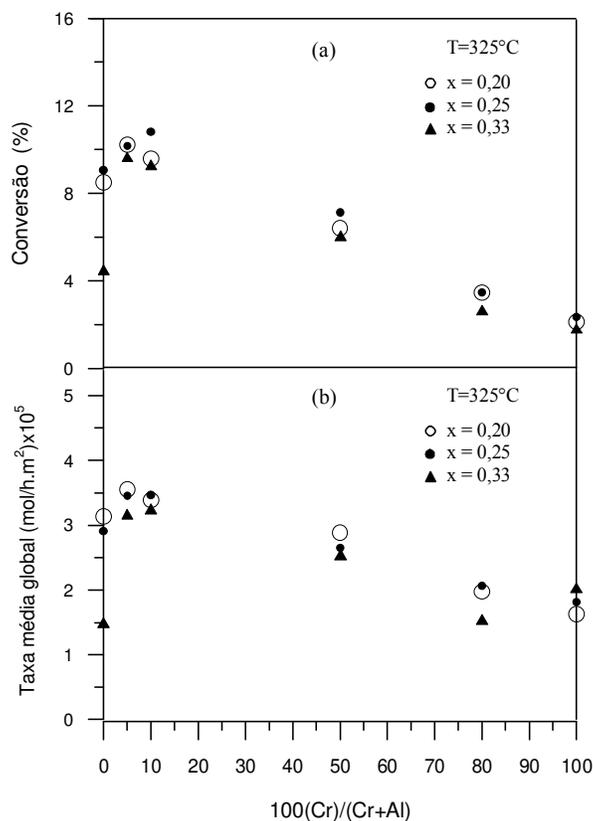


Figura IV.13. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 325°C.

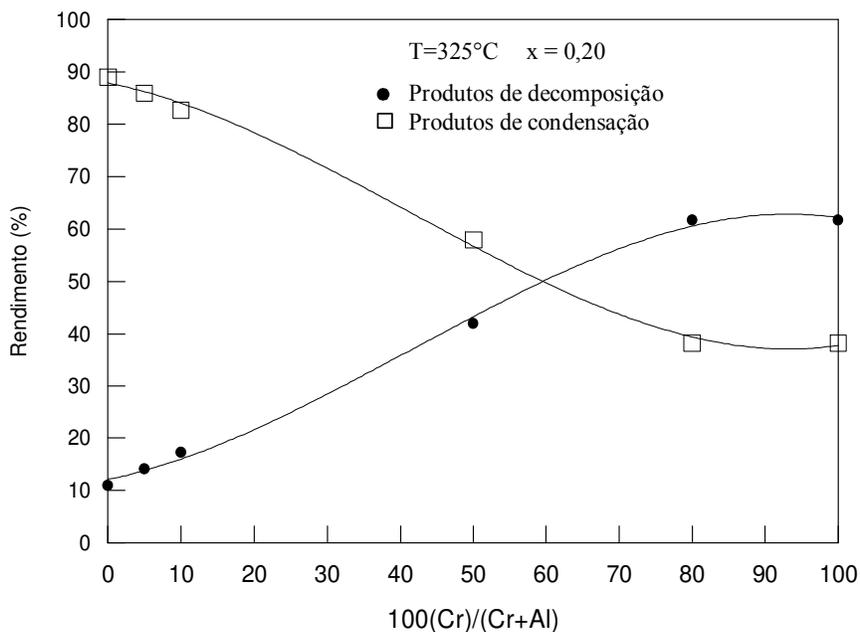


Figura IV.14. Rendimentos globais dos produtos da reação de etanol à temperatura de 325°C para materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição (□) Produtos condensação

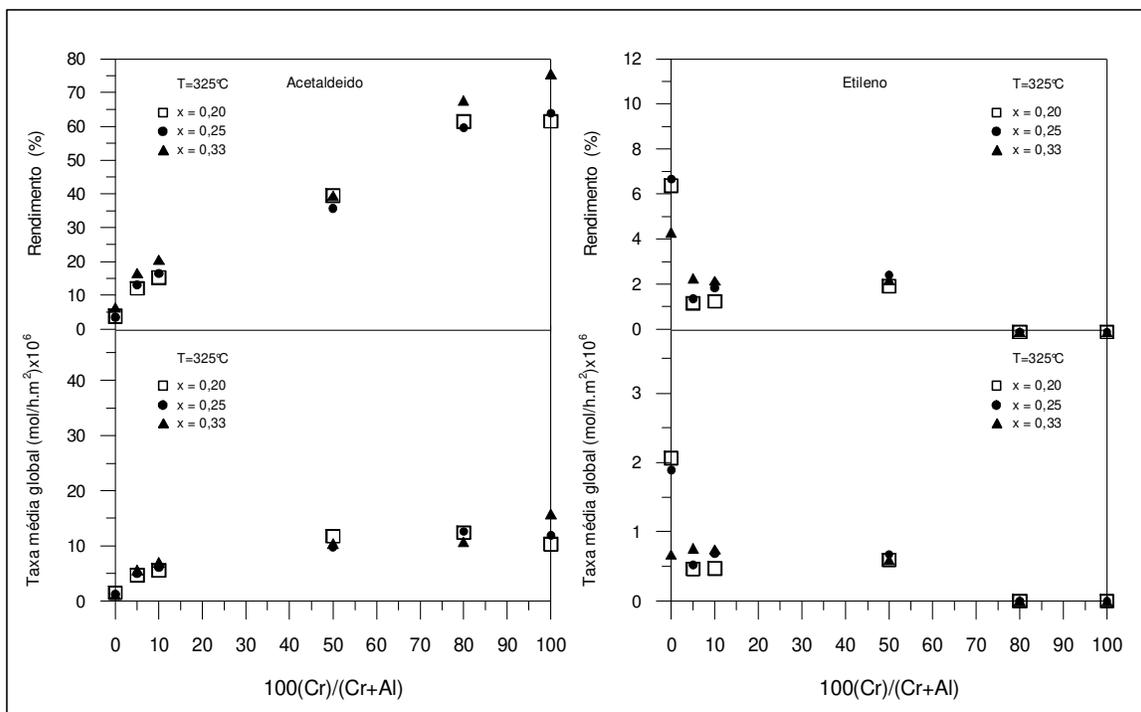


Figura IV.15. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em acetaldeído e etileno à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

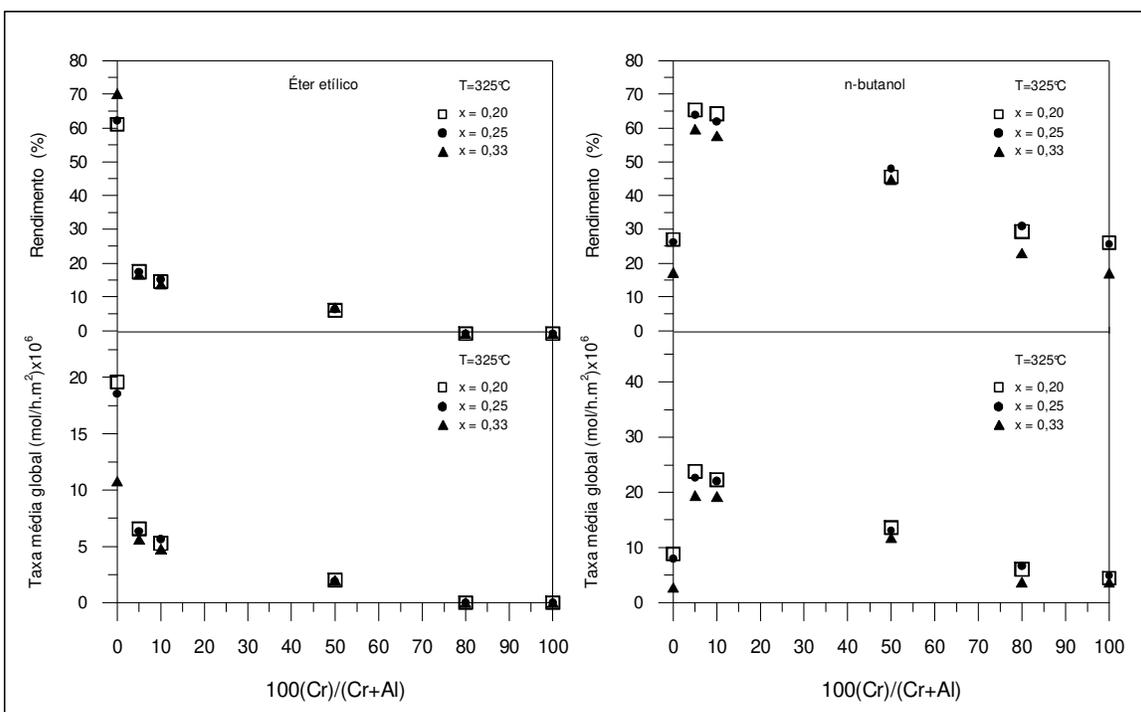


Figura IV.16. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em éter etílico e n-butanol à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

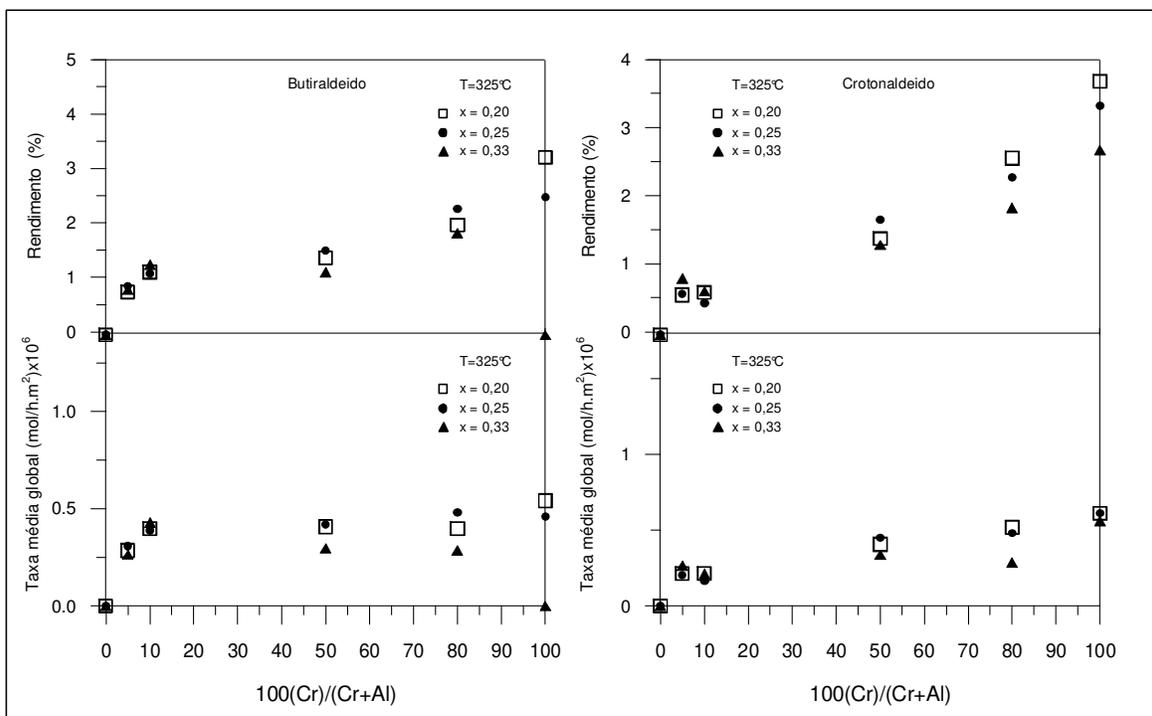


Figura IV.17. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído e crotonaldeído à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

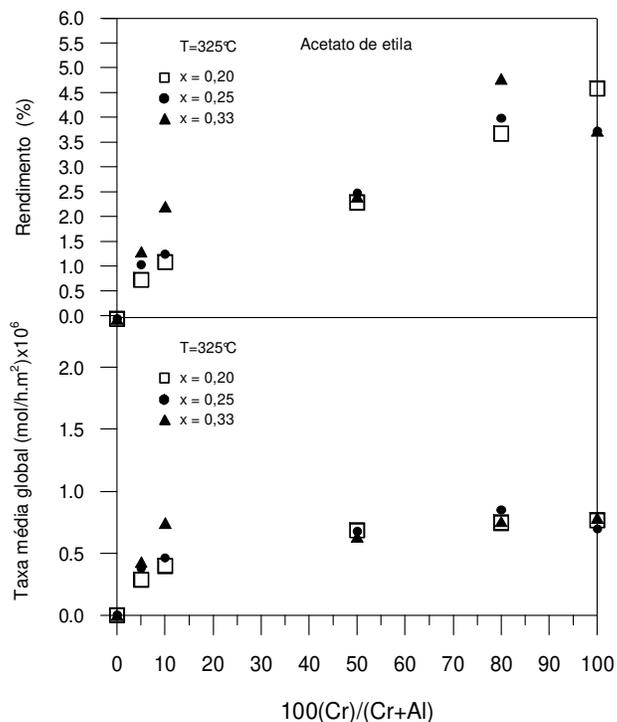


Figura IV.18. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em acetato de etila à temperatura de 325°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

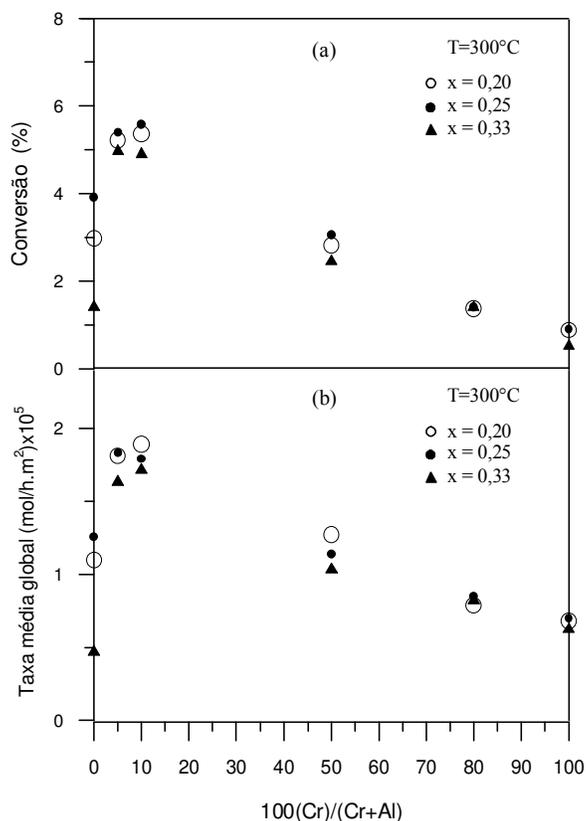


Figura IV.19. Conversão total de etanol (a) e taxa de reação por unidade de área BET (b) para os materiais calcinados em função da substituição de alumínio por cromo e variação de x na temperatura de reação de 300°C .

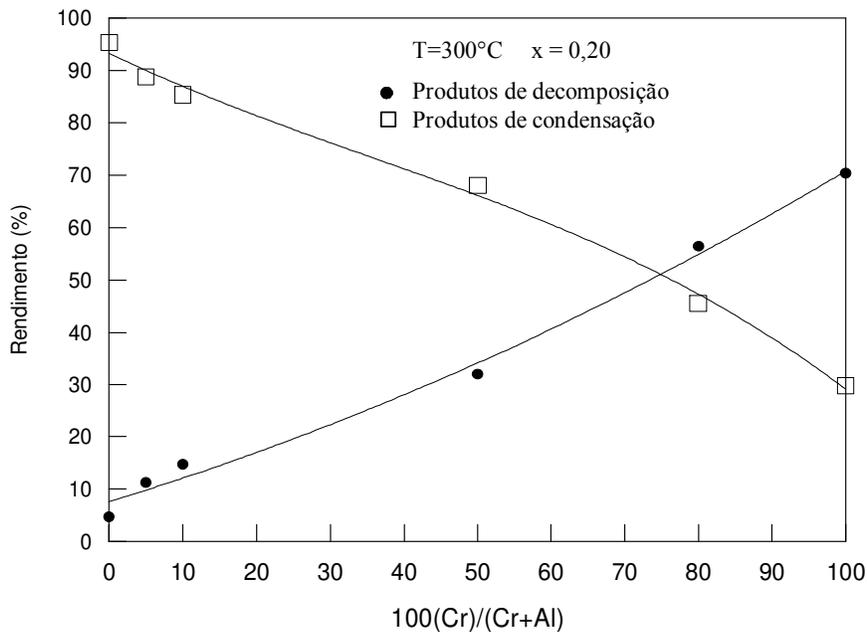


Figura IV.20. Rendimentos globais à temperatura de reação de 300°C para os materiais calcinados com $x=0,20$ em função da substituição de alumínio por cromo. (●) Produtos de decomposição (□) Produtos de condensação.

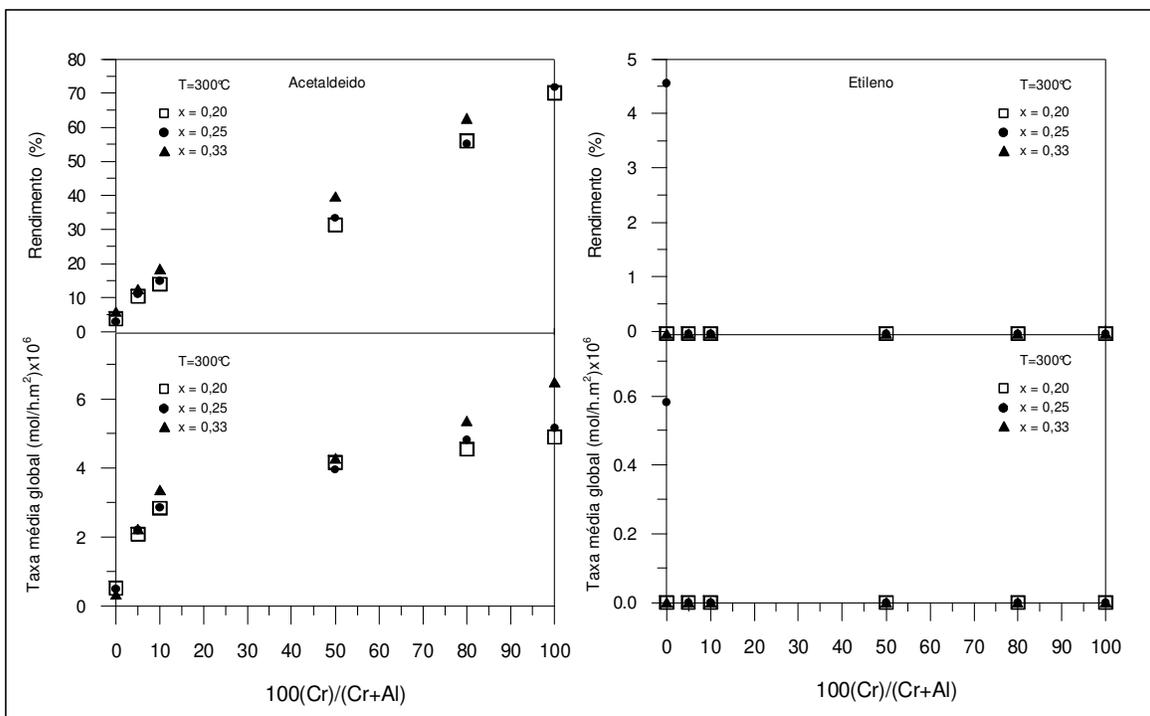


Figura IV.21. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em acetaldeído e etileno à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

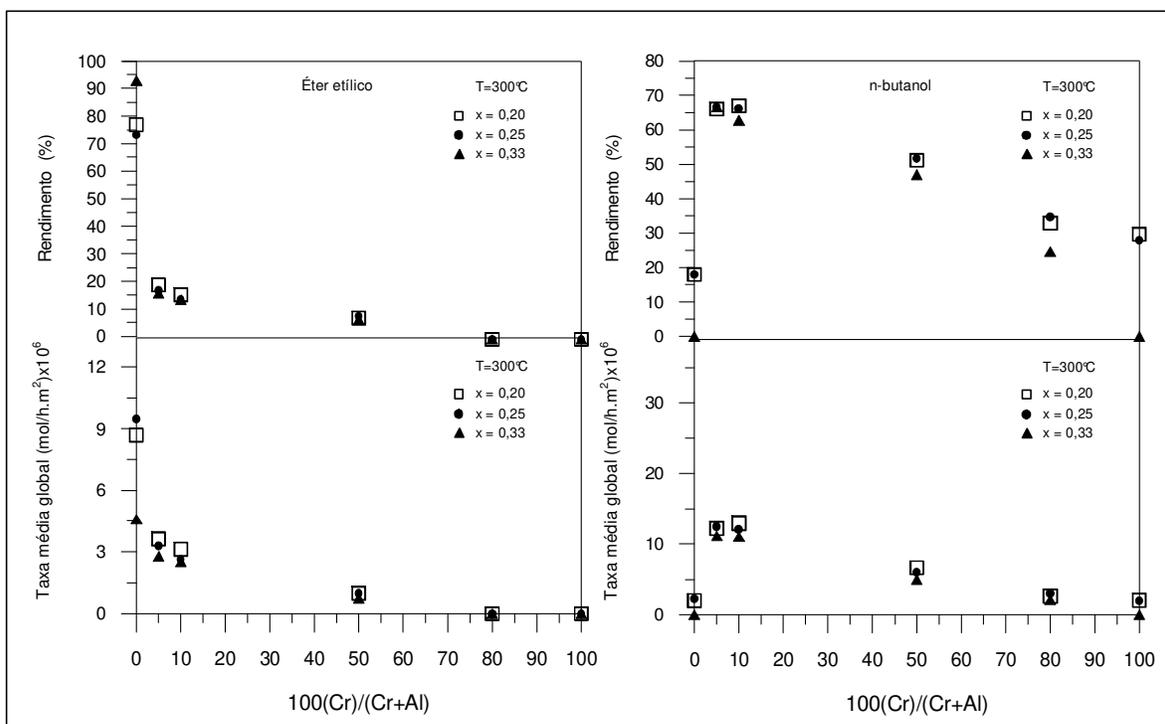


Figura IV.22. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em éter etílico e n-butanol à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

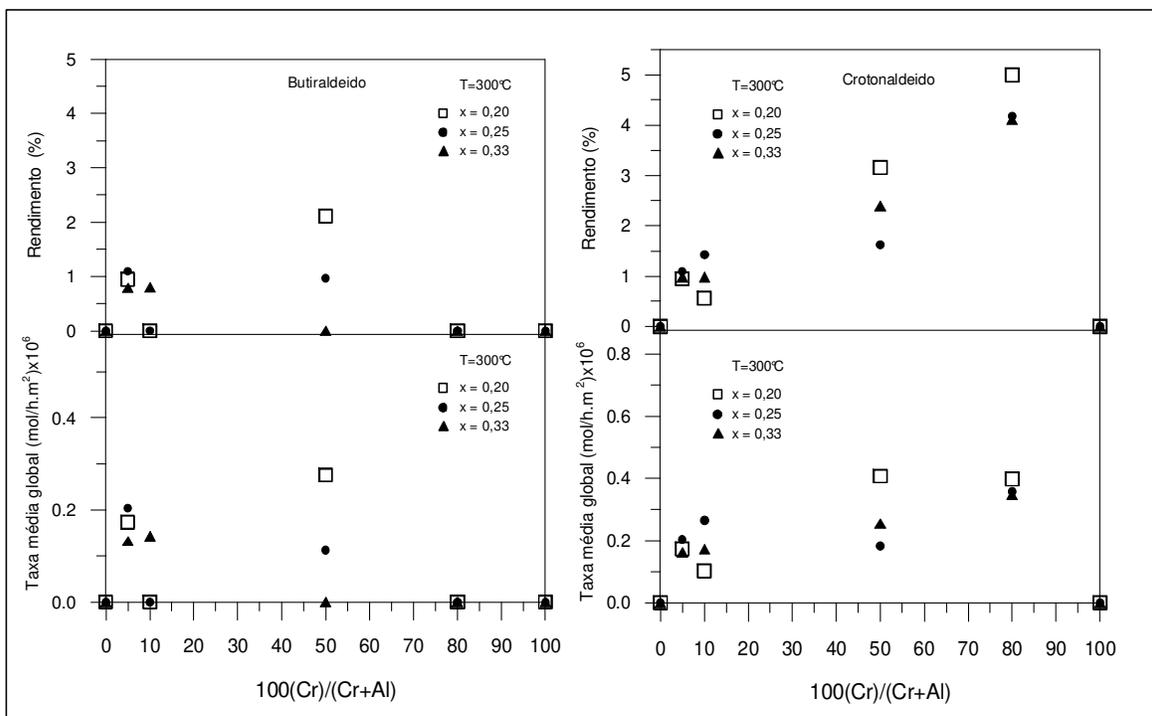


Figura IV.23. Rendimentos globais e taxa média de conversão de etanol em butiraldeído e crotonaldeído à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

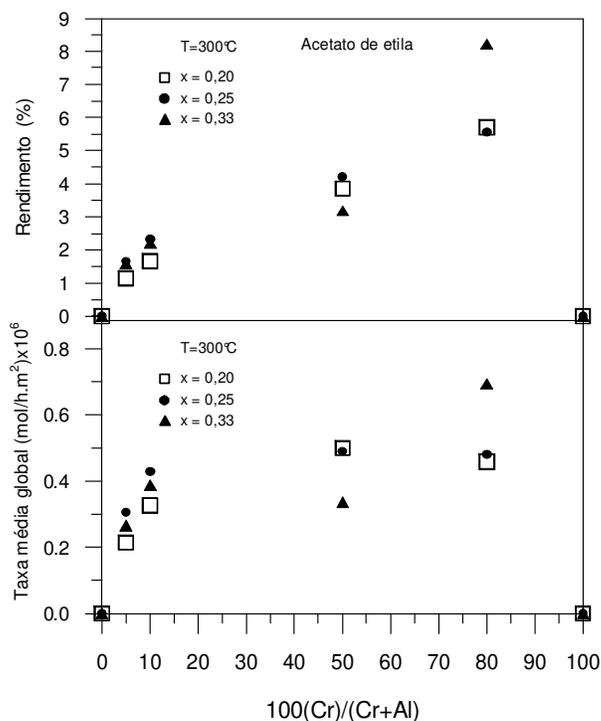


Figura IV.24. Rendimentos globais de acetato de etila e taxa média de conversão de etanol em crotonaldeído à temperatura de 300°C em função da percentagem de alumínio substituída por cromo e da fração de cátions trivalentes x.

Efeito da temperatura sobre a distribuição de produtos para $x=0,25$ e $x=0,33$

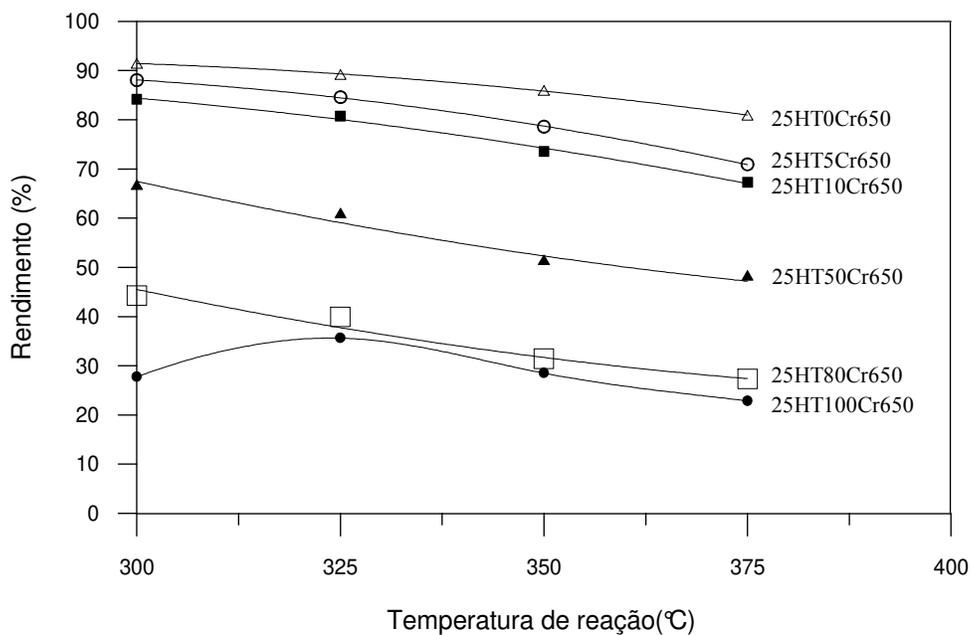


Figura IV.25. Rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

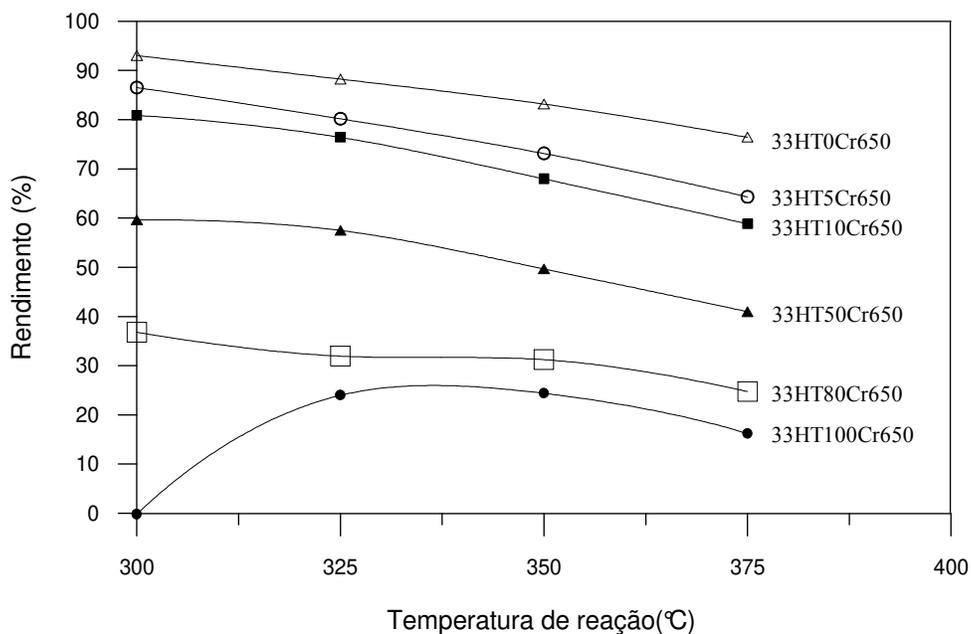


Figura IV.26. Rendimentos globais dos produtos de condensação de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

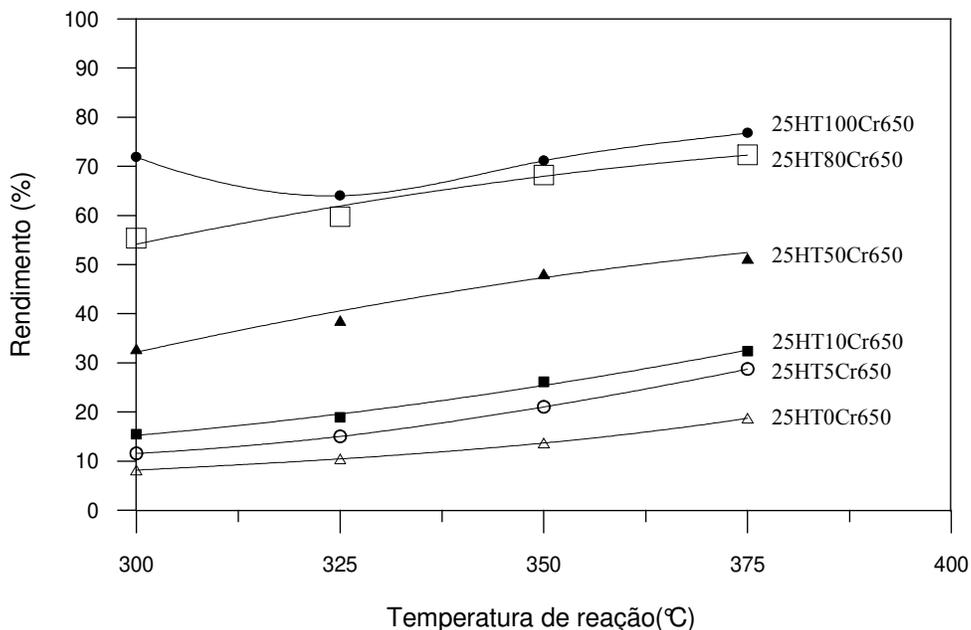


Figura IV.27. Rendimentos globais dos produtos de decomposição de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

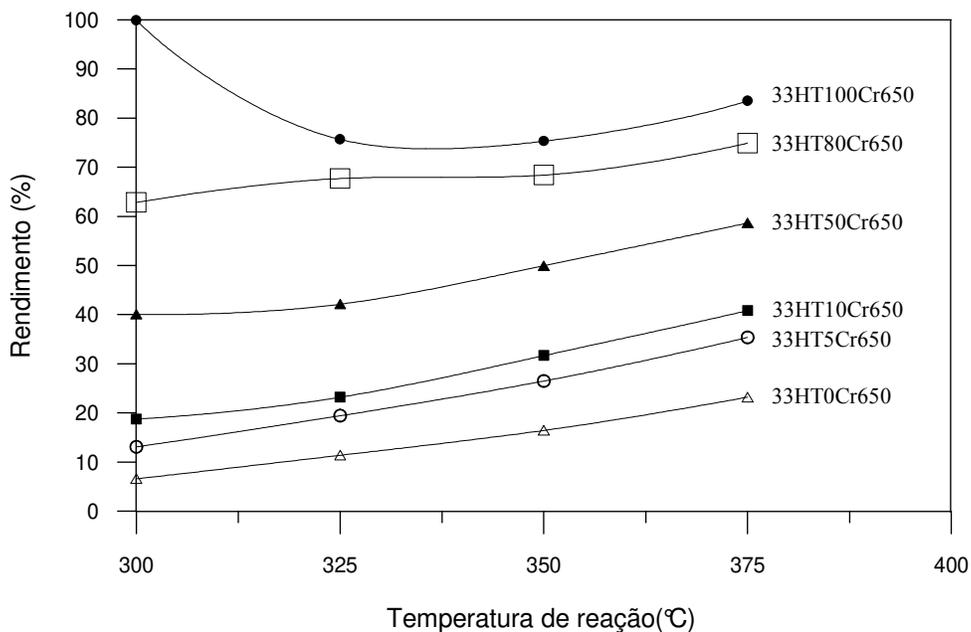


Figura IV.28. Rendimentos globais dos produtos de decomposição de etanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

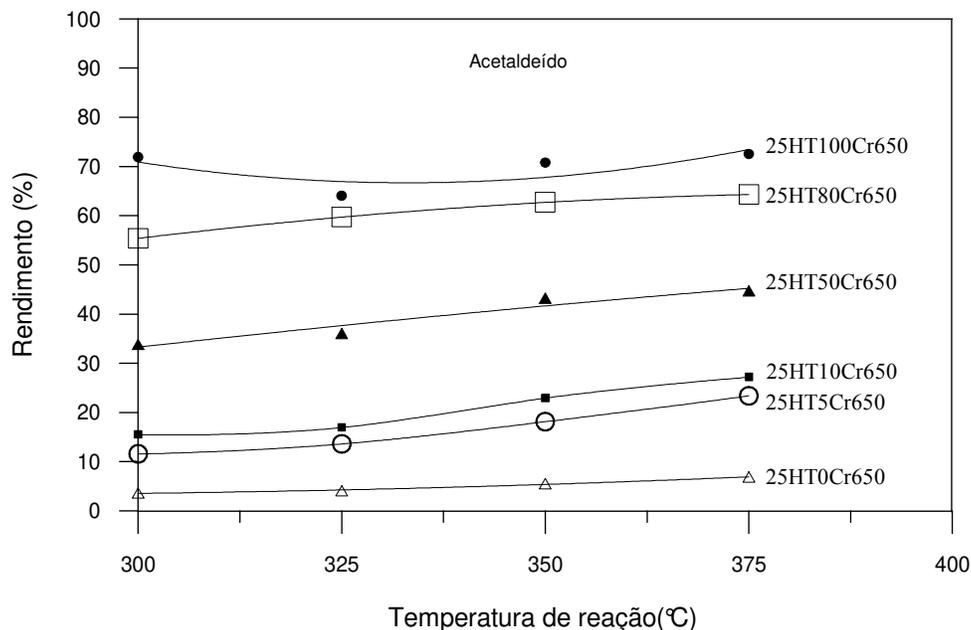


Figura IV.29. Rendimentos globais de acetaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

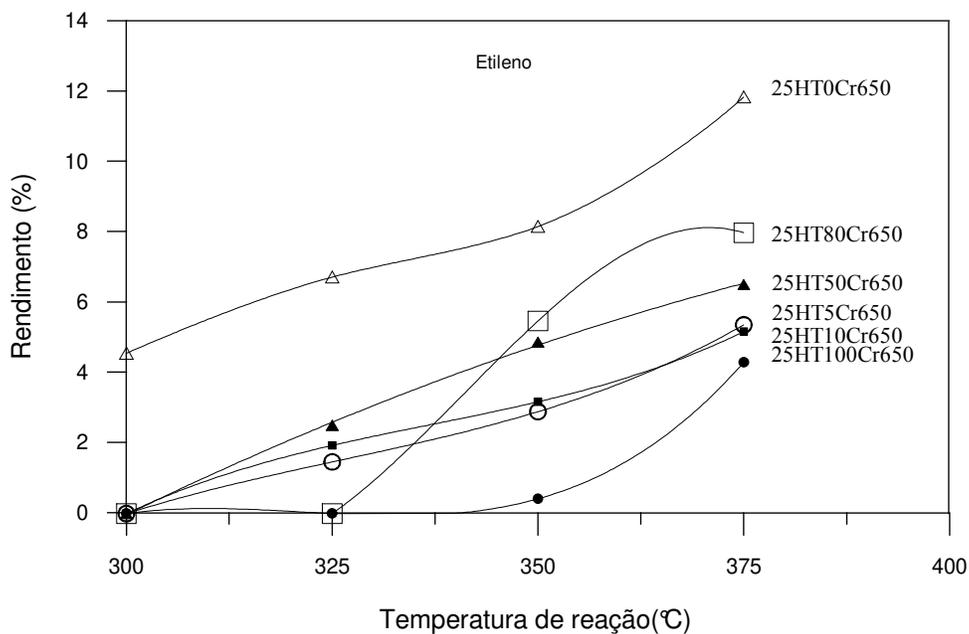


Figura IV.30. Rendimentos globais de etileno para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

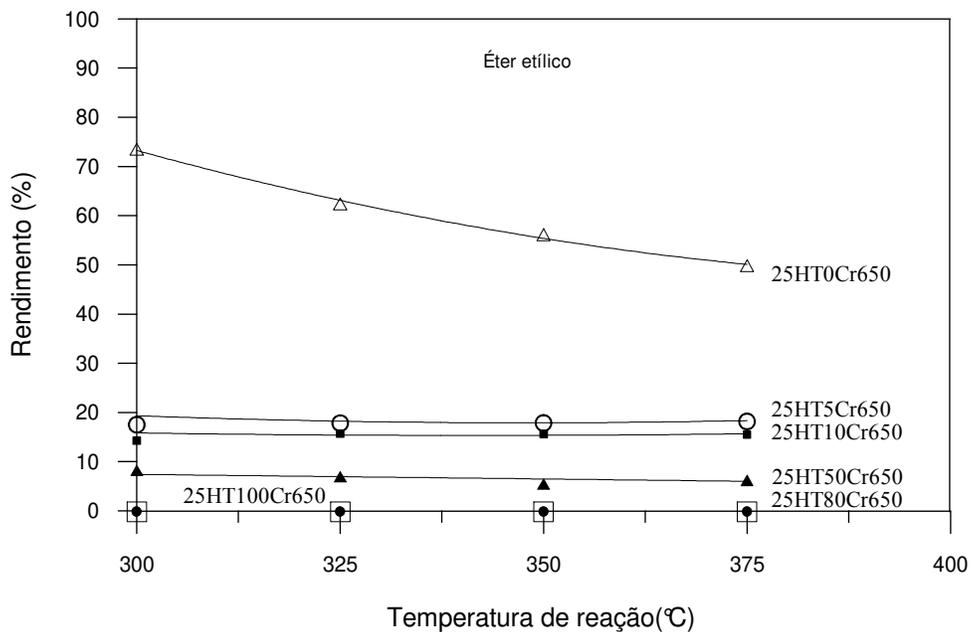


Figura IV.31. Rendimentos globais de éter etílico para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

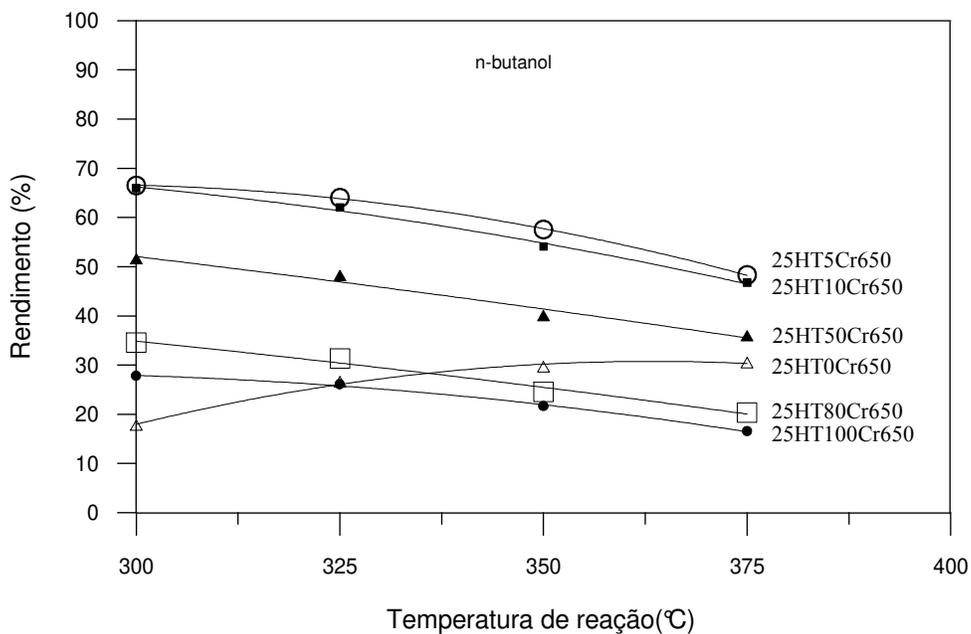


Figura IV.32. Rendimentos globais de n-butanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

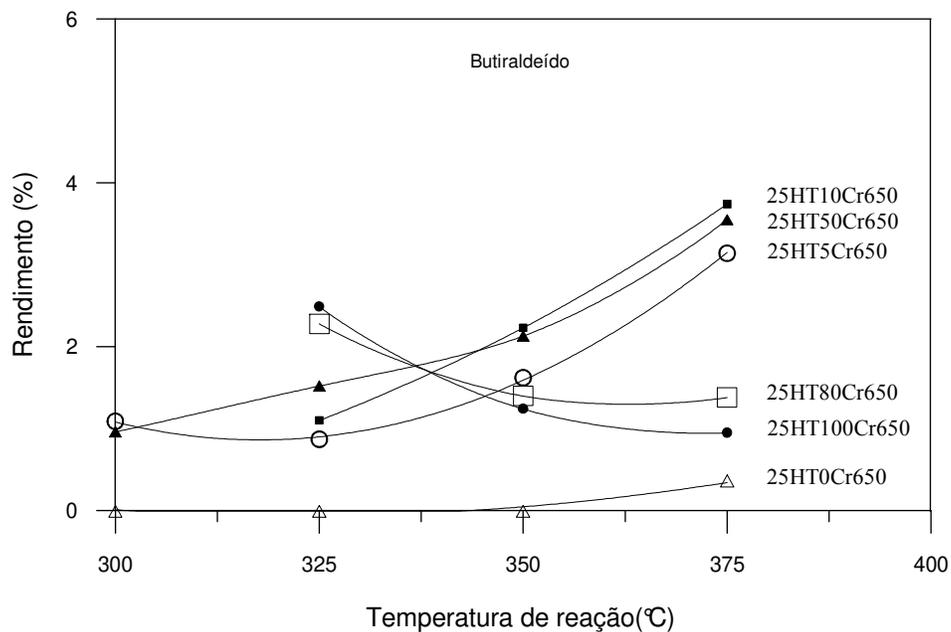


Figura IV.33. Rendimentos globais de butiraldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

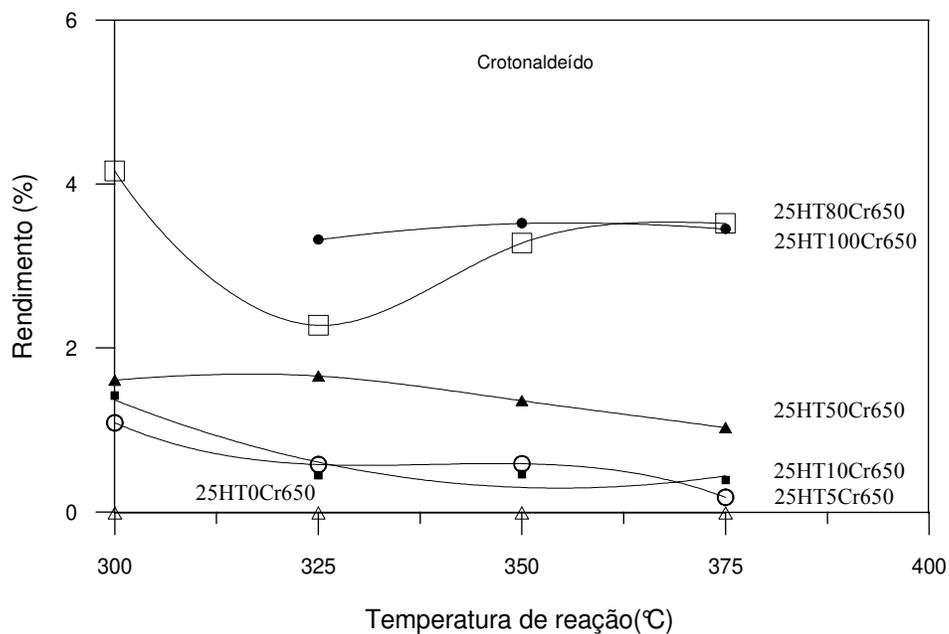


Figura IV.34. Rendimentos globais de crotonaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

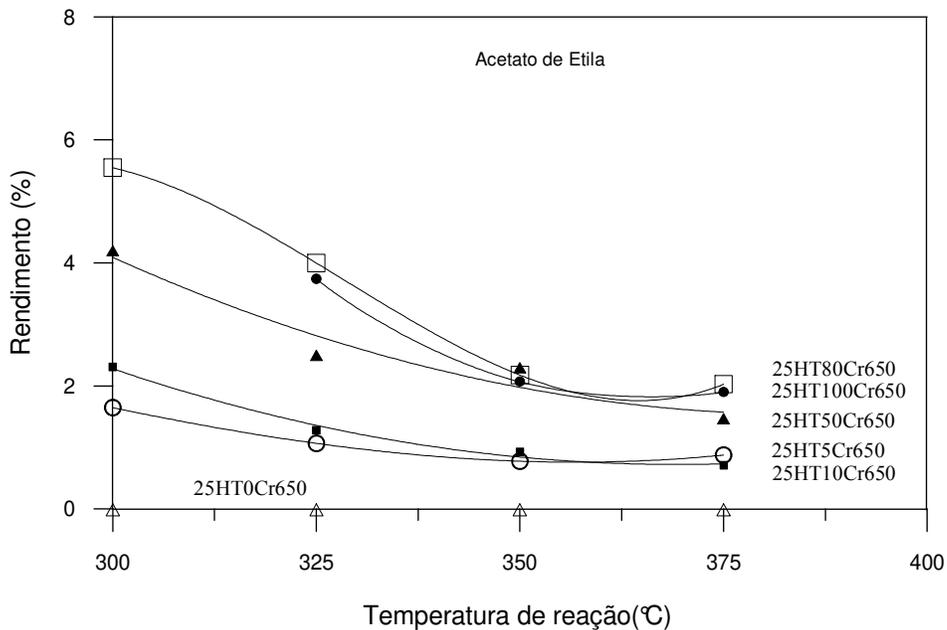


Figura IV.35. Rendimentos globais de acetato de etila para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,25$.

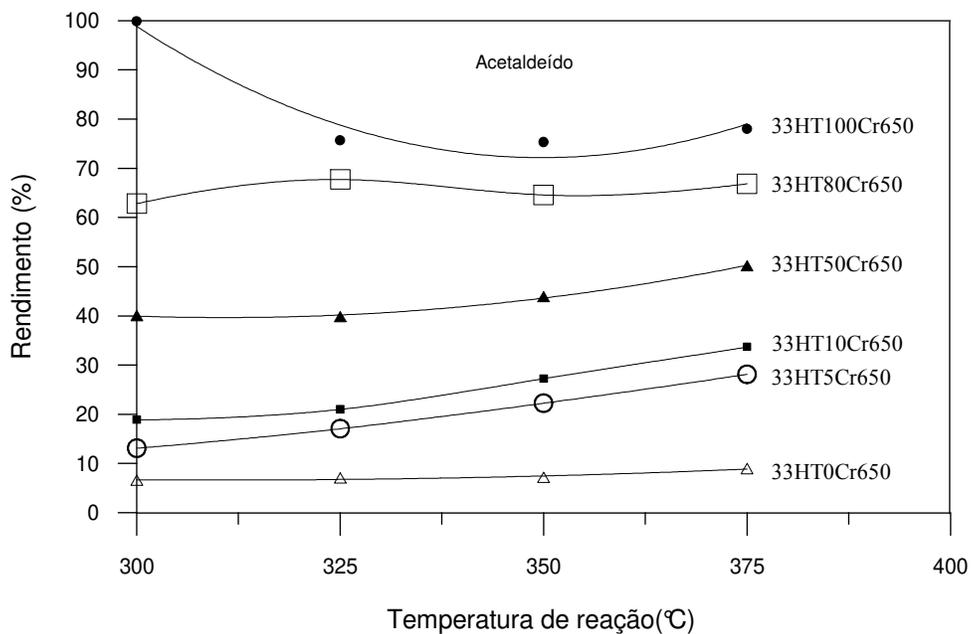


Figura IV.36. Rendimentos globais de acetaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

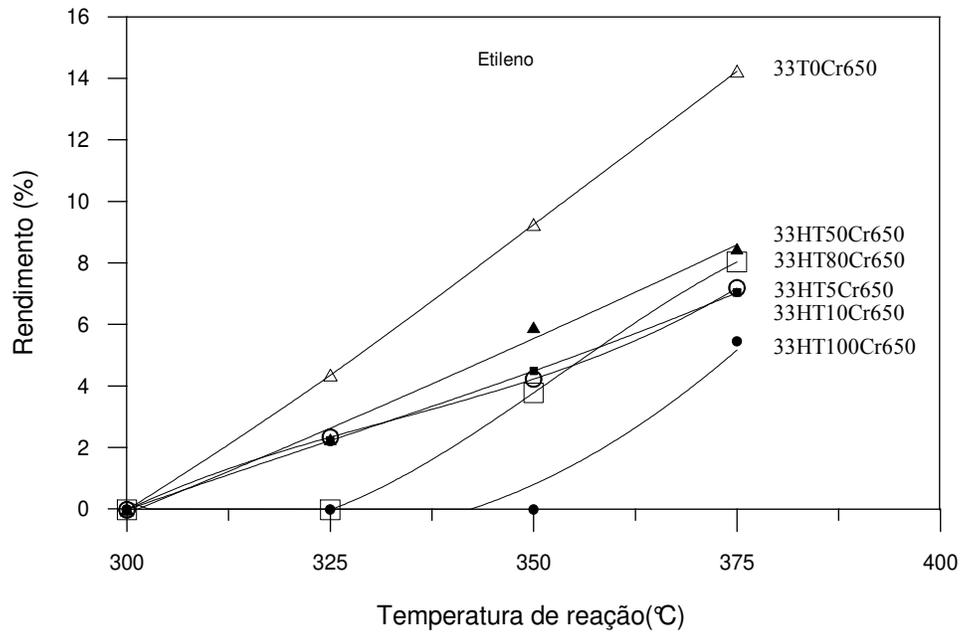


Figura IV.37 Rendimentos globais de etileno para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

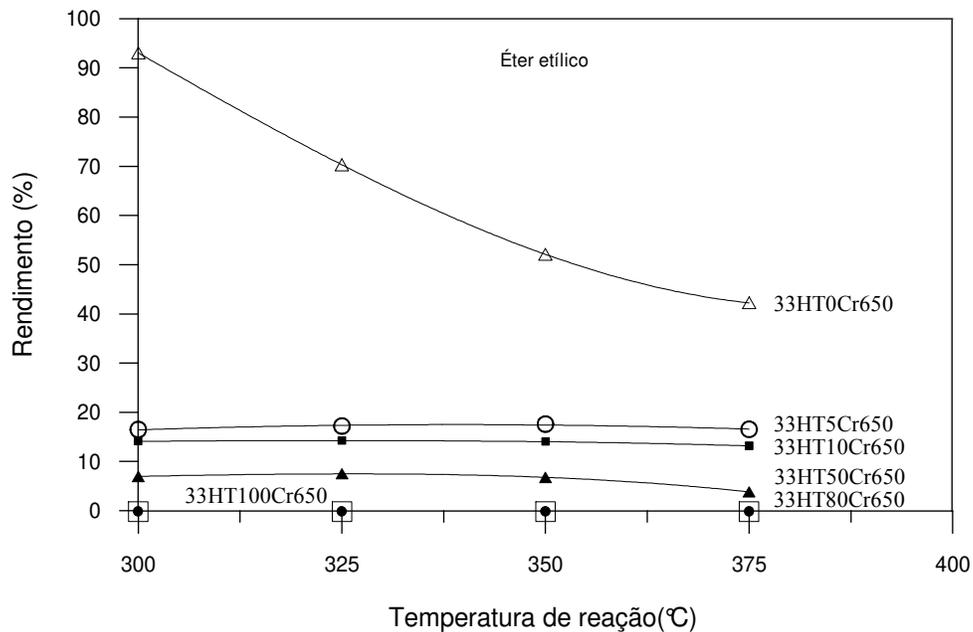


Figura IV.38. Rendimentos globais de éter etílico para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

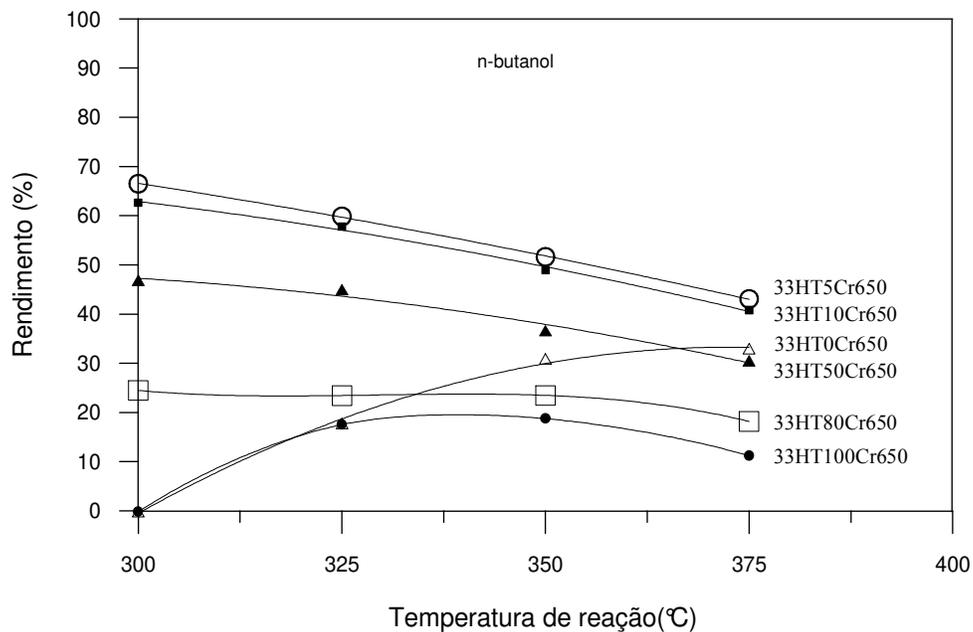


Figura IV.39. Rendimentos globais de n-butanol para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

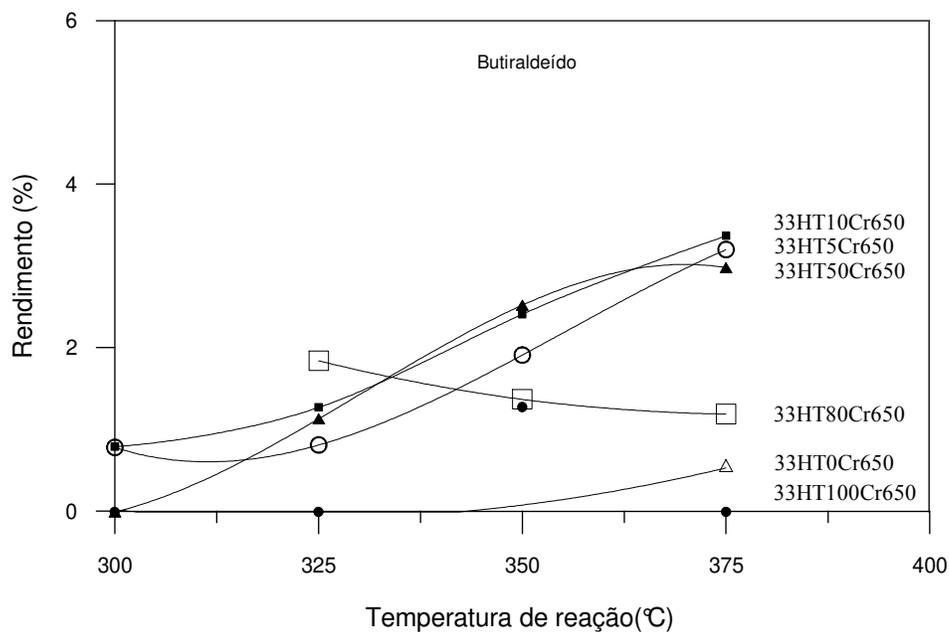


Figura IV.40. Rendimentos globais de butiraldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

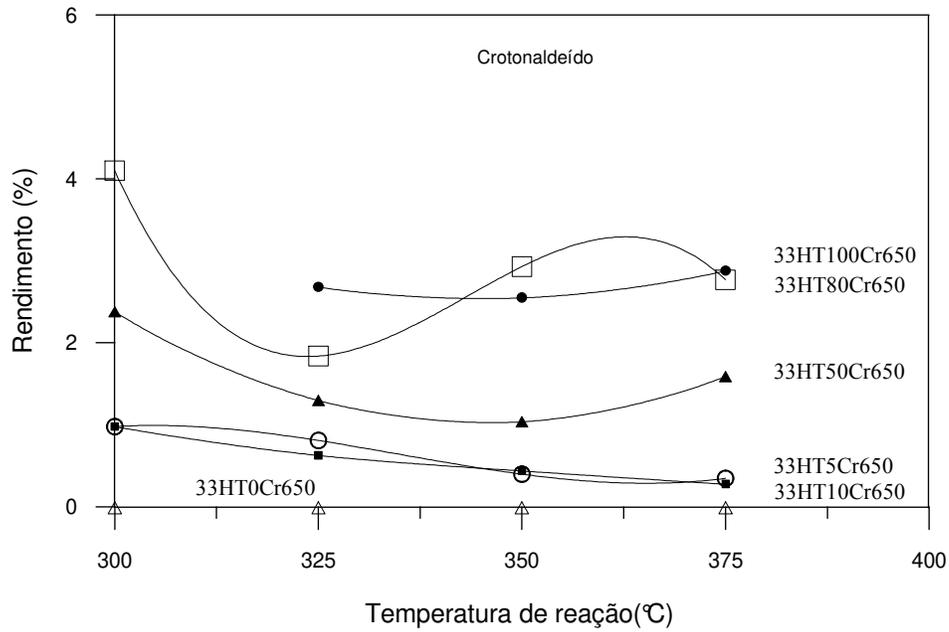


Figura IV.41. Rendimentos globais de crotonaldeído para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

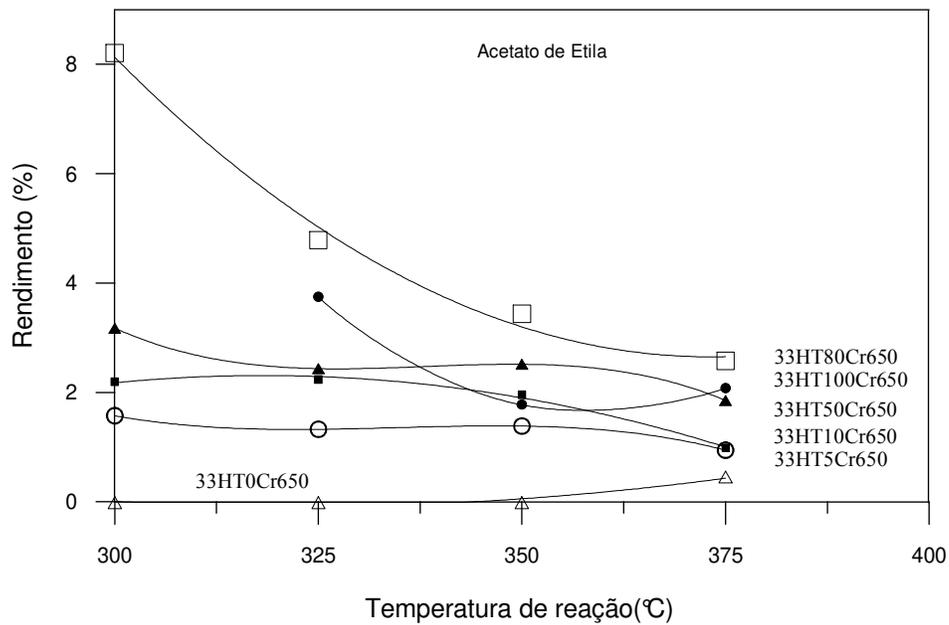


Figura IV.42. Rendimentos globais de acetato de etila para os materiais calcinados em função do grau de substituição de alumínio por cromo e da temperatura de reação para $x=0,33$.

APÊNDICE V

1. Cálculo da transferência de massa e transporte de calor externas.

a) Transferência de massa

Segundo SMITH (1981), o efeito de processos físicos sobre a taxa de reação em reatores de leito fixo segue o seguinte critério. Supondo que uma reação irreversível em fase gasosa sobre um catalisador sólido seja de ordem n , a taxa de reação em regime permanente expressada por unidade de massa, pode ser determinada em termos de taxa de transferência de massa do bulk do gás para a superfície externa do catalisador.

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \quad \text{----- (1)}$$

Onde:

r_p = taxa global de reação (mol/massa t)

k_m = coeficiente de transferência de massa entre o bulk do gás e a superfície do sólido (massa/t área)

a_m = área externa por unidade de massa do catalisador

C_b = concentração no bulk do gás

C_s = concentração na superfície do catalisador

a) Cálculo de $k_m a_m$: Utilizar a seguinte expressão

$$J_D = \frac{k_m \rho}{G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{2/3} \quad \text{----- (2)}$$

μ = Viscosidade do fluido

ρ = Densidade do fluido

\mathcal{D} = Difusividade molecular

$m =$ Área externa efetiva por unidade de massa de catalisador

$t =$ Área externa total por unidade de massa de catalisador

$G =$ Velocidade mássica da área da seção transversal do reator vazio ($G = u \rho$)

Para número de Reynolds > 10

$$J_D = \frac{0,455}{\epsilon_B} \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{-0,407} \quad \text{----- (3)}$$

$G = u \rho$

$u =$ Velocidade superficial

$\epsilon_B =$ Fração de vazios de espaço entre as partículas (fração de vazios do leito)

Para efeitos de cálculo assumir que $\epsilon_B = 0,45$

a.1. Cálculo da velocidade mássica G :

$$G = \frac{\rho \mathcal{V}}{A} \quad \text{----- (4)}$$

$\rho =$ Densidade do fluido

$\mathcal{V} =$ Vazão volumétrica

$A =$ Área da seção transversal do reator vazio

$d_i = 4\text{mm} = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$

$$A = \pi r^2 = \pi \left(\frac{d_i}{2} \right)^2 = \frac{\pi}{4} (d_i)^2 = 1,257 \times 10^{-5} \text{ m}^2 = 0,1257 \text{ cm}^2$$

A vazão de etanol foi calculada com a equação dos gases ideais.

A vazão de $N_2 = 2\mathcal{V}_{\text{Etanol}}$

Para $T = 375^\circ\text{C} = 648 \text{ K}$

$$\mathcal{V}_0 = \mathcal{V}_{\text{Etanol}} + \mathcal{V}_{N_2}$$

$$v_{\text{Etanol}} = F_{A_0} RT/P \quad R = 0,082 \text{ at} \cdot \text{l/mol K}$$

$$F_{A_0} = 2,27 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} / 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0493 \text{ mol/h} \quad P = 1,251 \text{ at}$$

$$v_{\text{Etanol}} = 2,096 \text{ l/h}$$

Cálculo de v_{N_2} : Vazão de inerte na entrada do reator

$$v_i = F_i RT/P_T \quad F_i = 2F_{A_0} = 2(0,0493) = 0,0986 \text{ mol/h}$$

$$\text{Ou } v_i = 2v_0$$

Para a temperatura de $375^\circ\text{C} = 648 \text{ K}$

$$v_i = 2(2,096) \text{ l/h}$$

$$v_i = 4,192 \text{ l/h}$$

Logo vazão total:

$$v_0 = v_{\text{Etanol}} + v_{\text{N}_2} = (2,096 + 4,192) \text{ l/h} = 6,288 \text{ l/h}$$

a.2. Cálculo da densidade ρ :

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad \text{----- (5)}$$

P = Pressão Total

M= Massa molecular da mistura EtOH-N₂

R= Constante dos gases ideais

T= Temperatura de reação

Substituindo valores na equação 5:

$$\rho = \frac{[1,251 \text{ at}][(46)(0,333) + (28)(0,667) \text{ g/mol}]}{(0,0821 \text{ at} \cdot \text{l/mol K})(648 \text{ K})} = \frac{(1,251)(33,994)}{(0,0821)(648)} \text{ g/l} = 0,799 \frac{\text{g}}{\text{l}} \left(\frac{1}{1000 \text{ cm}^3} \right)$$

$$\boxed{\rho = 7,99 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3}$$

Logo, substituindo valores na equação 4 , se têm:

$$G = \frac{(0,799)\text{g/l}(6,288)\text{ l/h}}{0,1257\text{ cm}^2} = 39,969 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right) \left(\frac{\text{h}}{3600\text{ s}} \right)$$

$$G = 0,0111\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$$

a.3. Cálculo da viscosidade da mistura N₂-Etanol (μ): A seguinte equação para mistura de gases foi proposta por BIRD et al. (1960).

$$\mu_{\text{mistura}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \text{----- (6)}$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \text{----- (7)}$$

* Interpolação da viscosidade de N₂ a 375°C = 648 K

Temperatura (K) Viscosidade (μpa - s)

600	-----	29,5
648	-----	x
700	-----	32,8

$$x = 31,084 \mu\text{pa} - \text{s} = 31,084 \times 10^{-5} \text{ poise}$$

* Interpolação da viscosidade de Etanol a 375°C

Temperatura (K) Viscosidade (μpa - s)

500	-----	14,5
600	-----	17,0
648	-----	x

$$x = 18,2 \mu\text{pa} - \text{s} = 18,2 \times 10^{-5} \text{ poise}$$

Espécies	Fração molar	M (g/mol)	μ ($\mu\text{pa} \cdot \text{s}$)
1. N ₂	0,667	28	31,084
2. Etanol	0,333	46	18,2

i	j	M_i/M_j	μ_i/μ_j	ϕ_{ij}	$\sum_{j=1}^2 x_j \phi_{ij}$
1	1	1,0000	1,000	1,000	1,238
	2	0,6087	1,708	1,714	
2	1	1,6428	0,5855	0,6108	0,740
	2	1,0000	1,0000	1,0000	

Substituindo valores na equação 7:

$$\phi_{11} = \frac{1}{\sqrt{8}} (1+1)^{-1/2} [(2)(1)]^2 = 1$$

$$\phi_{12} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{28}{46} \right]^{-1/2} \left[1 + (1,708)^{1/2} \left(\frac{46}{28} \right)^{1/4} \right]^2 = 1,714$$

$$\phi_{21} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{46}{28} \right]^{-1/2} \left[1 + (0,5855)^{1/2} \left(\frac{28}{46} \right)^{1/4} \right]^2 = 0,6108$$

$$\phi_{22} = 1,000$$

$$\underline{1} \sum_{j=1}^2 x_j \phi_{ij} = (0,667)(1,000) + (0,333)(1,714) = 1,238$$

$$\sum_{j=1}^2 x_j \phi_{ij} = (0,667)(0,6108) + (0,333)(1,000) = 0,740$$

Substituindo na equação (6) têm-se:

$$\mu_{N_2 - Etanol} = \frac{(0,667)(31,084 \mu\text{pa} - \text{s})}{1,238} + \frac{(0,333)(18,2 \mu\text{pa} - \text{s})}{0,740}$$

$$\mu_{N_2 - Etanol} = 24,937 \mu\text{pa} - \text{s} = 24,937 \times 10^{-5} \text{ poise} \left(\frac{100 \text{ cp}}{1 \text{ poise}} \right) = 24,937 \times 10^{-3} \text{ cp}$$

Substituindo valores em (3) para calcular J_D

$$dp = \frac{(0,149 + 0,297) \text{ mm}}{2} = 0,233 \text{ mm} = 0,0223 \text{ cm}$$

$$\varepsilon_B = \text{Porosidade do leito} = 0,45$$

$$J_D = \frac{0,455}{0,45} \left[\frac{(0,0223) \text{ cm} (0,0111) \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}}{24,937 \times 10^{-5} \text{ g/cm} \cdot \text{s}} \right]^{-0,407} = \frac{0,455}{0,45} (0,9926)^{-0,407}$$

$$\boxed{J_D = 1,014}$$

Logo, substituindo J_D na equação (2):

$$J_D = \frac{k_m \rho}{G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{2/3}$$

Cálculo de a_t por unidade de massa

$$\frac{\text{Área}}{\text{massa de partícula}} = \frac{\pi dp^2}{\frac{4}{3} \pi \frac{dp^3}{8} \rho_p} = \frac{dp^2}{\frac{dp^3}{6} \rho_p} = \frac{6}{dp \rho_p}$$

$$A = 4\pi r^2 \qquad V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Assumir que a $\rho_{particula} = 1,5 \text{ g/cm}^3$

$$\text{Logo: } a_t = \frac{6}{(0,0223)\text{cm} (1,5) \text{g/cm}^3} = 179,37 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Cálculo da difusividade Etanol-Nitrogênio: $\mathcal{D}_{\text{Etanol-N}_2}$

$$\mathcal{D}_{\text{N}_2 - \text{EtOH}} = 0,0018583 T^{3/2} \frac{(1/M_{\text{Etanol}} + M_{\text{N}_2})^{1/2}}{p_t \sigma_{\text{Etanol-N}_2}^2 \Omega_{\text{Etanol-N}_2}} \text{-----} (8)$$

$$\sigma_{\text{Etanol-N}_2} = 1/2 (\sigma_{\text{Etanol}} + \sigma_{\text{N}_2}) \text{----- Smith (11-12)}$$

$$\sigma_{\text{Etanol-N}_2} = 1/2 (4,530 + 3,798) \text{ \AA} = 4,164 \text{ \AA}$$

Cálculo da colisão integral: Ω

$$\mathcal{E}_{\text{Etanol-N}_2} = K_{\text{N}_2} [(362,6) (7,14)]^{1/2} = K_{\text{N}_2} [160,9025] \text{ Logo:}$$

$$\frac{K_{\text{N}_2} T}{\mathcal{E}_{\text{Etanol-N}_2}} = \frac{648K}{160,9025}$$

$$\frac{K_{\text{N}_2} T}{\mathcal{E}_{\text{Etanol-N}_2}} = 4,03 \quad \text{Com este valor ir à Tabela 11-3 e interpolar ----- Smith pág. 458}$$

$$\frac{K_{\text{N}_2} T}{\mathcal{E}_{\text{Etanol-N}_2}} \qquad \Omega_{\text{Etanol-N}_2}$$

$$4,0 \text{ ----- } 0,884$$

$$4,03 \text{ ----- } x$$

$$5,0 \text{ ----- } 0,842$$

$$x=0,883$$

$\Omega_{\text{Etanol-N}_2} = 0,883$ Logo substituir valores na equação (8):

$$\mathcal{D}_{\text{Etanol-N}_2} = 0,0018583 (648)^{3/2} \frac{(1/46 + 1/28)^{1/2}}{(1 \text{ at}) (4,164)^2 (0,883)}$$

$$\mathcal{D}_{\text{Etanol-N}_2} = 0,4799 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J_D = \frac{k_m \rho}{G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) \left[\frac{(24,937 \times 10^{-5}) \text{ g/cm.s}}{(7,99 \times 10^{-4}) \text{ g/cm} (0,4799) \text{ cm}^2/\text{s}} \right]^{2/3}$$

$$J_D = \frac{k_m \rho}{G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) (0,7506)$$

$$K_m a_m = \frac{J_D G a_t}{\rho (0,7506)} = \frac{(1,014) (0,0111) \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} (179,37) \text{ cm}^2/\text{g}}{(7,99 \times 10^{-4}) \text{ g/cm}^3 (0,7506)}$$

$$K_m a_m = 3366,32 \text{ cm}^3/\text{g.s}$$

Substituindo na equação (1) se tem:

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s)$$

$$(C_b - C_s) = \frac{r_p}{k_m a_m}$$

$$(C_b - C_s) = \frac{r_p}{k_m a_m}$$

$$(C_b - C_s) = \frac{(0,026622) \text{ mol/g.h}}{3366,32 \text{ cm}^3/\text{g.s}}$$

Dados

$$F_{A_0} = \frac{2,27 \text{ g/h}}{46 \text{ g/mol}} = 0,0493 \text{ mol/h}$$

$$X_A = 27/100 = 0,27$$

$$r_p = \frac{F_{A_0} X_A}{W}$$

$$r_p = \frac{(0,0493) \text{ mol/h} (0,27)}{0,5}$$

$$(C_b - C_s) = 7,908 \times 10 \frac{(\text{mol})(\text{s})(\text{h})(1000\text{cm}^3)}{(\text{cm}^3)(\text{h})(3600\text{s})(\text{l})} \quad r_p = 0,026622 \text{ mol/g.h}$$

$$(C_b - C_s) = 2,197 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Cálculo de C_b :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = C_b RT \quad \text{Logo: } C_b = \frac{P_A}{RT} = \frac{P_T y_A}{RT} \quad \text{----- (9)}$$

$$T = 375^\circ\text{C} = 648 \text{ K}$$

$$P_T = \text{Pressão total}$$

$$y_A = \text{Fração molar de A} = 0,33$$

$$P_T = 0,3 \text{ bar} \left(\frac{0,98692 \text{ at}}{1 \text{ bar}} \right) + 0,955 \text{ at}$$

$$P_T = 0,296 \text{ at} + 0,955 \text{ at}$$

$$P_T = 1,251 \text{ at}$$

Logo substituindo valores na equação (9):

$$C_b = \frac{(1,251)\text{at} (0,33)}{(0,0821)\text{at} \cdot \text{l/mol K} (648)\text{K}}$$

$$C_b = 7,7598 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Se } (C_b - C_s) = 2,197 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$C_s = (7,7598 \times 10^{-3} - 2,197 \times 10^{-6}) \text{ mol/l} = 7,7576 \times 10^{-3}$$

Estes resultados mostram que a diferença entre a concentração na superfície do catalisador e concentração no bulk, é muito pequena quase desprezível, em comparação com C_b , por tanto se conclui que a resistência à transferência de massa externa é desprezível.

b) Transferência de calor

Para determinar o transporte de calor externo utilizou-se a seguinte expressão:

$$T_s - T_b = \frac{\Delta H}{C_p \rho_{\text{mistura}}} (C_b - C_s) \dots\dots\dots (10)$$

onde: T_s = Temperatura na superfície do sólido

T_b = Temperatura no bulk do fluido

ΔH = Entalpia para a reação

C_p = Capacidade calorífica por unidade de massa

ρ_{mistura} = Densidade da mistura

Cálculo de calor de reação ΔH° :

1) Cálculo de $\Delta H^\circ_{\text{Butanol}}$ reação de formação de butanol

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{648}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{648} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_p^\circ - \Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{Butanol}}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2\Delta H_{\text{Etanol}}^\circ$$

$$\Delta H_{298}^\circ = [(-65,65) + (-57,80) - 2(-56,12)] \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -11,21 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{648}^\circ = -11,21 + \int_{298}^{648} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_{p_{\text{Butanol}}} + C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} - 2C_{p_{\text{Etanol}}}$$

$$\Delta C_p = 4,175 - 1,9605 \times 10^{-3} T - 1,0939 \times 10^{-5} T^2 + 9,675 \times 10^{-9} T^3$$

Integrando e substituindo valores:

$$\Delta H_{648}^\circ = (-11,21 + 0,64842) \text{ Kcal/mol} = -10,56 \text{ Kcal/mol}$$

2) Cálculo de $\Delta H^\circ_{\text{Acetaldeído}}$ reação de formação de acetaldeído

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{Acetaldeído}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2} - \Delta H^\circ_{\text{Etanol}} = 16,36 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{648} = 16,36 + \int_{298}^{648} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p_{\text{Acetaldeído}} + C_p_{\text{H}_2} - C_p_{\text{Etanol}}$$

$$\Delta C_p = 6,173 - 5,385 \times 10^{-3} T - 7,298 \times 10^{-6} T^2 + 7,183 \times 10^{-9} T^3$$

Logo integrando e substituindo valores:

$$\Delta H^\circ_{648} = (16,36 + 1,865) \text{ Kcal/mol} = 18,225 \text{ Kcal/mol}$$

3) Cálculo de $\Delta H^\circ_{\text{Etileno}}$ reação de formação de etileno

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{Etileno}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{Etanol}} = 10,82 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{648} = 10,82 + \int_{298}^{648} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p_{\text{Etileno}} + C_p_{\text{H}_2\text{O}} - C_p_{\text{Etanol}}$$

$$\Delta C_p = 6,457 - 0,01327 T + 2,621 \times 10^{-6} T^2 + 3,661 \times 10^{-9} T^3$$

Logo integrando e substituindo valores:

$$\Delta H^\circ_{648} = (10,82 + 0,432) \text{ Kcal/mol} = 11,252 \text{ Kcal/mol}$$

4) Cálculo de $\Delta H^\circ_{\text{Éter}}$ reação de formação do éter

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{Éter}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta H^\circ_{\text{Etanol}}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = [(-60,28 + (-57,80) - 2(-56,12))] \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -5,84 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{648} = -5,84 + \int_{298}^{648} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p_{\text{Éter}} + C_p_{\text{H}_2\text{O}} - 2C_p_{\text{Etanol}}$$

$$\Delta C_p = 7,459 - 5,903 \times 10^{-2} T - 8,2399 \times 10^{-5} T^2 + 1,973 \times 10^{-9} T^3$$

Integrando e substituindo valores:

$$\Delta H_{648}^{\circ} = (-5,84 + 13,992) \text{ Kcal/mol} = -19,832 \text{ Kcal/mol}$$

Por tanto:

$$\Delta H_r = \eta_{\text{Butanol}} \Delta H_{f_{\text{Butanol}}} + \eta_{\text{Acetaldeído}} \Delta H_{f_{\text{Acetaldeído}}} + \eta_{\text{Etileno}} \Delta H_{f_{\text{Etileno}}} + \eta_{\text{Éter}} \Delta H_{f_{\text{Éter}}}$$

Para o catalisador 25HT5Cr650

$$\eta_{\text{Butanol}} = 0,4848 \quad \eta_{\text{Acetaldeído}} = 0,2356 \quad \eta_{\text{Etileno}} = 0,0537 \quad \eta_{\text{Éter}} = 0,1837$$

$$\Delta H_r = 0,4848 \left(\frac{-10,56}{2} \right) + 0,235 (18,225) + 0,0537 (11,252) + 0,1837 \left(\frac{-19,832}{2} \right)$$

$$\Delta H_r = 0,517 \text{ Kcal/mol}$$

Cálculo de $Cp_{\text{mistura}} = 0,667Cp_{\text{N}_2} + 0,333Cp_{\text{Etanol}}$

$$Cp_{\text{N}_2} = 7,44 - 0,324 \times 10^{-2} T + 6,4 \times 10^{-6} T^2 - 2,7 \times 10^{-9} T^3$$

$$Cp_{\text{N}_{\text{Etanol}}} = 2,153 + 5,113 \times 10^{-2} T - 2,04 \times 10^{-5} T^2 + 0,328 \times 10^{-9} T^3$$

$$Cp_{\text{mistura}} = 0,667 [7,44 - 0,324 \times 10^{-2} (648) + 6,4 \times 10^{-6} (648)^2 - 2,79 \times 10^{-9} (648)^3] + 0,333 [2,153 + 5,113 \times 10^{-2} (648) - 2,004 \times 10^{-5} (648)^2 + 0,328 \times 10^{-9} (648)^3]$$

$$Cp_{\text{mistura}} = 13,8255 \text{ cal/mol}$$

$$Cp_{\text{mistura}} = 0,01382 \text{ Kcal/mol} \quad \rho_{\text{mistura}} = 0,799 \text{ g/l}$$

Logo substituindo valores na equação 10 e multiplicando pelo peso molecular médio de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e N_2 :

$$PM_{\text{médio}} = 37 \text{ g/mol}$$

$$T_s - T_b = \frac{-0.517 \text{ Kcal/mol} [2.197 \times 10^{-6}] \text{ mol/l}}{(0.01382) \text{ Kcal/g.mol.K} (0.799) \text{ g/l}} \times 37 \text{ g/mol}$$

$$T_s - T_b = -3,81 \times 10^{-3} \text{ K}$$

$$T_s = T_b - 3,81 \times 10^{-3} \text{ K} = (648 - 3,81 \times 10^{-3}) \text{ K}$$

$$T_s = 647,996 \text{ K}$$

A diferença de temperatura para este catalisador foi apenas de aproximadamente 0,004 K, indicando que praticamente não há diferença entre a temperatura da superfície e a temperatura do fluido.

2. Fenômenos internos.

Para efeitos de transferência de massa e de calor interna se utilizou o critério de Weizt- Hicks para partículas não isotérmicas, dada pela seguinte relação:

$$\frac{r_p \rho_p R^2}{C_{As} D_{eA}} \exp[\gamma\beta/(1+\beta)] \leq 1 \quad \dots\dots\dots (11)$$

Cálculo da taxa média global (r_p) para o catalisador 33HT50Cr650 e temperatura de reação de 375°C.

$$r_p = \frac{F_{A_0} X_A}{W} = \frac{(0,0493 \text{ mol/h}) (0,1873)}{0,5} = 0,0185 \text{ mol/g.h}$$

Cálculo de R:

$$R = d_p/2 = 0,0223/2 = 0,01115 \text{ cm}$$

Cálculo da ρ_p (densidade da partícula)

Assumindo a porosidade do leito (ϵ) igual a 0,45 a densidade da partícula (ρ_s) será:

$$\rho_{\text{leito}} = \frac{m}{v} \quad \frac{\rho_{\text{leito}}}{\rho_{\text{particula}}} = 0,55$$

$$\boxed{\rho_p = 1,08 \text{ g/cm}^3}$$

Cálculo de C_{As}

$$C_{As} = (C_{A_0} + C_A) / 2$$

$$C_{A_0} = 8,372 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C_A = \frac{F_A}{v}$$

$$F_A = 0,0493 \text{ mol/h}$$

$$v = v_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{FT}{FT_0} \right)$$

$$FT_0 = F_{A_0} + F_{I_0} = 3 F_{A_0} = 0,1479 \text{ mol/h}$$

$$v = 9,349 \text{ l/h}$$

$$FT = 0,1678 \text{ mol/h}$$

$$\boxed{C_{As} = 6,8225 \times 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

Cálculo da difusividade efetiva D_{eA} (SMITH, 1956)

$$D_e = \bar{D}_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3\epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \bar{D}_\mu \dots\dots\dots (12)$$

\bar{D}_M = Combinação da difusividade de Knudsen e bulk (região entre a partícula)

\bar{D}_μ = Combinação da difusividade de Knudsen e bulk (região dentro da partícula)

Para a região entre as partículas tem se:

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{\mathcal{D}_{AB}} + \frac{1}{(\mathcal{D}_K)_M} \dots\dots\dots (13)$$

Para a região dentro a partícula tem-se:

$$\frac{1}{\bar{D}_\mu} = \frac{1}{\mathcal{D}_{AB}} + \frac{1}{(\mathcal{D}_K)_\mu} \dots\dots\dots (14)$$

Para um sistema monodisperso, pode ser aplicado o modelo de poro aleatório para este catalisador que apresenta somente uma região de tamanho de poros. Assim, $\varepsilon_\mu = 0$ e a equação (12) se reduz a:

$$D_e = \bar{D}_M \varepsilon_M^2 \dots\dots\dots (15)$$

Substituindo valores na equação (13) para calcular \bar{D}_M

$$\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{\text{Etanol} - N_2} = 0,4799 \text{ cm}^2/\text{s} \qquad a = dp/2 = 37,5 \text{ \AA}$$

$$(\mathcal{D}_K)_M = 9,7 \times 10^3 a \left(\frac{T}{M_{\text{Etanol}}} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (16)$$

Na região de 75 Å:

$$(\mathcal{D}_K)_M = 9,7 \times 10^3 (37,5 \text{ \AA}) \left(\frac{10^{-8} \text{ cm}}{1 \text{ \AA}} \right) \left(\frac{648 \text{ K}}{46} \right)^{1/2} = 0,0136 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Logo:

$$\bar{D}_M = 0,0132 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\varepsilon_M = V_{\text{mesoporos}} \rho_P$$

$$\varepsilon_M = 0,6764 \frac{(\text{cm}^3)}{(\text{g})} (1,08) \frac{(\text{g})}{(\text{cm}^3)}$$

$$\varepsilon_M = 0,73$$

Substituindo valores na equação 15, se tem:

$$D_e = 7,034 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cálculo de γ e β

$$\gamma = \frac{E}{R_g T_s} \dots\dots\dots (17)$$

E= Energia de ativação

R_g = Constante dos gases ideais = 1,987 cal/mol K

T_s = Temperatura do sólido

Foi calculada a energia de ativação para o catalisador 33HT50Cr650

$$E = 19725,15 \text{ cal/mol}$$

Logo substituindo valores na equação (17):

$$\gamma = 15,32$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{K_e T_s} \dots\dots\dots (18)$$

Cálculo do K_e do Gráfico 11,5 (SMITH, 1956) para $\varepsilon = 0,45$

$$K_e = 0,0654 \text{ BTU/h.ft.}^\circ\text{F}$$

$$K_e = 2,60337 \times 10^{-3} \text{ Kcal/cm.s.K}$$

$$\beta = \frac{(-8,114) \text{ Kcal/mol} (7,034 \times 10^{-3}) \text{ cm}^2/\text{s} (6,8225 \times 10^{-3}) \text{ mol/l}}{(2,60337 \times 10^{-7}) \text{ Kcal/cm.s.K} (648) \text{ K}} = -2,308 \frac{\text{cm}^3}{\text{l}} \left(\frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3} \right)$$

$$\boxed{\beta = -2,308 \times 10^{-3}}$$

Substituindo valores na equação 11 tem-se:

$$\frac{(0,0185) \text{ mol/g.h} (1,08) \text{ g/cm}^3 (0,01115)^2 \text{ cm}^2}{(6,8225 \times 10^{-3}) \text{ mol/l} (7,034 \times 10^{-3}) \text{ cm}^2/\text{s}} \exp^{-0,0354} \leq 1$$

$$0,0518 \frac{1 \text{ s}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}} \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ l}} \right) \exp^{-0,0354} \leq 1$$

$$\boxed{0,0139 \leq 1}$$

Conclui-se que os efeitos difusivos internos de transferência de calor e de massa são desprezíveis devido ao valor encontrado ser muito menor que 1.

Tabela V.1. Resumo dos cálculos de transferência de massa e calor externas.

Amostra	$X_{\text{total}(3h)}$ (%)	$r_{\text{aw}}=r_p$ mol/g.h)	C_b-C_s (mol/l)	ΔH_r (Kcal/mol)	$T_s - T_b$ (K)
33HT0Cr650	19,14	0,018874	1,557E-06	-2,685	1,401E-02
33HT5Cr650	24,96	0,024613	2,031E-06	2,035	-1,385E-02
33HT10Cr650	23,93	0,023597	1,947E-06	3,483	-2,272E-02
33HT50Cr650	18,73	0,018469	1,524E-06	8,114	-4,144E-02
33HT80Cr650	10,79	0,010640	8,780E-07	12,150	-3,574E-02
33HT100Cr650	6,22	0,006133	5,061E-07	14,254	-2,417E-02
25HT0Cr650	24,21	0,023873	1,970E-06	-3,960	2,614E-02
25HT5Cr650	27,00	0,026624	2,197E-06	0,517	-3,806E-03
25HT10Cr650	25,08	0,024731	2,041E-06	1,545	-1,056E-02
25HT50Cr650	20,23	0,019949	1,646E-06	6,373	-3,515E-02
25HT80Cr650	10,76	0,010610	8,755E-07	11,570	-3,394E-02
25HT100Cr650	8,37	0,008254	6,811E-07	12,839	-2,930E-02
20HT0Cr650	25,45	0,025096	2,071E-06	-3,840	2,665E-02
20HT5Cr650	25,34	0,024987	2,062E-06	-0,149	1,029E-03
20HT10Cr650	25,58	0,025224	2,081E-06	1,172	-8,174E-03
20HT50Cr650	18,24	0,017986	1,484E-06	6,790	-3,377E-02
20HT80Cr650	10,66	0,010512	8,674E-07	11,378	-3,307E-02
20HT100Cr650	8,61	0,008490	7,006E-07	12,728	-2,988E-02