



**10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**  
22 a 24 de setembro de 1999  
Salvador – Ba

**Volume 1**  
**Trabalhos Científicos**

- . Catálise em Óxidos/Sulfetos
- . Catálise em Metais/Catalisadores Mássicos e Suportados
- . Catálise Homogênea/Polimerização
- . Peneiras Moleculares
- . Outros

**Volume 2**  
**Sessão de Painéis**

- . Catálise em Óxidos/Sulfetos
- . Catálise em Metais/Catalisadores Mássicos e Suportados
- . Catálise Homogênea/Polimerização

**Volume 3**  
**Sessão de Painéis**

- . Peneiras Moleculares
- . Outros
- . Trabalhos de Aplicação Industrial
- . Trabalhos de Recentes Resultados de Pesquisa
- . Conferências Plenárias
- . Trabalhos Convidados



APOIO



CO-PATROCÍNIO



Degussa-Hüls



CONGRESSO Brasileiro de Catálise, 10, Salvador, 1999.

Anais, Rio de Janeiro, IBP/SBCat, 1999

3v. ilust.

Conteúdo. - v1. Trabalhos Científicos. - Catálise em Óxidos/Sulfetos. - Catálise em Metais/Catalisadores Mássicos e Suportados. - Catálise Homogênea/Polimerização. - Peneiras Moleculares. - Outros. - v2. Sessão de Painéis. - Catálise em Óxidos/Sulfetos. - Catálise em Metais/Catalisadores Mássicos e Suportados. - Catálise Homogênea/Polimerização. - v3. Sessão de Painéis. - Peneiras Moleculares. - Outros. - Trabalhos de Aplicação Industrial. - Trabalhos de Recentes Resultados de Pesquisa. - Conferências Plenárias. - Trabalhos Convidados.

I. Catálise - Congressos. I. IBP. SBCat, Rio de Janeiro, gd.

C.D.D. 541.395

A impressão destes anais foi viabilizada pela FINEP - FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS



#### COMISSÃO EXECUTIVA

- . Soraia Brandão (Presidente) – UFBA
- . Luiz Pontes (Vice-presidente) – UNIFACS
- . Alan K. do Nascimento – POLIALDEN
- . Ana Maria Guedes – IBP
- . Antônio Bittencourt – NITROCARBONO
- . Carla Pereira Imbroisi – IBP
- . Charles Diament – OPP/TRIKEM
- . Dilson Cardoso – UFSCar
- . Fernando Lira – COPENE
- . Gian Carlos Gangemi – DETEN
- . Jean Claude Cailleaux – POLITENO
- . José Geraldo Pacheco – UFBA
- . Kenji Takemoto – DEGUSSA
- . Maria Graças C. Rocha – UFBA
- . Maria Luiza S. Corrêa – UFBA

#### COMISSÃO CIENTÍFICA

- . Heloysa Andrade (Presidente) – UFBA
- . Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (Vice-presidente) – PETROBRAS
- . Antônio S. Araújo – UFRN
- . Célio Loureiro – UFC
- . Celmy Barbosa – UFPE
- . Eduardo Nicolau – UFMG
- . Emerson A. Sales – UFBA
- . Jaime Boaventura – UFBA
- . Leticia Suñe – UFBA
- . Maria do Carmo R. Varela – UFBA
- . Meiry Rodrigues – UFPB



10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

Volume 3

Sessão de Painéis

PENEIRAS MOLECULARES

P-005. Passivação da Superfície Externa de Zeólitas através de Tratamentos com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .....	001
Lindoal Domiciano Fernandes e Tabatha Moreira Pacheco	
P-006. Influência da Alumina Não-Estrutural sobre as Propriedades de Zeólitas Y .....	007
Lindoal Domiciano Fernandes e Niomedes Schwambach	
P-027. Estudo da Transalquilação de Benzeno e C9+ Aromáticos sobre Mordenita Comercial .....	014
Suzana M. Domingues, Jaílides M. Britto e Augusto O. Cardoso	
P-036. Impregnação de Platina em Sílica MCM-41 Sintetizada .....	022
Fernando Henrique Pescatori Silva, Elizabete Jordão, Mário de Jesus Mendes e Heloíse de Oliveira Pastore	
P-057. Estabilidade Térmica e Atividade Catalítica de Argila Pilarizada com Complexos de Alumínio e Lantânio .....	030
Sidnei Quezada M. Leite, Lídia Chaloub Dieguez e Rosane A. S. San Gil	
P-060. Transformação do Metilciclohexano sobre Zeólitas USHY e HZSM5 .....	038
Meiry G. F. Rodrigues, Henrique S. Cerqueira, Patrick Magnoux, Dominique Martin e Michel Guisnet	
P-061. Influência do Depósito de Coque sobre as Funções Ácidas e Desidrogenantes de um Catalisador Ga/HZSM5 .....	044
Meiry G. F. Rodrigues, Michel Guisnet e Patrick Magnoux	
P-067. Influência da Preparação do SAPO-5 nas suas Propriedades Catalíticas .....	052
Maritza Montoya Urbina, Dilson Cardoso, Joaquim Pérez-Pariente e Enrique Sastre de Andrés	
P-075. Deslocamento Químico de Espécies Adsorvidas sobre Zeólitas. Formação de Intermediário Alcóxido .....	060
Pierre M. Esteves, Marco A. Chaer Nascimento e Claudio J. A. Mota	
P-079. Mechanism of Alkane Protonation Over Zeolites. A Study of the Kinetic Isotope Effect .....	067
Claudio J. A. Mota, Pierre M. Esteves, Alain Goeppert, Frank Furno e Jean Sommer	
P-080. Estudo da Reatividade de Iodeto de Metila sobre Zeólita .....	075
Raquel Wayand Soares, Claudio J. A. Mota, Ruth L. Martins e Marcos T. Menezes	

P-085. Mecanismo do Craqueamento do <i>n</i> -Hexano sobre Zeólitas HZSM5 Modificadas por Fósforo, Lantânio, Cálcio ou pelo Tratamento Hidrotérmico ..... Roberto Carlos Pontes Bittencourt, Yiu Lau Lam e Martin Schmal	082
P-088. Films de Zeólita ZSM-5 sobre Módulos de Cordierita: Influencia de la Dilución del Medio de Síntesis ..... E. I. Basaldella, A. Kikot, J. F. Bengoa e J. C. Tara	090
P-113. Estudo da Esterificação do Ácido Acético Catalisada por Argilas Ácidas. Influência da Temperatura ..... Rosane A. S. San Gil, Mônica R. M. P. Aguiar, Eduardo C. A. Nunes, Alcino P. Aguiar e Alcides W. S. Guarino	098
P-119. Cinética da Desaluminização Hidrotérmica de Zeólita Y ..... Cristiane Assumpção Henriques, Adriana Gomes Moret, Carlos Eduardo Torres Esteves e José Luiz Fontes Monteiro	104
P-144. Utilização de Técnicas de Planejamento Estatístico para Avaliação e Otimização da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas ..... Esteban Lopez Moreno, José Luiz Monteiro e José Carlos Pinto	112
P-153. Síntese e Caracterização da Peneira Molecular MAPO-5 ..... Dilson Cardoso, Marcus V. Giotto e Sarah P. de O. Rios	120
P-154. Síntese e Caracterização da Peneira Molecular MAPO-11 ..... Dilson Cardoso, Marcus V. Giotto e Romilda Fernandez	128
P-155. Preparação e Propriedades da Peneira Molecular Mg-VPI-5 com diferentes Teores de Magnésio ..... Maristela A. Silva, Marcus V. Giotto, Dilson Cardoso e Heloise de O. Pastore	136
P-157. Isomerização do <i>n</i> -hexano sobre Catalisadores Ni, Pt/HUSY e Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão ..... Vicemário Simões, Maura H. Jordão, Dilson Cardoso, Eduardo Valencia e Arturo Montes R.	144
P-158. Influência da Basicidade na Síntese do Zeolíticoide [Ti, Al] – Beta ..... Dilson Cardoso, Juan C. Torres e Ricardo Pereira	152
P-159. Oxidação do Ciclohexeno com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sobre Catalisadores [Ti, Al] -Beta, Sintetizados com H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ..... Dilson Cardoso e Sergio Luiz Jahn	160
P-163. Acilação do Fenol por Ácido Acético sobre Zeólita Y ..... E. V. Sobrinho, D. Cardoso, E. F. Souza-Aguiar e M. Guisnet	168
P-172. Estudo da Isomerização Esquelética de <i>n</i> -Butenos sobre H-ZSM-5 ..... Mariana Só Martins Graziuso, José Luiz Fontes Monteiro e Carlos Alberto Krahl	176

P-173. Transalquilação entre Benzeno e 1,2,4-Trimetilbenzeno - Efeito das Condições de Alimentação na Seletividade a Tolueno e Xilenos em Reator Catalítico Diferencial ..... Ernesto Antonio Urquieta-González, Olga D'Oliveira da Costa Nunes e Luiz Fernando de Moura	184
P-176. Transformação de <i>n</i> -Butano sobre Catalisadores à Base de Gálio Suportado sobre Zeólitas HZSM-5 ..... Ernesto Antonio Urquieta-González, Simoni Maria Gheno e Arturo Montes	192
P-184. Pirólise do Polietileno sobre H-Chabazita ..... Antonio S. Araujo, Valter J. Fernandes Jr., Roberta A. Medeiros e Marcelo J. B. Souza	200
P-201. Utilização de Zeólitas Y Modificadas na Degradação Catalítica de Poliolefinas ..... Maria Leticia Murta Valle, Maria José O. C. Guimarães, Cristiane M. S. Sampaio, Flávia S. Cabral, Eduardo Falabella S-Aguiar e Eledir V. Sobrinho	208
P-230. Difusão de Hidrocarbonetos Parafínicos em Zeólitas Mesoporosas ..... Célio L. Cavalcante Jr., Neuma M. Silva e Eduardo F. Souza-Aguiar	215
P-238. Selección de Catalizadores para la Síntesis de Acetal a partir de Etanol y Acetaldehído ..... Ulises Sedran, María Rosa Capeletti e Gabriela de la Puente	223
P-248. Influência de Solventes e "Sequestradores" de Radicais Livres na Oxidação de Ciclohexano por Zeólita Ce-Y ..... Emerson Luis Pires, João Carlos Magalhães e Ulf Schuchardt	231
P-254. Zeólitas Básicas como Catalisadores para a Síntese de Intermediários Orgânicos ..... José Luis Fontes Monteiro, Cláudia de Oliveira Veloso, Angelo da Cunha Pinto e Eduardo Nicolau dos Santos	238
P-258. Nitrometano como Molécula Sonda para Distinguir Sítios Básicos em Zeólitas Trocadas com Cátions Alcalinos ..... Ruth Leibsohn Martins, Cláudia de Oliveira Veloso, José Luiz Fontes Monteiro, Cláudio de Araújo Mota e Angelo da Cunha Pinto	244
P-274. Efeito da Acidez e Redutibilidade de Catalisador de Níquel Suportado em Zeólitas Básicas na Conversão do Hexano ..... Patricia do Carmo Borges e Maria Isabel Pais da Silva	252
<b>OUTROS</b>	
P-049. Adsorção e Tratamento de Contaminantes Organoclorados em Filtros de Carvão Ativo: A Hidrogenodescloração Catalítica ..... Rochel M. Lago, Nilton F. Nagem, Ilza Dalmazio e Rodinei Augusti	260
P-063. Caracterização Eletroquímica de Catalisadores não Nobres para a Oxidação Anódica do Hidrogênio e do Metanol ..... Hervé Michel Laborde e Claude Lamy	267

P-071. Modelagem Matemática de Reator de Membrana para Reforma a Vapor de Metanol: Modelo Unidimensional .....	273
Elisabete Moreira Assaf, Hamilton Fernando Zanola e José Mansur Assaf	
P-228. Efeito do Processo de Obtenção de Silício na Produção de Dimetildiclorosilano .....	281
João Guilherme Rocha Poço, João Batista Ferreira Neto, Maria Inês Ré, Daniel Rodrigues, Wagner Aldeia e Paulo de Freitas Nogueira	
P-246. Síntese do Diisopropil Éter sobre Catalisadores Ácidos .....	290
Luiz Eduardo Pizarro Borges, Hemiryan Mayckne de Oliveira, José Luiz Fonte Monteiro e Ayr Manoel Portinho Bentes Jr.	
P-257. Descomposición de NO sobre Catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pd-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	297
C. E. Gigola, A. M. Sica, I. M. Baibich	
P-279. Atividade do Cobre em Catalisadores com Rh/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para Oxi/Redução de Contaminantes Atmosféricos .....	305
R. Cataluña, C. Moro, B. Kickhöfel, J. Soria, A. Martínez-A e V. Cortes	
P-285. Catálise por Resinas Trocadoras de Cátions I: Alquilação de Tolueno com Álcool Benzílico. Elizabeth Roditi Lachter, Valéria Gonçalves Costa, David Tabak e Altivo Pitaluga Junior	313

#### TRABALHOS DE APLICAÇÃO INDUSTRIAL

AI-182. Influência do Catalisador Base e da Carga no Desempenho de Aditivo a Base de ZSM-5.....	321
Marlon B. B. de Almeida, Ricardo D. M. Pimenta e Marcelo A. Torem	
AI-280. Desativação do Catalisador de FCC por Transferência de Vanádio Interpartícula.....	329
Rodolfo E. Roncolato e Yiu Lau Lam	
AI-286. Kinetic Studies of Tame Formation from Methyl Butenes Using a Strong Acid Cation Exchange Resin (Amberlyst® 35) .....	337
Michael R. Landisch, Richard Hendrickson, Mark T. Vandersall e Stephen G. Maroldo	

#### TRABALHOS DE RECENTES RESULTADOS DE PESQUISA

RP-301. Investigação da Influência do Suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre o Comportamento Catalítico do Iridio na Hidrogenação do Tolueno .....	344
David dos Santos Cunha, Ricardo da Silva Barros e Gilberto Marques da Cruz	
RP-302. Desativação de Catalisadores durante a Desidrogenação de n-alcenos em Condições de Equilíbrio Químico .....	346
Donato A.G. Aranda, Alexandre J.M. Vieira e Krishnaswamy Rajagopal	
RP-303. Relacion Actividad Catalitica-Estructura de Zeolitas Mel Modificadas Con Cuplas Metalicas para la Transformacion de Gas Natural .....	348
Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella, Griselda A. Eimer e Julio D. Fernandez	

RP-304. Síntesis de Diacetilo Empleando Catalizadores Zeolíticos de Oxidación Selectiva .....	351
Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella e Andrea R. Beltramone	
RP-305. Novo Composto Misto de Ti(IV) Contendo os Ligantes Ciclopentadienila e Trispirazoliborato: Síntese, Estrutura e Aplicação em Polimerização do Etileno .....	353
Osvaldo L. Casagrande Jr. e Luciano Gomes Furlan	
RP-306. Complexos de Ferro Encapsulados em Zeólita Y: Catalisadores para Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados .....	355
M. J. D. M. Jannini, M. C. Guerrero, A. Lindner e Ulf Schuchardt	
RP-307. Efeito da Presença de Compostos Nitrogenados na Hidroisomerização do N-Hexano sobre Pt-Usy .....	357
Roberto C. P. Bittencourt, Yiu Lau Lam, Martin Schmal e José Luiz Monteiro	
RP-308. Uso de Aluminofosfatos como Suportes para Catalisadores de Hidrotratamento .....	359
Roberto Carlos Pontes Bittencourt e Gustavo Torres Moure	
RP-309. Síntese Hidrotérmica de Zeólitas a partir de Clinoptilolita de Ocorrência Natural.....	361
Maria Angélica S. D. Barros, Reinaldo V. Colemann Jr., Sandro A. O. Pedroza e Nádia R. C. F. Machado	
RP-310. Reforma do CH <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> usando catalisadores de Pt suportados em Perovskites.....	363
Ricardo R. Soares, Susan M. Stagg e Daniel E. Resasco	
RP-311. Modelagem Cinética da Transformação do Propeno sobre a Zeólita HZSM-5 .....	365
C. M. Veloso, L. G. S. Vasconcelos e M. G. F. Rodrigues	
RP-312. Encapsulamento do Complexo Hrh(CO)(Pph <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> em Matrizes de Sílica pelo Processo Sol-Gel. Propriedades Físicas e Catalíticas dos Materiais Obtidos .....	366
Regina Buffon e José Daniel Ribeiro de Campos	
RP-313. Síntese de $\gamma$ -butirolactonas Utilizando Hidrogenação Enantiosseletiva .....	368
Daniel Frederico e Paulo Marcos Donate	
RP-314. Desativação de Catalisadores Cu-Zsm-5 na Reação de Decomposição do Óxido Nítrico ....	370
Suzana M. O. Brito e Heloysa M. C. Andrade	
RP-315. Modelagem e Simulação do Processo de Reforma Catalítica em Reator de Leito Fixo com Desativação do Catalisador por Coque .....	372
Maria de Fátima S. Lopes, Paulo Roberto F. de O. Menezes e Carlos Augusto de M. Pires	
RP-316. Reações de Hidrogenação e Polimerização via Metáteses Catalisadas por <i>Trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ] em Meio CHCl <sub>3</sub> /MeOH .....	374
Benedito S. Lima Neto e Rogério M. Carvalho	
RP-317. Geração <i>in situ</i> de Catalisadores para ROMP a partir de RuCl <sub>3</sub> em Condições Atmosféricas Normais e em Diferentes Solventes Orgânicos .....	376
Benedito S. Lima Neto, Nougá C. Batista, Daniel R. Cardoso e Douglas W. Franco	

RP-318. Avaliação da Zeólita Ferrierita na Reação de Isomerização de Buteno-1 a Isobuteno .....	377
Maria Isabel Pais da Silva, Débora Prado Batista Peixoto e Antonio S. Araújo	
RP-319. Efeito do Sulfato na Cristalização de NaY .....	379
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, José Marcos Moreira Ferreira, Alexandre Figueiredo Costa e Marcelo Cardoso Amaral	
RP-320. Método Não Convencional de Síntese de Materiais Cerâmicos Porosos Utilizados como Suportes Catalíticos - Dados Termodinâmicos .....	380
Maria Conceição Greca, Caetano Moraes e Ana Maria Segadães	
RP-321. Oxidação Seletiva de CO/H <sub>2</sub> sobre Catalisadores Tipo Cu-MFI .....	382
Heloyza Martins C. Andrade e Tânia Regina O. de Souza	

#### CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

Hydrogen Selective Ceramic Membranes: Application to the Transformation of Greenhouse Gases	384
S. Ted Oyama	
Sequence Control in Olefin Polymerization: Alternating and Block Polymers .....	385
Robert Waymouth	
Ruthenium Catalysts on the Path Toward Green Chemistry .....	386
Pierre H. Dixneuf e Christian Bruneau	
A Importância das Reações de Transferência de Hidrogênio para o Processo de Craqueamento Catalítico .....	387
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar	

#### TRABALHOS CONVIDADOS

A Utilização de Carvão Activado como Suporte e como Catalisador .....	398
Isabel Santos Silva	
Desactivación de Catalizadores por Deposito de Coque .....	403
José M. Parera	
Isomerización de Alcanos Livianos sobre Circonia promovida con óxidos .....	407
Nora Fígoli	
Direct Synthesis of Organic Carbonates by Oxidative Carboxylation of Olefins Catalyzed by Metal Oxides: Developing Green Chemistry Based on Carbon Dioxide .....	410
Michele Aresta e Angela Dibenedetto	
Zeolite Catalysts Prepared by the Fluoride Synthesis Route .....	414
Miguel A. Cambor, María-José Diaz-Cabañas e Luis A. Villaescusa	
Powdered Carbons as Supports for Industrially Applied Chemical Catalysts and Electrocatalysts for Fuel Cells .....	420
Peter Panster, Emmanuel Auer, Joerg Pietsch, Michael Gross e Kenji Takemoto	
Silicon Uptake on Refinery Catalysts .....	422
Per Zeuthen e Jaiides Britto	
Optical (UV-visible, NIR and IR) Studies of Catalysts: Control of Preparation, Characterization of the Final Phases and <i>in-situ</i> Examination .....	428
François Bozon-Verduraz	
Difusão em Catalisadores Porosos .....	438
Célio L. Cavalcante Jr.	

#### 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

##### Passivação da Superfície Externa de Zeólitas Através de Tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

- Tabatha Moreira Pacheco<sup>1</sup>
- Lindoval Domiciano Fernandes<sup>1</sup>

#### RESUMO

Amostras comerciais de ZSM-5 (CBV3020) e de mordenita (Valfor CP511-13) foram submetidas a tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, variando-se a relação molar entre o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e o alumínio estrutural da amostra. Verificou-se apenas um ligeiro aumento da relação sílica-alumina (SAR) global com o aumento da severidade do tratamento, enquanto que a SAR da superfície externa aumentava mais acentuadamente até se atingir um patamar. Na série da mordenita, nota-se uma redução do volume de microporos com o aumento da quantidade de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> utilizada, enquanto que não foram observadas alterações significativas na microporosidade para a série da ZSM-5. Isto se deve a maior sensibilidade a bloqueios da estrutura porosa monodimensional da mordenita em relação ao sistema de poros bidimensionais da ZSM-5. Estes bloqueios podem ter sido ocasionados por deposição de sílica durante os tratamentos.

Observa-se que as amostras tratadas com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> foram menos ativas para isomerização do m-xileno. Isto provavelmente se deve à redução do número de sítios ácidos com a desaluminização. Foi observado que todas as amostras apresentaram seletividades para/orto-xileno semelhantes. Isto indica que, nestas condições, os tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> não passivaram a superfície externa da zeólita, já que não houve um aumento suficiente da contribuição dos sítios localizados no interior dos poros para melhorar a seletividade ao p-xileno.

#### ABSTRACT

Commercial ZSM-5 (CBV3020) and mordenite (Valfor CP511-13) samples were submitted to (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> treatments, where the molar ratio between (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and structural aluminum content was varied. A small increase of the global silica-alumina ratio (SAR) as the treatment severity increased was observed, while the external surface SAR increased more accentually until a plateau was reached. In the mordenite series, a decrease in the micropore volume was observed with the increase in the amount of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> used. On the other hand, significant changes in the microporosity were not observed for the ZSM-5 samples, probably because the monodimensional pore system of the mordenite is more sensitive to pore blocking than the bidimensional pore system of

<sup>1</sup> Departamento de Tecnologia Química - Instituto de Tecnologia - UFRRJ.

the ZSM-5. These blocking should be caused by silica deposition during the treatments.

It could be seen that the  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  treated samples were less active for m-xylene isomerization than the parent sample, probably because the reduction of the acid sites number with the dealumination. It was observed that all samples presented similar para/ortho-xylene selectivities. This indicated that, for the conditions studied here, the  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  treatments did not passivate the external surface of the zeolite ZSM-5 as a significant increase in the contribution of the sites located into the pores enough to improve the p-xylene selectivity was not observed.

#### INTRODUÇÃO

A presença de canais e cavidades com dimensões bem definidas nas zeólitas origina, em alguns casos, a propriedade de seletividade de forma<sup>1</sup>. Assim, na reação de isomerização de m-xileno sobre zeólitas ZSM-5 produz-se o p-xileno, que é o isômero de maior interesse industrial, em uma quantidade acima daquela ditada pelo equilíbrio termodinâmico. No entanto, esta seletividade diminui com o aumento da conversão devido à participação dos sítios não-seletivos localizados na superfície externa. Uma forma de se aumentar a seletividade de forma destas zeólitas é utilizar amostras apresentando tamanhos de cristais maiores, nos quais a contribuição da superfície externa para a atividade é reduzida<sup>2-4</sup>. Uma outra forma é passivar a superfície externa através de diversas técnicas. Recentemente, Benazzi *et al.*<sup>5</sup> estudaram a passivação da superfície externa de zeólitas, por tratamentos com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , visando à redução da contribuição das reações secundárias que ocorrem na hidroisomerização de etilbenzeno a xilenos. Os tratamentos com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  desaluminizam preferencialmente a superfície externa da zeólita<sup>6-11</sup>, tendendo desta forma a passivá-la.

Neste trabalho, foi feito um estudo da passivação da superfície externa de amostras de mordenita e de ZSM-5 por tratamentos com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , visando ao aumento da seletividade ao isômero p-xileno destas zeólitas na reação de isomerização de xilenos.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Como amostras de partida foram usadas duas zeólitas comerciais. A mordenita utilizada foi uma zeólita na forma ácida (Valfor CP511-13) fornecida na forma de pó e que apresentava SAR igual a 13,6. Na série da ZSM-5 foi utilizada uma  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 (CBV-3020) também fornecida na forma de pó e que possuía SAR igual a 30,3.

#### PREPARO DAS AMOSTRAS

Para o preparo das amostras, 10 g de zeólita foram suspensas em 200 cm<sup>3</sup> de uma solução de acetato de amônio 5 M. Esta suspensão foi aquecida a 70-75°C, adicionando-se, em seguida, uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  0,3 M durante 90 minutos. A quantidade de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  foi calculada em função da sua relação estequiométrica com o alumínio estrutural (0,2, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 vezes a quantidade estequiométrica). Após a adição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , esta suspensão foi mantida por 4 horas sob refluxo, sendo em seguida filtrada e lavada exaustivamente com H<sub>2</sub>O a 80°C. A torta resultante foi colocada em uma estufa a 100°C por uma noite para secar.

#### CARACTERIZAÇÃO

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro PW1407 da Phillips.

Nas análises de difração de raios X foi utilizado um difratômetro Phillips PW1729, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  a 40 kV e 40 mA, a varredura sendo feita a 0,1°(2θ)/s.

Os espectros no infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro NICOLET modelo 710 FT. Para a análise era feita uma pastilha auto-suportada da amostra de zeólita diluída em KBr.

A composição superficial das zeólitas foram medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O espectro de XPS foi adquirido a temperatura ambiente usando um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1257 com um analisador hemisférico operado com fonte de raios X  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV).

O aparelho ASAP 2400 da Micromeritics forneceu as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e, através destas, determinou a área superficial e a porosidade das amostras.

#### AVALIAÇÃO CATALÍTICA

As amostras foram avaliadas utilizando a reação de isomerização de m-xileno a 300°C como teste catalítico.

Antes da reação, o catalisador era submetido a uma calcinação a 450°C, sob fluxo de nitrogênio (200 cm<sup>3</sup>/min), por uma hora, sendo o aquecimento feito com um patamar de 30 minutos a 350°C. Para a reação, foi utilizado um reator tubular de vidro, empregando-se o nitrogênio como gás diluente (razão molar N<sub>2</sub>/m-xileno igual a 4,0). Os produtos eram recolhidos através de um condensador a 3, 5, 7, 9, 11, 20, 30, 45 e 60 minutos de reação, sendo cada amostragem feita em um período de dois minutos. Estas amostras eram, então, analisadas por um cromatógrafo a gás equipado com coluna capilar HP-INNOWax de 60 m de comprimento e com um detector de ionização de chama.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas medidas por fluorescência de raios X e por XPS e a análise textural, determinada por adsorção de nitrogênio. Além disto, são apresentados nesta tabela a relação entre o  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  e o alumínio estrutural e o volume de solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  utilizado para o preparo de cada amostra. Pela tabela observa-se que houve desaluminização com os tratamentos, sendo que aqueles mais severos produziram amostras ligeiramente mais ricas em sílica. No entanto, não foi obtida uma remoção completa do alumínio estrutural, mesmo para o tratamento em que foi utilizada uma quantidade de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  igual a duas vezes a quantidade estequiométrica de alumínio na amostra. Pelos valores de SAR por XPS, observamos uma desaluminização preferencial da superfície externa das amostras de ZSM-5, sendo que os maiores gradientes de concentração de alumínio foram obtidos nos tratamentos que utilizaram uma maior quantidade de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Contudo, em nenhum

Tabela 1 - Composição química e análise textural das amostras, assim como seu modo de preparo.

Amostra	Preparação		SAR		Área (m <sup>2</sup> /g)		Volume microporos (cm <sup>3</sup> /g)
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /Al	Volume (cm <sup>3</sup> )	Global	XPS	BET	Externa	
H-MOR	-	-	13,6	-	476	64	0,192
HMF300	0,2	16,71	14,4	-	452	70	0,193
HMF200	0,5	33,42	14,7	-	434	58	0,175
HMF100	1,0	66,85	14,9	-	393	39	0,165
HMF400	1,5	100,27	15,2	-	376	44	0,156
HMF500	2,0	133,70	15,4	-	341	45	0,138
ZSM-5	-	-	30,3	-	391	131	0,120
MFI300	0,2	8,7	33,8	31,8	397	119	0,128
MFI200	0,5	17,3	42,1	54,3	393	108	0,131
MFI100	1,0	34,7	43,2	69,3	379	95	0,130
MFI400	1,5	52,1	43,9	66,2	371	93	0,128
MFI500	2,0	69,4	42,4	66,9	368	98	0,126

dos tratamentos todo alumínio localizado na superfície externa foi removido. Esta maior SAR de superfície, quando comparada com a SAR global, pode também ser devida a um depósito de sílica na superfície externa da amostra durante o tratamento, como já observado em outros trabalhos na literatura<sup>3-5</sup>. Os difratogramas de raios X das amostras tratadas não apresentaram alterações significativas em relação à amostra de partida. Isto indica que a cristalinidade foi mantida.

Na Tabela 1 observamos dois comportamentos distintos em relação às propriedades texturais de cada uma das séries de amostras. Na série da mordenita, nota-se uma diminuição tanto da área superficial quanto do volume de microporos com o aumento da severidade do tratamento. Na série da ZSM-5, os valores de área superficial e de volume de microporos praticamente não se alteram, ocorrendo somente uma ligeira diminuição da área superficial. Isto provavelmente se deve a uma deposição de sílica sobre a superfície externa das amostras durante o tratamento, sendo esta mais acentuada naqueles que utilizaram uma maior quantidade de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. A mordenita, por apresentar um sistema poroso monodimensional, é mais sensível ao bloqueio na abertura de seus poros. Nesta zeólita, uma pequena quantidade de material depositado na superfície externa, tampando a abertura de um poro, pode bloqueá-lo completamente para adsorção de nitrogênio. A ZSM-5 é menos sensível a este tipo de bloqueio por apresentar um sistema de poros bidimensional.

#### AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Na Tabela 2 encontram-se os resultados obtidos com o teste catalítico realizado com as amostras de ZSM-5. Observa-se que a conversão, medida nas mesmas condições de velocidade espacial e de temperatura, diminui com o aumento da severidade do

Tabela 2 - Conversão e rendimentos da reação de isomerização/desproporcionamento de m-xileno obtidos a WHSV = 670 g/g<sub>cat</sub>/h.

Amostra	ZSM-5	MFI100	MFI200	MFI300	MFI400	MFI500
Conversão (%)	36,6	16,2	23,0	33,1	12,5	11,3
Seletividade p/o	2,8	3,1	2,9	2,7	2,6	2,8
Rendimento (%)						
Benzeno	0,11	0,11	0,11	0,11	0,14	0,14
Tolueno	0,51	0,53	0,52	0,58	0,67	0,72
p-Xileno	26,3	11,6	16,4	23,4	8,16	7,44
o-Xileno	9,51	3,77	5,72	8,70	3,12	2,66
TMB	0,18	0,30	0,27	0,36	0,42	0,39

tratamento com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, indicando uma redução na atividade catalítica das amostras tratadas. Pelo fato de na análise textural ter sido observado que todas as amostras apresentavam porosidade e área superficial semelhantes, conclui-se que esta diminuição de atividade se deve a redução da densidade de sítios ácidos resultante da extração de alumínio estrutural. Além disso, os tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, por depositarem sílica na superfície externa do catalisador, poderiam aumentar as restrições difusivas para as moléculas reagentes. Portanto, para os catalisadores submetidos aos tratamentos mais severos, espera-se a deposição de uma quantidade maior de sílica e, conseqüentemente, maiores restrições à difusão. Por outro lado, uma maior restrição à difusão deveria aumentar a seletividade para orto-xileno. Como não foram observadas variações significativas desta seletividade conclui-se que a deposição de sílica, caso tenha ocorrido, foi em um nível insuficiente para afetar a difusividade.

Foi observado que todas as amostras apresentaram valores muito próximos de seletividade para orto-xileno e que estes não variaram significativamente na faixa de conversões utilizadas, independentemente do tratamento a que foram submetidas. Também verificou-se que os tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> removeram preferencialmente o alumínio localizado próximo à superfície externa da zeólita. Desta forma, deveria haver um aumento da seletividade de forma devido à diminuição da participação dos sítios externos não seletivos na atividade catalítica. Tal aumento de seletividade não foi observado provavelmente devido ao fato da amostra de partida apresentar SAR bastante alta. Além disso, um tamanho de cristal suficientemente grande faria com que a participação da superfície externa na atividade catalítica fosse desprezível, mesmo no caso da amostra sem tratamento.

#### CONCLUSÕES

Os tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> extraíram preferencialmente o alumínio localizado na superfície externa da amostra de ZSM-5, como evidenciado por XPS. Desta forma, a atividade catalítica desta superfície externa deveria, também, diminuir, aumentando a participação dos sítios ácidos localizados no interior do cristal da zeólita, que apresentam seletividade de forma. No entanto, para as condições estudadas, não foram observadas alterações significativas na seletividade para orto-xileno. Isto pode ser

devido ao fato da amostra inicial apresentar SAR alta ou, ainda, possuir um tamanho de cristal bastante grande, fazendo com que a participação dos sítios externos seja desprezível.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPERJ pelo auxílio financeiro. Somos gratos a Carlos André Perez (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises por XPS e a Fábrica de Catalisadores Carioca pelas análises por DRX e textural. T.M. Pacheco agradece ao CNPq pela concessão de uma bolsa IC/PIBIC.

#### REFERÊNCIAS

1. S.M. Csicsery, em: "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J.A. Rabo, ACS Monograph 171, 1976, 680.
2. J.P. Gilson e E.G. Derouane, *J. Catalysis*, 1984, 88, 538.
3. M. Farcasiu e T.F. Degnan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27, 45.
4. C. Herrmann, J. Haas e F. Fetting, *Appl. Catalysis*, 1987, 35, 299.
5. E. Benazzi, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, F.R. Ribeiro e M. Guisnet, em: "Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites", Eds. L.Bonneviot & S. Kaliaguine, Elsevier Science B.V., 1995, 393.
6. G. Garralón, V. Fornés e A. Corma, *Zeolites*, 1988, 8, 268.
7. Q.L. Wang, M. Torrealba, G. Giannetto, M. Guisnet e G. Perot, *Zeolites*, 1990, 10, 703.
8. Q.L. Wang, G. Giannetto e M. Guisnet, *Zeolites*, 1990, 10, 301.
9. B. Chauvin, M. Boulet, P. Massiani, F. Fajula, F. Figueiras e T.D. Courières, *Journal of Catalysis*, 1990, 126, 532.
10. A. Corma, V. Fornés e F. Rey, *Applied Catalysis*, 1990, 59, 267.
11. A.C.A. Muller, C.A. Henriques, L.V. Mattos, Z.M.M. Noronha, R.L. Martins, S.C. Menezes e J.L.F. Monteiro, *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, 1995, vol. 1, p270.

## 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

### Influência da Alumina Não-estrutural sobre as Propriedades de Zeólitas Y

- Niomedes Schwaback<sup>1</sup>
- Lindoval Domiciano Fernandes<sup>1</sup>

#### RESUMO

Uma amostra de zeólita Y (USY) apresentando relação molar sílica-alumina (SAR) global igual a 5,6 e SAR de rede igual a 10,8 foi submetida a um tratamento com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  visando à remoção de toda sua alumina extra-rede (ALER). A amostra resultante teve incorporada ALER em 3 níveis por meio de troca iônica com  $\text{AlCl}_3$  e as amostras trocadas foram calcinadas a 400, 500 e 600°C na presença de ar. A SAR de rede da amostra tratada com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  foi superior a da amostra de partida USY, indicando a extração de alumínio estrutural, além de ALER. Foi observado que a SAR de rede era ligeiramente maior para as amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas. Este aumento de SAR de rede foi evidenciado pelo deslocamento das bandas estruturais no infravermelho para frequências maiores e pela diminuição do parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ). A adsorção de nitrogênio indicou que todas as amostras tratadas apresentaram valores muito próximos de volume de microporos, bem como de área superficial específica (BET) e externa (*t-plot*). Quanto à atividade, foi observado que as amostras trocadas com  $\text{AlCl}_3$  eram menos ativas para isomerização/desproporcionamento de m-xileno.

#### ABSTRACT

A zeolite Y sample (USY) presenting bulk silica-alumina molar ratio (SAR) equal to 5,6 and framework SAR equal to 10,8 was submitted to a  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  treatment aiming at removal of all its extraframework alumina (EFAL). The sample obtained had EFAL incorporated in 3 levels by ion exchange with  $\text{AlCl}_3$  and the exchanged samples were calcined at 400, 500 and 600°C in air. The framework SAR of the sample treated with  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  was higher than that of the parent sample USY. This indicated that, during  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  treatment, besides EFAL extraction, occurred some framework aluminum removal. A slight increase of framework SAR as calcination temperature increased was observed. This was evidenced by a shift of the infrared structural bands to higher frequencies and by shrinkage of the unit cell parameter ( $a_0$ ). Nitrogen adsorption indicated that all samples presented very close micropore volume, BET and external surface area values. It could be seen that the  $\text{AlCl}_3$  exchanged samples were less active for m-xylene isomerization/disproportionation than the parent one.

<sup>1</sup> Departamento de Tecnologia Química - Instituto de Tecnologia - UFRJ.

## INTRODUÇÃO

Um dos tipos de tratamentos pós-síntese de zeólitas mais estudados é a desaluminização. Isto ocorre porque a relação sílica-alumina (SAR) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de uma zeólita, pois determina várias de suas propriedades físico-químicas e catalíticas<sup>1</sup>. Além das propriedades diretamente relacionadas com a SAR, a desaluminização pode ocasionar alterações indiretas em outras, tais como as propriedades texturais pela formação de mesoporos e a acidez pela presença de espécies de alumina extra-rede (ALER).

O efeito das espécies de alumina extra-rede sobre as propriedades catalíticas de uma zeólita depende de sua quantidade e natureza. Assim, alguns trabalhos relatam o aumento de atividade catalítica devido a interação da ALER com os sítios ácidos de Brønsted estruturais<sup>2-9</sup>, enquanto que outros relatam a diminuição da atividade devido ao bloqueio de poros e a neutralização de sítios de Brønsted. No entanto, não existem trabalhos na literatura onde as propriedades físico-químicas e catalíticas de uma zeólita foram estudadas variando-se a quantidade e a natureza da ALER de forma sistemática.

Neste trabalho, partindo-se de uma amostra apresentando um teor baixo de ALER, foram incorporadas quantidades conhecidas de ALER. As amostras resultantes foram calcinadas a temperaturas diferentes. Desta forma, amostras apresentando diferentes quantidades de ALER, em diferentes graus de condensação, foram obtidas para estudo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### PREPARO DAS AMOSTRAS

Uma amostra de NaY sintetizada segundo Ferreira<sup>10</sup> foi submetida a uma troca iônica com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . A amostra trocada foi tratada hidrotérmicamente a 650°C e novamente trocada com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para redução do teor de sódio, resultando na amostra USY. Esta amostra foi tratada com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  em quantidade suficiente para a extração de toda sua alumina extra-rede (ALER). Este tratamento foi realizado pela adição de uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  0,3 M durante 90 minutos a uma suspensão da zeólita em acetato de amônio 5 M a 70°C. Após a adição, a suspensão era mantida sob refluxo por 4 horas, filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada a 90°C. A torta resultante foi mantida em estufa a 100°C por uma noite para secar. A amostra final foi denominada USYF.

A amostra USYF foi trocada com  $\text{AlCl}_3$  em 3 níveis, sendo este utilizado em quantidade equivalente a 100% (USYF30), 300% (USYF40) e 1000% (USYF50) da capacidade máxima de troca. As amostras trocadas foram, então, calcinadas em 3 níveis de temperatura: 400°C (USYF $\times$ 1), 500°C (USYF $\times$ 2) e 600°C (USYF $\times$ 3), onde  $\times = 3, 4$  ou 5, conforme o nível de troca. Desta forma, nove amostras tratadas foram obtidas no total.

### CARACTERIZAÇÃO

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se um espectrômetro PW1407 da Phillips.

Nas análises por difração de raios X (DRX) foi utilizado um difratômetro Phillips

PW1729, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , a 40 kV e 40 mA, a varredura sendo feita a 0,1°(2 $\theta$ )/s.

Os espectros no infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro NICOLET modelo 2000 FT. Para a aquisição dos espectros na região estrutural era feita uma pastilha auto-suportada da amostra de zeólita diluída em KBr. Para análise da acidez, pastilhas auto-suportadas de 10 mg/cm<sup>2</sup> em uma célula de vácuo (10<sup>-2</sup> kPa) eram utilizadas. Antes da aquisição dos espectros, a amostra era tratada a 400°C por uma noite. A adsorção de piridina era realizada sob pressão de 5 mmHg, sendo o excesso retirado a vácuo mediante aquecimentos consecutivos a 150, 250 e 350°C, cada um deles seguido pelo resfriamento e aquisição do espectro.

Utilizou-se o aparelho ASAP 2400 da Micromeritics para obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e determinação da área superficial e porosidade.

### AVALIAÇÃO CATALÍTICA

As amostras foram avaliadas utilizando-se a reação de isomerização de m-xileno a 350°C como teste catalítico.

Antes da reação, o catalisador era submetido a uma calcinação a 450°C, sob fluxo de nitrogênio (200 cm<sup>3</sup>/min), por uma hora, sendo o aquecimento feito com um patamar de 30 minutos a 350°C. Para a reação, foi utilizado um reator tubular de vidro, empregando-se o nitrogênio como gás diluente (razão molar  $\text{N}_2/\text{m-xileno}$  igual a 4,0). Os produtos eram recolhidos através de um condensador a 3, 5, 7, 9, 11, 20, 30, 45 e 60 minutos de reação, sendo cada amostragem feita em um período de dois minutos. Estas amostras eram, então, analisadas por um cromatógrafo a gás equipado com coluna capilar HP-INNOWax de 60 m de comprimento e com um detector de ionização de chama.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 1 são apresentados a composição química determinada por fluorescência de raios X, o parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) determinado por difração de raios X e as frequências de vibração das bandas estruturais no infravermelho das amostras obtidas, bem como os tratamentos utilizados para sua preparação.

A amostra USY apresentava SAR de rede, determinada por RMN de <sup>29</sup>Si, igual a 10,8. Pela Tabela 1, observa-se que a amostra USYF apresentava SAR global igual a 10,4, próximo ao valor da SAR de rede da amostra USY, indicando uma remoção praticamente completa da ALER. No entanto, os dados de parâmetro de cela ( $a_0$ ) e das bandas estruturais no infravermelho indicam, também, a ocorrência de alguma extração de alumínio estrutural. Assim, esta amostra devia apresentar ainda uma quantidade pequena de alumina extra-rede.

A partir da SAR global das amostras trocadas com  $\text{AlCl}_3$  (USYF30, USYF40 e USYF50) e supondo que sua SAR de rede era igual a da USY (10,8) foram calculados seus teores de alumínio extra-rede. A partir destes pode-se calcular que ocorreu 21,0, 37,1 e 54,9% de troca iônica de  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas amostras USYF30, USYF40 e USYF50, respectivamente. Observa-se uma tendência a diminuição do parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) e um deslocamento das bandas estruturais no infravermelho para frequências

Tabela 1 - Composição química e dados de parâmetro de cela unitária e de frequência de vibração das bandas estruturais no infravermelho.

Amostra	Tratamento	SAR	a <sub>0</sub> (Å)	Bandas estruturais no I.V. (cm <sup>-1</sup> )		
				Global	(1)	(2)
USY	Troca iônica e tratamento hidrotérmico da NaY	5,6	24,55	1050,7	812,4	590,8
USYF	Tratamento da USY com (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10,4	24,46	1054,3	815,5	593,3
USYF30	Troca iônica da USYF com AlCl <sub>3</sub> (100%)	9,72	-	-	-	-
USYF40	Troca iônica da USYF com AlCl <sub>3</sub> (300%)	9,22	-	-	-	-
USYF50	Troca iônica da USYF com AlCl <sub>3</sub> (1000%)	9,13	-	-	-	-
USYF31	Calcinação da USYF30 a 400°C	9,72	24,45	1055,2	816,0	592,7
USYF32	Calcinação da USYF30 a 500°C	9,72	24,43	1061,2	819,4	594,9
USYF33	Calcinação da USYF30 a 600°C	9,72	24,42	1062,9	820,1	599,2
USYF41	Calcinação da USYF40 a 400°C	9,22	24,44	1060,2	818,6	594,9
USYF42	Calcinação da USYF40 a 500°C	9,22	24,48	1063,0	820,9	598,4
USYF43	Calcinação da USYF40 a 600°C	9,22	24,43	1063,9	821,7	601,0
USYF51	Calcinação da USYF50 a 400°C	9,13	24,45	1056,2	815,4	593,8
USYF52	Calcinação da USYF50 a 500°C	9,13	24,45	1061,1	818,4	596,1
USYF53	Calcinação da USYF50 a 600°C	9,13	24,43	1060,8	819,2	597,1

(1) Estiramento assimétrico interno.

(2) Estiramento simétrico externo.

(3) Estiramento simétrico interno.

mais altas com o aumento da temperatura de calcinação, indicando uma pequena desaluminização da rede.

Na Figura 1 são apresentados os espectros no infravermelho obtidos após a adsorção de piridina das amostras USYF e USYF31. Pode-se observar que a amostra USYF praticamente não apresentava acidez de Lewis (banda a 1450 cm<sup>-1</sup>). Isto evidencia que esta amostra possuía um teor baixo de espécies de alumina extra-rede, uma vez que esta normalmente está relacionado à acidez de Lewis. A troca iônica com AlCl<sub>3</sub>, conforme esperado, gerou sítios de Lewis.

Na Tabela 2 são apresentados os dados da análise textural determinados por adsorção de nitrogênio e da acidez medida por espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina. Em relação à área superficial e ao volume de microporos não se observam variações significativas com os tratamentos, com exceção da amostra USYF32, que apresentou uma maior porosidade.

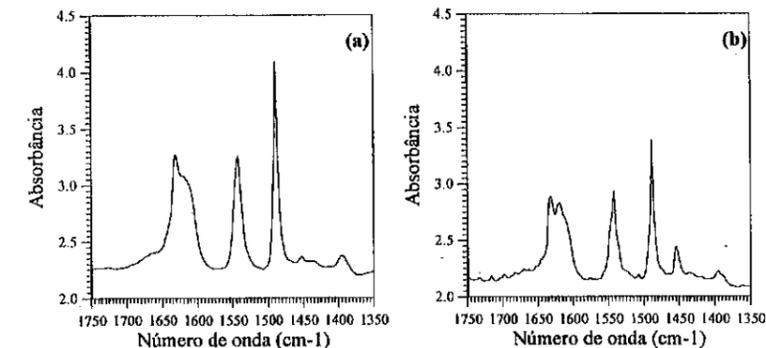


Figura 1 - Espectros no infravermelho com adsorção de piridina das amostras USYF e USYF31

Nota-se, na Tabela 2, uma redução da acidez de Brønsted com o aumento do grau de troca iônica com AlCl<sub>3</sub>, indicando que espécies catiônicas de alumínio estão neutralizando a carga negativa da estrutura da zeólita. No entanto, para as amostras com maior grau de troca isto não foi observado, provavelmente devido a alguma diferença de condensação da ALER ou mesmo algum erro experimental. Observa-se, também, que a acidez de Lewis aumentou a troca iônica, indicando que esta acidez estava relacionada à

Tabela 2 - Análise textural e de acidez das amostras.

Amostra	Área (m <sup>2</sup> /g)		Volume (cm <sup>3</sup> /g) microporos	Acidez μmol(piridina)/g (*)					
	BET	Externa		Brønsted			Lewis		
				150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
USY	655	37	0,288	-	-	-	-	-	-
USYF	591	36	0,262	302	300	270	14,1	12,5	6,3
USYF31	609	47	0,264	228	228	207	42,4	39,2	34,5
USYF32	723	56	0,313	-	-	-	-	-	-
USYF33	629	50	0,270	-	-	-	-	-	-
USYF41	602	47	0,259	132	117	117	42,4	37,7	29,8
USYF42	612	58	0,255	-	-	-	-	-	-
USYF43	613	49	0,264	-	-	-	-	-	-
USYF51	597	51	0,256	168	168	147	39,2	39,2	39,2
USYF52	605	47	0,260	168	168	141	69,1	65,9	53,4
USYF53	601	48	0,260	132	111	111	45,5	37,7	34,5

(\*) Utilizando coeficientes de extinção fornecidos por Emeis<sup>11</sup>.

Tabela 3 - Conversão e rendimentos na isomerização/desproporcionamento de m-xileno obtidos a WHSV = 670 g/(g<sub>cat</sub>·h).

Amostra	USYF	USYF31	USYF41	USYF51	USYF52	USYF53
Conversão (%)	28,5	18,0	15,13	17,75	15,36	13,97
Seletividade p/o	0,87	0,90	0,62	0,85	0,76	0,50
Rendimento (%)						
Benzeno	0,06	0,08	0,19	0,08	0,08	0,07
Tolueno	8,24	5,87	4,16	4,14	4,29	4,16
p-Xileno	6,05	3,40	2,22	2,58	2,72	1,75
o-Xileno	6,93	3,76	3,59	4,23	3,58	3,45
TMB	7,35	5,00	4,93	5,58	4,67	4,53

presença de espécies de alumina extra-rede. Não se observa nenhuma tendência clara da acidez de Lewis com o aumento da temperatura de calcinação. Era de se esperar uma diminuição da acidez com o aumento do grau de condensação da ALER provocada pela maior temperatura de calcinação. O fato disto não ter sido observado pode ser porque as diferenças de temperatura não foram suficientemente grandes ou porque as amostras apresentavam pouca ALER. Com relação à acidez de Brønsted observa-se sua diminuição com o aumento da temperatura de calcinação.

#### AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Na Tabela 3 são apresentados os dados de conversão e rendimentos obtidos a uma mesma velocidade espacial para a reação de isomerização/desproporcionamento de m-xileno. Observa-se que a amostra de partida (USY) apresentou uma conversão maior que aquelas tratadas, indicando uma redução de atividade com a troca iônica com AlCl<sub>3</sub>. Esta redução de atividade está relacionada à diminuição da acidez de Brønsted observada na seção anterior. Observa-se, também, uma ligeira redução da atividade catalítica com o aumento da temperatura de calcinação.

#### CONCLUSÕES

Foram obtidas amostras de zeólita Y apresentando diferentes teores de alumina extra-rede com propriedades texturais semelhantes. Não houve evidências da obtenção de ALER em diferentes graus de condensação, apesar da calcinação ter sido feita em temperaturas distintas. Nestas amostras, a atividade catalítica mostrou ser função da acidez de Brønsted, não sendo observado um aumento da atividade catalítica com a presença da ALER. Com isto, não se evidencia a formação de sítios ácidos mais fortes pela interação da ALER dispersa com os sítios ácidos de Brønsted estruturais.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a R.L. Martins (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises por Espectroscopia no Infravermelho e a Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. pelas análises por DRX e textural.

#### REFERÊNCIAS

1. J. Scherzer, em: *Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity* (ACS Symp. Ser. 248), Eds. Whyte Jr. et al., 1984, 157.
2. C. Mirodatos e D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 39.
3. J.H. Ludsförd, em: *ACS Symposia*, 1990, 35(4), 654.
4. R.M. Lago, W.O. Haag, R.J. Mikovski, D.H. Olsson, S.D. Helling, R.D. Smith e G.T. Kerr, em: *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Zeolite Conference*, Eds. Rurakami et al., 1986, 677.
5. V.L. Zholobenko, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, E. Loeffler, V. Lohse e G.Oehlmann, *Zeolites*, 1990, 10, 304.
6. A. Corma et al., em: *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 94, Eds. H.K. Beyer et al., 1995, 456.
7. B. Wichterlová, J. Novaková, L. Kubellová e P. Jiru, em: *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Zeol. Conf.*, Ed. L.V.C. Rees, 1980, 373.
8. L. Kubelková, S. Beran, A. Maleca e U.M. Mastikhin, *Zeolites*, 1989, 9, 12.
9. K.M. Wang e J.H. Lunsford, *J. Catalysis*, 1972, 24, 262.
10. J.M.M. Ferreira, Tese M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, 1991.
11. A.C. Emeis, *J. Catalysis*, 1993, 141, 347.



## 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

### Estudo da Transalquilação de Benzeno e C9+ Aromáticos sobre Mordenita Comercial

- Suzana M. Domingues<sup>1</sup>
- Jaides M. Brito<sup>1</sup>
- Augusto O. Cardoso<sup>1</sup>

#### RESUMO

A transalquilação de tolueno com aromáticos C9+ utilizando a H-Mordenita tem sido estudada há algumas décadas, sendo este um processo industrial consolidado. A transalquilação do benzeno com estes aromáticos C9+ tornou-se potencialmente interessante com a retração do mercado de benzeno e pelo maior valor agregado dos produtos formados (tolueno e aromáticos C8). Neste trabalho são avaliadas a atividade e a seletividade da H-Mordenita para a reação de transalquilação de benzeno com aromáticos C9+ a diversas condições de velocidade espacial mássica (0,5 h<sup>-1</sup>, 1,0 h<sup>-1</sup>, 1,5 h<sup>-1</sup>), concentração de benzeno na carga (30%, 50%, 70%) e temperatura de reação (350 °C a 470 °C). Os testes foram realizados a uma relação molar H<sub>2</sub>/HC igual a 8 e pressão de reação de 30 kg/cm<sup>2</sup>G. São avaliados também o decaimento catalítico e o potencial para aplicação industrial. Os resultados demonstram melhor atividade às velocidades espaciais mais baixas e com concentrações menores de benzeno. Porém, o aumento da atividade e da seletividade a tolueno com a temperatura é maior para maiores concentrações de benzeno, sendo mais pronunciada à velocidade espacial mais baixa. A seletividade a aromáticos C8, por sua vez, aumenta com a concentração de benzeno apenas à velocidade espacial mais alta, sugerindo que às velocidades espaciais mais baixas existem reações consecutivas com o aromático A8 formado.

#### ABSTRACT

Toluene transalkylation with C9+ aromatics on H-Mordenite have been studied for decades, being this reaction a known industrial process. The transalkylation of benzene with these aromatics C9+ has become potentially interesting with the market reduction of benzene and the higher value of the products formed (toluene and C8 aromatics). In this work, the activity and the selectivity of the H-Mordenite for the reaction of benzene transalkylation with C9+ aromatics are evaluated under several conditions of weight hourly space velocity (0,5 h<sup>-1</sup>, 1,0 h<sup>-1</sup>, 1,5 h<sup>-1</sup>), benzene content in the feed (30%, 50%, 70%), and reaction temperature (350 °C a 470 °C). Tests were conducted at a molar H<sub>2</sub>/HC ratio equals to 8 and a reaction pressure of 30 kg/cm<sup>2</sup>G. It was also evaluated the catalytic decay and the potential for industrial application. Results show better activity at lower space velocities and lower benzene content. Yet, activity and toluene selectivity increase with temperature is greater for higher benzene contents, being favored at the lowest space velocity. The selectivity for C8 aromatics, however, increases with benzene content only for higher space velocities, suggesting that at lower space velocity there are consecutive reactions with the aromatics C8 formed.

<sup>1</sup>COPENE Petroquímica do Nordeste S.A – Gerência Técnica



#### INTRODUÇÃO

A transalquilação é uma reação catalítica que envolve a transferência de grupos alquil através do mecanismo de íons carbônio, ocorre em presença de hidrogênio e é catalisada por zeólitas sintética. Este processo é aplicado industrialmente para a conversão de polialquil benzeno de baixo valor comercial em produtos de maior valor agregado<sup>1</sup>. Como exemplos de processos industriais consolidados temos o desproporcionamento do tolueno e a transalquilação deste com aromáticos com 9 ou mais átomos de carbono<sup>2-7</sup>.

Estudos referentes à utilização da zeólita Mordenita nas reações de desproporcionamento e transalquilação do tolueno têm sido realizados há algumas décadas<sup>8,9</sup>. A sua aplicação em processos industriais é bastante conhecida e economicamente comprovada pelo baixo valor de mercado do tolueno e maior valor agregado dos produtos como o benzeno e xilenos. Entretanto, apesar da diversidade de utilização do benzeno, tem sido observada nesta década a tendência de retração do mercado pela comprovação de ser este um produto cancerígeno e pelo aumento da oferta.

Dentro deste contexto de mercado foi realizado estudo para avaliar em escala de bancada a reação de transalquilação do benzeno com aromáticos C9+ em Mordenita comercial; embora seja esta uma reação viável, existem poucas publicações na literatura e nenhum processo comercial implantado<sup>10,11</sup>. Estas avaliações foram desenvolvidas com o objetivo de conhecer a reação em questão, levantar as condições reacionais otimizadas e avaliar economicamente a sua potencialidade como prospecção tecnológica para futura utilização em unidade industrial.

A H-Mordenita foi a zeólita escolhida pela experiência da sua utilização na reação com o tolueno; esta experiência direcionou a escolha das condições iniciais em que a reação foi submetida como temperatura, pressão e relação H<sub>2</sub>/HC. Neste trabalho são apresentados os resultados da atividade catalítica do catalisador comercial em velocidade espacial, temperatura e relação benzeno:C9+, variadas, demonstrando a sua atividade e seletividade aos produtos de interesse como o tolueno e os aromáticos C8. A viabilidade de sua aplicação em condições comerciais é também discutida.

#### EXPERIMENTAL

##### Sistema Reacional

Um catalisador comercial baseado em H-Mordenita foi inicialmente submetido a um procedimento de secagem com nitrogênio à 350 °C por uma hora. O material foi utilizado em forma de "pellets" cilíndricos de 1,6 mm de diâmetro e 5 mm em média de comprimento. A massa de catalisador usada variou de 10 a 15 g.

As propriedades catalíticas deste sólido foram testadas em uma unidade de bancada com reator do tipo CSTR, com controle automático de pressão e temperatura.

O sistema reacional dispõe de um vaso de secagem da carga utilizando como adsorvente a zeólita A4, e um vaso para pré-aquecimento da mistura (hidrocarbonetos + hidrogênio). Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatógrafo à gás equipado com uma coluna capilar de metil-silicone de 50m e detector de ionização de chama. O sistema analítico usado para identificação dos componentes utilizou o

princípio de índice de retenção relativo aplicado à cromatografia gasosa capilar de alta resolução<sup>12-14</sup>.

#### Preparação da carga reagente

Na preparação das diferentes composições de carga reagente, utilizou-se benzeno com pureza de 99,8%, proveniente da unidade de extração de BTX da COPENE, e uma corrente de aromáticos C9+, subproduto da unidade de Reforma Catalítica. A composição média desta corrente é: A8:0,4%; propil-benzeno: 7,3%; etil-tolueno:40,9; trimetilbenzeno: 48,2%; A10+: 3%; indano: 0,2%. Foram utilizadas neste trabalho misturas de carga reagente com concentração de benzeno de 30, 50 e 70% em peso.

#### Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos foram conduzidos à pressão de 30 kg/cm<sup>2</sup> e relação molar H<sub>2</sub>/hidrocarboneto igual a 8. Antes dos testes o catalisador foi submetido a uma ativação com H<sub>2</sub> a 350 °C por uma hora. A escolha das condições de pressão e temperatura deste estudo foram baseadas em experiência com a reação de transalquilação de tolueno e Aromáticos C<sub>9</sub>. Optou-se por uma relação molar hidrogênio/hidrocarboneto de 8 para minimizar os efeitos de coqueamento da Mordenita.

A investigação foi conduzida em duas etapas conforme apresentado a seguir:

#### Etapa 1

A atividade e seletividade da reação foram obtidas para cada composição de carga, utilizando-se uma temperatura reacional fixa e variando-se a velocidade espacial. Temperatura : 350 °C  
Velocidade espacial mássica : 0,5 h<sup>-1</sup>, 1,0 h<sup>-1</sup> e 1,5 h<sup>-1</sup>.  
Concentração de benzeno na carga : 30, 50, 70% em peso

#### Etapa 2

Para a realização desta etapa, foram selecionados os conjuntos de condições de composição de carga e velocidade espacial da etapa 1 que apresentaram melhores potencialidades de produção. Foram considerados também nesta seleção critérios específicos e disponibilidade de cada um dos componentes da carga.

Avaliou-se o comportamento reacional à temperaturas entre 350 a 470 °C, nas velocidades espaciais 1,0 h<sup>-1</sup> e 1,5 h<sup>-1</sup> utilizando a composição de carga de 70% em peso de benzeno, e a velocidade espacial de 1,0 h<sup>-1</sup> para a concentração de 50% de benzeno.

Após a temperatura de 470 °C, retornou-se à temperatura inicial de 350 °C em todos os testes, para avaliar a desativação do catalisador e o impacto na atividade e seletividade. Foram obtidas 10 amostras em média a cada nova condição experimental, com intervalo de uma hora entre elas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa do estudo foi avaliado o efeito da concentração de benzeno e da velocidade espacial mássica na atividade e seletividade do catalisador H-Mordenita comercial. A Figura 1 mostra uma maior atividade à velocidade espacial mais baixa (0,5h<sup>-1</sup>) e à menor concentração de benzeno na carga. Além disso, à velocidade de 1,5 h<sup>-1</sup> a variação da conversão total é mínima com a concentração de benzeno, provavelmente pela baixa temperatura de reação utilizada nesta primeira etapa.

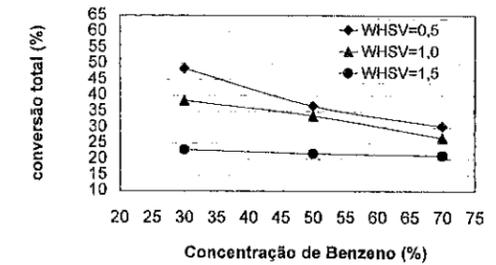


Figura 1 : Conversão total com a concentração de benzeno à temperatura de 350 °C

Na Figura 2, observa-se um aumento da seletividade a tolueno com a concentração de benzeno; este aumento torna-se mais pronunciado à velocidade espacial mais baixa. Este comportamento sugere que a elevadas concentrações de C9+, há um favorecimento de reações de desproporcionamento ou transalquilação destas moléculas maiores em detrimento da reação com o benzeno. A seletividade a aromáticos C8 apresentada na Figura 03 apresenta um comportamento diferente do apresentado para o tolueno. Observa-se o aumento da seletividade com a concentração de benzeno apenas à velocidade espacial mais elevada. Sugere-se que às velocidades espaciais mais baixas haja a conversão do A8 formando tolueno.

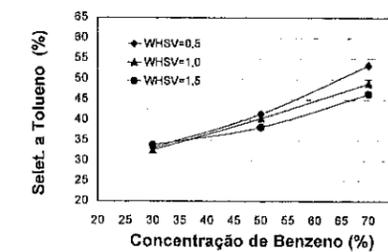


Figura 2: Seletividade a tolueno com a concentração de benzeno à temperatura de 350 °C

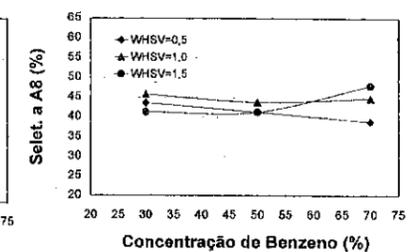


Figura 3: Seletividade a A8 com a concentração de benzeno à temperatura de 350 °C

Na segunda etapa do experimento, foram exploradas as condições da etapa 1 que poderiam ser viáveis comercialmente dentro das limitações específicas de uma planta industrial. Nestas condições de concentração de benzeno e velocidades espaciais escolhidas variou-se a temperatura de reação na faixa de 350 a 470 °C, para avaliar o efeito desta variável na atividade e seletividade. Além disso, observou-se o decaimento da atividade do catalisador pela desativação por coque com o retorno à temperatura inicial de reação após cada teste.

A Figura 4 mostra o aumento da atividade com a temperatura para as concentrações de benzeno de 50% e 70% estudadas à velocidade espacial de 1,0 h<sup>-1</sup>. Observa-se uma maior sensibilidade à temperatura para concentrações maiores de benzeno, como demonstra a Figura 5. Esta sensibilidade é menor para a conversão de C9+ (Figura 6). Entretanto, percebe-se que a contribuição da conversão de C9+ é determinante para o aumento da conversão total, já que estas moléculas maiores são mais reativas do que o benzeno. O decaimento da atividade catalítica após o retorno da temperatura é também demonstrado nestas três Figuras.

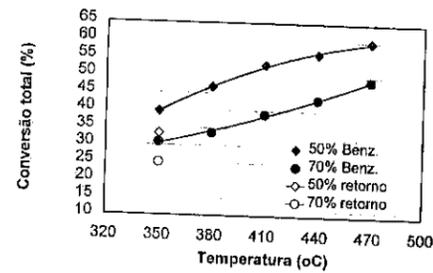


Figura 4: Efeito da temperatura na conversão total à velocidade espacial de 1,0 h<sup>-1</sup>

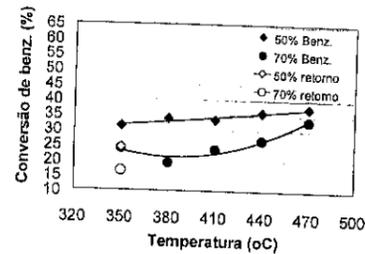


Fig. 5 Conversão de Benzeno em função da temperatura, à WHSV=1h<sup>-1</sup>

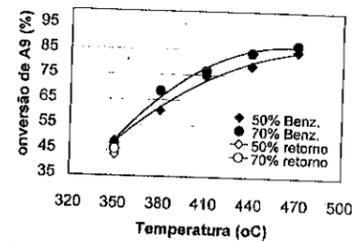


Fig. 6 Conversão de A9 em função da temperatura, à WHSV=1h<sup>-1</sup>

A Figura 7 mostra a seletividade a tolueno em função da temperatura a diferentes concentrações de benzeno. Percebe-se que a seletividade aumenta até a temperatura de 440 °C para as duas concentrações de benzeno. Nas temperaturas mais elevadas não há ganho de seletividade a tolueno, independente da concentração de benzeno. Este comportamento é oposto para a seletividade a A8, conforme mostrado na Figura 8, deixando evidente o direcionamento da reação para a formação de tolueno, provavelmente através de reações consecutivas.

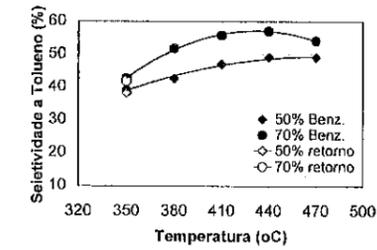


Fig. 7 Seletividade a tolueno em função da temperatura à WHSV=1,0 h<sup>-1</sup> e diferentes concentrações de benzeno,

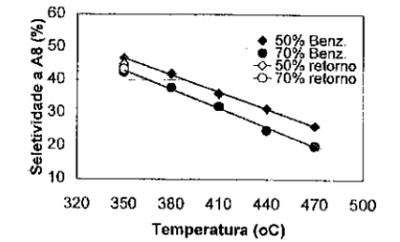


Fig. 8 Seletividade a A8 em função da temperatura à WHSV=1,0 h<sup>-1</sup> e diferentes concentrações de benzeno

O efeito da temperatura sobre a atividade a diferentes velocidades espaciais é mostrado na Figura 9 para a concentração de benzeno de 70%. Observa-se que à velocidade espacial de 1,5 h<sup>-1</sup> a elevação de temperatura tem um maior efeito na atividade. Confirma-se com estes resultados a razão da baixa variação da atividade com a concentração de benzeno à temperatura de 350 °C e velocidade de 1,5 h<sup>-1</sup> demonstrada na etapa 1.

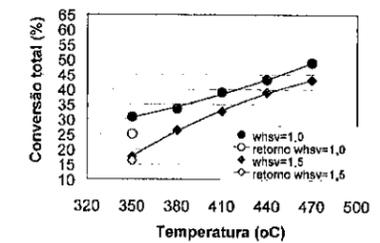


Fig. 9 Efeito da temperatura na conversão total à diferentes velocidades espaciais para concentração de 70% de benzeno

O efeito da velocidade espacial sobre a seletividade a tolueno é mínimo com a elevação da temperatura, conforme mostra a Figura 10. Entretanto, a seletividade a A8 mostrada na Figura 11 é favorecida à velocidade espacial maior, mantendo-se este efeito com a elevação da temperatura. Este comportamento confirma o discutido na Figura 3 e mostra que as reações consecutivas com o A8 formado ocorrem também para as demais velocidades espaciais e concentrações de benzeno estudadas.

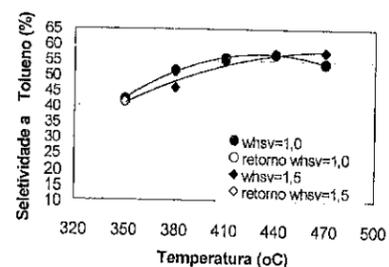


Fig.10 Seletividade à tolueno em função da temperatura à concentração de 70% de benzeno e diferentes valores de velocidade espacial.

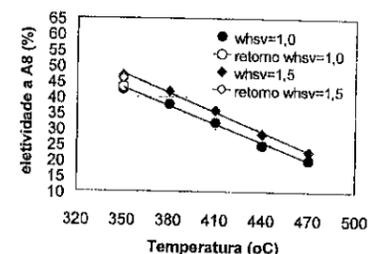


Fig.11 Seletividade à A8 em função da temperatura à concentração de 70% de benzeno e diferentes valores de velocidade espacial

A Figura 12 mostra um exemplo da estabilidade da reação estudada com o tempo e a frequência do monitoramento analítico. O sistema apresenta-se bastante estável após 10 horas de reação a uma mesma condição (Temp= 410°C, WHSV=1,0 h<sup>-1</sup> e conc. de 70% de benzeno). Porém, observa-se nos resultados apresentados nas figuras anteriores após os testes de retorno à condição original, que o sistema está sujeito a um decaimento de atividade, resultado da desativação por depósito de coque.

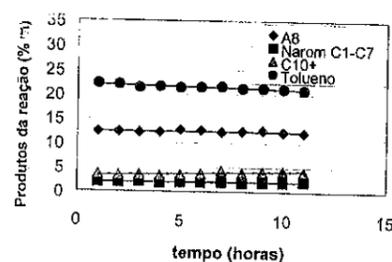


Fig.12 Formação de produtos da reação em função do tempo, à T=410 °C, WHSV=1,0 h<sup>-1</sup>, e concentração de 70% de benzeno

## CONCLUSÕES

O trabalho demonstra que os melhores resultados de atividade para a reação de transalquilação do benzeno com aromáticos C9<sup>+</sup> sobre a H-Mordenita são obtidos à velocidades espaciais mais baixas e menores concentrações de benzeno na carga reagente. A seletividade a tolueno é também favorecida por velocidades mais baixas, porém, aumenta com a concentração de benzeno. A seletividade a aromáticos C8, por sua vez, é favorecida pela maior concentração de benzeno apenas à velocidade espacial mais alta, sugerindo que às velocidades baixas ocorrem reações consecutivas com os compostos A8 formados. A elevação da temperatura favorece a atividade para a reação de transalquilação e a seletividade a tolueno, sendo esta mais pronunciada a maiores concentrações de benzeno. A seletividade a aromáticos C8, por sua vez, tem o efeito inverso, reduzindo com o aumento da temperatura e sendo esta redução mais pronunciada a uma maior concentração de benzeno na carga.

Em todos os testes com elevação de temperatura observou-se a queda de atividade quando do retorno à temperatura inicial, evidenciando a desativação do catalisador por depósito de coque.

## REFERÊNCIAS

1. R. Bandyopadhyay, Y. Sugi, Y. Kubota e B. S. Rao, *Catalysis Today*, 1998, 44.
2. D.I. Burdick e W.L. Leffler, *Petrochemicals in Nontechnical Language*; Pennwell Nontechnical Series, 1990.
3. N. R. Meshram, S. B. Kulkarni e P. Ratnasamy, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1984, 34A.
4. J.T. Brandenburg, H. Junction, R. M. Suggitt, W. Falls, T. M. Leden, *Conversion of Alkylaromatics*, U.S. 3,792,098, 1972.
5. A. Wood, *Chemical Week*; 1994, p. 34.
6. P. Hudec e J. Novansky, *6th International Symposium on Heterogeneous Catalysis*, 1987.
7. J. S. Buchanan, A. W. Chester, T. F. Kinn, S. Mizrah e S. L. Fung, *Heavy Aromatics Processing*, Mobil Oil Corporation, WO 96/24568, 1996.
8. C. V. Berger, *Transalkylation Process with Recycle of C10 Hydrocarbons*, UOP Inc., US 4,341,914, 1982.
9. U. Shanker, D. S. Rawat, J. S. Bawa, R. P. Dabral, K. K. Bhattacharya, *Hydrocarbon Technology*, 1990, 45.
10. R. M. Suggitt, W. Falls, J.D. Odle, *Preparation of Hidrocarbons*, Texaco Inc., U.S. Pat. 3,927,135, 1974.
11. B. R. Cook, W.E. Winter e K.L. Riley, *Transalkylation of Benzene with Heavy Catalytic Naphtha*, Exxon Company; U.S. Patent 5,406,016, 1993.
12. E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 1958, 41.
13. T.C. Gerbino e G. Costello, *J. High Resoln. Chromatogr.*, 1994, 17.
14. S. M. Silva e A. O. Cardoso, em *Anais do 7º Congresso Latino Americano de Cromatografia*, 1998.

## IMPREGNAÇÃO DE PLATINA EM SÍLICA MCM-41 SINTETIZADA

- Fernando Henrique Pescatori Silva<sup>1,II</sup>
- Elizabete Jordão<sup>I</sup>
- Mário de Jesus Mendes<sup>I</sup>
- Heloíse de Oliveira Pastore<sup>III</sup>

**RESUMO**

Peneiras moleculares MCM-41 de sílica pura são sintetizadas e utilizadas como suporte para platina. O processo de deposição utilizado é a impregnação úmida. Os materiais obtidos são tratados termicamente, por redução simples ou calcinação seguida de redução. Como técnicas de caracterização utilizam-se DRX, <sup>29</sup>Si-NMR, BET, TG com DTG, TPR, quimissorção de hidrogênio e titulação de oxigênio. Os mesmos procedimentos são adotados com platina suportada em sílica comercial para comparação. Baixas dispersões de platina são verificadas.

**ABSTRACT**

Pure silica MCM-41 molecular sieves are synthesized and used as support for platinum. The deposition process adopted is wetness impregnation. The materials obtained are thermally treated, with simple reduction or calcination followed by reduction. As characterization techniques, DRX, <sup>29</sup>Si-NMR, BET, TG with DTG, TPR, hydrogen chemisorption and oxygen titration are used. The same procedures were adopted with platinum supported over commercial silica for comparison. Low metallic surface areas are observed for the systems studied.

**INTRODUÇÃO**

Peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 podem ser utilizadas como catalisadores<sup>1,2,3</sup> ou suportes<sup>4</sup> para espécies cataliticamente ativas. Inúmeros estudos na literatura relatam a deposição de metais nobres sobre diversos suportes, dentre os quais zeólitos microporosos. São poucos, entretanto, os estudos em que peneiras moleculares mesoporosas são empregadas como suportes. A utilização desses materiais como suportes ou catalisadores permite que moléculas mais volumosas sejam submetidas a processos catalíticos intrazeolíticos.

Em geral, a deposição de platina em zeólitos e peneiras moleculares se dá através de processos de troca iônica<sup>5</sup>. Meios alternativos de deposição já foram

<sup>I</sup> Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos - Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP

<sup>II</sup> Atualmente na Votorantim Celulose e Papel SA - Célula de Produção de Celulose - Unidade Jacarei

<sup>III</sup> Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas - Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - UNICAMP

desenvolvidos, com baixa repercussão, como a incorporação direta no gel de síntese<sup>6</sup> e CVD<sup>7</sup> (deposição por vapor químico). Processos de impregnação geralmente resultam em materiais com baixa dispersão<sup>8</sup>, o que é atribuído à elevada mobilidade da platina durante a calcinação e, também, à concentração diferencial do metal nos microporos dos zeólitos, onde deve terminar a eliminação do solvente carregador do metal. O problema de baixa dispersão de Pt não deve ocorrer na estrutura MCM-41, que possui canais de 20 a 500Å (37Å neste trabalho) de diâmetro, enquanto um zeólito microporoso apresenta cavidades ou canais que geralmente não ultrapassam 13Å de diâmetro.

Neste trabalho, entretanto, como o suporte é composto apenas por sílica, a troca iônica não pode ser empregada pela ausência de sítios de troca. Procedimentos de impregnação de platina em sílica MCM-41 são raramente descritos na literatura<sup>9</sup>, e mais raros são os estudos de caracterização extensiva de tais catalisadores. Ryoo<sup>10</sup> relata a troca iônica de platina em aluminossilicatos MCM-41 e sua caracterização com difração de raios-X e <sup>129</sup>Xr-NMR adsorvido no material. Seus resultados mostram grande distribuição da platina na superfície do suporte.

Este trabalho contempla as etapas de síntese de peneiras moleculares MCM-41 de sílica pura, a remoção do direcionador orgânico, a impregnação úmida de platina, tratamentos térmicos no metal suportado e todas as etapas de caracterização. O mesmo se faz com a sílica comercial, a critério de comparação.

**EXPERIMENTAL**
**1. SÍNTESE DE SILICATO MCM-41**

Para a síntese da peneira molecular MCM-41 de sílica pura utilizou-se o silicato de tetrametilamônio (sintetizado de acordo com a literatura<sup>11</sup>) como fonte de silício sem contaminação de alumínio. Uma vez sintetizado, o silicato de tetrametilamônio é caracterizado para determinação de sua estrutura cristalina (DRX) e teor de água estrutural (TG com DTG).

A síntese dos silicatos mesoporosos segue este procedimento padrão: dissolve-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTA-Br, Alfa-Aesar 99%+) a 33% p/p em água destilada, sendo mantido sob agitação por pelo menos 15 horas. As quantidades molares relativas, bem como pH e temperatura durante o processo de tratamento hidrotérmico, são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1 - Relações Molares na Síntese do Silicato Mesoporoso**

material	Si / Al	CTA / Si	H <sub>2</sub> O / Si	F <sup>-</sup> / Si	TMA / Si	Na / Si	pH <sub>0</sub>	pH <sub>F</sub>	T <sub>TH</sub> (°C)
053	0	1,5	100	0,48	8,0	0	10,83	11,28	135

Dissolve-se o silicato de tetrametilamônio (TMA<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>.30,8H<sub>2</sub>O) em água destilada e então se adiciona o CTA-Br sob contínua agitação a esta solução de silicato e, depois, adiciona-se a água restante. Ajusta-se o pH da suspensão com ácido fluorídrico (Merck PA, 48%) a um valor de 10,80-10,90. A suspensão passa então por envelhecimento, sob aquecimento a 70-74°C por 4 horas, sob contínua agitação. Ao final, leva-se a suspensão a uma bomba de aço, revestida de Teflon<sup>®</sup>, onde permanece em tratamento hidrotérmico por 66 horas. Suspende-se a água-mãe do tratamento hidrotérmico, medindo-se o pH final. Suspende-se o sólido precipitado na autoclave em água destilada. Filtra-se (se decantar facilmente) ou centrifuga-se a suspensão e se

faz lavagem extensiva do sólido. Finalmente, seca-se à temperatura ambiente em dessecador com sílica azul, e se peneira o sólido obtido a 200 mesh.

## 2. CALCINAÇÃO DO SILICATO MCM-41

Os materiais assim obtidos são caracterizados por difratometria de raios-X de pó a fim de verificar se ocorreu a formação da estrutura MCM-41. Isto verificado, elimina-se o direcionador orgânico dos canais do sólido, através de calcinação. As condições de calcinação são: rampa de aquecimento de 0,55 [°C / min] (denominada "taxa lenta") ou 3,0 [°C / min] (denominada "taxa rápida") até 500°C, sob taxa de fluxo de argônio de 1,0 [ml / (s · g<sub>sólido</sub>)]; permanece a 500 °C por 10 horas sob fluxo de ar sintético a 1,0 [ml / (s · g<sub>sólido</sub>)]. Desta forma, os materiais são obtidos conforme apresentados na tabela 2:

Tabela 2 - Materiais obtidos de acordo com o procedimento de calcinação

Material	Taxa de aquecimento na calcinação
053.01	rápida
053.02	lenta

## 3. TRATAMENTO DE SILICA COMERCIAL PARA SUPORTE DE PLATINA

A sílica comercial utilizada como parâmetro de comparação, é tratada para eliminação de sódio, cálcio e ferro de contaminação da seguinte forma: peneira-se sílica gel (Aldrich, grade 62, 60-200 mesh), retirando-se a fração de 115 a 170 mesh. A partir de uma certa quantidade de sílica peneirada, adiciona-se quantidade suficiente de ácido nítrico (Nuclear, 65%) para formar uma suspensão pastosa. Coloca-se essa suspensão em refluxo por 2 horas. Resfria-se, retira-se o sobrenadante, dilui-se a suspensão remanescente, permite-se decantação da sílica. Repete-se a diluição e decantação da sílica e finalmente se filtra. Seca-se o sólido obtido, que já fica apto a ser utilizado como suporte.

## 4. IMPREGNAÇÃO DE PLATINA NOS SUPORTES

Para a impregnação de platina nos suportes (sílica comercial e sílica MCM-41) utiliza-se o seguinte procedimento padrão: o sólido que será empregado como suporte é umedecido em quantidade de água deionizada suficiente para formar uma pasta. Isto é necessário para facilitar a difusão da platina para os poros do material que está sendo usado como suporte. Como solvente utiliza-se uma mistura 4:1 de benzeno:etanol (ambos Merck PA), como relatado na literatura<sup>12</sup> (10 ml solução / 1 g suporte). O ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Aldrich) é empregado como fonte de platina. Dissolve-se o precursor de platina no solvente e adiciona-se a solução com platina à sílica previamente embebida em água. Inicia-se o procedimento de impregnação a temperatura ambiente, sob agitação em rotaevaporador, assim permanecendo por pelo menos 15 horas. Ao final, evapora-se o solvente a vácuo (produzido por bomba rotatória) em banho a 50 °C. Retira-se o sólido do rotaevaporador, sendo então seco em estufa a 120 °C por 24 horas. Os materiais obtidos são enumerados na Tabela 3 de acordo com as condições relacionadas.

Tabela 3 - Materiais obtidos de acordo com o procedimento de impregnação úmida

Material	Suporte
101.00	sílica comercial
201.00	silicato MCM-41, direcionador removido por calcinação sob aquecimento lento

## 5. TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS METAIS SUPORTADOS

### 5.1 - REDUÇÃO

A redução do material é feita em uma cela de vidro borossilicato, em posição horizontal, a 200°C por 4 horas, sempre sob fluxo de mistura primária padrão H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (2% H<sub>2</sub> / 98% N<sub>2</sub>), com vazão de 1 [ml / (s · g<sub>sólido</sub>)], com rampa de aquecimento de 10°C/min. Ao final, o sólido é armazenado sob atmosfera de argônio, o frasco lacrado e mantido em dessecador de sílica.

### 5.2 - CALCINAÇÃO SEGUIDA DE REDUÇÃO

O material é inicialmente calcinado em uma cela de vidro borossilicato, em posição horizontal, a 350°C por 2 horas, com aquecimento a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de ar sintético de 1 [ml / (s · g<sub>sólido</sub>)]. Ao final, é resfriado até a temperatura ambiente. A redução é feita logo em seguida, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 200°C, temperatura em que permanece por 4 horas, sempre sob fluxo de 1 [ml / (s · g<sub>sólido</sub>)] de mistura primária padrão de H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> (2% H<sub>2</sub> / 98% N<sub>2</sub>). Ao final, deixa-se esfriar a temperatura ambiente. O sólido é então armazenado em frasco lacrado, sob atmosfera de argônio, em dessecador de sílica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sílica MCM-41 se revelou um material cuja organização estrutural aumenta progressivamente com a realização de tratamentos físicos e químicos a partir do material obtido na síntese. Isto é evidenciado pelos difratogramas da figura 1, do material recém-sintetizado (1), passando pelo material calcinado em taxas rápida (2) e lenta (3) de aquecimento e, finalmente, com platina impregnada (4), reduzida (5) e calcinada e reduzida (6), tendo como comparação a sílica comercial amorfa (7). Destes, o material de maior organização de acordo com o DRX é o obtido através de taxa lenta de aquecimento; a incorporação de platina (feita apenas no material 053.02, obtido com calcinação lenta e, portanto, de maior organização estrutural) não causa nenhuma modificação na estrutura MCM-41, como mostram os difratogramas.

O termograma do silicato MCM-41 (fig. 2) revela uma diminuição drástica de massa em torno de 273°C. Esta perda está relacionada à eliminação do direcionador orgânico de síntese. No material calcinado, este pico não aparece, sugerindo que toda espécie orgânica presente no material foi eliminada. Uma perda em temperatura inferior também é verificada, e se relaciona à desidratação do material (112°C). Um ombro aparece em 377°C, que pode estar relacionado ainda à eliminação das espécies orgânicas. O ombro em aproximadamente 600°C está relacionado à desidroxilação estrutural. Os termogramas dos materiais com platina incorporada não revelam qualquer informação adicional útil.

Através da <sup>29</sup>Si-RMN-HPDEC pode-se verificar o grau de polimerização e a concentração de silanol, através da relação entre os picos Q<sub>3</sub> (-101 a -102 ppm) e Q<sub>4</sub> (-110 a -111 ppm). O pico Q<sub>3</sub> é atribuído a espécies do tipo (SiO<sub>3</sub>)=Si-OH, enquanto que o pico Q<sub>4</sub> se refere a espécies do tipo (SiO<sub>3</sub>)=Si-O-Si=. Huo e colaboradores<sup>13</sup> verificaram que em tempos maiores de reação, para a mesofase hexagonal, a relação entre os picos Q<sub>3</sub> e Q<sub>4</sub> diminui devido ao aumento de polimerização. Nestes materiais, tem-se Q<sub>3</sub>/Q<sub>4</sub> de 0,55. Em materiais lamelares, a relação passa ser de 1,4; em mesofases cúbicas, 1,1; em mesofases hexagonais em que o silicato se encontra pouco polimerizado, também será de 1,1.

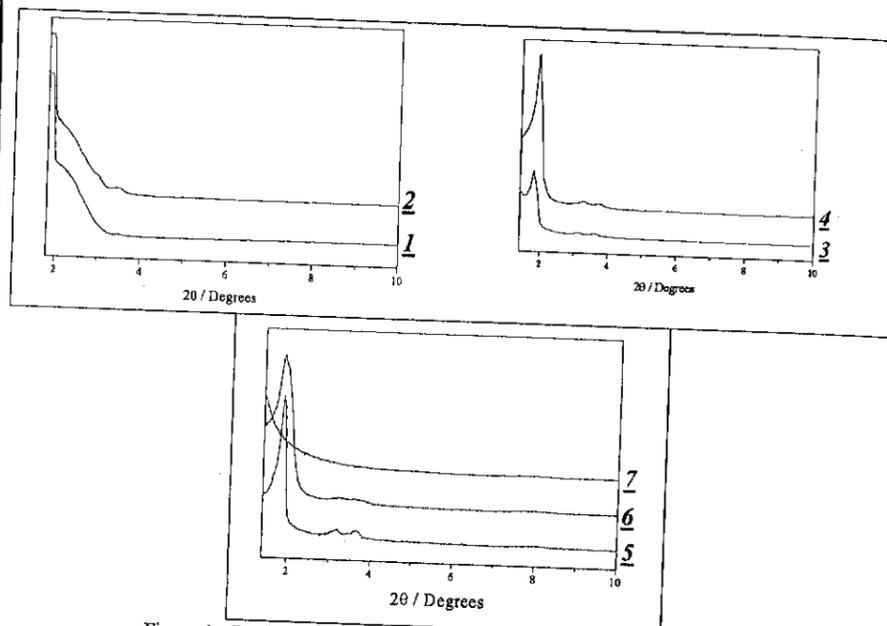


Figura 1 - Perfis de difração de raios-X de materiais sintetizados e modificados: 1) MCM-41 como sintetizado (053.00); 2) MCM-41 calcinado com taxa de aquecimento rápida (053.01); 3) MCM-41 calcinado com taxa de aquecimento lenta (053.02); 4) MCM-41 impregnado de platina (201.00); 5) Pt/MCM-41, após redução (201.01); 6) Pt/MCM-41, após calcinação seguida de redução (201.02); 7) sílica comercial para comparação.

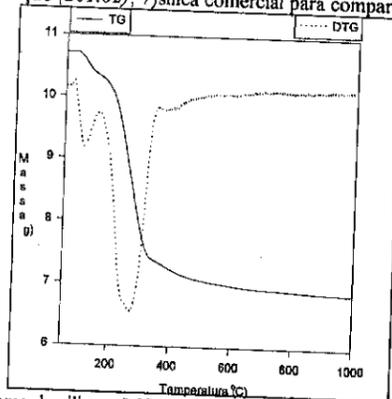


Figura 2- Termograma de silicato MCM-41 contendo direcionador de síntese (053.00)

Nos espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN obtidos (não apresentados), observou-se um único pico em -110 ppm, e não de um duplete bastante distinto como observado na literatura. Em -101 ppm, há apenas um ombro. A relação entre os picos não pode ser estabelecida devido a um tempo de relaxação relativamente baixo ter sido empregado nas análises.

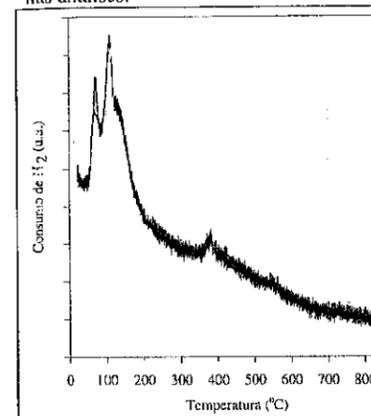


Figura 3- Perfil de TPR de Pt/SiO<sub>2</sub>

Resultados de TPR permitem identificar a temperatura adequada para redução das espécies de platina impregnadas na superfície dos sólidos. Um espectro padrão é apresentado (Pt/SiO<sub>2</sub>, figura 3), cujos resultados são análogos para o sistema de MCM-41. Nota-se um duplete em temperatura inferior a 200°C, indicando duas etapas de redução da platina (Pt<sup>IV</sup>→Pt<sup>II</sup>; Pt<sup>II</sup>→Pt<sup>0</sup>). Um pequeno ombro é verificado em aproximadamente 400 °C, que pode estar relacionado à liberação de cloro do sal precursor de platina.

A área superficial específica obtida pela isoterma de BET revela uma grande

diferença entre os materiais calcinados sob taxas de aquecimento lenta e rápida, como demonstra a Tabela 4.

Tabela 4: Área superficial específica por BET

Material	Condição de obtenção	Área superficial BET [m <sup>2</sup> /g]
053.01	MCM-41 calcinação rápida (para remover direcionador)	634
053.02	MCM-41 calcinação lenta (para remover direcionador)	662
201.00	Pt/MCM-41	598
100.00	sílica comercial	304
101.00	Pt/SiO <sub>2</sub>	291
101.10	Pt/SiO <sub>2</sub> reduzida	289
101.20	Pt/SiO <sub>2</sub> calcinação e redução	287

As áreas superficiais dos MCM-41, entretanto, se encontram muito aquém dos resultados esperados da literatura<sup>14</sup>. Isto pode estar relacionado à distribuição de diâmetro de poros nestes materiais. Uma vez impregnada a platina no silicato mesoporoso, se verifica uma redução da área superficial da ordem de 10%, o que pode estar relacionado ao entupimento dos canais por "tampões" de platina. Embora se verifique uma diminuição da área superficial específica quando a sílica comercial é utilizada como suporte, essa diminuição é de apenas 4%. Quando o metal depositado é reduzido ou calcinado e reduzido, verifica-se uma diminuição muito pouco significativa na área superficial frente ao material simplesmente impregnado.

A área metálica de platina suportada nestes materiais, determinada por quimissorção de hidrogênio e titulação com oxigênio, é indicada na Tabela 5.

Tabela 5 - Área metálica de platina suportada

Material	Quimissorção de H <sub>2</sub>			Titulação de O <sub>2</sub>		
	Dispersão (%)	área metálica superficial [m <sup>2</sup> /g <sub>suporte</sub> ]	área metálica superficial [m <sup>2</sup> /g <sub>metal</sub> ]	Dispersão (%)	área metálica superficial [m <sup>2</sup> /g <sub>suporte</sub> ]	área metálica superficial [m <sup>2</sup> /g <sub>metal</sub> ]
101.10	0,0	0,0	0,0	2,11	0,26	5,20
101.20	0,37	0,05	0,30	1,58	0,20	3,91
201.10	0,0	0,12	0,52	4,87	0,60	12,03

Tais resultados permitem concluir que a platina se concentrou em alguns pontos da estrutura da sílica MCM-41, sem uma grande dispersão. No caso do material 201.20, os resultados de raios-X mostram uma dispersão menor que a observada para 201.10. A identificação da platina metálica suportada, por esta técnica, somente é possível quando o metal se encontra em grandes aglomerados, o que parece ser o caso. A largura dos picos do difratograma de 201.20 é visivelmente mais estreita que a de 201.10 (figura 4.b), o que indica que os cristalitos de platina são maiores no material calcinado e reduzido.

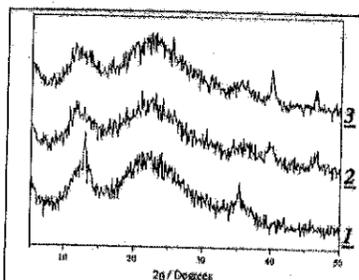


Figura 4.a - Difratogramas de raios-X de Pt/SiO<sub>2</sub> - 1) impregnação (101.00); 2) redução (101.10); 3) calcinação e redução (101.20).

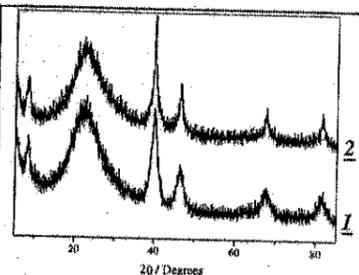


Figura 4.b - Difratogramas de raios-X de Pt/MCM-41 - 1) redução (201.10); 2) calcinação e redução (201.20)

Os resultados obtidos para a sílica comercial como suporte são aparentemente incoerentes, visto que a largura dos picos no material reduzido e calcinado é menos estreita (figura 4.a) e a dispersão maior que no material apenas reduzido. Tal resultado poderia ser atribuído à área superficial específica BET na sílica comercial frente à sílica MCM-41.

#### CONCLUSÕES

Ao contrário do que Ryoo <sup>10</sup> et al apresentam como resultado para aluminossilicatos MCM-41, a platina não está bem dispersa em sílica MCM-41. Esta

conclusão é evidenciada pelos resultados de quimissorção de hidrogênio, titulação de oxigênio e DRX. Muito embora os canais do material sintetizado neste trabalho sejam de 37Å, parece ter havido a concentração de platina em alguns pontos, na forma de aglomerados. Isto é causado pela grande mobilidade da platina sobre a superfície do suporte, não apenas pelas características físico-químicas deste metal como também pelo auxílio do vácuo no sistema de evaporação do solvente, ao final da impregnação úmida. Os resultados de DRX indicam que MCM-41 calcinado e reduzido apresenta maiores aglomerados de platina que o simplesmente reduzido, ao contrário dos resultados de dispersão metálica de platina suportada em sílica.

#### AGRADECIMENTOS

F.H.P.Silva agradece à CAPES pela bolsa; ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença e ao Eng<sup>o</sup>. Juan pelo apropriado treinamento na operação do equipamento de determinação de dispersão metálica. Os autores agradecem ao Prof. Dr. Fred Y. Fujiwara (IQ-Unicamp) e à Sra. Sônia Aisostomo pelas análises de MAS-NMR de <sup>29</sup>Si, e também à Srta. Raquel Miller e Sra. Maria Helena da Silva pelas análises de PXRD e à Sra. Manuela pelas análises de BET no IQ - Unicamp, além dos técnicos Sandro Piolli Zela e Marcelo Munsignatti pelo apoio operacional nos laboratórios LDPC-FEQ e B-218-IQ, respectivamente.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Armengol, E.; Cano, M. L.; Corma, A.; García, H.; Navarro, M. T. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 519.
- Kloetstra, K. R.; Van Bekkum, H. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1005.
- Sayari, A. - Chem. Mater., 1996, 8, 1840.
- Kapoor, M. P.; Joshi, P. N.; Bonneviot, L.; Kaliaguine, S. - Catal. Lett., 1997, 44, 171.
- Kouwenhoven, H. W.; de Kroes, B. - cap. 13: Preparation of Zeolitic Catalysts, in Introduction to Zeolite Science and Practice, ed. Van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C.; Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 58, 1997, Elsevier - Amsterdam.
- Junges, U.; Jacobs, W.; Voigt-Martin, I.; Krutzsch, B.; Schüth, F. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 2283. Dossi, C.; Psaro, R.; Sordelli, L.; Bellatreccia, M.; Zaroni, R. - J. Catal., 1996, 159, 435.
- Dossi, C.; Psaro, R.; Sordelli, L.; Bellatreccia, M.; Zaroni, R. - J. Catal., 1996, 159, 435.
- Yang, O. B.; Woo, S. I.; Ryoo, R. - J. Catal., 1990, 123, 375.
- Inui, T.; Kim, J.-B.; Seno, M. - Catal. Lett., 1994, 29, 271.
- Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kim, J. M.; Howe, R. - Catal. Lett., 1996, 37, 29.
- Ray, N.; Plaisted, R. - J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, 475.
- Silva, A. B. - "Hidrogenação seletiva do aldeído cinâmico a álcool cinâmico sobre catalisadores de Pt suportados em carvão ativo e óxido de titânio" - Tese de Doutorado, Unicamp 1995; orient. Jordão, E.; Mendes, M. J. .
- Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; et al., Nature, 1994, 368, 317.
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli, Beck, J. S. - Nature, 1992, 359, 710.

## Estabilidade Térmica e Atividade Catalítica de Argila Pilarizada com Complexos de Alumínio e Lantânio

• Sidnei Quezada M. Leite <sup>1,2</sup>  
 • Rosane A. S. San Gil <sup>3</sup>  
 • Lídia Chaloub Dieguez <sup>1</sup>

## RESUMO

Foi estudada a influência da presença de lantânio na estabilidade térmica de argilas pilarizadas com complexos de alumínio e lantânio, sintetizadas com soluções intercalantes mistas de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (OH/Al = 0,0 e 2,5; [Al] = 0,10 mol/L; La:Al = 1:5). A atividade catalítica de argilas intercaladas com OH/Al igual a 0,0, com e sem adição de lantânio, foi avaliada com a alquilação de benzeno com 1-dodeceno. Os resultados indicaram que a presença de lantânio melhora a estabilidade térmica e a atividade catalítica.

## ABSTRACT

The influence of the lanthanum presence on the thermal stability of Al-La-pillared clay was studied by intercalating solutions of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (OH/Al = 0,0 and 2,5; [Al] = 0,10 mol/L; La:Al = 1:5). The catalytic activity of intercalated clays with OH/Al = 0,0, with and without La, was evaluated with the benzene alkylation with 1-dodecene. The results indicated that the La presence improves the thermal stability and the catalytic activity.

## INTRODUÇÃO

Em função da razão molar OH/Al, soluções intercalantes produzidas a partir da hidrólise ácida de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pela adição de solução de NaOH, podem apresentar algumas espécies poliméricas macrocatiônicas, tais como  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ , também chamado de  $\text{Al}_{13}$ . No entanto, a solução de alumínio sem adição de NaOH (OH/Al = 0,0) apresenta principalmente o monômero  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , o qual se comporta como um ácido de Brønsted-Lowry moderado em solução aquosa<sup>1,2</sup>.

As argilas intercaladas sintetizadas com soluções de razão OH/Al igual a 2,5 são termicamente estáveis em relação às argilas naturais. Entretanto, são limitadas quanto à temperatura máxima de calcinação, pois dependem da temperatura de desidroxilação estrutural que é, dentre outras, função do teor de ferro presente na amostra<sup>3</sup>. Devido a esta limitação, têm sido propostas algumas modificações no processo de síntese de argilas pilarizadas, tais como a otimização da intercalação para aumentar a densidade de pilares<sup>4-6</sup> e a utilização de soluções intercalantes mistas como por exemplo de alumínio/lantânio, com objetivo de aumentar a estabilidade térmica e também controlar a acessibilidade aos poros<sup>7-10</sup>.

A possibilidade de obter argilas com espaçamentos entre as lamelas maiores do que os obtidos com as argilas pilarizadas com  $\text{Al}_{13}$  ( $d(001) \cong 18\text{Å}$ ), tem levado alguns

1 Núcleo de Catalise, PEQ/COPPE/UFRJ

2 Escola Técnica Federal de Química, Rio de Janeiro - RJ.

3 Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química - UFRJ; CCBS, Uni-Rio.

pesquisadores a concentrar esforços nesse tema de estudo<sup>9,10</sup>. Por exemplo, segundo Sterte<sup>9</sup>, uma relação La:Al na faixa de 1:5 na solução intercalante pode proporcionar argilas com espaçamentos basais  $d(001)$  na ordem de 28 Å.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da presença de lantânio nas soluções intercalantes mistas de alumínio e lantânio (razão molar OH/Al 0,0 e 2,5; [Al] = 0,10 mol/L; La:Al = 1:5) na estabilidade térmica. A reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno foi empregada na avaliação da atividade catalítica de argilas intercaladas com razão OH/Al igual a 0,0, com e sem adição de lantânio. Esta reação é de grande interesse industrial por gerar a fração de monoalquilados, denominada alquilbenzeno linear (LAB), que é o intermediário da produção do tensoativo aniônico alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS)<sup>11,12</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Síntese das Amostras

Uma amostra de montmorilonita natural Volclay (Wyoming, Estados Unidos), com tamanho médio inferior a 74 µm (200 mesh de granulometria), foi intercalada com soluções de alumínio e alumínio/lantânio.

As soluções intercalantes foram preparadas à temperatura de 60°C, com razões molares OH/Al iguais a 0,0 e 2,5, com uma relação La:Al de 1:5 e [Al] = 0,10 mol/L, utilizando um tempo de 1,0 hora para adição de NaOH 0,50 mol/L sobre a solução de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,20 mol/L.

A intercalação das amostras ocorreu à temperatura ambiente por 48 horas, seguida de lavagem até que a condutividade da água resultante fosse igual a 30 µS e secas à temperatura de 60°C, resultando nas amostras: VolclayLa-0,0 e Volclay-0,0, com razão molar OH/Al igual a 0,0 com e sem lantânio, respectivamente; VolclayLa-2,5 e Volclay-2,5, OH/Al igual a 2,5 com e sem lantânio, respectivamente. As amostras preparadas com razão OH/Al igual 2,5 foram calcinadas à temperatura de 400°C por 5 horas com fluxo de ar, VolclayLa-2,5-400 e Volclay-2,5-400.

## Caracterização das Amostras

A composição química da argila de partida foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), utilizando um instrumento Philips 1480, com tubo de Cu.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi obtida pelo método de troca de acetato de amônio 1,0 mol/L, durante 24 horas. Os íons potássio e sódio foram analisados por fotometria de chama, enquanto os íons cálcio e magnésio foram determinados por titulação com EDTA.

O espaçamento basal das amostras foi obtido por difração de raios-X (DRX), pelo método do pó, em instrumento Jeol, com tubo de Cu, a 40 kV e 20 mA.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  foram obtidas em equipamento Micromeritics A.S.A.P. 2000, com pré-tratamento à temperatura de 60°C. Estimou-se o volume total de poros a  $p/p_0=0,98$ , volume de microporos pelo método t, "t-Plot", utilizando a expressão de espessura da camada de nitrogênio condensado de Harkins & Jura<sup>13</sup> e área específica pelo método de BET.

## Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram efetuados com a alquilação de benzeno com 1-dodeceno, à temperatura de refluxo da mistura reacional ( $T = 81^\circ\text{C}$ ), utilizando um

micro-reator do tipo batelada, com agitação magnética, em leito de lama. As alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução, com injeção tipo "splitless" em coluna SE-54, utilizando um equipamento Varian Star, equipado com detector de ionização de chama. Os produtos foram identificados por acoplamento CG-MS em instrumento HP-5972.

Utilizou-se 50,0 mL de benzeno (Merck, PA - Bidestilado) e 1-dodeceno (Ethyl Corporation, 98%), mantendo-se a razão molar [benzeno]/[olefina] igual a 10:1 e a concentração de catalisador igual a 8,0 g/L. Assegurou-se que a reação ocorria sob regime cinético. Foram determinadas a conversão em mol de dodeceno e a distribuição de produtos monoalquilados no LAB. Os resultados foram comparados com um teste catalítico efetuado com  $AlCl_3$  a 1,0% (m/v) e com a mesma razão molar [Benzeno]:[Olefina].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da Amostra de Partida

A análise química da argila natural (Tabela 1) indica um alto teor de magnésio e sódio, comparando com outras argilas. Observa-se um teor baixo de ferro, sugerindo que este material natural deva apresentar uma alta temperatura de desidroxilação estrutural. Montmorilonitas do Wyoming normalmente apresentam temperaturas de desidroxilação estrutural na faixa de  $600^\circ C$ .

Tabela 1 - Análise química via FRX da amostra natural.

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
Volclay	66,32	21,71	4,33	3,19	0,53	1,10	2,57	0,16	0,08

A análise de CTC (Tabela 2) indica uma capacidade de troca catiônica igual a 1,04 meq/g e um alto teor de ions sódio trocáveis. Estes resultados confirmam a expectativa de que o material de partida é uma montmorilonita sódica, além de indicar que parte do magnésio contido na argila é trocável.

Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica (CTC) e umidade da amostra natural.

Amostra	CTC (meq/g)	Cátion Trocado (meq/g)				Umidade (%)
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
Volclay	1,04	0,61	0,01	0,10	0,32	11,8

O difratograma de raios-X da amostra natural Volclay (Figura 1) demonstrou padrões de argila ( $d = 15,43 \text{ \AA}$  e  $4,49 \text{ \AA}$ ), quartzo-alfa ( $d = 3,34 \text{ \AA}$  e  $4,27 \text{ \AA}$ ) e feldspato potássico ( $d = 3,21 \text{ \AA}$ ). Estimativas da composição mineralógica feitas por DRX indicaram um teor aproximado de 96% de montmorilonita, 2% de quartzo e 2% de feldspato.

O DRX da amostra natural no plano de difração  $d(060)$  apresentou distância de  $1,50 \text{ \AA}$ , que é o valor característico de esmectita dioctaédrica, montmorilonita<sup>3,14</sup>. Portanto, a camada octaédrica deve ser constituída, principalmente, por metais com

carga 3+, tais como alumínio e ferro, e em menor proporção por  $Mg^{2+}$ . Estes resultados corroboraram os obtidos por FRX e CTC.

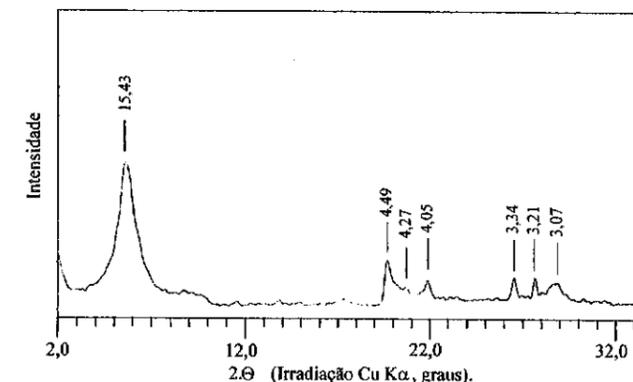


Figura 1 - Difratograma de raios-X da argila natural Volclay. Os valores de  $d$  (Å) estão indicados no difratograma. O valor de  $d(001)$  é igual a  $15,43 \text{ \AA}$ .

### Estabilidade Térmica

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de  $d(001)$  obtidos por DRX e os resultados de avaliação textural das amostras natural, intercaladas e pilarizadas a  $400^\circ C$ .

No caso das amostras intercaladas com as soluções de razão OH/Al igual a 0,0, observa-se que os valores de  $d(001)$  se mantêm inalterados em relação à argila natural, mas há um pequeno aumento da área específica e do volume de poros. Esse fato ocorre porque nessa solução há principalmente, os ions  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , não promovendo alterações significativas na avaliação textural e no  $d(001)$  das amostras preparadas com e sem lantânio.

Por outro lado, ambas as amostras intercaladas com soluções de razão OH/Al igual a 2,5 apresentam uma distância basal na faixa de  $19 \text{ \AA}$ , além de um sensível aumento da área específica e do volume de microporo em relação à amostra natural. Este resultado indica que ocorreu com sucesso o processo de intercalação do ion  $Al^{13}$ , responsável pelo valor de  $d(001)$  na faixa de  $19 \text{ \AA}$ <sup>1,2</sup>.

Tabela 3 - Espaçamento basal  $d(001)$  e avaliação textural por adsorção de nitrogênio das amostras natural, intercaladas e pilarizadas a  $400^\circ C$ .

Amostra	$d(001)$ (Å)	Área Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g)
Volclay	15,4	28	0,079	0,005
Volclay-0,0	15,3	38	0,118	0,006
VolclayLa-0,0	15,2	44	0,115	0,009
Volclay-2,5	19,2	216	0,148	0,094
VolclayLa-2,5	19,2	210	0,147	0,087
Volclay-2,5-400	18,4	228	0,156	0,097
VolclayLa-2,5-400	18,5	275	0,181	0,120

É importante ressaltar que não foi observado o espaçamento basal de 28 Å, reportado por outros autores<sup>9,10</sup> para argilas pilarizadas com razão OH/Al igual a 2,5 e relação La:Al de 1:5. No entanto, esses trabalhos foram realizados com alta concentração de alumínio, na faixa de 2,5 mol/L.

Após calcinação à temperatura de 400°C, a amostra intercalada com solução de alumínio (Volclay-2,5) praticamente não apresenta variação textural, embora ocorra uma pequena diminuição do d(001). Entretanto, a amostra intercalada com solução contendo alumínio e lantânio (VolclayLa-2,5) apresenta, após calcinação, um aumento da área específica (Tabela 3) e do volume de microporos. Segundo Figueras et al.<sup>15</sup>, a presença de lantânio melhora a distribuição dos pilares na etapa de intercalação. Baseado nessa informação, pode-se inferir que uma melhor distribuição dos complexos de alumínio e lantânio na amostra intercalada (VolclayLa-2,5) propicia uma melhor pilarização da argila, ocorrendo a desidroxilação dos pilares de forma mais homogênea.

Estes resultados indicam que a presença de lantânio, nas soluções intercaladas de alumínio com razão OH/Al igual a 2,5 e proporção La:Al de 1:5, melhora a estabilidade térmica do material intercalado.

#### Atividade Catalítica

Na Figura 2 estão apresentadas as curvas de acompanhamento cinético obtidas para a alquilação de benzeno com 1-dodeceno, catalisadas por argilas intercaladas com razão OH/Al igual a 0,0.

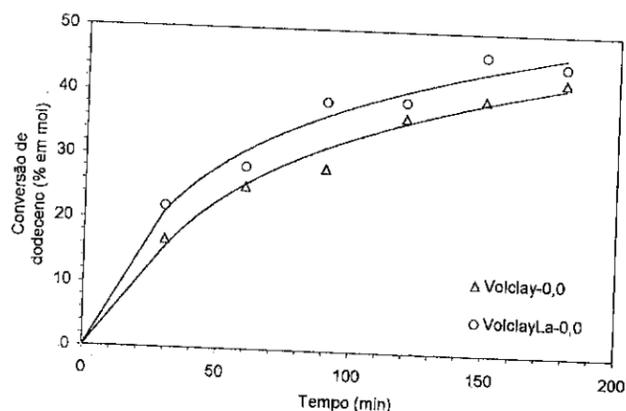


Figura 2 - Curvas de acompanhamento cinético obtidas para a reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno, catalisadas por argilas intercaladas com razão OH/Al igual a 0,0.

A argila intercalada com alumínio e lantânio (VolclayLa-0,0) apresenta uma velocidade inicial estimada de 0,734 mmol/min.g, enquanto para a amostra sem lantânio a velocidade é de 0,693 mmol/min.g. Os resultados da Figura 2 indicam que a presença de lantânio melhora a atividade catalítica da argila intercalada. Dados obtidos por Zinner et al.<sup>16</sup>, também sugerem um efeito benéfico do lantânio na atividade catalítica de zeólitas Y trocadas com terras raras e testadas para essa reação.

Segundo Adams<sup>17</sup>, argilas intercaladas com soluções contendo razão OH/Al igual a 0,0 apresentam bom desempenho catalítico para alquilação de benzeno com olefina. Conclusões semelhantes foram obtidas por Leite et al.<sup>18</sup>, que avaliaram a influência da razão OH/Al na atividade catalítica utilizando a mesma reação, e sugeriram maior concentração de sítios ácidos de Brønsted-Lowry para razão OH/Al nula.

Na Figura 3 está apresentado um cromatograma da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno utilizando  $AlCl_3$  como catalisador. Identificações feitas por espectrometria de massas indicaram que os picos no cromatograma são referentes à olefina C12 (1-dodeceno e isômeros, A), produtos monoalquilados (LAB, B), produtos de dimerização da olefina (C), produtos de dialquilação (D), além de uma pequena quantidade de picos referentes à presença das olefinas C10 e C14 no reagente (produtos monoalquilados C10 e C14, E e F, respectivamente).

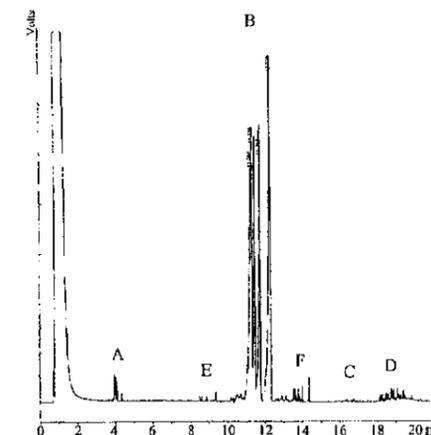


Figura 3 - Cromatograma da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno utilizando  $AlCl_3$  como catalisador. Aliquota de 30 minutos. A) Olefina C12; B) Produtos monoalquilados (LAB); C) Dímeros da olefina C12; D) Produtos dialquilados; E) Impureza: Monoalquilbenzenos C10; F) Impureza: Monoalquilbenzenos C14.

A condição de reação testada neste trabalho é semelhante à utilizada no processo industrial, que emprega  $AlCl_3$  como catalisador com concentrações na faixa de 1,0%(m/v) e normalmente produz um teor de 30-33% de 2-fenil-dodecano (2-φ) no LAB, além de uma relação 2-φ/6-φ na faixa de 1,5-2,35<sup>12,19</sup>. O teor de 2-φ e a relação 2-φ/6-φ permitem avaliar a qualidade do LAB (biodegradabilidade) para produção do tensoativo aniônico alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS)<sup>11,12</sup>.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados de desempenho catalítico do  $AlCl_3$ , obtida com 30 minutos de reação, e das argilas intercaladas com soluções de razão OH/Al igual a 0,0 ao longo de 180 minutos. A análise das alíquotas da reação feita com o  $AlCl_3$  indica que após 30 minutos o equilíbrio termodinâmico é alcançado.

A avaliação da fração de monoalquilbenzeno (Tabela 4) indica que a presença de lantânio não altera a seletividade do 2-φ, já que para uma mesma conversão não foram observadas diferenças no percentual deste produto. No entanto, os resultados sugerem

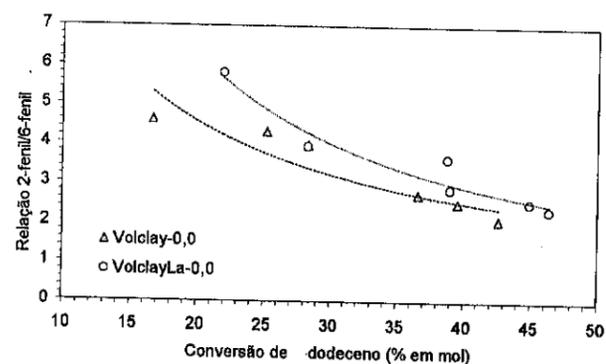
uma pequena melhoria na relação 2- $\phi$ /6- $\phi$  para a amostra com lantânio (Tabela 4 e Figura 4).

**Tabela 4** - Conversão de dodeceno e distribuição de produtos monoalquilados no LAB do  $AlCl_3$  e das argilas intercaladas com razão OH/Al igual a zero.

Catalisador	Tempo Reação (min)	Conversão dodeceno (% mol)	Relação 2- $\phi$ /6- $\phi$	Distribuição de Produtos Monoalquilados (%)				
				2- $\phi$	3- $\phi$	4- $\phi$	5- $\phi$	6- $\phi$
$AlCl_3$ -1,0 %	30	97,9	1,61	33,1	19,0	14,9	12,4	20,6
	30	16,7	4,60	42,1	21,0	14,9	12,8	9,2
Volclay-0,0	60	25,2	4,29	40,5	21,6	15,5	13,1	9,4
	90	28,4	3,95	38,5	21,6	16,2	14,0	9,8
	120	36,6	2,71	37,3	21,4	16,7	10,8	13,8
	150	39,6	2,49	36,5	21,3	17,0	10,5	14,7
	180	42,6	2,07	35,4	21,3	17,4	8,8	17,1
VolclayLa-0,0	30	22,0	5,79	45,5	21,3	14,1	11,3	7,9
	60	28,3	3,93	38,9	21,6	16,4	13,2	9,9
	90	38,8	3,62	36,0	21,2	17,3	11,9	9,9
	120	39,0	2,85	38,4	21,4	16,6	13,8	13,5
	150	46,4	2,32	35,1	21,1	17,6	11,2	15,1
	180	44,9	2,51	34,7	21,0	17,5	12,9	13,9

Por outro lado, à medida que a conversão aumenta (Tabela 4), a fração de 2- $\phi$  vai diminuindo, tendendo para um percentual na faixa de 35%, ou seja, atingirá o valor obtido pelo equilíbrio com  $AlCl_3$ .

Após 30 minutos de reação, o catalisador  $AlCl_3$  apresenta uma distribuição em subprodutos (dialquilados e dímeros da olefina) na faixa de 1,5% em mol. Entretanto, ambos os catalisadores intercalados apresentam subprodutos na faixa de 0,1% em mol ao final da reação.



**Figura 4** - Avaliação do desempenho catalítico das argilas intercaladas com razão OH/Al igual a 0,0. Relação 2- $\phi$ /6- $\phi$  no LAB como função da conversão de dodeceno.

## CONCLUSÕES

A presença de lantânio na solução intercalante com razão OH/Al igual a 2,5 proporciona uma argila pilarizada com maior área específica e volume de microporos, além da melhoria da estabilidade térmica na faixa de temperatura estudada.

A presença de lantânio na solução intercalante com razão OH/Al igual a 0,0 não altera a seletividade do catalisador intercalado para a formação do 2-fenil-dodecano.

O emprego de solução intercalante com razão OH/Al igual a zero, contendo lantânio na proporção La:Al de 1:5, promove catalisadores com maior atividade catalítica para a alquilação de benzeno com 1-dodeceno.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Leandro Bandeira Borré (Estagiário do Laboratório, Lab. de Cat. Org./IQ-UFRJ), pelas análises cromatográficas; a Najla M. Estrada e Lúcia M. L. Geraldo (Químicos de Petróleo, CENPES/Petrobrás), pela colaboração nas análises de raios-X; e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. G. Fu, L. F. Nazar e A. D. Bain, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 602-610.
2. W. O. Parker, R. Millini e I. Kiricsi, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 571-575.
3. P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, editora Edgard Blücher, vol.1, 2a. edição revisada e ampliada, **1989**, p.408.
4. H. M. Mody, P. M. Oza e V. P. Pandya, *Appl. Clay Science*, **1993**, 8, 53-60.
5. I. Mrad, A. Ghorbel, D. Tichit e J. F. Lambert, *Appl. Clay Science*, **1997**, 12, 349-364.
6. S. Selvaraj, B. V. Mohan, K. N. Krishna e B. S. J. Prakash, *Appl. Clay Science*, **1996**, 10, 439-450.
7. D. Zhao, Y. Yang e X. Guo, *Mat. Res. Bull.*, **1993**, 28, 939-949.
8. S. Q. M. Leite, R. A. S. San Gil e L. C. Dieguez, *Revista Internacional de Información Tecnológica*, **1998**, 9, 243-246.
9. J. Sterte, *Clays and Clay Minerals*, **1991**, 39, 167-173.
10. E. Booiij, J. T. Klopogge e R. V. Veen, *Applied Clay Science*, **1996**, 11, 155-162.
11. A. S. Davidsohn e B. Milwidsky, *Synthetic Detergents*, Seventh edition, ed. Longman Scientific & Technical, New York, **1987**.
12. J. L. Almeida, M. Dufaux, Y. B. Taarit e C. Naccache, *Appl. Catal. A:General*, **1994**, 114, 141-159.
13. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ed. Acad. Press., London, **1982**.
14. M. J. Wilson, *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, ed. Blackie Son Limited, New York, **1987**, p.308
15. F. Figueras, Z. Klapyta, P. Massiani, Z. Mountassir, D. Tichit, F. Fajula, C. Gueguen, J. Bousquet e A. Auroux, *Clays and Clay Minerals*, **1990**, 38, 257-264.
16. L. B. Zinner, K. Zinner, M. Ishige e A. S. Araujo, *J. Alloys and Comp.*, **1993**, 193, 65-67.
17. J. M. Adams, *Appl. Clay Science*, **1987**, 2:309-342.
18. S. Q. M. Leite, S. M. C. Menezes, L. C. Dieguez e R. A. S. San Gil, *Anais do XIV Simpósio Iberoamericano de Catalysis*, **1994**, 3, 1747-1752
19. S. Sivasanker e A. Thangaraj, *Journal of Catal.* **1992**, 138, 386-390

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE  
**TRANSFORMAÇÃO DO METILCICLOHEXANO SOBRE  
 ZEÓLITAS USHY E HZSM5**

- Meiry G.F. Rodrigues<sup>1</sup>,
- Henrique S. Cerqueira<sup>2</sup>,
- Patrick Magnoux<sup>2</sup>,
- Dominique Martin<sup>2</sup>,
- Michel Guisnet<sup>2</sup>

**RESUMO**

A transformação do metilciclohexano (isomerização, craqueamento e transferência de hidrogênio) foi realizada sobre zeólitas USHY e HZSM5 num microreator de leito fixo a 450°C. Sobre a HZSM5 foi observado, à isoconversão, um aumento do rendimento em craqueamento, compensado por uma diminuição no rendimento em isômeros. Uma simulação da difusão de dois isômeros foi efetuada por modelagem molecular para ambos os catalisadores. As barreiras de energia calculadas, podem ajudar a explicar este resultado.

**ABSTRACT**

The transformation of methylcyclohexane (isomerization, cracking and hydrogen transfer) was carried out over USHY and HZSM5 zeolites, in a fixed bed reactor at 450°C. Over the HZSM5 it was observed at isoconversion, an increase in the cracking yield, compensated by a decrease in the isomers yield. A simulation of the diffusion of two isomers was made by molecular modeling for both catalysts. The calculated energie barriers may help to explain this result.

**INTRODUÇÃO**

Naftênicos são importantes constituintes de cargas (40-55 %p/p) e produtos do craqueamento catalítico. Como existe um número limitado de publicações na literatura a respeito da transformação do metilciclohexano [1-3] esta foi escolhida como molécula modelo. Este trabalho estuda o mecanismo reacional da transformação do metilciclohexano sobre zeólitas USHY (H-FAU) e HZSM5 (H-MFI), em um microreator a 450°C.

Dados experimentais iniciais ( $t < 5$  min) obtidos para diferentes tempos de contato foram utilizados para detalhar o mecanismo reacional de transformação do metilciclohexano (isomerização, craqueamento, transferência de hidrogênio). Uma simulação da difusão de dois isômeros típicos (1,3 cis/trans dimetilciclopentanos) foi realizada por modelagem molecular e as respectivas barreiras de energia foram calculadas para as zeólitas H-MFI e H-FAU.

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - UFPB  
<sup>2</sup> LACCO, UMR 6503 - Université de Poitiers/França

**EXPERIMENTAL**

A reação de transformação do metilciclohexano foi efetuada em um microreator de vidro a 450°C ( $P_{N_2} = 0.9$  bar,  $P_{O_2} = 0.1$  bar). Os produtos de reação foram analisados em linha, por cromatografia em fase gasosa, em uma coluna capilar Plot  $Al_2O_3/KCl$  de 50m.

Todas as amostras foram calcinadas à 500°C, sob ar seco, durante 12 h e peneiradas entre 0.2-0.4 mm. Antes da reação as amostras foram submetidas a um pré-tratamento à 500°C, sob nitrogênio, durante 2 h.

A relação silício/alumínio (Si/Al) da zeólita H-FAU de menor relação Si/Al foi determinada por infravermelho [4]. Para as outras duas zeólitas, foi considerado o valor fornecido pelo fabricante (*Zeolyst International*). Após um pré-tratamento de 4 h, a 350°C sob vácuo, medidas de ad/desorção de nitrogênio foram efetuadas a -196°C num aparelho ASAP 2010 (*Micrometrics*). Os resultados estão resumidos na Tabela 1.

Não foi observado uma quantidade significativa de coque (%C < 0.2 %p/p) nos catalisadores na quase totalidade dos resultados aqui apresentados.

Tabela 1  
 Caracterização das amostras.

	Si/Al (rede)	vol. microporos [cm <sup>3</sup> /g]	vol. ultramicroporos [cm <sup>3</sup> /g]	vol. mesoporos [cm <sup>3</sup> /g]
H-FAU	5.7	0.2556	0.0322	0.0604
H-FAU	30	0.2450	0.1107	0.1687
H-MFI	40	0.1156	0.0561	0.0786

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Sobre ambas as zeólitas, o metilciclohexano se isomeriza em dimetilciclopentanos;  $C_2-C_6$  insaturados são formados a partir do craqueamento do reagente e dos isômeros, seguido de oligomerização e craqueamento. O metilciclohexano também se transforma em tolueno, por reação de transferência de hidrogênio, formando alcanos  $C_2-C_6$ . O Tolueno sofre uma disproporção, formando benzeno, xilenos e trimetilbenzenos.

Os resultados para a zeólita H-MFI mostram, à isoconversão, um considerável aumento do rendimento em craqueamento (olefinas e parafinas), compensado por uma diminuição no rendimento dos isômeros (figura 1).

A presença de sítios ácidos mais fortes e/ou a estrutura porosa mais estreita da zeólita H-MFI podem explicar estes resultados. Como os rendimentos em função da conversão obtidos para as duas zeólitas H-FAU, de relação Si/Al bem diferentes, são semelhantes, pode-se atribuir as diferenças observadas entre H-FAU e H-MFI à estrutura porosa.

O excesso em olefinas observado no caso da H-MFI pode ser observado através da relação parafinas/olefinas (figura 2). Isto se deve a um aumento do craqueamento e/ou a uma diminuição das reações de transferência de hidrogênio. Devido ao menor tamanho de poro, os isômeros formados (dimetilciclopentanos) apresentam uma maior dificuldade de difundir no interior da estrutura da H-MFI, favorecendo o craqueamento.

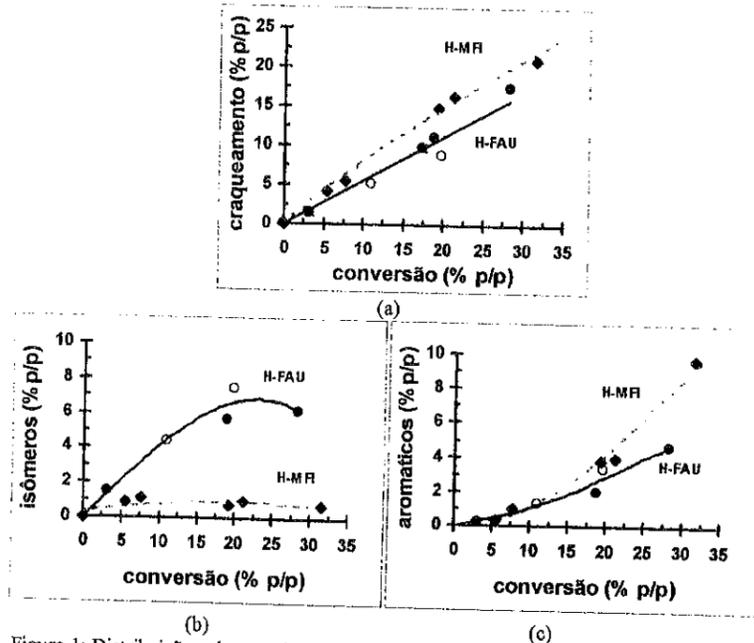


Figura 1: Distribuição de produtos em função da conversão (a) craqueamento, (b) isômeros, (c) aromáticos. No caso da H-FAU, os pontos abertos correspondem a zeólita de menor relação Si/Al.

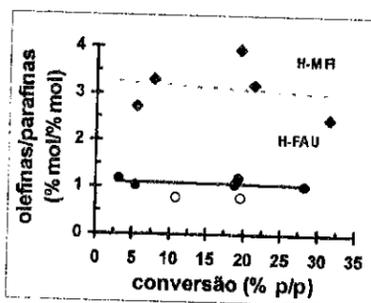


Figura 2: Relação molar parafinas/olefinas em função da conversão. No caso da H-FAU, os pontos abertos correspondem a zeólita de menor relação Si/Al.

Com o objetivo de quantificar esta diferença, uma simulação da difusão de dois isômeros típicos (1,3 cis/trans-dimetilciclopentano), na estrutura cristalina perfeita de ambas as zeólitas, foi realizada por modelagem molecular\* [5]. Foi imposta como restrição a distância entre um ponto arbitrário no centro da molécula (definido através da distância entre três átomos de carbono) e o eixo do caminho difusional (figura 3).

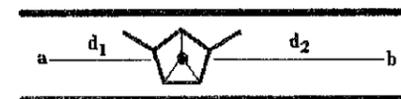


Figura 3: Eixo difusional esquemático, a molécula deve difundir entre os pontos a e b, mantendo a soma das distâncias  $d_1$  e  $d_2$  constante.

O caminho difusional foi definido por um par de pontos hipotéticos de forma a obrigar a molécula a passar por quatro cavidades de ambas as zeólitas. No caso da H-MFI, o caminho é linear, obrigando a molécula a passar pelo canal principal, enquanto que no caso da H-FAU o caminho é tortuoso (3 eixos difusionais) (figura 4).

Para cada iteração (passo de 0,2 Å) a energia total da molécula foi minimizada, levando-se em consideração a interação com a zeólita. Nestes cálculos foi utilizado o campo de forças de Burchart 1.01-Dreiding 2.22 [6,7].

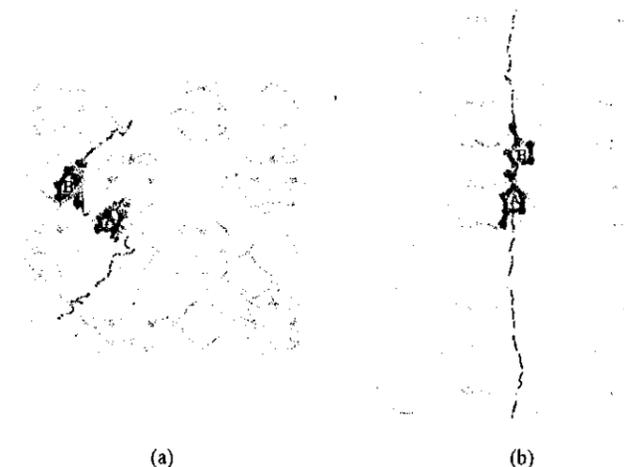


Figura 4: Caminho difusional nas zeólitas (a) H-FAU e (b) H-MFI.

\* Cerius<sup>2</sup> (Biosym/Molecular Simulations).

As barreiras de energia calculadas no caso da H-FAU (5.5 kcal/mol) são pequenas, indicando que não existe restrição à difusão de ambos os isômeros. No caso da H-MFI as barreiras de energia calculadas (16 kcal/mol) são três vezes maior do que as obtidas para a H-FAU (figura 5). Para a H-MFI são também observadas barreiras de energia secundárias. Tal resultado mostra que, no caso H-MFI, as restrições à difusão dos isômeros são importantes, principalmente no caso do trans-dimetilciclopentano devido ao maior impedimento estérico (figura 5).

Cabe observar que caso fosse considerado a possibilidade de os isômeros se difundirem também através dos canais sinusoidais da H-MFI, a diferença observada entre as barreiras de energia seria ainda maior.

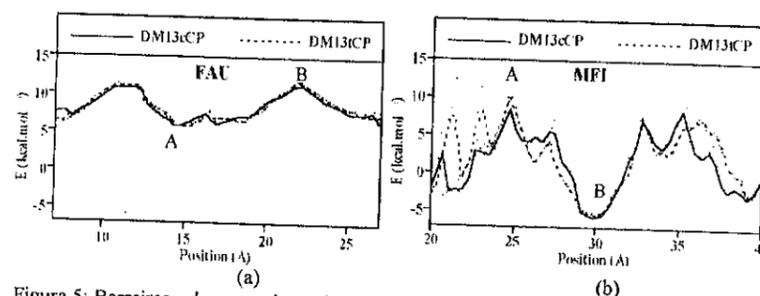


Figura 5: Barreiras de energia calculadas durante a difusão do 1,3 cis/trans dimetilciclopentano na (a) H-FAU e (b) H-MFI. Os pontos A e B correspondem à posição das moléculas indicada na figura 4.

Outro resultado interessante, foi que, no caso da difusão na H-MFI os valores absolutos da energia da molécula são menores do que no caso da H-FAU. Isto ocorre pois o aumento da energia devido à deformação da molécula, durante a difusão, é parcialmente compensado por interações de Van der Waals entre a molécula e a estrutura porosa estreita da H-MFI.

Neste trabalho, o hidrogênio não foi quantificado diretamente, entretanto foi realizado um balanço de massa - diferença entre a quantidade de H<sub>2</sub> presente no reagente e somatório do H<sub>2</sub> presente em todos os produtos de reação. Nos resultados aqui apresentados, tal balanço foi sempre positivo no caso da H-MFI e negativo na grande maioria dos casos das H-FAU. Isto sugere um favorecimento da formação de H<sub>2</sub> sobre a H-MFI.

Além da reação de transferência de hidrogênio entre o reagente e as olefinas, formando aromáticos e parafinas, sobre H-MFI, existe a possibilidade de formação de aromáticos sem consumo de olefinas e sem formação de parafinas, através de um mecanismo monomolecular [8].

## CONCLUSÕES

Durante a transformação do metilciclohexano (isomerização, craqueamento e transferência de hidrogênio) sob zeólitas H-FAU e H-MFI, à 450°C, foi observada uma grande diferença no rendimento em olefinas, oriundas de reações de craqueamento, e em isômeros. A zeólita H-MFI apresentando um rendimento em craqueamento superior e um rendimento em isômeros inferior a H-FAU.

Como os resultados obtidos para duas zeólitas H-FAU de acidez bastante diferente foram semelhantes, pode-se concluir que as diferenças observadas no caso da H-MFI se devem a estrutura porosa.

Uma simulação da difusão de dois isômeros típicos (1,3 cis/trans dimetilciclopentano) feita por modelagem molecular mostrou que as barreiras de energia são pequenas no caso da H-FAU, onde não foi observada diferença entre a difusão dos dois isômeros. No caso da H-MFI a barreira de energia é três vezes maior do que na H-FAU. Além disto são observadas também barreiras de energia secundárias, principalmente no caso do trans-dimetilciclopentano, indicando que existem importantes restrições à difusão dos isômeros. Sendo as barreiras de energia maiores, os isômeros levam mais tempo para difundir na estrutura da H-MFI, tendo por tanto uma maior probabilidade de craquear formando olefinas.

Um balanço de massa para o hidrogênio indicou a possibilidade de produção H<sub>2</sub> no caso da H-MFI, que pode ser explicado por um mecanismo monomolecular.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a fundação CAPES e a FCC S.A. pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] L. Lin, N.S. Gnep e M. Guisnet, *Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem., Miami Meeting, 10-15 de Setembro, 1989*, p.687.
- [2] Corma, A., Mocholi, F., Orchilles, V., Koermer, G. S. e Madon, R.J., *Appl. Catal. A*, 1991, vol. 67, p.307.
- [3] H.S. Cerqueira, P. Magnoux, D. Martin e M. Guisnet, *Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem., Boston Meeting, 23-27 de Agosto, 1998*, vol.43, nº3, p.626.
- [4] A.P. Carvalho, Q.L. Wang, G. Giannetto, D. Cardoso, M.B. de Carvalho, F.R. Ribeiro, J.B. Nagy, J. Elhage-Ai Asswad, E.G. Derouane e M. Guisnet, *J. Chem. Phys.*, 1990, vol. 87, p.271.
- [5] J.A. Horsley, J.D. Fellmann, E.G. Derouane e C.M. Freeman, *J. Catal.*, 1994, vol. 147, p.231.
- [6] E. de Vos Burchart, V.A. Verheij, H. van Bekkum e B. van de Graaf, *Zeolites*, 1992, vol. 12, p.183.
- [7] S.L. Mayo, B.D. Olafson e W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, p.8897.
- [8] W.O. Haag e R.M. Dessau, *Proceedings 8<sup>th</sup> Int. Congress Catalysis*, Vol. II, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, p.305.

**INFLUÊNCIA DO DEPÓSITO DE COQUE SOBRE AS FUNÇÕES ÁCIDAS E DESIDROGENANTES DE UM CATALISADOR GA/HZSM5**

- Meiry G.F. Rodrigues<sup>1</sup>,
- Patrick Magnoux<sup>2</sup>
- Michel Guisnet<sup>2</sup>

**RESUMO**

A transformação do propeno foi realizada sobre o catalisador 2%Ga/HZSM5 num microreator de leito fixo a 450°C. A influência do depósito de coque sobre as funções ácidas e desidrogenantes deste catalisador foi estudada, com diversos teores de coque. Com o auxílio de reações modelos e por caracterização dos catalisadores coqueificados, por medida de capacidade de adsorção, verificou-se que os sítios ativos são mais acessíveis ao propeno ao contrário de moléculas mais volumosas como o meta-xileno e metilciclohexano.

**ABSTRACT**

The transformation of propene was carried out over 2%Ga/HZSM5 in a fixed bed reactor at 450°C. With the use of model reaction's and by adsorption capacity characterization of the coked catalysts, it was observed that the active sites are more accessible to propene than to more voluminous molecules as metaxylene and methylcyclohexane.

**INTRODUÇÃO**

A desativação dos catalisadores bifuncionais por depósito de coque pode provenir da desativação dos sítios hidro-desidrogenantes ou dos sítios ácidos ou ainda de ambos. O efeito da desativação destes sítios devido a atividade bifuncional é muito complexo e depende particularmente da etapa limitante no processo bifuncional<sup>1</sup>. Alguns autores estudaram a desativação dos catalisadores de aromatização Ga/HZSM5 pelo coque<sup>2-7</sup>. Entre eles, Meriaudeau et al.<sup>3-5</sup> mostram que a função ácida é mais envenenada pelo depósito de coque do que a função desidrogenante. Por outro lado, M. Barré<sup>2</sup> indica que o coque afeta da mesma maneira as funções ácida e desidrogenante.

A finalidade deste trabalho foi estudar a influência do depósito de coque sobre as funções ácida e desidrogenante de um catalisador 2%Ga/HZSM-5, utilizando a transformação do propeno a 450°C para diferentes tempos de reação. Para isto foram realizadas as reações modelos de aromatização do propeno, isomerização do meta-xileno, transformação do metil-ciclohexano e a medida de capacidade de adsorção de nitrogênio.

**EXPERIMENTAL**

Os catalisadores com gálio foram preparados por impregnação a partir de uma solução de Nitrato de Gálio Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. O catalisador ficou na estufa a 90°C durante 12 horas e, em seguida, foi calcinado sob ar durante 10 horas a 530°C.

Foi utilizado 200 mg do catalisador (2% Ga/HZSM5) não coqueificado para tempos de reação de 40 minutos, 6 e 30 horas a 450°C durante a transformação do

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - UFPB  
<sup>2</sup> LACCO, UMR 6503 - Université de Poitiers/França

propeno com uma velocidade espacial de 1,6 h<sup>-1</sup>. A partir deste catalisador desativado (200 mg) dividiu-se em 4 lotes de 50 mg, que foi caracterizado através de reações modelos, conforme está descrito na tabela abaixo:

Tabela 1- Características das reações modelos

Reação Condições	Transformação do propeno	Isomerização do meta-xileno	Transformação do metilciclohexano
Massa do catalisador(mg)	50	50	50
Temperatura de reação(°C)	450	350	450
Velocidade espacial(h <sup>-1</sup> )	Entre 90 e 250	35	Entre 15 e 30

Todas as reações foram realizadas num microreator de vidro com as respectivas condições descritas na tabela 1. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa, numa coluna capilar Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl de 50 m. Foram utilizados 50 mg do catalisador coqueificado durante a transformação do propeno para medidas de adsorção, as quais foram efetuadas a -196°C com o auxílio de uma termobalança eletrônica Sartorius. Para determinação da porcentagem do coque, a amostra foi introduzida no forno até 1050°C sob excesso de oxigênio, o gás liberado passa pelo óxido de cobre para perfazer a combustão.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**
**Influência do coque sobre as propriedades de adsorção do catalisador**

A figura 1 mostra a evolução do volume poroso medido a partir da adsorção do nitrogênio (P/P<sub>0</sub> = 0,95) em função da porcentagem do coque depositado sobre o catalisador Ga/HZSM-5. Quando a porcentagem do coque aumenta, o volume poroso da zeólita restante acessível ao nitrogênio diminui. Para 10 % de coque, a acessibilidade ao nitrogênio é reduzida de 50%. Entretanto, esta diminuição do volume poroso com a porcentagem do coque não é muito importante em relação aos outros resultados obtidos sobre Ga/HZSM5, nas condições de pressão de propeno diferentes<sup>2</sup>. Assim, até 4 % de coque, este último não tem influência marcante sobre a variação da porosidade. Com efeito, à 530°C, somente 5 % do volume poroso é inacessível ao nitrogênio<sup>8</sup>.

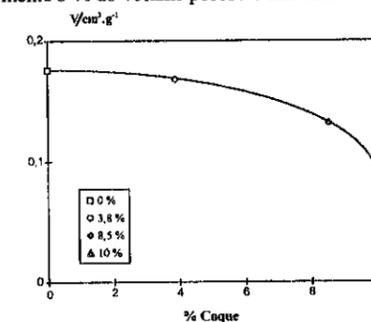


Figura 1 : Evolução do volume poroso medido com adsorção de nitrogênio em função da porcentagem de coque depositado a 450°C sobre o catalisador Ga/HZSM5.

**Caracterização das amostras coqueificadas com o auxílio de reações modelos**

**a - Aromatização do propeno**

A figura 2 mostra a evolução das atividades ácida e desidrogenante (formação de aromáticos) iniciais em função da porcentagem do coque depositado sobre o catalisador. As duas atividades diminuem com o depósito de coque. Entretanto, até 8,5 % de coque, as perdas de atividade com relação àquelas obtidas sobre o catalisador não coqueificado representa somente 30 %. É necessário esperar 10 % de coque para perder até 65 % de atividade ácida e 90 % de atividade desidrogenante.

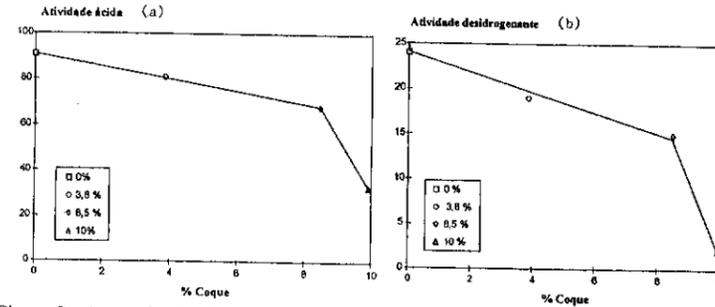


Figura 2 : Aromatização do propeno a 450°C sobre Ga/HZSM5. Evolução das atividades ácida (a) e desidrogenante (b) iniciais em função da porcentagem do coque depositado.

As duas funções são, portanto, modificadas pelo depósito de coque. Na figura 3 é mostrado a evolução da razão das atividades desidrogenante e ácida ( $A_D/A_A$ ) em função do teor em coque.

Até 8,5 % de coque, as duas funções parecem ser modificadas de maneira idêntica. Em contra partida, para um teor de 10 % de coque, é a função desidrogenante que é preferencialmente modificada e a razão  $A_D/A_A$  passa de 0,22 para um teor de coque de 8,5 % à 0,06 para um teor de 10 %.

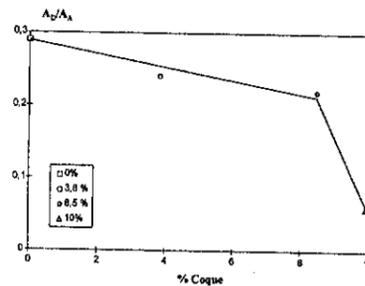


Figura 3 : Evolução da razão de atividade desidrogenante ( $A_D$ ) sobre a atividade ácida ( $A_A$ ) para a reação de aromatização do propeno em função da porcentagem de coque depositado sobre o catalisador Ga/HZSM5 ; T = 450°C.

**b - Isomerização do meta-xileno**

A figura 4 mostra a evolução da conversão do meta-xileno em função do tempo para os diversos catalisadores coqueificados.

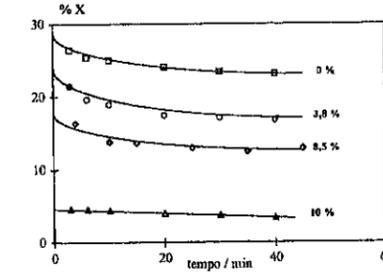


Figura 4 : Evolução da conversão do meta-xileno em função do tempo para os diversos catalisadores coqueificados (Ga/HZSM5).

Como os catalisadores se desativam muito pouco, foi extrapolado à  $t = 0$  para determinar as conversões iniciais, e mostrado na figura 5 a evolução das conversões iniciais em função porcentagem de coque. Como para aromatização do propeno, a conversão do meta-xileno diminui lentamente até 8,5 % de coque para em seguida diminuir rapidamente para 10 % de coque (figura 5a). Neste momento, o catalisador perdeu cerca de 85 % de sua atividade inicial. A função ácida é, portanto, fortemente modificada pela formação do coque. O depósito carbonáceo não tem praticamente influência sobre a seletividade para/orto xileno. Qualquer que seja o catalisador e a conversão, esta razão é sempre próxima de 2 (figura 5b).

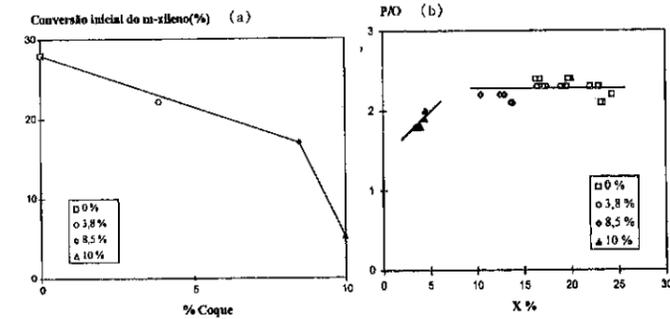


Figura 5 : Evolução das conversões iniciais do meta-xileno sobre Ga/HZSM5 em função da porcentagem de coque (a) e razão para/orto xileno em função da conversão (b) para os diversos catalisadores Ga/HZSM5.

**c - Transformação do metilcicloexano**

Esta reação permite caracterizar simultaneamente as funções ácidas e desidrogenantes do catalisador. Sobre estes catalisadores, o metilcicloexano pode craquear-se sobre sítios ácidos, para conduzir a compostos que possuem de 1 a 6 átomos de carbono ( $C_1$  a  $C_6$ ) e, igualmente, aromatizar-se sobre os sítios desidrogenantes para

conduzir a compostos benzênicos, os quais possuem de 6 a 8 átomos de carbono ( $C_6$  a  $C_8$ ). Nestas condições de reação e sobre o catalisador HZSM5, o metilcicloexano conduz a produtos de aromatização por transferência de hidrogênio. Entretanto, a velocidade de aromatização do metilcicloexano sobre o catalisador ácido é cerca de 2 a 3 vezes mais lenta que sobre Ga/HZSM5.

A figura 6 mostra, para os diversos catalisadores Ga/HZSM5, as evoluções das atividades ácida (formação de produtos de craqueamento) e desidrogenante (formação de aromáticos) em função do tempo.

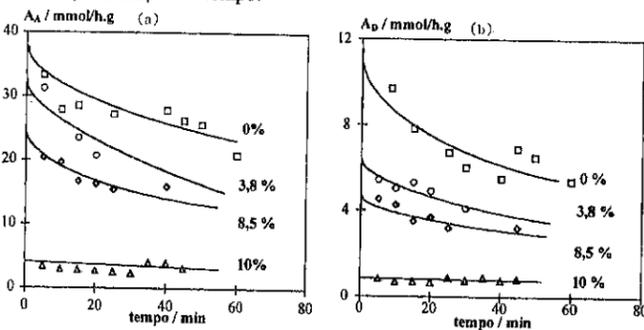


Figura 6 : Evoluções das atividades ácida ( $A_A$ ) (a) e desidrogenante ( $A_D$ ) (b) em função do tempo sobre os catalisadores Ga/HZSM5 não coqueificados e coqueificados.

A partir das curvas das figuras 6(a) e (b), as atividades iniciais foram determinadas para  $t = 0$ , e é mostrado na figura 7 a evolução das atividades iniciais  $A_A$  e  $A_D$  em função da porcentagem do coque depositado sobre o catalisador.

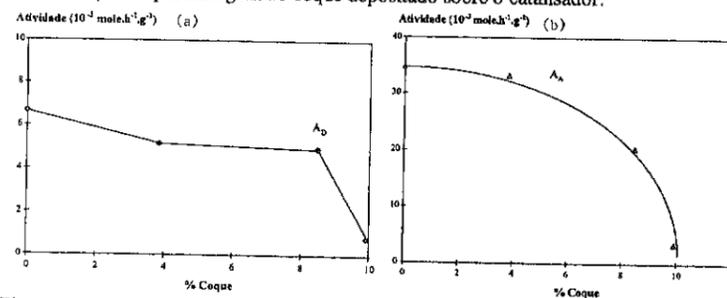


Figura 7 : Evolução das atividades iniciais ácida (a) e desidrogenante (b) em função da porcentagem de coque depositado sobre o catalisador Ga/HZSM5.

Na transformação do metilcicloexano, o craqueamento é a principal reação. As duas atividades diminuem lentamente até 8,5 % de coque para, em seguida, diminuir totalmente. As perdas de atividade são iguais a 90 % para a taxa de coque mais elevada.

A razão das atividades ácida e desidrogenante ( $A_A/A_D$ ) é sempre próxima de 5 qualquer que seja a conversão e o grau de desativação do catalisador (figura 8), o que parece indicar que as duas funções do catalisador são modificadas de maneira idêntica.

A título de comparação, é indicado sobre a mesma figura a evolução da razão  $A_A/A_D$  em função do tempo da conversão da zeólita HZSM5. Esta razão é 2 a 3 vezes superior aquela encontrada sobre o catalisador Ga/HZSM5, o que ratifica que a desidrogenação do metilcicloexano é relativamente mais difícil sobre uma zeólita protônica do que sobre uma zeólita possuindo uma função desidrogenante.

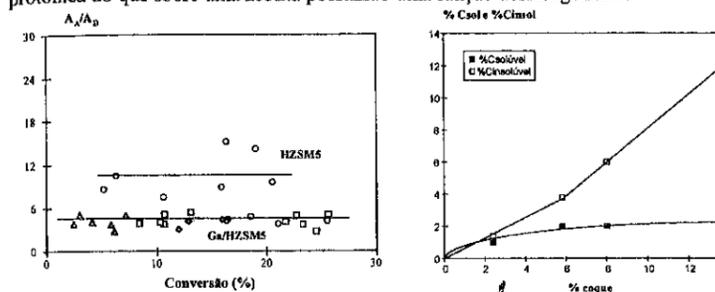


Figura 8 : Transformação do metilcicloexano a 450°C sobre Ga/HZSM5 e HZSM5. Razão da atividade ácida e desidrogenante ( $A_A/A_D$ ) para a transformação do metilcicloexano em função da conversão total.

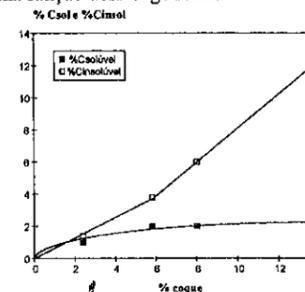


Figura 9 : Porcentagem do coque solúvel e insolúvel sobre Ga/HZSM5 em função da porcentagem de coque total.

O coque depositado a 450°C sobre Ga/HZSM5 é constituído de uma parte insolúvel e de uma parte solúvel no cloreto de metileno (3). A parte insolúvel aparece, predominantemente, para taxas de coque superiores a 2,5 % (figura 9). Este coque muito poliaromático se localiza geralmente sobre a superfície externa dos cristaltos da zeólita. Uma grande parte aparece como um produto primário na formação do coque. O coque solúvel é constituído de alquilfluorenos, alquilpirenos e de compostos muito aromáticos. Como no caso da zeólita Ga/HZSM5 coqueificada pelo propeno à 530°C<sup>8</sup>, a razão entre o volume real e o volume aparente ( $V_R/V_A$ ), ou  $V_R$  é considerado igual à 2,2  $cm^3/g$ <sup>9</sup>, passa de 1,5 para uma taxa de coque de 1 % a 0,5 para uma taxa de coque de 10 %. A 450°C, o modo de desativação da zeólita é praticamente o mesmo que a 530°C, isto é, existe simultaneamente depósito de coque interno podendo dar coque externo por crescimento e depósito direto de coque sobre a superfície externa dos cristaltos da zeólita.

Será comparado na figura 10 a evolução da razão  $V/V_0$  (volumes medidos à adsorção do nitrogênio) e das atividades residuais dos catalisadores coqueificados com relação às diversas reações modelos. As atividades residuais foram calculadas, para cada uma das reações modelos, a partir das atividades iniciais dos catalisadores coqueificados e não coqueificados. Elas foram diferenciadas entre atividade residual ácida ( $A_{AR}$ ) e atividade residual desidrogenante ( $A_{DR}$ ).

No caso das reações ácidas (figura 10a), as curvas de evolução do volume poroso e da perda de atividade ácida para a transformação do propeno são quase que confundidas. Isto significa que o volume poroso acessível ao nitrogênio é idêntico àquele acessível ao propeno. O reagente tem, portanto, acesso a todos os sítios ácidos acessíveis e não bloqueados pelo coque.

Ao contrário, no caso das reações com o meta-xileno e o metilcicloexano, que são moléculas mais volumosas que o nitrogênio e o propeno, as curvas de atividade

residual, confundidas pelos dois reagentes, são mais baixas que a curva de evolução do volume poroso. Isto significa que existe um bloqueio de poros pelo coque e que estas moléculas volumosas não tem acesso a todos os sítios acessíveis ao propeno ou ao nitrogênio.

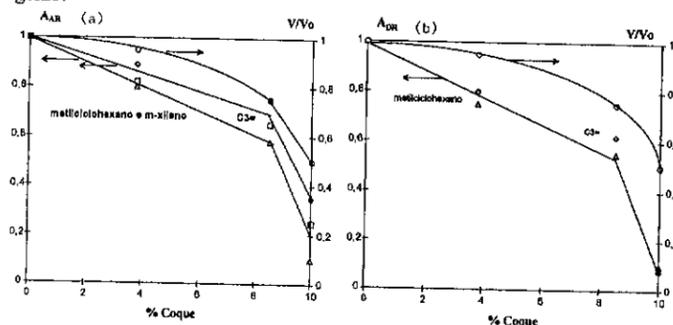


Figura 10 : Evolução da razão  $V/V_0$  e das atividades residuais ácida (a) e desidrogenante (b) das diferentes reações modelos em função da porcentagem do coque.

No caso da atividade desidrogenante (figura 10b), as curvas de atividade residual para as duas moléculas (propeno e metilciclohexano) são confundidas e mais baixas do que aquela da evolução do volume poroso. Isto significa que o metilciclohexano não tem acesso aos sítios ativos ao nitrogênio. Com relação ao propeno, duas hipóteses podem ser propostas : (i) o propeno não tem acesso aos sítios gálio porque estes são bloqueados pelo coque e, (ii) o propeno tem acesso aos sítios ativos, mas, os produtos de aromatização mais volumosos que o reagente são, em parte, bloqueados na porosidade do catalisador. Para o metilciclohexano, a razão das atividades residuais  $A_{DR}/A_{AR}$  é sempre igual a 1, qualquer que seja o teor de coque, isto mostra bem que, para esta reação, as funções ácida e desidrogenante são modificadas da mesma maneira. Ao contrário, para o propeno esta razão próxima de 0,9 até 8,5 % de coque diminui à 0,25 para 10 % de coque (figura 11). Neste caso, a função desidrogenante será mais afetada que a função ácida.

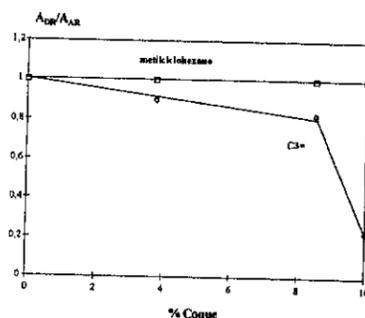


Figura 11 : Evolução da razão das atividades residuais ácidas ( $A_{AR}$ ) e desidrogenante ( $A_{DR}$ ) das diferentes reações modelos em função da porcentagem do coque.

Os resultados obtidos com o metilciclohexano estão de acordo com aqueles encontrados com os catalisadores Ga/HZSM5 coqueificados a 530°C pelo propano<sup>2</sup>. Os resultados são diferentes daqueles encontrados por Mériaudeau e Naccache<sup>3</sup> durante a aromatização do propano sobre Ga/HZSM5 com uma zeólita HZSM5 de razão Si/Al igual a 14. Com este catalisador, os autores observaram, com o tempo de trabalho que a seletividade em C<sub>1</sub> diminui mais rapidamente que aquela em aromáticos e, eles concluíram que a função ácida é preferencialmente modificada pelo depósito de coque. Entretanto, nestas experiências a seletividade em C<sub>1</sub> (e em aromáticos) não foi determinada a isoconversão e as diminuições de seletividade podem ser atribuídas a uma variação de conversão mais do que a uma desativação preferencial da função ácida.

#### CONCLUSÃO

A influência do depósito de coque sobre as funções ácida e desidrogenante de um catalisador Ga/HZSM5 foi estudada sobre o catalisador coqueificado pelo propeno a 450°C, contendo diversos teores de coque.

Com o auxílio de reações modelos e determinação da porosidade dos catalisadores coqueificados, verificou-se que o propeno tem ainda acesso aos sítios ácidos acessíveis ao nitrogênio, ao contrário das moléculas mais volumosas (meta-xileno e metilciclohexano). Igualmente, o coque bloqueia o acesso aos sítios desidrogenantes para os reagentes mais volumosos (metilciclohexano) e, ao mesmo tempo, limita a difusão dos compostos aromáticos formados durante a transformação do propeno. Para a transformação do metil-ciclohexano, os sítios ácido e desidrogenante são afetados da mesma maneira pelo coque. Em compensação, quando as moléculas formadas sobre os sítios gálio são mais volumosas que o reagente (propeno), o coque afeta mais os sítios desidrogenantes do que os sítios ácidos, limitando a difusão dos compostos aromáticos formados sobre as espécies gálio a partir do propeno.

#### REFERÊNCIAS

1. M. Guisnet e G. Pérot, *Zeolites: Science and Technology, NATO ASI Series E, F.R. Ribeiro et al. (Eds.), The Hague, (1984) 397.*
2. M. Barré, *Tese de Doutorado da Universidade de Poitiers (1994).*
3. P. Mériaudeau e C. Naccache, *Catalysis Deactivation, Ch. Barthomew et J. Butt (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 68 (1991) 767.*
4. S.B. Abdul Hamid, E.G. Derouane, P. Mériaudeau e C. Naccache, *Studies in Surface Science and Catalysis 1., 88 (1994) 183.*
5. P. Mériaudeau, S.B. Abdul Hamid e C. Naccache, *J. Catal., 139 (1993) 679.*
6. C. Cheng, C. Tan e R. Zhao, *21th National Meeting, ACS (1995) 581.*
7. K. Moljord, resultados não publicados.
8. M.G.F. Rodrigues, M. Guisnet, P. Magnoux e V.R. Choudhary, *Journal de Chimie Physique, 93 (1994) 317.*
9. P. Magnoux, P. Cartraud, S. Mignard e M. Guisnet, *J. Catal., 106 (1987) 235.*

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE  
Influência da Preparação do SAPO-5 nas suas Propriedades Catalíticas

Maritza Montoya Urbina<sup>1</sup>  
Dilson Cardoso<sup>2</sup>  
Joaquín Pérez-Pariente<sup>3</sup>  
Enrique Sastre de Andrés<sup>3</sup>

RESUMO

O SAPO-5 pertence à família de silicoaluminofosfato, materiais cristalinos e microporosos, os quais foram obtidos pela primeira vez por Wilson e colaboradores em 1982<sup>1</sup>. Neste trabalho, foram sintetizadas amostras de SAPO-5 com altos teores de Si utilizando dois métodos de cristalização, o aquoso e o bifásico, visando estudar a influência dos diferentes parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas do sólido. Tais métodos de preparação levaram à formação de diferentes ambientes químicos para o Si na rede do SAPO-5. A incorporação de Si acima de 12% de SiO<sub>2</sub> forma ilhas de Si em tal quantidade que diminui notoriamente a atividade do material como catalisador. O excesso de Si na mistura reacional precipita depositando-se na superfície dos cristais.

A atividade catalítica máxima foi atingida para amostras obtidas pelo método bifásico e encontra-se relacionada diretamente com a presença de ambientes do tipo Si(2Al2Si) e Si(3Al1Si). Estes ambientes, também estão presentes nas amostras sintetizadas pelo método aquoso, porém, não foi possível observá-los mediante RMN <sup>29</sup>Si, devido à alta relação Si total/Si nas bordas das ilhas.

ABSTRACT

The SAPO-5 belongs to a silicoaluminophosphate family, crystalline and microporous materials obtained for first time by Wilson et al. in 1982<sup>1</sup>. In this work, SAPO-5 with high Si contents were prepared by aqueous and two-phase crystallization methods, aiming to study the synthesis parameters into the physical-chemistry properties of solids. Different Si environments were obtained in the SAPO-5 framework. The Si incorporation over 12% of SiO<sub>2</sub> leads an increase of the Si island formation, decreasing the catalysts activity significantly. The Si excess into the reactant mixture segregates on the crystallite surface.

SAPO-5 from two-phase method showed the higher catalytic activity, being directly related to the formation of Si(2Al2Si) and Si(3Al1Si) environments. This environment also appears in the SAPO-5 from aqueous method, but, RMN<sup>29</sup>Si is not able to observe them, due to high Si total content/Si in the edge ratio.

INTRODUÇÃO

Os SAPOs, sólidos microporosos cristalinos, formam-se da incorporação de um átomo de Si a uma rede de um aluminofosfato hipotético<sup>2</sup>, formando uma estrutura tridimensional ordenada com sistemas de canais e/ou cavidades constituídos por unidades primárias de tetraedros TO<sub>4</sub>, onde T representa um átomo de Si, Al e/ou P,

<sup>1</sup>Departamento de Eng. Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Eng. Química, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP, Brasil

<sup>3</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madri, Espanha

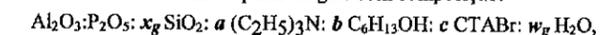
unidos entre si por átomos de oxigênio. Dependendo do átomo substituído (Al ou P), a fração atômica é modificada na fórmula (Si<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> e a carga resultante da estrutura pode ser diferente<sup>3</sup>.

Esforços tem sido realizados para encontrar um sistema de síntese e condições de cristalização que favoreçam a incorporação do Si. Trabalhos recentes<sup>4</sup> têm apresentado o sistema bifásico como aquele que permite a incorporação do Si dosificada. Desta forma, consegue-se manter uma baixa concentração do Si durante todo o processo de cristalização, o que diminui a formação de ligações Si-O-Si. Essa baixa concentração de Si permite a sua incorporação em sítios antes ocupados por átomos de P, modelo MS2, gerando sítios ácidos. Isso provavelmente acontece através de espécies monoméricas de silicato.

Com base no anterior<sup>4</sup>, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da preparação do SAPO-5 nas suas propriedades físico-químicas.

EXPERIMENTAL

O SAPO-5 foi sintetizado a partir de géis com composição:



onde a fonte de SiO<sub>2</sub> foi Aerosil (200, Degussa) no caso do sistema aquoso e TEOS (98%, Merck) para o sistema bifásico, em ambos casos a variação de x<sub>g</sub> é de 0 até 2,0. Para ambos sistemas de cristalização foi utilizada a TEA (99% Aldrich) como direcionador, pseudoboehmita Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (74,6% Condea), e H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (85% Riedel de Häen) como fonte de Al e P, respectivamente. No sistema bifásico n-Hexanol (Fluka) b= 4,4, e CTABr (98% Panreac,) c=0,072 como surfactante foram adicionados à mistura reacional. O teor de H<sub>2</sub>O foi de w<sub>g</sub>= 40-100 para o sistema aquoso e w<sub>g</sub>=40 (fixo) para o sistema bifásico. Para as diferentes misturas reacionais a=1,5 com exceção de sistemas diluídos (w<sub>g</sub>=100) onde a=1,0 - 1,8. O processo de síntese, de lavagem e de calcinação utilizados foram descritos anteriormente<sup>5</sup>. As análises de DRX foram realizadas num difratômetro PHILIPS PW 1710 com radiação Cu Kα (λ= 0,1542 nm) gerada a 40 kV e 40mA.

O teor de Si presente no sólido na forma de %SiO<sub>2</sub>, foi obtido através de um espectrofotômetro uv-visível automático, marca Shimadzu 2100. Medidas de acidez do material foram obtidas através do processo de adsorção de piridina a temperatura ambiente, espectrômetro Perkin-Elmer 580 B de duplo feixe e equipado com uma estação de dados PE 3600. Os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si foram realizados num espectrômetro Varian VXR-300 com Transformada de Fourier (FT NMR), e com rotor de óxido de zircônio de 7 nm, operando sob um campo magnético de 7,05 T.

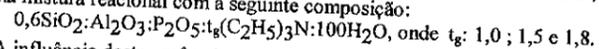
Os testes de atividade catalítica foram realizados num reator diferencial de leito fixo. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. Utilizou-se um cromatógrafo VARIAN 3700, com coluna empacotada de aço inoxidável de 3 m de comprimento e de 1/8" φe, 11,5% em peso de silicone MS 550, 11,5% em peso de Bentona 34 sobre um suporte de Chromosorb W(77%), 80-100 mesh.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sólidos obtidos na etapa de cristalização apresentaram no difratograma de raios-X somente os picos de difração característicos da estrutura AFT<sup>6</sup>. A amostra considerada padrão foi obtida utilizando a mistura reacional de composição:

0,2SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1,5TEA:40H<sub>2</sub>O e cristalizada a 170°C durante 48h. Durante o processo de preparação das amostras não foi observada a formação de uma fase intermediária, metaestável, contrário ao apresentado em outras estruturas dos SAPOs<sup>7</sup>. As amostras mais cristalinas, tanto para o AlPO<sub>4</sub>-5 quanto para o SAPO-5, foram obtidas sem um processo de envelhecimento.

A variação do pH com o tempo de cristalização durante a síntese do SAPO-5 foi observada para as amostras sintetizadas com diferentes teores de direcionador, partindo-se de uma mistura reacional com a seguinte composição:



A influência deste parâmetro encontra-se representada na figura 1. O aumento do teor de direcionador na mistura reacional provoca um aumento no valor do pH final. Entre três e seis horas de cristalização, se produz um aumento pronunciado do pH, provavelmente na etapa de maior formação dos cristais. Após esse período, continua-se observando um ligeiro aumento do valor do pH final com o tempo de cristalização.

Na figura 2 apresenta-se a influência do tempo de cristalização na cristalinidade do SAPO-5, obtido a partir de misturas reacionais com diferentes teores de direcionador para o sistema aquoso. Em ambas figuras, nota-se que o aumento do t<sub>crist</sub>, para um mesmo gel de síntese, produz um aumento na cristalinidade do material até aproximadamente 24h, o que é acompanhado por um aumento no pH da solução sobrenadante. A cristalinidade do material obtido após esse período permanece constante até t<sub>crist</sub> = 48 h.

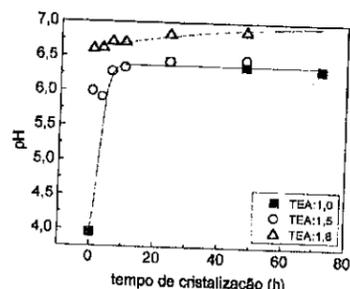


Figura 1. Influência do t<sub>crist</sub> no pH final da solução sobrenadante com diferentes teores de direcionador

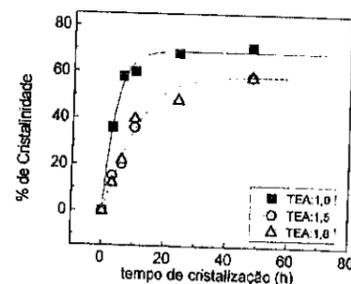


Figura 2. Influência do t<sub>crist</sub> na cristalinidade do SAPO-5, com diferentes teores de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N

A cristalinidade do material obtido foi dependente do método de síntese. De forma geral as amostras sintetizadas no meio aquoso apresentaram uma cristalinidade superior aos valores correspondentes no meio bifásico, para iguais tempo de cristalização<sup>5</sup>. O aumento da temperatura provocou um aumento na velocidade de cristalização do material, o que permitiu a obtenção de materiais mais cristalinos.

Segundo alguns autores<sup>8</sup>, o excesso de direcionador presente no meio realiza aparentemente outras funções dentro da mistura reacional, como por exemplo, a de controlar o pH. Ainda que o pH inicial aumente com o incremento da concentração do direcionador, o pH final é insensível a concentrações maiores do que aquela necessária para preencher o volume dos poros da estrutura AF1. Este comportamento é devido ao limite de solubilidade do direcionador no meio reacional. Sendo assim, o excesso de

direcionador provoca uma separação de fase no meio reacional, resultando numa camada pura de direcionador e outra aquosa. Provocou-se um aumento do pH inicial, modificando a composição, encontrando-se todas as espécies provenientes do direcionador na forma de HTEA<sup>+</sup>. Observou-se que a cristalinidade do SAPO-5 diminuiu com o aumento do teor de direcionador, provocado por uma maior incorporação de Si no SAPO-5 (Tabela 1).

Tabela 1 Teor de Si no SAPO-5, Modificação do Teor de Amina Mistura Reacional. 0,6SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:t<sub>g</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N:100H<sub>2</sub>O

t <sub>g</sub>	Amostra	pH <sub>f</sub>	%SiO <sub>2</sub>
1,0	SA335	6,6	5,4
1,5	SA445	6,5	7,3
1,8	SA454	6,8	10,4

Os resultados obtidos no processo de incorporação de Si para ambos sistemas de síntese como uma função do teor de Si no gel, encontram-se apresentados na figura 3.

Após um aumento progressivo, observou-se um máximo para x<sub>g</sub>=1,0. Para teores maiores, a incorporação foi menor para ambas temperaturas de cristalização. Isto poderia estar relacionado com a fonte de Si utilizada no processo de preparação da mistura reacional.

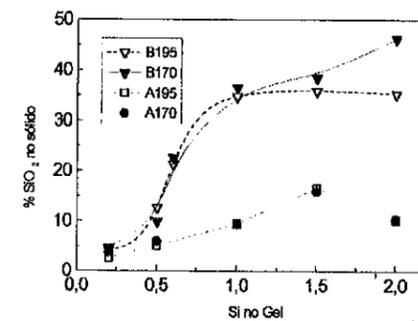


Figura 3- Incorporação do Si no SAPO-5 em função do teor de Si no gel e da T. de cristalização. Ex.: B195: Bifásico t<sub>crist</sub>:195°C, A170: Aquoso t<sub>crist</sub>:170°C

Observou-se que a quantidade de sílica incorporada foi de aproximadamente 35% em peso. Estes resultados encontram-se em concordância com os apresentados por Young e Davis<sup>9</sup>, para o teor de Si apresentado na superfície de cristais do SAPO-5 ricos em Si e por Martens<sup>10</sup> et al. para SAPO-5 obtido a partir de ciclohexilamina. Em ambos trabalhos a fração molar de sílica no gel foi de 0,4-0,5 já em nosso caso a fração molar maior de sílica é de 0,33, o que indica que a utilização do meio de síntese bifásico promove a incorporação do Si na estrutura do SAPO-5.

A figura 4 apresenta os espectros obtidos no meio bifásico com diferentes teores de Si. É possível observar que a banda correspondente aos grupos silanóis terminais (3750 cm<sup>-1</sup>) aumentam de intensidade a medida em que aumenta o teor de Si presente no material. Isto poderia ser atribuído à presença de sílica amorfa residual localizada na superfície dos cristais.

Os sítios de Brønsted ( $1450-1550\text{ cm}^{-1}$ ) presentes nos exemplos com baixos teores de Si não retêm piridina a temperaturas de dessorção superiores a  $350^{\circ}\text{C}$ , no entanto, com o aumento do teor de Si presente no material uma fração alta de piridina é retida a alta temperatura (SB911) e logo após decresce. Este máximo representa a amostra que possui maior quantidade de sítios ácidos de força média-alta<sup>11</sup>.

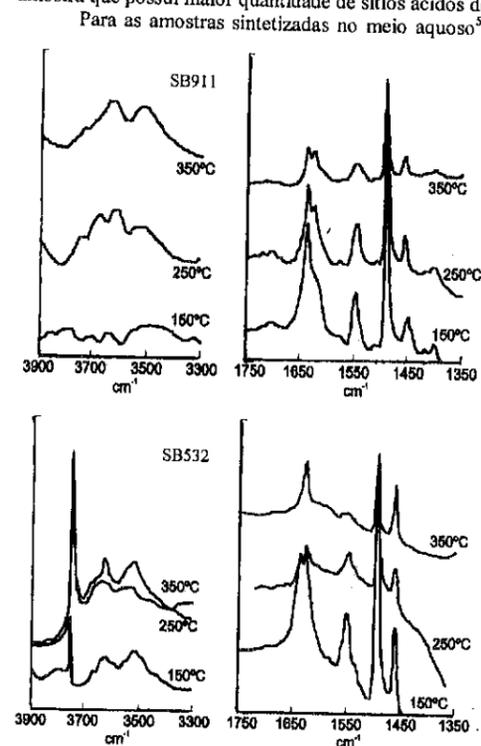


Figura 4- Espectros de IV do SAPO-5, Meio bifásico.  $T_c=170^{\circ}\text{C}$ ,  $t_c=48\text{h}$ ; SB911=10%SiO<sub>2</sub> SB532=46,3%

literatura<sup>12</sup> ao pico característico de Si(4Al) nos SAPOs e um pico de menor intensidade a  $-100\text{ ppm}$  o qual corresponderia a ambientes Si(4Si). No entanto, o espectro da amostra obtida através da síntese no meio aquoso (a), é menos intenso na região de  $-100\text{ ppm}$ , possuindo um pico muito bem definido na região de  $-90,7\text{ ppm}$ .

A relação de intensidades entre as duas amostras sugere que o tamanho médio das ilhas de Si com mais átomos de Si vizinhos de Al (região (Si<sub>n</sub>Al),  $n=1-3$ ), nas amostras obtidas no meio bifásico e na presença de surfactantes, poderia ser menor que as ilhas correspondentes nas amostras obtidas em meio aquoso, dado que esses ambientes correspondem as bordas das ilhas.

Para as amostras sintetizadas no meio aquoso<sup>5</sup> apresentam-se grupos de hidroxilas a  $3745$  e  $3675\text{ cm}^{-1}$  relacionados, respectivamente, a grupos terminais SiOH e POH além dos observados na região de  $3625$  e  $3524\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às ligações de grupos hidroxilas. A principal diferença consiste na força dos sítios ácidos de Brønsted, os géis diluídos apresentam retenção de uma pequena quantidade de piridina para temperaturas de  $350^{\circ}\text{C}$ , isto não é observado para as amostras obtidas a partir dos géis concentrados<sup>5</sup>.

Foram obtidos espectros de RMN de <sup>29</sup>Si, das amostras calcinadas<sup>4</sup>. Na figura 5 apresenta-se os resultados de CP <sup>29</sup>Si MAS RMN para amostras com iguais teores de Si ( $\approx 11\%$ ) sintetizadas através de diferentes métodos de síntese.

É possível observar uma importante diferença entre as duas amostras. A amostra obtida a partir do meio bifásico (b), com surfactante, apresenta dois sinais: a  $-90\text{ ppm}$  o qual corresponde, segundo a

A figura 6 apresenta os espectros deconvoluídos de RMN de <sup>29</sup>Si para as amostras sintetizadas no meio bifásico, na presença de surfactantes (SB911, SB914), e os obtidos para amostras no meio aquoso (SA515, SA942).

Em contraste, dois sinais adicionais centrados a  $-100\text{ ppm}$  e  $-106\text{ ppm}$  são visíveis no espectro de deconvolução dos exemplos obtidos no meio bifásico e na presença de surfactantes, sendo o primeiro sinal mais intenso. O sinal a  $-106\text{ ppm}$  poderia ser atribuído a ambientes Si(1Al3Si), já o sinal a  $-100\text{ ppm}$  poderia originar-se, provavelmente, da contribuição de espécies Si(3Al1Si) e Si(2Al2Si)<sup>13</sup>, as quais encontram-se principalmente nas bordas das ilhas de Si<sup>12</sup>.

No caso do SAPO-37, foi reportado na literatura<sup>13</sup> que os sítios mais ativos em catálise ácida poderiam ser aqueles localizados nas bordas das ilhas de Si. Ainda, concorda que a força dos sítios ácidos nas bordas das ilhas de Si, associadas a espécies Si(nAl) aumente a medida em que n diminuir de 3 até 1, sendo que a acidez resultante é semelhante à acidez das zeólitas<sup>10</sup>.

Os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si apresentados, indicam que nas sínteses realizadas, não ocorre um único modelo de substituição (MS2, MS3 ou MS2+MS3). O que existe são variações na proporção de ambos modelos em função do teor de Si presente na amostra, e sendo função também da presença de surfactante no

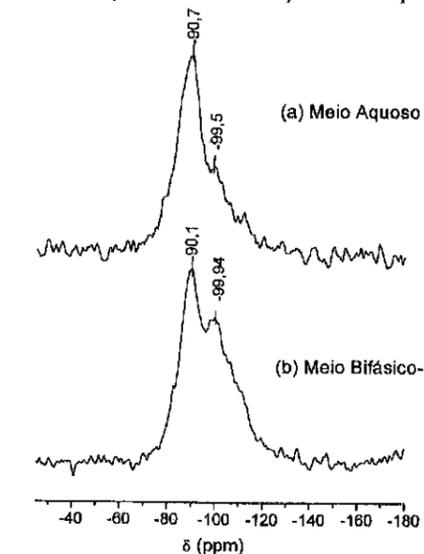


Figura 5- Espectros de H-CP-MAS RMN de <sup>29</sup>Si para amostras de SAPO-5 (a) Meio Aquoso, Amostra SA515 (b) Meio Bifásico, Amostra SB911

meio reacional. Para altos teores, predomina o modelo MS3, mas observando os espectros pode-se notar a existência da incorporação via modelo MS2 isolados.

A formação de ilhas de Si implica a ocorrência simultânea dos modelos MS2 e MS3. Se as ilhas formadas são muito grandes, a proporção dos Si nas bordas em relação ao total de Si é muito pequena e praticamente não se observam estes ambientes nos espectros de RMN de <sup>29</sup>Si. Conclui-se, então, que existem mais ilhas de Si (mais substituição através de MS3) a medida em que exista maior teor de Si na amostra.

A figura 7 apresenta o comportamento das diferentes amostras com relação a atividade apresentadas na reação de isomerização do m-xileno. Ao comparar catalisadores, com aproximadamente o mesmo teor de Si no sólido, sintetizados a partir dos dois métodos, nota-se que aqueles obtidos mediante o método bifásico, na presença de surfactantes, possuem uma atividade cerca de 5 vezes maior. No sistema bifásico o efeito da temperatura de cristalização não é tão pronunciado como no aquoso. Em todos os casos o máximo de atividade catalítica encontra-se no intervalo entre 9-10% de teor de Si no cristal (cerca de 2,5 Si/ c.u). Esse comportamento na atividade catalítica dos diferentes catalisadores, independente da forma de preparação (método de síntese, teor

de água, Te), deve-se à diferença na acidez promovida pela formação dos distintos ambientes de Si na estrutura do SAPO-5, como observado nos espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN.

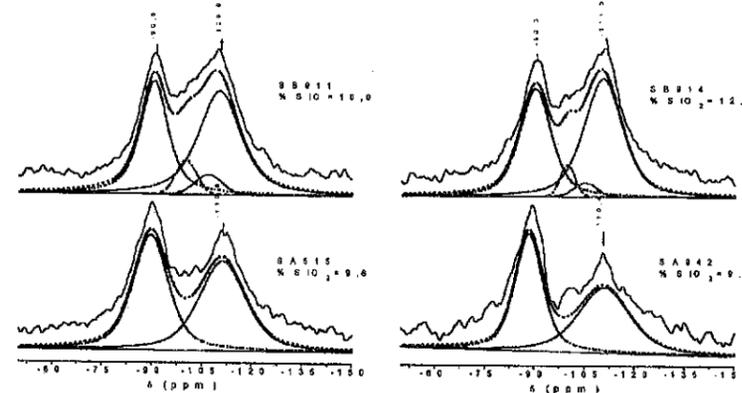


Figura 6 Espectros de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  para amostras de SAPO-5. Sintetizadas em: Meio Bifásico: SB911, SB914, Meio Aquoso: SA515, SA942

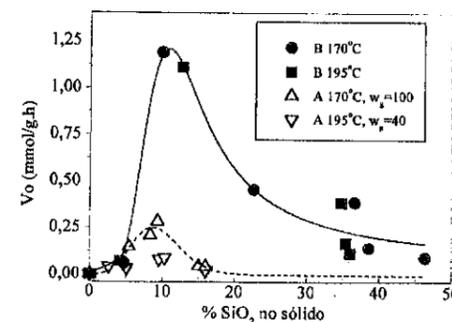


Figura 7- Influência do teor de Si no SAPO-5, na Velocidade de Reação para Isomerização do Meta-xileno. A: aquoso B: bifásico.  $T_r=350^\circ\text{C}$

#### CONCLUSÕES

As amostras de SAPO-5 obtidas a partir do meio aquoso são mais cristalinas que aquelas obtidas no meio bifásico<sup>5</sup>. Isto encontra-se relacionado à fonte de Si, à presença de álcool no meio bifásico e à quantidade de direcionador utilizada no processo de síntese.

O aumento do teor de Si no SAPO-5 foi promovido por diferentes fatores, dependendo do meio de síntese. No meio de síntese aquoso a diluição do sistema e a diminuição da temperatura de cristalização promoveu uma diminuição na velocidade de nucleação, o que conduziu um aumento significativo da quantidade de Si incorporada na

estrutura. No Sistema Bifásico este efeito foi devido à presença de surfactantes. O Si presente na mistura reacional incorporou-se no sólido de forma mais eficaz na síntese no meio bifásico. Provavelmente, isto encontra-se relacionado à presença de hexanol no meio reacional, além do surfactante.

As amostras sintetizadas no meio aquoso possuem uma acidez menor que as amostras sintetizadas no meio bifásico. O meio bifásico de síntese, na presença de surfactantes, promove a formação de sítios ácidos de Brønsted com o aumento do teor de Si no sólido. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  indicaram que os catalisadores obtidos mediante o método bifásico, na presença de surfactantes, possuem uma atividade, para aproximadamente a mesma quantidade de Si no sólido, cerca de 5 vezes maior. Para altos teores de Si na mistura reacional o modelo MS3 é predominante, existindo em menor proporção a substituição mediante o modelo MS2 (nas bordas das ilhas).

Os dois conjuntos de amostras (sintetizadas no meio aquoso e no meio bifásico) apresentaram uma diferença substancial nas propriedades químicas refletida na atividade catalítica. Observou-se uma atividade aproximadamente 10 vezes maior nas amostras obtidas no meio bifásico em comparação com as amostras obtidas no meio aquoso. Isto encontra-se diretamente relacionado com o tamanho das ilhas formadas, das quais dependem os diferentes ambientes de Si presente.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Brasil) e ao ICI (Espanha) pelo financiamento e a T. Blasco e V. Fornés pela colaboração na realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

1. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan e E. M. Flanigen, *J. American Chemical Society*, 104, 1982, p. 1146-1147
2. E. M. Flanigen, E. M. Lok, R. L. Patton, S.T. Wilson, *Pure Appl.Chem.*, 58, 1986, p.1351-1356
3. D. Barthomeuf, *Vol. 444 NATO ASI Series*, 1993, p. 375-390
4. M. J. Franco, A.Mifud, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 15, 1995, p117
5. M. Montoya-Urbina, *Tese de Doutorado*, DEQ, UFSCar, São Paulo, 1997.
6. M. M. J. Tracy, *Zeolites* 16, 1996
7. S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 137, 1991
8. S. T. Wilson, B. M. Lok, E. Messina, E. M. Flanigen in *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference of Zeolites* (Reno), ed. D. Olson, Bisio, Butterworths, Londres, 1983, 97-109
9. D. Young., M. E. Davis., *Zeolites* 11, 438, p 991
10. J. A. Martens, M. Mertens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol 37, 1988, p 97
11. M. Briend, D. Barthomeuf in *Proceeding 9<sup>th</sup> Intern. Zeol. Conf.*, Boston, 1993 p. 635-642
12. A. F. Ojo, J. Dwyer, J. Dewing, P.J. Omalley e Nabhan, *J. Chem Soc. Far. Trans.*, 88 (1), 1992, 105-112
13. S. G., Hedge, P. Ratnasamy, L.Mkushov, V.B. Kazansky., *Zeolites*, 8, 1988 p 137-141
14. J. A. Martens, C. Jansens, P. Grobet and Jacobs P.A., *Stud. Surf. Sci.* 49, 1989 p 215

## Deslocamento químico de espécies adsorvidas sobre zeólitas. Formação de intermediário alcóxido.

- Pierre M. Esteves<sup>1</sup>
- Marco A. C. Nascimento<sup>1</sup>
- Claudio J. A. Mota<sup>1</sup>

## RESUMO

Cálculos teóricos sobre o deslocamento químico de <sup>13</sup>C de grupos alquila adsorvidos (intermediários alcóxidos) em um sítio zeolítico foram realizados. Os cálculos, em nível GIAO-RHF/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) para metila, etila, isopropila e t-butila adsorvida correlacionaram-se bem com dados experimentais disponíveis na literatura. Para o deslocamento químico de <sup>13</sup>C da metila adsorvida encontrou-se um valor em torno de 64 ppm. Descontando o erro sistemático associado ao cálculo, em torno de 4 ppm, o valor calculado está próximo do valor de deslocamento químico relatado (58 ppm) para a metila adsorvida, formada na reação de CH<sub>3</sub>I com zeólita CsX. O valor de 49 ppm relatado para a reação de metanol em HZSM-11 não parece corresponder à metila adsorvida, sendo devido a outro tipo de espécie química.

## ABSTRACT

Theoretical calculations on the <sup>13</sup>C chemical shift for alkyl groups adsorbed over a zeolitic site were carried out. The calculations, at GIAO-RHF/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) level, for the adsorbed methyl, ethyl, isopropyl and t-butyl groups correlated well with reported experimental values. For the <sup>13</sup>C chemical shift of the adsorbed methyl group, a value of 64 ppm was calculated. Considering a systematic error of approximately 4 ppm for the calculated chemical shift, the calculated shift is in good agreement with the reported chemical shift (58 ppm) of the adsorbed methyl group formed in the reaction of CH<sub>3</sub>I with CsX zeolite. The experimental value of 49 ppm, reported for the reaction of methanol with HZSM-11 does not seem to correspond to the adsorbed methyl group, as this value is somewhat different from the calculated <sup>13</sup>C chemical shift.

## INTRODUÇÃO

Zeólitas são alumino-silicatos cristalinos utilizados como catalisadores na indústria do petróleo e petroquímica. Acredita-se que hidrocarbonetos são protonados na superfície das zeólitas para formar carbocátions, que atuam como intermediários nas reações de craqueamento, alquilação e isomerização, entre outras. A compreensão da reatividade destes carbocátions na superfície zeolítica irá, em última instância, implicar na compreensão dos fatores que governam a atividade catalítica da zeólita, permitindo o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos. Dados experimentais de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido mostraram

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

que carbocátions alquila não se encontram livres dentro dos poros da zeólita, mas ligados covalentemente aos átomos de oxigênio da estrutura, no que se convencionou chamar de intermediários alcóxidos (carbocátion adsorvido, figura 1). Desta maneira, a estrutura zeolítica estabiliza, de alguma forma, o carbocátion, deslocalizando parte da carga positiva para a estrutura, diminuindo assim a sua reatividade. Haw e colaboradores estudaram<sup>1</sup> a reação de propeno com zeólita HY por RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido. Eles não observaram pico relativo ao cátion isopropila livre, cujo deslocamento químico do carbono catiônico é observado a cerca de 320 ppm em meio superácido líquido<sup>2</sup>. Um pico em torno de 91 ppm foi observado na zeólita, sendo associado ao carbono ligado ao oxigênio da estrutura zeolítica (intermediário alcóxido). Estudos subsequentes da desidratação de t-butanol<sup>3</sup> e protonação de isobuteno<sup>4</sup> e butadieno<sup>5</sup> evidenciaram os intermediários alcóxidos como as principais espécies adsorvidas na superfície da zeólita. Somente carbocátions mais estabilizados, com grande grau de deslocalização da carga por ressonância, podem ser observados, livres, na superfície da zeólita, evidenciando assim, a grande nucleofilidade da estrutura, que age como um solvente, dispersando a carga positiva.

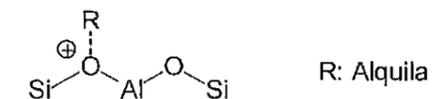


Figura 1: Intermediário alcóxido (carbocátion adsorvido).

Uma controvérsia surgiu acerca da interpretação dos dados experimentais de deslocamento químico de <sup>13</sup>C para a metila adsorvida. Haw e colaboradores relataram<sup>6</sup> um pico em torno de 58 ppm para a reação de CH<sub>3</sub>I com zeólita CsX. Eles assinalaram este pico como sendo da metila adsorvida, formada por uma reação de deslocamento direto (S<sub>N</sub>2). Entretanto, Corma e colaboradores<sup>7</sup> relataram uma experiência em que observaram um pico em torno de 49 ppm para reação de metanol com zeólita HZSM-11. Eles assinalaram este pico como sendo da metila adsorvida. Nos dois casos foram utilizados compostos enriquecidos isotopicamente em <sup>13</sup>C, de forma a se obter um espectro mais nítido. Estes resultados mostram que o correto assinalamento do deslocamento químico de espécies adsorvidas na estrutura zeolítica não é algo corriqueiro e fácil de se prever. Desta maneira, o uso de métodos de cálculos teóricos pode ser de grande auxílio, permitindo a confrontação com dados experimentais, auxiliando a interpretação do espectro de RMN. Neste trabalho apresentamos dados de cálculos *ab initio* para o deslocamento químico de RMN de <sup>13</sup>C de grupos alquila adsorvidos em um sítio zeolítico, assim como a comparação destes valores com os respectivos deslocamentos químicos experimentais relatados na literatura.

## MÉTODO DE CÁLCULO

Para simular o sítio zeolítico de adsorção foi utilizado um modelo finito, denominado T3, composto de dois átomos de silício e um de alumínio. Utilizou-se átomos de hidrogênio para completar a valência dos átomos de silício e grupos OH para completar a valência do átomo de alumínio. Os grupos alquila (metila, etila, isopropila e t-butila) foram ligados à estrutura de forma a manter a neutralidade do sistema. A

geometria do modelo finito contendo cada grupo alquila foi otimizada a nível B3LYP/6-311+G(d,p). O deslocamento químico foi calculado, em nível GIAO-RHF/6-311+G(d,p), utilizando-se a geometria previamente otimizada. Os deslocamentos químicos relativos foram calculados tendo o tetrametil-silano (TMS) como referência (0 ppm). Como a maior parte dos trabalhos experimentais sobre deslocamento químico de intermediários alcóxidos envolve a protonação de olefinas, calculou-se, também, os deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  para os complexos  $\pi$  formados entre a olefina e o sítio ácido. Foram realizados, ainda, cálculos de deslocamento químico de álcoois e hidrocarbonetos, de modo a que estes fossem comparados aos resultados experimentais tabelados<sup>8</sup>, obtendo-se, assim, uma estimativa do erro sistemático destes cálculos. Este erro ficou em torno de 4 ppm acima do valor experimental. Todos os cálculos foram realizados com os programas Gaussian 94<sup>9</sup>.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra os valores de deslocamento químico de RMN calculados para o  $^{13}\text{C}$  de grupos alquila adsorvidos no modelo finito T3 em relação ao TMS. O deslocamento químico de  $^{13}\text{C}$  isotrópico calculado para o grupamento metila adsorvido foi de 63.4 ppm, enquanto que para a etila foi 77.9 ppm ( $\text{CH}_2$ ) e 17.5 ppm ( $\text{CH}_3$ ). No cátion isopropila adsorvido, o deslocamento do carbono central foi calculado em 94.7 ppm, enquanto que um valor de 24.1 ppm foi encontrado para as metilas deste grupo. No caso do grupo t-butila adsorvido, calculou-se que o deslocamento químico do carbono terciário é 99 ppm, enquanto que as metilas apresentam deslocamentos químicos de 31.0 e 35.2 ppm (simetria  $\text{C}_2$ ). As geometrias obtidas para os íons alcóxidos são mostradas na figura 2.

**Tabela 1:** Deslocamento químico de RMN de  $^{13}\text{C}$  de grupos alquila adsorvidos em complexos  $\pi$  em zeólitas com relação ao TMS.

R	Deslocamento Químico $^{13}\text{C}$ (ppm) <sup>a</sup>		
	$\delta_{\text{iso,abs}}^b$	$\delta_{\text{iso,rel}}^{c,*}$	Expt
$\sim\text{CH}_3$	120.55	63.41 (59.31)	58/50, 1/49
$\sim\text{CH}_2\text{CH}_3$	A: 106.07	77.89 (71.57)	68
	B: 166.47	17.49	17
	A: 89.25	94.71 (87.69)	91 <sup>1/88d</sup>
	B: 159.91	24.05	-x-
	A: 84.40	99.56 (93.17)	-x-/17 <sup>e</sup>
	B: 148.81	35.15	-x-/29 <sup>e</sup>
	C: 153.01	30.95	-x-
$\parallel\text{-H}^+$	49.14/49.87	134.82 (128.3) 134.09 (128.6)	125/122
	A: 63.04	120.92 (116.3)	-x-
	B: 28.24	155.72 (145.8)	150 <sup>f</sup> /146 <sup>d</sup>
	C: 160.25	23.71 (19.9)	-x-
	A: 70.79	113.17 (108.9)	-x-
	B: 14.16	169.80 (157.2)	-x-
	C: 156.44	27.52 (25.0)	-x-
	D: 156.41	27.55 (25.0)	-x-

<sup>a</sup> GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)

$$\delta_{\text{iso,abs}}^b = 1/3 (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$$

$$\delta_{\text{iso,rel}}^c = \delta_{\text{iso,TMS}} - \delta_{\text{iso,abs}}$$

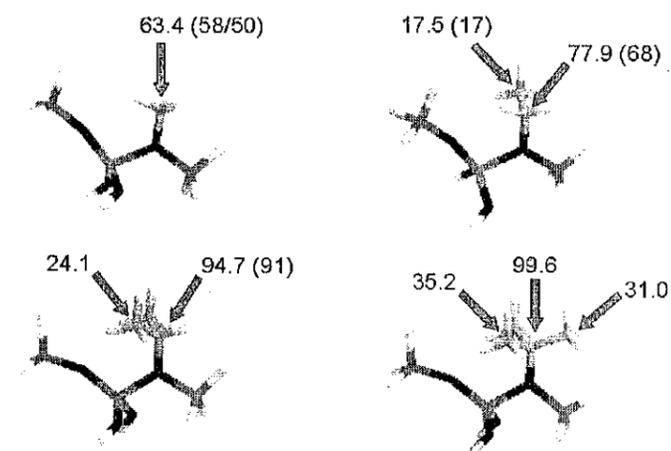
$$\delta_{\text{iso,TMS}} [\text{GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)}] = 183.96$$

<sup>d</sup> ref. 10

<sup>e</sup> ref. 3.

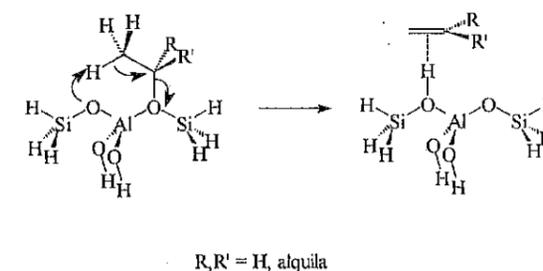
<sup>f</sup> ref. 1.

<sup>\*</sup> valores entre parênteses referem-se ao cálculo corrigido



**Figura 2:** Cálculo do deslocamento de RMN  $^{13}\text{C}$  para os intermediários alcóxido.

Os grupos etila, isopropila e t-butila adsorvidos podem sofrer eliminação de próton, gerando olefinas adsorvidas sobre o sítio ácido sob a forma de um complexo  $\pi$  (figura 3).



**Figura 3:** Reação de desprotonação de íons alcóxido para formar um complexo  $\pi$  entre a olefina e o sítio ácido.

Desta forma, o cálculo destes complexos  $\pi$  também foi realizado. Os resultados para os deslocamentos químicos calculados encontram-se listados na tabela 1. Observa-se que os deslocamentos químicos obtidos para estas olefinas encontram-se em boa concordância com os dados experimentais disponíveis. No caso do complexo  $\pi$  de etileno com o modelo finito HT3, observa-se um deslocamento químico da ordem de 134 ppm. Já no caso do complexo com propeno, os deslocamentos são de 120.9 ppm para o C-1, 155.7 ppm para o C-2 e de 23.7 ppm para o C-3. Existem dados experimentais sobre os componentes principais do tensor de deslocamento químico para o complexo  $\pi$  envolvendo o propeno. Desta maneira é possível fazer, diretamente, a comparação destes componentes calculados com os obtidos experimentalmente. Estes dados são listados na tabela 2. Observa-se uma boa concordância dos componentes do tensor deslocamento químico nos eixos principais. Verifica-se, também, uma maior dispersão dos elementos do tensor se comparados ao deslocamento isotrópico. Entretanto, esta dispersão é devida à maior sensibilidade dos elementos do tensor, frente ao campo magnético, o que é amenizado no caso de uma média isotrópica.

**Tabela 2:** Tensor de deslocamento químico para o complexo  $\pi$  entre propeno e HT3

		Deslocamento Químico $^{13}\text{C}$ (ppm) <sup>a</sup>		
		$\delta_{\text{absoluto}}^b$	$\delta_{\text{rel}}^c$	Expt
A	$\delta_{\text{iso}}$	63.04	120.92	
	$\delta_{11}$	-26.42	210.38	
	$\delta_{22}$	146.73	37.23	
	$\delta_{33}$	68.81	115.15	
B	$\delta_{\text{iso}}$	28.24	155.72	150 <sup>d</sup> /146 <sup>e</sup>
	$\delta_{11}$	-85.73	269.69	214 <sup>d</sup> /225 <sup>e</sup>
	$\delta_{22}$	149.59	34.37	24 <sup>d</sup> /57 <sup>e</sup>
	$\delta_{33}$	20.87	163.09	188 <sup>d</sup> /156 <sup>e</sup>
C	$\delta_{\text{iso}}$	160.25	23.71	
	$\delta_{11}$	162.42	21.54	
	$\delta_{22}$	155.21	28.75	
	$\delta_{33}$	163.14	20.82	

<sup>a</sup> GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)

<sup>b</sup>  $\delta_{\text{iso,abs}} = 1/3 (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$

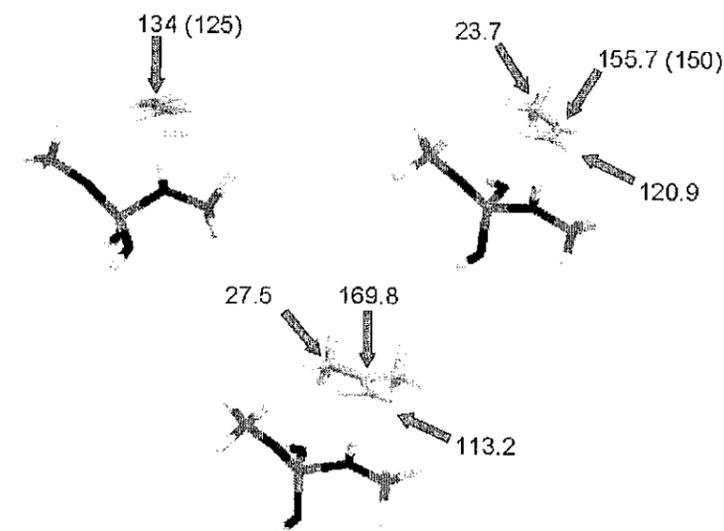
<sup>c</sup>  $\delta_{\text{rel}} = \delta_{\text{iso,TMS}} - \delta_{\text{abs}}$

$\delta_{\text{iso,TMS}}$  [GIAO-RHF/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)] = 183.96

<sup>e</sup> ref. 1.

No caso do complexo  $\pi$  envolvendo isobuteno, observa-se um deslocamento de 113.2 ppm para o C-1, 169.8 ppm para o C-2 e de 27.5 para as metilas (posições C-3 e C-3').

As geometrias otimizadas para os complexos  $\pi$  são mostradas na figura 4.



**Figura 4:** Cálculo do deslocamento de RMN  $^{13}\text{C}$  para os complexos  $\pi$  de olefinas com o sítio ácido da zeólita.

Foram realizados cálculos de deslocamento químico para algumas olefinas e álcoois, de modo a verificar a extensão dos erros dos cálculos, por comparação com os resultados experimentais. Observa-se um erro, sempre positivo, que varia de 4-7 ppm para os deslocamentos químicos dos álcoois. Se uma correção desta ordem for aplicada aos resultados dos íons carbênio adsorvidos, uma correlação ainda melhor com os resultados experimentais é obtida. A tabela 1 mostra o deslocamento químico calculado, corrigido pela diminuição do erro relativo para cada tipo de carbono (alcóxidos com álcoois e complexos  $\pi$  com olefinas), para os alcóxidos e complexos  $\pi$ .

Há uma boa correlação entre resultados dos cálculos e os resultados experimentais disponíveis, indicando que íons carbênio pouco volumosos tendem a quimissorverem-se à superfície zeolítica sob a forma de intermediários alcóxido. Para o alcóxido de *t*-butila calculou-se um deslocamento químico do carbono central, com relação ao TMS, de 99 ppm. Os deslocamentos químicos dos carbonos centrais da série  $\text{H}_3\text{C-T3}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-T3}$ ,  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{-T3}$  e  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-T3}$  é crescente e varia no intervalo de 60-100 ppm.

Por comparação com moléculas neutras, observou-se que os resultados calculados encontram-se defasados de cerca de 4-12 ppm do valor experimental do deslocamento químico de olefinas e álcoois. Desta forma, o valor calculado para o deslocamento químico da metila adsorvida encontra-se mais próximo do valor experimental de 58 ppm relatado para a reação de iodeto de metila com CsX. O valor de 49 ppm relatado na literatura<sup>7</sup> como sendo metila adsorvida durante a reação de metanol sobre HZSM-11, não corresponde a esta espécie.

Não se observam picos relativos ao cátion t-butila adsorvido quando da adsorção de isobuteno marcado isotopicamente com  $^{13}\text{C}$  na posição 2 sobre zeólitas ácidas<sup>11</sup>, o que pode estar ligado ao fato de que a reação de formação do alcóxido é um processo endotérmico no caso do isobuteno. Desta forma, o equilíbrio químico entre a olefina e o alcóxido seria favorecido no sentido da olefina, não se formando o íon alcóxido em concentração suficientemente alta, de modo que pudesse ser detectada por técnicas como RMN de  $^{13}\text{C}$ .

#### CONCLUSÕES

Os deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  calculados com relação ao TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) têm uma boa concordância com os resultados experimentais existentes. O deslocamento químico do carbono ligado ao oxigênio da estrutura zeolítica aumenta com o grau de substituição do alcóxido, sendo maior para a t-butila adsorvida (99 ppm) e menor para a metila (64 ppm).

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao NCE-UFRJ, pela utilização dos recursos computacionais. Eles agradecem também ao CNPq, à FINEP, ao PRONEX e à CAPES pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, I. S.; Lazo, N. B.; Speed, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052-2058.
- Nicholas, J. B.; Xu, T.; Barich, D. H.; Torres, P. D.; e Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4202-4203.
- Aronson, M. T.; Gorte, R. J.; Farneth, W. E.; e White, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 840-846.
- Lazo, N. B.; Richardson, B. R.; Schettler, P. D.; White, J. W.; Munson, E. J.; e Haw, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9420-9425.
- Richardson, B. R.; Lazo, N. D.; Schettler, P. D.; White, J. L.; e Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2886-3891.
- Murray, D. K.; Jih-Wen, C.; e Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4732-4741.
- Corma, A.; e Ivanova, I. I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 547-551.
- Kalinowski, H.; Berger, S.; e Braun, S. John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1988**.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94, Revision C.3*, **1995**, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- Nicholas, J. B.; Xu, T.; e Haw, J. F. *Topics in Catal.* **1998**, *6*(1-4), 141-149.
- Lazo, N. B.; Richardson, B. R.; Schettler, P. D.; White, J. W.; Munson, E. J.; e Haw, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9420-9425.

#### Mechanism of Alkane Protonation Over Zeolites. A Study of the Kinetic Isotope Effect

- Claudio J. A. Mota<sup>1</sup>
- Pierre M. Esteves<sup>1</sup>
- Alain Goeppert<sup>2</sup>
- Frank Furno<sup>2</sup>
- Jean Sommer<sup>2</sup>

#### RESUMO

Foi realizado um estudo sobre o efeito cinético isotópico para a ionização de isobutano e isobutano-2d sobre uma zeólita DBEA. O valor encontrado de  $k_H/k_D$  foi 1,9, para uma temperatura de reação de 150 °C. Experimentos de ionização na presença de 10% de isobuteno apontaram para um valor de  $k_H/k_D = 1$ , sugerindo que a etapa de transferência de hidreto é muito mais rápida que a de transferência de próton na superfície da zeólita. O valor do efeito cinético isotópico ( $k_H/k_D$ ) após correção para a temperatura ambiente foi 2,6. Este valor contrasta com o valor de  $k_H/k_D = 1,4$  para a ionização de isobutano em superácidos líquidos ( $\text{DF/SbF}_5$ ) e não é consistente com a geometria de um íon carbônio pentacoordenado como estado de transição. O estudo sugere que a protonação de isobutano na superfície do zeólito BETA ocorre pela polarização da ligação C-H terciária e ataque do próton sobre o átomo de hidrogênio, fazendo um ângulo entre 90 e 120°. Esta geometria possibilita alguma ajuda nucleofílica pelos oxigênios da estrutura zeolítica ao íon carbênio a ser formado, diminuindo a energia do sistema.

#### ABSTRACT

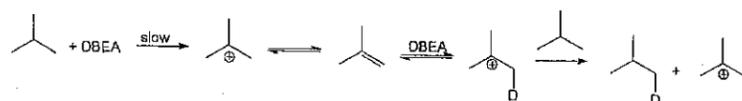
A kinetic isotopic study on the ionization of isobutane and isobutane-d2 over DBEA zeolite was carried out. At 150 °C, a  $k_H/k_D$  of 1.9 was found. Additional experiments with 10% added isobutene to the isobutane feed showed a null isotopic effect ( $k_H/k_D = 1$ ). This suggests that the hydride transfer step is much faster than proton transfer on the zeolite surface. The kinetic isotopic effect ( $k_H/k_D$ ), after correction for room temperature was 2.6. This value is different from the value of 1.4 found for ionization of isobutane in liquid superacid ( $\text{DF/SbF}_5$ ) and does not support the involvement of a pentacoordinated carbonium ion as transition state. The study suggests that the protonation of isobutane on the zeolite surface takes place through the polarization of the tertiary C-H bond and proton attack on the hydrogen atom, making an angle within 90 and 120°. This geometry permits some nucleophilic assistance by the framework oxygen atoms to the forming carbenium ion, lowering the energy of the system.

<sup>1</sup> Instituto de Química, Dept. Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> Institut de Chimie, Université Louis Pasteur

## INTRODUCTION

The concept of  $\sigma$  basicity was developed by Olah to explain the protonation of alkanes in liquid superacid systems<sup>1</sup>. Therefore, formation of pentacoordinated carbonium ions as intermediates or transition states has been widely accepted<sup>2</sup> for these reactions. On the other hand, although zeolites can undergo H-D exchange<sup>3</sup> with branched alkanes at moderate temperatures (c.a. 100 °C), there exist doubts if pentacoordinated carbonium ions are formed. For instance, isobutane exchanges only the methyl hydrogen<sup>4</sup>, compatible with a mechanism involving adsorbed carbenium ions and olefins as intermediates (scheme 1), similar to the mechanism of exchange in sulfuric acid<sup>5</sup>. On the other hand, in liquid superacid systems exchange of the tertiary hydrogen<sup>6</sup> of isobutane is preferable, suggesting the formation of a 2-H-isobutonium cation as intermediate or transition state. Nevertheless, the question of how carbenium ions are formed on the zeolite surface remains unanswered. In sulfuric acid, there are evidences that initial oxo-reduction reactions take place with formation of SO<sub>2</sub> and t-butyl carbenium ion<sup>7</sup>. However, protonic zeolites do not usually have redox sites and silicon and aluminum atoms are normally stable in only one oxidation state. In this work we wish to report a kinetic isotopic effect (KIE) study on the ionization of isobutane, the main feedstock in alkylation reaction to produce high octane gasoline, on zeolite DBEA and liquid superacid to shed some light upon the geometry of the transition state of alkane protonation.



**Scheme 1:** H/D exchange on zeolites. The slow step is the initial formation of the adsorbed t-butyl cation.

## EXPERIMENTAL

The 2-deuterio-2-methyl-propane (isobutane-2d, isotopic purity of 98%) was synthesized through the reaction of t-butyl-magnesium chloride with D<sub>2</sub>O. After treatment with Br<sub>2</sub> to eliminate traces of olefins, the distilled isobutane-2d was stored over pre-activated 3Å molecular sieve.

A DBEA zeolite, supplied by UOP (main characterization parameters reported in table 1), was used to measure the kinetics of isobutane ionization. About 550 mg of the protonic zeolite were loaded in a pyrex U-type reactor and pre-activated at 500 °C under a flow of 38 ml/min of dry nitrogen. Deuteration of the zeolite was performed with 3 mol% D<sub>2</sub>O in nitrogen at a flow of 20 ml/min during 60 minutes. The reaction was carried out at 150 °C and the rate constant determined following the degree of deuterium incorporation in the isobutane by <sup>1</sup>H and <sup>2</sup>H NMR. According to the mechanism shown in scheme 1, the deuterium incorporation in hydrocarbon takes place

after the initial ionization to form the adsorbed t-butyl cation. Hence, the degree of exchange could be used to measure the kinetics of ionization.

The kinetics of the ionization in 12% (molar) DF/SbF<sub>5</sub> was followed by determining the amount of HD or D<sub>2</sub> produced in the reaction of isobutane or isobutane-2d, respectively. It was previously reported<sup>8</sup> that up to 20 mol % of SbF<sub>5</sub> in HF, there is an equimolar formation of H<sub>2</sub> and t-butyl carbenium ion. To prevent secondary hydride transfer reactions between the t-butyl carbenium ion and isobutane, the ionization was carried out in presence of an excess of CO. About 60 ml (2.7 mmol) of the alkane and 170 ml (7.6 mmol) of CO were mixed in a mercury-based gas trap. A flow of 4 ml/min was bubbled in about 1 ml solution of DF/SbF<sub>5</sub> (12 molar % SbF<sub>5</sub>) at -10°C kept in a teflon reactor. The gaseous products were continuously collected. The amount of HD or D<sub>2</sub> in the product was measured at 10 minutes time intervals by means of triplicate analysis in a gas chromatograph with a TCD detector. Since we are studying the ionization of isobutane (monomolecular reaction), for both experiments it was considered to be first-order kinetics on the hydrocarbon.

**Table 1:** Main characterization parameters of the HBEA zeolite

Si/Al	Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore vol. (ml/g)	Mmol OH/g
13.2	501	0.545	1.07

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the kinetic plot for the ionization of isobutane and isobutane-d<sub>2</sub> on DBEA zeolite at 150 °C. The reason for using different temperatures to study the ionization of isobutane on zeolite and liquid superacid is due to the great difference in acidity of both media. It can be seen that for isobutane, two kinetic regions were observed. At higher conversions skip from linearity can be observed, indicating a change in the mechanism of the reaction. This is probably due to the increase in the concentration of adsorbed carbenium ion on the zeolite surface, making the reaction to occur through hydride transfer to an alkane molecule. For this reason, to obtain the kinetic parameters we consider only the linear part of the graph, which correspond to a kinetic regime governed by the proton transfer to the alkane. A KIE,  $k_H/k_D$ , of  $1.9 \pm 0.2$  was found. To certify that the KIE result for DBEA zeolite correspond to the ionization and not to the hydride transfer step, additional experiments were carried out with added isobutene. It has been already reported<sup>9</sup> that addition of 10% olefin to the alkane, suppresses the induction period, associated with the alkane ionization, accelerating the reaction. Experiments with 10% added isobutene showed a null KIE ( $k_H/k_D = 1.0$ ). This result shows that the hydride transfer reaction is faster than proton transfer on the zeolite surface, also indicating that the KIE of 1.9 previously found, corresponds to the initial step of alkane ionization. Indeed, it has been already reported<sup>10</sup> that hydride transfer reactions show a greater KIE. For the ionization of isobutane and isobutane-2d in DF/SbF<sub>5</sub>, at -10 °C, a KIE,  $k_H/k_D$ , of  $1.5 \pm 0.1$  was measured (fig. 2).

Isotope effects in the rate of chemical reactions arise from difference in the zero-point energy<sup>11</sup>. They are temperature dependent<sup>12</sup> and their magnitude, the  $k_H/k_D$ , decreases with increasing temperature according to the equation:  $k_H/k_D = \exp(0.1865\nu/T)$ , where  $\nu$  stands for the vibrational frequency correspondent to the reaction coordinate. Moreover, it is necessary to correct the KIE to room temperature

for comparison purpose. At 25 °C, a  $k_H/k_D$  of 2.6 was estimated for the ionization of isobutane on DBEA and a  $k_H/k_D$  of about 1.4 was found for ionization in liquid superacid. The results of KIE, on a same temperature basis, indicate that the nature and geometry of the transition state for isobutane ionization is different in the two acidic systems.

Hydrogen isotope effects are sensitive to the geometry of the transition state. It has been reported<sup>12</sup> that non-linear transition states can show small, near unitary, isotope effects. Calculations of hydrogen isotope effects has been carried out as a function of the angle formed between the hydrogen and the other two atoms in the transition state. For instance, a 60° angle would show a  $k_H/k_D$  of 0.9, while a 90° angle should present a  $k_H/k_D$  of 1.7. A  $k_H/k_D$  of 3.0 would correspond to an angle of 120° in the transition state. The value of  $k_H/k_D$  of 1.4, extrapolated for isobutane ionization in liquid superacid at room temperature, points to an angle within 60 and 90° between the attacking proton and the C-H(D) bond. On the other hand, for ionization on DBEA zeolite, the  $k_H/k_D$  value of 2.6, extrapolated to 25 °C, indicates a higher angle between the attacking proton and the C-H(D) bond, in the range of 90 to 120°.

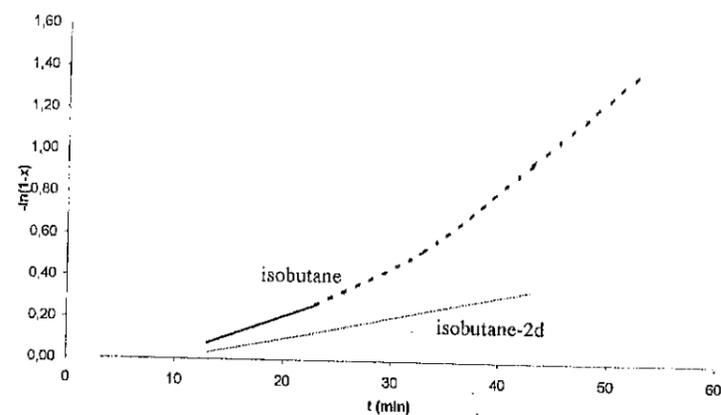


Figure 1: Kinetic plot of the ionization of isobutane and isobutane-2d on DBEA zeolite at 150 °C.

Recent calculations<sup>13</sup> on the geometry and stability of the isobutonium cations, the protonated isobutane, indicated that the 2-H-isobutonium cation has a  $C_s$  symmetry, with the C-H-H angle of the three center bond around 70°. Calculations also indicated<sup>14</sup> that the 2-H-isobutonium cation should spontaneously decompose to the t-butyl carbenium ion plus hydrogen and cannot be considered a discrete intermediate in the protonation of isobutane in acidic systems. New calculations<sup>15</sup>, including the superacid system showed that the H/D exchange of isobutane in superacid is a concerted reaction.

The geometry of the transition state resembles the geometry of a 2-H-isobutonium cation with the hydrogens of the three center bond coordinated with the superacid. The H/D exchange of alkanes in superacids occurs faster than ionization. However, as the strength of the superacid system increases, the ionization/exchange ratio also increases<sup>7</sup>. Although there is no definite proof that exchange and ionization in superacids occurs through similar transition states, it is reasonable to suppose that they are related reactions. Therefore, once the nucleophilicity of the superacid medium decreases, by increasing the acid strength, the coordination with the hydrogens of the three center bond decreases and the transition state would have a more carbonium ion character, favoring ionization to hydrogen and the t-butyl carbenium ion. The KIE for the isobutane ionization in liquid superacid, at 25 °C, is 1.4. This value is indicative of a non-linear transition state and according to reference 11, the angle of the attacking proton with the C-H(D) bond would be within 60 and 90°. This is in agreement with the calculated geometry of the 2-H-isobutonium cation, which predicts a C-H-H angle in the three center bond around 70°. This result reinforces the view that electrophilic reactions at saturated carbon occurs by front attack along the bond, between the two nuclei. The small KIE for isobutane ionization is in agreement with other reported values for electrophilic nitration<sup>16</sup> and protonation<sup>17</sup>.

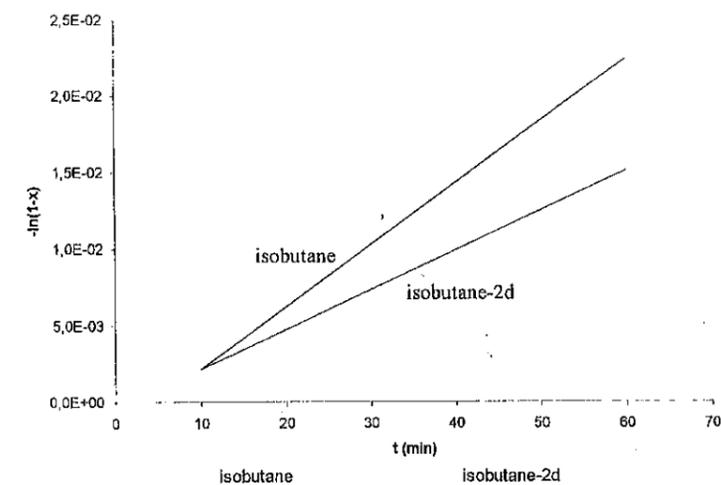
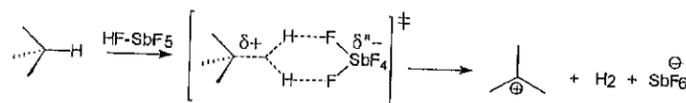


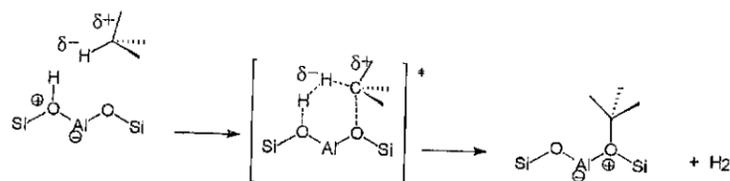
Figure 2: Kinetic plot for isobutane and isobutane-d2 ionization on DF/SbF<sub>5</sub> at -10 °C.

For the ionization of isobutane on DBEA, the estimated KIE at 25 °C was 2.6, suggesting an angle between the attacking proton and the C-H(D) bond within 90 and 120°. This value is larger than the calculated C-H-H angle of the three center bond in the 2-H-isobutonium cation, indicating that a formal carbonium ion is neither formed as

intermediate or transition state on the zeolite surface. There are still few theoretical studies concerning the ionization (protolytic dehydrogenation) of alkanes on zeolites. For methane<sup>18</sup> and ethane<sup>19</sup> calculations indicate a transition state resembling a SN<sub>2</sub> reaction, with nucleophilic assistance from the zeolite structure to avoid the formation of highly unstable methyl and ethyl cations, and an angle near 90° between the attacking proton and the C-H bond. However, for isobutane the situation is different<sup>20</sup> and a significant positive charge is developed on the tertiary carbon in the transition state. From the calculated geometric data reported in ref. 21, and using simple trigonometric relations, one can calculate an angle of about 110° between the attacking proton and the tertiary C-H bond in the transition state. This value is consistent with the experimental results of KIE, which predicted an angle between 90 and 120°.



**Scheme 2:** Schematic view of the mechanism of isobutane ionization in liquid superacid.



**Scheme 3:** Schematic view of the ionization (protolytic dehydrogenation) of isobutane on zeolites.

It is still not clear why protonation of isobutane in liquid superacid and zeolite BETA has a different transition state geometry. One possibility is that the attack along the tertiary C-H bond, between the nuclei, is sterically demanding and would involve a high energy barrier in the case of zeolites. Another possibility is that the zeolite structure provides some nucleophilic assistance in the transition state. This would be possible with a more linear TS, with the C-H-H angle equal or higher than 90° (scheme 3), but virtually inexistent for a TS, with the C-H-H angle around 70°, resembling a carbonium ion interacting with the framework. Indeed, simple alkyl carbenium ions cannot be freely observed on the zeolite surface, but bound to the framework oxygens forming alkoxide species<sup>21</sup>. The present KIE result on zeolite BETA supports previous proposal on the TS for alkane ionization on zeolites<sup>9a,22</sup>. Although zeolites cannot be considered superacids, they can protonate C-H bonds at moderate to low temperatures. The explanation for such a reactivity is not completely clear yet. Nevertheless, it was recently discovered<sup>23</sup> that some enzymes are capable of protonating C-H bonds.

Moreover, it is possible that there exists a connection between zeolite and enzyme behavior in the electrophilic activation of single bonds.

## CONCLUSIONS

A KIE on the ionization of isobutane and isobutane-2d on zeolite DBEA and liquid superacid has been carried out. On DBEA at 150 °C, it was found a  $k_H/k_D$  of 1.9. In liquid superacid a  $k_H/k_D$  of 1.5 was measured. These results, after corrections to a same temperature basis, point out for different transition state geometries for the protonation. In liquid superacid the probable geometry of the transition state resembles a pentacoordinated carbonium ion, while on zeolite the transition state has a more linear geometry, probably indicating some nucleophilic assistance from the oxygens framework. These results show additional evidence that pentacoordinated carbonium ions are not formally formed on the zeolite surface.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Claudio J. A. Mota thanks FINEP/PRONEX and FAPERJ for financial support. He also thanks CNPq for a research fellowship. Jean Sommer thanks UOP for financial support. Pierre M. Esteves thanks CAPES for a scholarship.

## REFERENCES

- 1) (a) Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808-820. (b) Olah, G. A. *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173-211.
- 2) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Williams, R. E.; Field, L. D.; Wade, K. *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.
- 3) (a) Mota, C. J. A.; Martins, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 171-173. (b) Mota, C. J. A.; Nogueira, L.; Kover, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1121-1123. (c) Mota, C. J. A.; Nogueira, L.; Menezes, S. C.; Alekstich, V.; Pereira, R. C. L.; Kover, W. B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 463-476.
- 4) (a) Otvos, J. W.; Stevenson, D. P.; Wagner, C. D.; Breek, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5741-5746. (b) Stevenson, D. P.; Wagner, C. D.; Otvos, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3269-3288.
- 5) (a) Sommer, J.; Hachoumy, M.; Garin, F.; Barthomeuf, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5491-5492. (b) Sommer, J.; Hachoumy, M.; Garin, F.; Barthomeuf, D.; Vedrine, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1135-1136.
- 6) (a) Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, I.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4960-4970. (b) Sommer, J.; Bukala, J.; Rouba, S.; Graff, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5884-5886.
- 7) (a) Burwell Jr.; R. L.; Gordon III, G. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3128. (b) Otvos, J. W.; Stevenson, D. P.; Wagner, C. D.; Breek, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5741. (c) Stevenson, D. P.; Wagner, C. D.; Otvos, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3269. (d) Burwell, Jr.; R. L.; Scott, R. B.; Maury, L. G.; Hussey, A. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5822.

- 8) Sommer, J.; Bukala, J.; Hachoumy, M.; Jost, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3274-3279.
- 9) (a) Mota, C. J. A.; Menezes, S. C.; Nogueira, L.; Kover, W. B. *Appl. Catal. A: General* **1996**, *146*, 181-192. (b) Sommer, J.; Habermacher, D.; Hachoumy, M.; Jost, R.; Reynaud, A. *Appl. Catal. A: General* **1996**, *146*, 193-205.
- 10) (a) Bethell, D.; Hare, G. J.; Kearney, P. A. *J. Chem. Soc., Perkin II* **1981**, 684-691. (b) Karabatsos, G. J.; Tornaritis, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5733-5736. (c) Xiong, Y.; Rodewald, P. G.; Chang, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9427.
- 11) (a) Westheimer, F. H. *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 265-273. (b) Bell, R. P. *Chem. Soc. Rev.* **1971**, *3*, 513-544.
- 12) O'Ferrall, R. A. M. *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 785-790.
- 13) Mota, C. J. A.; Esteves, P. M.; Ramirez-Solis, A.; Hernandez-Lamoneda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5193-5199.
- 14) Esteves, P. M.; Mota, C. J. A.; Ramirez-Solis, A.; Hernandez-Lamoneda, R. *Topics in Catalysis* **1998**, *6*, 163-170.
- 15) Esteves, P. M.; Alberto, G. G. P.; Ramirez-Solis, A.; Mota, C. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- 16) Olah, G. A.; Ramaiah, P.; Rao, C. B.; Sandford, G.; Golam, R.; Trivedi, N. J.; Olah, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7246-7249.
- 17) McMurry, J. E.; Leckta, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 869-870.
- 18) (a) S. R. Blaszkowski, A. P. J. Jansen, M. A. C. Nascimento, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12938-12944. (b) J. O. M. A. Lins, M. A. C. Nascimento, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *371*, 237-.
- 19) Blaszkowski, S. R.; Nascimento, M. A. C.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3463-3472.
- 20) Kazansky, V. B.; Frash, M. V.; van Santen, R. A. *Appl. Catal. A: General* **1996**, *146*, 225-247.
- 21) Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259-267.
- 22) Lercher, J. A.; van Santen, R. A.; Vinek, H. *Catal. Lett.* **1994**, *27*, 91-96.
- 23) Thauer, R. K.; Klein, A. R.; Hartmann, G. C. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031-3042.

## 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

### Estudo da reatividade de iodeto de metila sobre zeólita

- Raquel Wayand Soares<sup>1</sup>
- Ruth L. Martins<sup>2</sup>
- Marcos T. Menezes<sup>2</sup>
- Claudio J. A. Mota<sup>1</sup>

#### Resumo

Foi estudada a reatividade de iodeto de metila sobre zeólita NaZSM-5 como rota alternativa à transformação de metano em combustíveis líquidos. À temperatura ambiente, o acompanhamento do experimento por meio de espectroscopia ao infravermelho revelou o surgimento de banda a cerca de 2957 cm<sup>-1</sup> relativa à metila adsorvida à estrutura da zeólita. Outra banda, a cerca de 1637 cm<sup>-1</sup>, também foi observada, sendo associada à formação de olefina. O aumento da temperatura, após a adsorção de iodeto de metila à zeólita, intensifica a banda relacionada a olefinas. Por outro lado, quando se adsorve o iodeto de metila a uma temperatura de 200 °C, aparece uma banda a 1510 cm<sup>-1</sup>, associada à formação de aromáticos.

#### Abstract

The reactivity of methyl iodide on NaZSM-5 zeolite was studied as an alternative route for the conversion of methane to liquid fuels. By using infrared spectroscopy, it was possible to observe that the adsorption at room temperature gives rise to the appearance of a band at 2957 cm<sup>-1</sup>, due to the adsorbed methyl group. Another band, at 1637 cm<sup>-1</sup>, could also be observed and associated to the formation of olefins. The increase of temperature, after CH<sub>3</sub>I adsorption, intensified this band, indicating that formation of olefins are favored at higher temperature. On the other hand, the infrared spectrum of the methyl iodide adsorbed at 200 °C showed a band at 1510 cm<sup>-1</sup>, associated to the formation of aromatic molecules.

#### Introdução

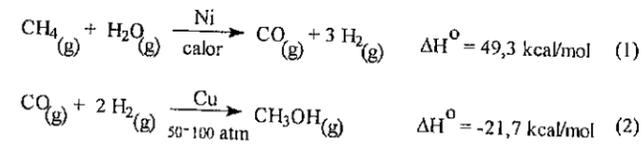
O uso do gás natural como fonte de energia combustível alternativa ao petróleo vem despertando o interesse em vários setores industriais e acadêmicos por décadas. Além de abundante e relativamente barato, seu principal componente (metano) pode ser facilmente obtido via processo biológico de transformação de material orgânico em usinas de beneficiamento de lixo, tornando-se assim, uma fonte renovável de combustível e matéria-prima para a indústria. O principal entrave para sua utilização direta como combustível é a dificuldade de armazenamento e transporte, já que requer vasos capazes de suportar altas pressões. Desta forma, a necessidade de se converter o

<sup>1</sup> Instituto de Química, Depto de Química Orgânica, Pólo Piloto do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> NUCAT/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

gás natural em combustíveis líquidos, para mais fácil manuseio e comercialização, é incontestável.

A conversão de metano em hidrocarbonetos de maior cadeia pode ser realizada por vários processos, tais como a condensação oxidativa<sup>[1]</sup>, oxidação parcial<sup>[2]</sup>, halogenação<sup>[3]</sup>, nitração, sulfonação, entre outros<sup>[4]</sup>. Um dos processos mais conhecidos é o MTG (methanol-to-gasoline)<sup>[5]</sup>, desenvolvido pela Mobil Oil na década de 80, existindo, ainda hoje, uma planta em operação na Nova Zelândia. Neste processo (esquema 1) o metano sofre, primeiramente, uma reforma catalítica transformando-se em gás de síntese (1). Este é, então, convertido, sob catalisadores à base de cobre, em metanol (2), que por sua vez reage sobre a zeólita HZSM-5 (fig. 1), obtendo-se uma mistura de gasolina sintética e olefinas leves. Contudo, a gasolina obtida por esta via ainda não é viável economicamente se comparada àquela obtida a partir do craqueamento do petróleo. Isto se deve à grande demanda de energia requerida na primeira etapa para formação do gás de síntese.



Esquema 1 – Termoquímica para reações de formação de metanol a partir de gás natural.

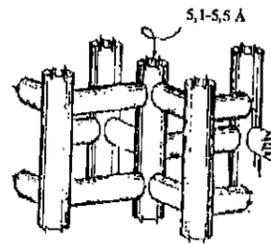


Figura 1 – Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5

Romannikov e Ione relataram<sup>[6]</sup> a formação de olefinas e hidrocarbonetos de maior cadeia pela reação de clorometano catalisada por zeólitas. Posteriormente, estudos espectroscópicos, por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido, evidenciaram<sup>[7]</sup> a formação de metila adsorvida à estrutura zeolítica na reação de halometanos com zeólitas trocadas com cátions metálicos.

Uma vez que halometanos, em particular o cloro e o bromometano, podem ser facilmente obtidos pela halogenação de metano, a rota catalítica de transformação dessas substâncias pode se tornar uma alternativa economicamente viável para o aproveitamento do gás natural na produção de olefinas leves e combustíveis líquidos.

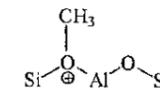
Este trabalho relata estudos preliminares sobre a reação de iodeto de metila com zeólita NaZSM-5, utilizando-se a espectroscopia ao infra-vermelho (IV) como técnica de análise.

### Experimental

A adsorção do iodeto de metila (Adrich) sobre a zeólita NaZSM-5 (SAR = 39), fornecida pelo CENPES/Petrobrás, foi realizada em uma célula de Pyrex, para IV, com janela de CaF<sub>2</sub>. Esta célula permite o tratamento térmico e pode ser acoplada a uma unidade de alto vácuo. Inicialmente, tratou-se uma pastilha auto-suportada de zeólita (c.a. 9,8 mg/m<sup>2</sup>) a 500°C até vácuo de 10<sup>-4</sup> Torr por 2h. Após resfriamento à temperatura ambiente (T<sub>amb</sub>), adsorveu-se cerca de 5 Torr do iodeto de metila. Os espectros de infra-vermelho foram obtidos à T<sub>amb</sub> em um aparelho Perkin Elmer System 2000-FTIR. Também foram realizados experimentos aquecendo-se a pastilha de zeólita antes e após a adsorção. Como última etapa, foi realizado vácuo até 10<sup>-4</sup> Torr a T<sub>amb</sub> e a 300°C.

### Resultados e Discussão

A Fig. 2 apresenta os espectros de um conjunto de experimentos realizados em série que se inicia com a adsorção do iodeto de metila à T<sub>amb</sub> (a). Pode-se observar uma banda intensa a 2957 cm<sup>-1</sup> característica de deformação axial do grupo SiOMe<sup>[8]</sup>, associada à formação de metila adsorvida (esquema 2). A amostra de zeólita com CH<sub>3</sub>I adsorvido foi mantida por 24 h dentro da célula de Pyrex e, então, registrou-se um novo espectro (b). Pode-se observar a diminuição da intensidade da banda a 2957 cm<sup>-1</sup> e o surgimento de novas bandas a 3670-3580 cm<sup>-1</sup>, características de deformação axial O-H, e 1635 cm<sup>-1</sup> decorrentes de estiramento assimétrico de ligação C=C. Isto indica a formação de olefinas e sítios ácidos de Brønsted, provavelmente pela reação da metila adsorvida com excesso de CH<sub>3</sub>I. Após realizar vácuo até 10<sup>-4</sup> Torr, foi observada apenas uma pequena diminuição da banda a 1635 cm<sup>-1</sup> (espectro c). Este perfil não foi alterado ao submeter, logo em seguida, a amostra a aquecimento até 300°C e vácuo (espectro d), sugerindo que espécies oligoméricas, de alto ponto de ebulição, tenham sido formadas na superfície da zeólita.



Esquema 2 - Representação esquemática da metila adsorvida à estrutura zeolítica

Em outra série de experimentos, cujos espectros estão apresentados na Fig. 3, adsorveu-se o CH<sub>3</sub>I a T<sub>amb</sub> (a), e em seguida aqueceu-se a amostra a 100°C (b). Este procedimento promoveu o aumento de intensidade da banda de deformação axial do grupo SiOMe, observada a 2957 cm<sup>-1</sup>, indicando um favorecimento à adsorção do CH<sub>3</sub>I pela zeólita a maiores temperaturas. Ao fazer-se vácuo a T<sub>amb</sub>, houve diminuição da intensidade da banda a 2957 cm<sup>-1</sup> e o aparecimento de banda de estiramento assimétrico de C=C a 1637 cm<sup>-1</sup>. Com o vácuo a 300°C (d), praticamente não se observa mais a

banda a  $2957\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, pode-se observar a manutenção da banda em torno de  $1635\text{ cm}^{-1}$ , indicando, mais uma vez, a formação de oligômeros.

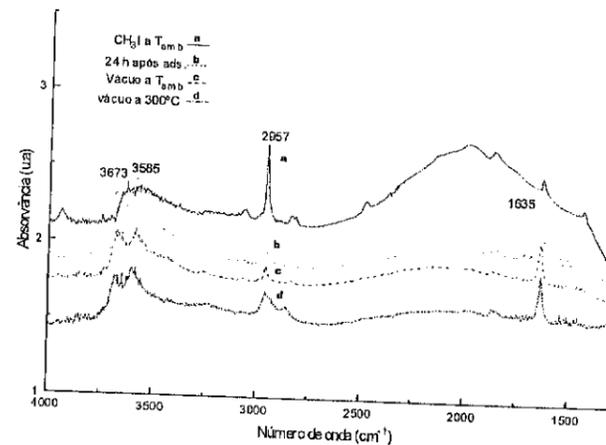


Figura 2 – Adsorção de  $\text{CH}_3\text{I}$  em NaZSM-5 a  $T_{\text{amb}}$

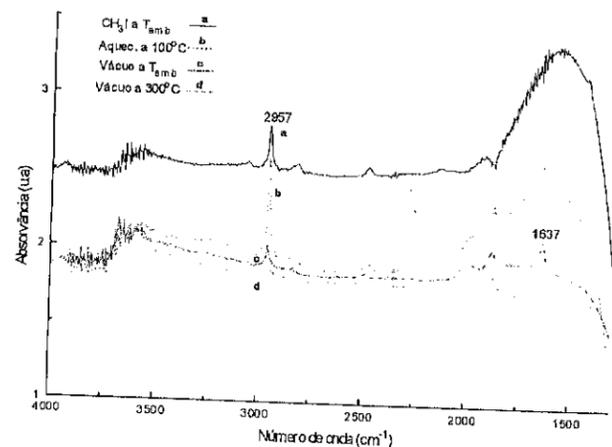


Figura 3 – Adsorção de  $\text{CH}_3\text{I}$  em NaZSM-5 a  $T_{\text{amb}}$  com posterior aquecimento

Na Fig. 4 são mostrados os espectros de IV obtidos a partir da adsorção de iodeto de metila à zeólita pré-aquecida a  $200^\circ\text{C}$ . Neste caso, o perfil dos espectros muda completamente em relação aos obtidos anteriormente. É possível verificar bandas relativas às cadeias hidrocarbônicas como a de deformação axial assimétrica ( $2962\text{ cm}^{-1}$ ) e simétrica ( $2874\text{ cm}^{-1}$ ) do grupo  $\text{CH}_3$ , banda de deformação axial assimétrica de grupo  $\text{CH}_2$  ( $2929\text{ cm}^{-1}$ ), banda de deformação angular simétrica no plano de  $\text{CH}_2$  a  $1463\text{ cm}^{-1}$  e de deformação angular simétrica de  $\text{CH}_3$  a  $1383\text{ cm}^{-1}$ , além da banda de deformação axial do grupo SiOMe a  $2957\text{ cm}^{-1}$ . Este procedimento também deu origem à formação de aromáticos, caracterizados pela banda de deformação axial  $\text{C}=\text{C}$  a  $1510\text{ cm}^{-1}$ . O aquecimento da amostra a  $300^\circ\text{C}$ , mantendo-se a atmosfera de MeI (b) assim como a evacuação a  $T_{\text{amb}}$  (c), não modificaram, significativamente, o perfil do espectro. Já o tratamento a vácuo com aquecimento a  $300^\circ\text{C}$  promoveu a desorção de todas as espécies, restando somente pequenas bandas relativas aos aromáticos e às cadeias hidrocarbônicas. Também pode ser observada uma banda a  $3615\text{ cm}^{-1}$  característica de deformação axial de O-H, indicando a eliminação de prótons da estrutura hidrocarbônica para a zeólita.

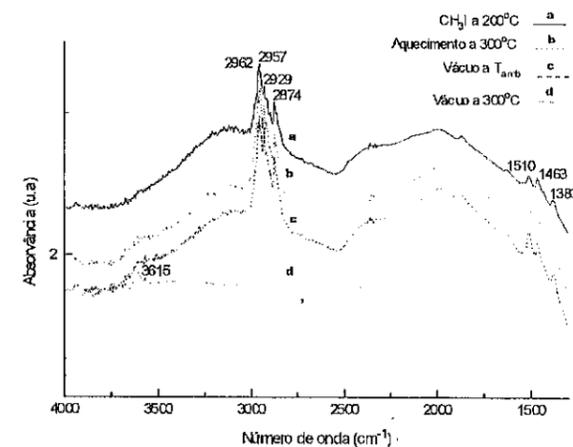
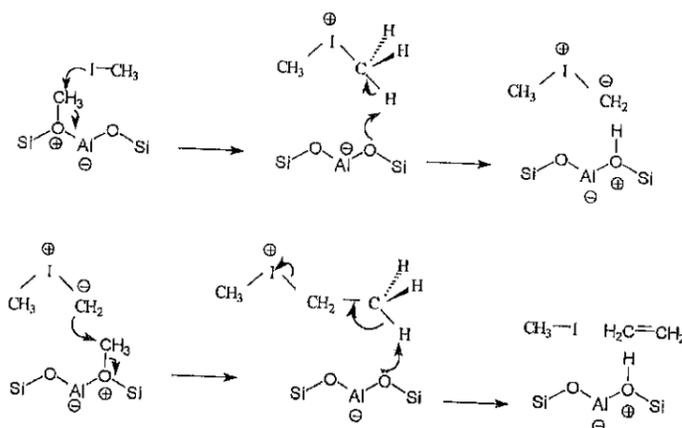


Figura 4 - Adsorção de  $\text{CH}_3\text{I}$  em NaZSM-5 pré-aquecida

O mecanismo de transformação de metanol a hidrocarbonetos sobre HZSM-5 é, ainda, motivo de controvérsias. Acredita-se que o mecanismo mais provável envolva a formação, e subsequente decomposição, de um intermediário oxônio-ilídeo<sup>[10]</sup>. É possível que na transformação de iodeto de metila ocorra algo semelhante, com a formação de cátion dimetil-iodônio como intermediário. Assim, a metila adsorvida atacaria uma molécula de iodometano formando o dimetil-iodônio. Este pode reagir com a superfície para formar um iodônio-ilídeo, que, por sua vez, poderia atacar uma outra metila adsorvida. A etapa final envolve a eliminação de próton para a superfície da zeólita com a formação de eteno e iodometano (esquema 3). A formação de espécies

oligoméricas e aromáticas se daria pela condensação das moléculas de eteno inicialmente formadas sobre o sítio ácido do catalisador. A formação inicial da metila adsorvida se daria através da interação do iodeto com a superfície da zeólita, com a concomitante formação de NaI dentro dos poros da zeólita.



Esquema 3 - Provável esquema mecanístico para a transformação do iodeto de metila em hidrocarbonetos sobre zeólita NaZSM-5.

### Conclusões

Os experimentos de IV mostraram que o iodeto de metila adsorve-se à  $T_{amb}$  sobre uma zeólita NaZSM-5 com a formação de metila adsorvida. Com o aumento do tempo de reação e/ou temperatura, ocorre a formação de olefinas, possivelmente pela reação da metila adsorvida com excesso de iodeto de metila. O aumento da temperatura favorece, também, a formação de oligômeros que permanecem adsorvidos à superfície da zeólita mesmo após evacuação a altas temperaturas. A adsorção do iodeto de metila a 200 °C leva ao aparecimento de banda relativa a hidrocarbonetos aromáticos.

### Agradecimentos

CJAM agradece o apoio financeiro do CNPq e da FINEP/PRONEX. RWS agradece ao CNPq a concessão de bolsa de doutoramento.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Hutchings, G.J.; Scurrel, M.S.; Woodhouse, J.R., *Chem. Soc. Rev.*, **18** (1989) 251-283.
- 2 - (a) Foster, N.R., *Appl. Catal.*, **19** (1985) 1-11.  
(b) Gesser, H.D.; Hunter, N.R., *Catal. Today*, **42** (1998) 183-189.  
(c) Gesser, H.D.; Hunter, N.R.; Prakash, C.B., *Chem. Rev.*, **85:4** (1985) 235-244.  
(d) Liu, R.S.; Iwamoto, M.; Lunsford, J.H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 78-79.  
(e) Sokolovskii, V.D.; Coville, N.J.; Parmaliana, A.; Eskendirov, I.; Makoa, M., *Catal. Today*, **42** (1998) 191-195.  
(f) Anderson, J.R.; Tsai, P., *Appl. Catal.*, **19** (1985) 141-152.  
(g) Han, S.; Martenak, D.J.; Palermo, R.E.; Pearson, J.A.; Walsh, D.E., *J. Catal.*, **136** (1992) 578-583.
- 3 - (a) Bucsi, I.; Olah, G.A., *Catal. Letters*, **16** (1992) 27-38.  
(b) Olah, G.A.; Renner, R.; Schilling, P.; Mo, Y.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **95:23** (1973) 7686-7692.
- 4 - (a) Olah, G.A., *Acc. Chem. Res.*, **20** (1987) 422-428.  
(b) Scurrel, M.S., *Appl. Catal.*, **32** (1987) 1-22.
- 5 - Chang, C. D., Silvestri, A. J., *Chemtech*, (1987) 624-631.
- 6 - Romannikov, V.N.; Ione, K.G., *Kinet. Catal.*, **25** (1984) 75.
- 7 - (a) Murray, D. K.; Howard, T.; Goguen, P. W.; Krawietz, T. R.; Haw, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 6354-6360.  
(b) Bosáček, V.; Ernst, H.; Freude, D.; Mildner, T., *Zeolite*, **18** (1997) 196-199.  
(c) Murray, D. K.; Chang, J.; Haw, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4732-4741.
- 8 - Forester, T.M.; Wong, S.; Howe, R.F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1611-1613.
- 9 - Sayed, M.B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83** (1987) 1771-1778.
- 10 - Olah, G. A.; Prakash, G.K.; Ellis, R.W.; Olah, J. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 9-10.

## 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

## Mecanismo do craqueamento do n-hexano sobre zeólitas HZSM5 modificadas por fósforo, lantânio, cálcio ou pelo tratamento hidrotérmico.

Roberto Carlos Pontes Bittencourt<sup>1</sup>Yiu Lau Lam<sup>2</sup>Martin Schmal<sup>3</sup>

## RESUMO

A conversão de n-hexano foi investigada sobre zeólitas HZSM5, modificadas por troca iônica com La ou Ca, impregnadas com teores de 1 e 2 p/p de P ou submetidas ao tratamento hidrotérmico. Observou-se uma redução da atividade e um aumento da seletividade para olefinas (propeno e butenos) com o uso de P e Ca. A introdução de La não modificou sensivelmente a atividade ou seletividade, enquanto que o tratamento hidrotérmico aumentou a atividade, mas reduziu a seletividade para olefinas leves. O efeito sobre a atividade foi explicado com base na modificação sobre a acidez observada por TPD de amônia. O efeito sobre a seletividade foi explicado considerando-se que a redução da acidez (número e/ou força) ocasiona o aumento da participação relativa do mecanismo de craqueamento protolítico monomolecular versus o mecanismo de craqueamento bimolecular.

## ABSTRACT

N-hexane conversion was investigated over HZSM5 zeolites exchanged with lanthanum (La) or calcium (Ca), impregnated with 1 and 2 %w/w of P or steam-calcined. The introduction of P and Ca into the zeolite decreased the activity and increased the selectivity for light olefins (propene and butenes). The introduction of La had only a little effect on activity and selectivity while the steam-stabilization increased the activity but decreased the selectivity for light olefins. The effect on activity was explained by the modifications in the acidity, also showed by ammonia TPD. The effect on selectivity was explained considering the relationship between the decrease in the acidity (number or strength) and the increase of the relative contribution of monomolecular protolytic cracking versus the classical bimolecular  $\beta$ -scission route.

## INTRODUÇÃO

A zeólita ZSM5 tem sido utilizada a longo tempo em formulações de catalisadores industriais, destacando-se como principais aplicações o uso como aditivo para aumento da octanagem e do rendimento de olefinas em catalisadores de craqueamento fluidizado (FCC) [1], a remoção de n-parafinas durante a produção de óleos lubrificantes no processo denominado, genericamente, de hidrodesparafinação [2,3] e a conversão de metanol em gasolina [3]. O controle da acidez da zeólita ZSM5 é um dos fatores chaves para a otimização de catalisadores específicos para cada uma destas aplicações.

No processo de FCC existe, atualmente, um forte interesse para o desenvolvimento de aditivos que maximizem a produção de olefinas leves, em particular de iso-buteno[4]. Do ponto de vista do mecanismo de reação, este objetivo pode ser alcançado pela redução da participação relativa das reações de transferência de

<sup>1</sup> PETROBRAS/CENPES/DICAT<sup>2</sup> PETROBRAS/CENPES/DICAT<sup>3</sup> UFRJ/COPPE/PEQ/NUCAT

hidrogênio [5]. Tem sido mostrado que a redução da densidade dos sítios ácidos, pelo aumento da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de zeólitas do tipo MFI, ocasiona a redução das reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, levando ao aumento do rendimento de olefinas leves [4,6-10]. No entanto, existem poucos estudos sobre a modificação da acidez por outras rotas, em especial da variação da força ácida e seu impacto sobre as reações de transferência de hidrogênio em zeólitas do tipo MFI [9].

A introdução de fósforo tem sido reconhecida por converter os sítios ácidos de Bronsted de zeólitas HZSM5, de fortes em fracos [11-14], levando à redução da atividade de craqueamento do n-hexano [12]. Aditivos de catalisadores de FCC, à base de zeólitas MFI, em geral contém altos teores de fósforo, sem que no entanto fique claro o seu papel em relação a modificação da atividade, seletividade ou resistência à desativação hidrotérmica.

Foi observado que a introdução de La em ZSM5 leva a uma diminuição da razão parafinas/olefinas no craqueamento do n-hexano[15], sugerindo que o efeito da introdução de terras raras em zeólitas MFI possa ser distinto, do bem documentado efeito de aumento da taxa de transferência de hidrogênio sobre zeólitas do tipo Y com a introdução de terras raras [5,16].

É conhecido que o tratamento hidrotérmico de zeólitas Y, promove o aumento da seletividade para olefinas leves em reações de craqueamento, tendo sido atribuído a redução da densidade dos sítios ácidos [5, 17] ou a redução da seletividade de adsorção para olefinas [5]. Em zeólitas HZSM5, tem sido observado que o tratamento hidrotérmico faz com que a atividade de craqueamento do n-hexano passe por um máximo, o que tem sido atribuído à interação de espécies de alumínio deslocadas da rede com os sítios ácidos remanescentes [18,19].

O objetivo do presente trabalho foi investigar a modificação da acidez de zeólitas ZSM5 por diversas rotas. Neste trabalho, o n-hexano foi escolhido para monitorar a performance nas reações de craqueamento, devido a ser bem estabelecido o seu uso como reagente modelo na caracterização de zeólitas [20].

## EXPERIMENTAL

Foi utilizada uma zeólita base HZSM5 (código HZ) fornecida pela Degussa (KM 607, SiO<sub>2</sub> = 95.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.46, Na<sub>2</sub>O < 0.05%, Si/Al=18.1), submetida ao tratamento adicional de 3 trocas iônicas sucessivas, com uma solução 10% p/p de NH<sub>4</sub>Cl (Grupo Química) sob refluxo por 2 horas. Seguiu-se a lavagem com água desmineralizada, secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação por 4.5h a 450 °C. A introdução de cálcio (amostra denominada CaHZ) foi efetuada em uma etapa de troca iônica utilizando uma solução aquosa 1M de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Aldrich), sob refluxo por 4 horas. Seguiu-se a lavagem com água desmineralizada, secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação por 4.5h a 450 °C. O teor obtido de Ca no catalisador final foi de 0.8%p/p. A introdução de fósforo em teores de 1 e 2 (amostras denominadas de P(1)HZ e P(2)HZ, respectivamente), foi efetuada por impregnação com uma solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Grupo Química), utilizando razão entre a massa de solução/massa de zeólita de 1.0 e concentrações necessárias para se obter os teores de P desejados. Seguiu-se as etapas de

secagem do excesso de solução a 70 °C, por 1 noite em vácuo; secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação por 4.5 h a 450 °C. A introdução de lantânio foi efetuada por 4 trocas iônicas sob refluxo com duração de 4h, utilizando-se uma solução aquosa 10 % p/p (0.23 M) de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) e razão entre a massa de solução/massa de zeólita de 20. Seguiu-se a lavagem com água desmineralizada, secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação por 4.5h a 450 °C. O teor obtido de La no catalisador final foi de 0.4%p/p. Algumas amostras foram submetidas ao tratamento hidrotérmico em fluxo de  $\text{N}_2$  e vapor (4%v/v) na temperatura de 600 °C por 2 h (amostras denominadas S, seguidas do código base).

As amostras foram caracterizadas em termos de cristalinidade, textura, acidez e composição química, utilizando-se as técnicas de DRX, BET, TPDA e Absorção atômica respectivamente. Na temperatura programada de dessorção de amônia (TPDA) utilizou-se: a- massa de 0.2 g e fluxo de 60  $\text{cm}^3/\text{min}$  de He em todas as etapas; b- pré-tratamento "in-situ" a 150 °C/1h, taxa de 10 °C/min e patamar de 500 °C/1h; c- adsorção de amônia por injeção de pulsos a 150 °C; c- purga a 150 °C/1h; d- dessorção com taxa de 10 °C/min entre 150 °C até 600 °C mantido por 1h. A deconvolução dos perfis de dessorção foi efetuada com o auxílio do programa Peak-Solve (Galactic), definindo-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes, em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ser de 200 a 240 °C, 260 a 300 °C e acima de 310 °C, respectivamente.

O craqueamento do n-hexano (Aldrich) foi realizado em unidade de micro-atividade operando a pressão atmosférica, temperaturas entre 400 e 450 °C e concentração de n-hexano de 6.8% v/v em fluxo de nitrogênio. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 450 °C por 30 minutos. A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1ª ordem e as curvas de iso-conversão pela variação da velocidade espacial.

## RESULTADOS

### 1- Efeito da introdução de fósforo

Os principais efeitos da introdução de fósforo podem ser vistos nas tabelas 1 e 2: a- redução da área superficial e do volume de poros; b- redução no número de sítios ácidos fortes e fracos, c- aumento do número de sítios ácidos médios; d- redução na atividade de craqueamento do n-hexano e e- modificação no rendimento dos diversos produtos de craqueamento com o aumento da seletividade para metano, etano, propeno e butenos, e a redução da seletividade para as frações butanos, propano, eteno e C5+. A fração aromática, por sua vez, foi pouco alterada.

### 2 - Efeito da introdução de Ca e La.

A introdução de La teve pouco efeito na modificação das propriedades texturais, na acidez, na atividade catalítica e ou na seletividade aos diversos produtos (tabelas 1 e 2). Por outro lado, a introdução de Ca reduziu significativamente a atividade catalítica e modificou a distribuição de produtos na mesma direção anteriormente vista com a

introdução de P, isto é, o aumento da seletividade para as frações metano, etano, propeno e butenos e a redução da seletividade para butanos, propano, eteno e C5+ com a fração aromática sendo pouco alterada.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos catalisadores testados

Código	DRX (%)	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	V.micro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Ac. fraca ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	Ac. média ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	Ac. Forte ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	Ac. total ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	Kap x 10E5 (litros/s.gr)
HZ	100	365	0.165	418	142	550	1110	399
S-HZ	-	328	0.147	98	9	262	369	1257
LaHZ	102	342	0.155	405	147	548	1100	322
CaHZ	-	343	0.155	420	108	372	900	160
P(1)HZ	91	276	0.125	198	261	26	484	68
P(2)HZ	88	247	0.111	176	191	44	412	32

Nota: Kap= constante aparente de reação do n-hexano a 450 °C e 1 atm. Acidez determinada por TPDA. Todas as amostras preparadas a partir da amostra HZ.

Tabela 2: Atividade e Seletividade no craqueamento do n-hexano a 450 °C e 1 atm.

Catalisador	HZ	LaHZ	CaHZ	P(1)HZ	P(2)HZ
Kap1 (litros/seg. gr) x 10E5	399	322	160	68	32
Conversão (%)	14.1	14.5	13.1	13.0	13.5
Seletividade (%p/p)					
Metano	0.80	0.87	1.33	1.20	1.29
Eteno	9.45	9.31	6.90	8.24	7.04
Etano	6.21	6.76	9.85	9.26	10.10
Propeno	29.10	29.16	34.03	31.55	32.38
Propano	28.69	27.81	21.85	23.68	22.13
Butano	9.29	9.05	7.03	7.37	6.95
Butenos	12.98	12.38	17.09	15.54	17.14
C5+	2.94	2.77	1.82	2.48	2.55
Aromáticos	0.56	0.90	0.11	0.67	0.43
Olefinas totais (C3+=C4=) (%p/p)	42.1	41.5	51.1	47.1	49.5

### 3- Efeito do tratamento hidrotérmico

As amostras modificadas com fósforo apresentaram uma redução da atividade catalítica e um aumento do teor de olefinas, para a amostra modificada com 1% de fósforo, ou tendência a manter a mesma distribuição, no caso da amostra modificada com 2% p/p de fósforo. Nas demais amostras, observou-se o aumento da atividade com simultânea redução da seletividade para olefinas leves (propeno e butenos) na ordem H > La > Ca (tabela 4).

Tabela 3: Atividade e seletividade no craqueamento do n-hexano a 450 °C e 1 atm, dos catalisadores submetidos ao tratamento hidrotérmico:

Catalisador	S-HZ	S-LaHZ	S-CaHZ	S-P(1)HZ	S-P(2)HZ
Kap2 (litros/seg. gcat) x 10E5	1257	754	241	51	27
Conversão (%)	16.9	14.9	13.5	13.3	13.0
Seletividade (%p/p)					
Metano	0.58	0.64	1.01	1.13	1.26
Eteno	10.61	10.20	8.75	7.16	8.15
Etano	4.62	5.08	7.59	9.34	9.74
Propeno	23.53	24.79	31.68	33.95	32.57
Propano	32.22	29.76	26.23	22.45	21.89
Butano	11.72	10.37	8.06	6.78	6.61
Butenos	10.84	11.78	14.35	16.63	16.44
C5+	3.66	4.40	2.24	2.58	2.81
Aromáticos	2.25	2.99	0.09	0.00	0.54
Olefinas (C3=C4=)	34.4	36.6	46.0	50.6	49.0

Tabela 4: Efeito do tratamento hidrotérmico (600 °C, 2h) sobre a atividade e seletividade em olefinas no craqueamento do n-hexano a 450 °C e 1 atm (valores de conversão entre 13-17%).

	HZ	LaHZ	CaHZ	P(1)HZ	P(2)HZ
Antes do tratamento hidrotérmico					
Kap1 (litros/seg. gcat-1) x 10E5	399	322	160	68	32
Seletividade [C3 <sup>+</sup> + C4 <sup>+</sup> ] (%p/p)	42.1	41.5	51.1	47.1	49.5
CMR (C <sup>1</sup> +C <sup>2</sup> +C <sup>3</sup> )/i-C4	7.9	8.1	16.9	13.2	15.5
Após o tratamento hidrotérmico					
Kap2 (litros/seg. gcat-1) x 10E5	1257	754	241	51	27
Seletividade [C3 <sup>+</sup> + C4 <sup>+</sup> ] (%p/p)	34.4	36.6	46.0	50.6	49.0
CMR (C <sup>1</sup> +C <sup>2</sup> +C <sup>3</sup> )/i-C4	4.6	5.7	10.9	15.3	17.5
Razão após/antes do trat. hidrotérmico					
Kap2/Kap1	3.1	2.3	1.5	0.8	0.8
Seletividade [C3 <sup>+</sup> + C4 <sup>+</sup> ]	0.82	0.88	0.90	1.1	0.99

#### DISCUSSÃO:

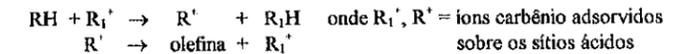
Os efeitos observados sobre a seletividade podem ser racionalizados com base no mecanismo de craqueamento do n-hexano reportados na literatura [7,8,9,22,23]:

**Mecanismo A:** Mecanismo protolítico monomolecular



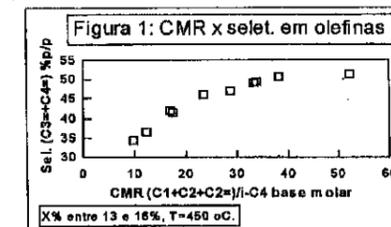
Onde R<sup>+</sup> é o correspondente íon carbênio adsorvido nC<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, nC<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> ou C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, que a seguir pode sofrer reações de transferência de hidreto, isomerização, β-cisão e outras reações.

**Mecanismo B:** Transferência de hidrogênio seguida de cisão-β, envolvendo reações bimoleculares com a participação de íons carbênio.



Haag e Dessau [22], estudando o craqueamento de n-hexano e 3-metil-pentano, mostraram que: a- O mecanismo A é mais favorecido para ZSM-5, comparativamente com catalisadores de poros grandes (Y e sílica-alumina) devido aos fatores estéricos; b- O mecanismo (A) predomina à alta temperatura, baixa pressão parcial de hidrocarbonetos e baixa conversão, sendo o oposto aplicado ao mecanismo (B). O mecanismo monomolecular (A) acarreta uma maior formação de leves (metano e etano), enquanto o mecanismo bimolecular (B) propicia uma maior formação de parafinas leves (propano, n-butano e iso-butano). Um critério bem aceito para determinar a relativa contribuição do mecanismo de craqueamento monomolecular (A), sobre o mecanismo bimolecular (B), é o parâmetro denominado "cracking mechanism ratio (CMR)", definido como sendo a razão entre as seletividades molares de (metano + etano + eteno)/(iso-butano) [23].

Um maior valor do parâmetro CMR indica uma maior contribuição do mecanismo de craqueamento protolítico [23] e, conseqüentemente, uma maior seletividade em olefinas leves. Este fato foi observado experimentalmente pela correlação entre o parâmetro CMR e a seletividade em olefinas (tabela 4 e figura 1). Desta forma, podemos explicar o aumento do rendimento em olefinas leves pela introdução de cálcio e fósforo, como oriundo do aumento da participação do mecanismo de craqueamento protolítico monomolecular (A).



É bem aceito que a taxa do mecanismo de transferência de hidrogênio (B), por ser uma reação bimolecular, se reduz com a diminuição da densidade dos sítios ácidos [4,6]. Este fato foi confirmado em trabalho anterior, utilizando-se zeólitas HZSM5 com razões Si/Al entre 30 e 367 [10]. Desta forma, esperaríamos que o tratamento hidrotérmico ocasionasse a redução das reações de transferência de hidrogênio com conseqüente aumento da seletividade a olefinas leves. No entanto, aconteceu justamente o oposto do esperado, como indicado pelos menor valor do parâmetro CMR e da seletividade em

olefinas (tabela 4), isto apesar da redução da densidade (número) dos sítios ácidos como observado por TPD de amônia (tabela 1). Podemos conciliar estes fatos, levando-se em conta que o aumento do tempo de vida médio dos carbocátions adsorvidos favoreça as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio. Este aumento do tempo de vida médio estaria sendo promovido pela presença de sítios ácidos de elevada força ácida oriundos do tratamento hidrotérmico, como indicado pelo aumento da atividade do craqueamento do n-hexano em cerca de 3 vezes, apesar da redução em cerca de 1/3 do número de sítios ácidos gerados (tabela 1). Podemos concluir portanto, que não somente a redução do número de sítios ácidos, mas também a redução de sua força, favorece a maior participação do mecanismo monomolecular com conseqüente aumento da seletividade em olefinas leves.

O aumento da atividade da zeólita HZSM5 com a realização de tratamentos hidrotérmicos brandos (tabela 1) tem sido atribuído à interação de sítios ácidos de Bronsted remanescentes na estrutura com espécies de alumínio deslocadas (ALER) gerando sítios de força ácida mais elevada [18,19]. Tratamentos hidrotérmicos severos por sua vez, acabam por reduzir a atividade, uma vez que o número de sítios ácidos remanescentes se torna bastante reduzido[18].

Em condições industriais de FCC, os aditivos à base de zeólitas HZSM5 são submetidos ao tratamento hidrotérmico durante as etapas de reação e de regeneração. Desta forma, é desejável que uma modificação na zeólita HZSM5 evite a saída do alumínio da rede, o que poderia propiciar a formação de sítios ácidos fortes contribuindo para a redução da seletividade em olefinas, ou em casos severos, reduzir drasticamente a atividade. A tabela 4, mostra que La e Ca permitem a formação de sítios ácidos mais fortes quando submetidas ao tratamento hidrotérmico brando, como visto pelo aumento da atividade. Podemos ainda observar nesta tabela, a aparente correlação entre o aumento da atividade e a redução da seletividade em olefinas leves, confirmando mais uma vez a hipótese do aumento da força ácida desfavorecer o mecanismo monomolecular. Comportamento distinto é observado no entanto, com as amostras modificadas com fósforo. Neste caso, o tratamento hidrotérmico reduziu ligeiramente a atividade e aumentou a seletividade para olefinas leves (no caso do (1)PHZ) ou pouco afetou o seu valor (no caso do (2)HZ), como pode ser visto na tabela 4.

Podemos ver que a introdução de fósforo ocasionou a redução do número de sítios ácidos fortes e o aumento do número de sítios ácidos com força média (tabela 1), consistente com resultados reportados anteriormente [11-14]. Este redução da acidez pela introdução do fósforo, pode ser considerada o principal motivo para a redução da atividade de craqueamento do n-hexano nas amostras não submetidas ao tratamento hidrotérmico. Por outro lado, é menos conhecido o papel do fósforo em amostras de HZSM5 submetidas ao tratamento hidrotérmico, tendo sido reportados o seu papel em evitar a desaluminação da estrutura [13] ou reagir com espécies de alumínio fora da rede [21]. A ligeira redução da atividade com o tratamento hidrotérmico e o ligeiro aumento da seletividade a olefinas leves, sugerem respectivamente, o papel do fósforo em evitar a desaluminação e evitar a formação de sítios ácidos fortes por interação com espécies de alumínio fora da rede (ALER). Estudos mais aprofundados estão sendo realizados para definir melhor o papel do fósforo nas amostras de HZSM5 submetidas ao tratamento hidrotérmico.

## CONCLUSÕES

A modificação de zeólitas HZSM5 por introdução de fósforo ou cálcio acarreta o aumento do rendimento em olefinas leves no craqueamento do n-hexano, enquanto a formação de sítios de elevada atividade por tratamento hidrotérmico reduz este rendimento. Estas observações são consistentes com a maior participação do mecanismo monomolecular protolítico nas amostras modificadas com fósforo ou Ca.

Sobre HZSM5, o mecanismo de craqueamento protolítico monomolecular é favorecido sobre o mecanismo de craqueamento bimolecular de transferência de hidrogênio, ocasionando um maior rendimento em olefinas leves, pela redução do número e da força dos sítios ácidos.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Stokes, G.M., Oil Gas Journal, 1990, julho 2, 58-63.
- [2] Sivasanker, S., Ramaswamy, A. V. e Ratnasamy, P., Applied Catalysis A: General 138 (1996) 369-379.
- [3] Chen, N.Y., Garwood, Catal. Ver. - Sci. Eng., 28, (273), (1986) 185-264.
- [4] Tsang, C.M., Dai, P.S.E., Mertens, P. e Petty, R.H., Symposium on Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing (1994), 367-371.
- [5] Corma, A., Zeolites: Facts, Figures, Future, em Studies in Surface Science and Catalysis, 1989, 49-66.
- [6] Pine, L.A. et alii, Journal of Catalysis, 1984, 85, 466-476.
- [7] Jolly, S., Saussey, J., Bettahar, M.M., Lavalley, J.C. e Benazzi, E., Applied Catalysis A: General 156 (1997) 71-96.
- [8] Lukyanov, D.B., Shtral, V.I. e Khadzhiev, N.; Journal of catalysis, 146, 87-92 (1994).
- [9] Lukyanov, D.B.; Journal of Catalysis, 145, 54-57 (1994).
- [10] Bittencourt, R.C.P., Lam, Y.L., Mota, C.J. A., 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 286-293 (1995).
- [11] Lercher, J.A. e Rumpfmayr, G., Applied Catalysis, (1986) 215-222.
- [12] Vinek, H., Rumpfmayr, G., e Lercher, J.A., Journal of Catalysis 115, (1989) 291-300.
- [13] Ohlmann, G., Jerschakewitz, H-G, Lischke, G, Eckelt, R., Parltz, B., Schreier, E., Zibrowius, B e Loffler, E., Catalysis and Adsorption by zeolites, 1991, 1-20.
- [14] Ryoo, R., e Seo, G., Journal of Catalysis 124, 224-230 (1990).
- [15] Hartford, R.W., Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 1752-1756.
- [16] Pine, L.A. et alii, Journal of Catalysis, 1984, 85, 466-476.
- [17] Biswas, J. e Maxwell, I.E., Zeolites: Facts, Figures, Future, em Studies in Surface Science and Catalysis, 1989, 49-66.
- [18] Lago, R.M., Haag, W. O., Mikowvsky, R.J., Olson, D.H., Helering, S.D., Schmidt, K.D. e Kerr, G.T., Proceedings of the Seventy International Zeolite Conference, Tokyo, (1986), p.677.
- [19] Sendoda, Y., Ono, Y., Zeolites, (1988), 101-105.
- [20] Miale, J.N., Chen, N.Y., Weisz, P.B., J.Catal., 6 (1966) 278-287.
- [21] Corma, A., Fornes, V., Kolodziejewski, W., e Triguero-Martinez J., Journal of Catalysis, 15, 27-36 (1994).
- [22] Haag, W.O., and Dessau, R.M., in "Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984", vol.2, pg. 305-316, 1984.
- [23] Wielers, A.F.H., Vaarkamp, M., Post, M.F.M., Journal of Catalysis, 127 (1991), 51-56.

10° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE  
FILMS DE ZEOLITA ZSM-5 SOBRE MÓDULOS DE CORDIERITA:  
INFLUENCIA DE LA DILUCIÓN DEL MEDIO DE SÍNTESIS

E. I. Basaldella<sup>1</sup>  
A. Kikot<sup>1</sup>  
J. F. Bengoa<sup>1</sup>  
J. C. Tara<sup>1</sup>

## RESUMEN

Se ha realizado la síntesis directa de filmes continuos de zeolita ZSM-5 sobre módulos de cordierita, estudiándose las características de la película generada en la pared externa de los mismos en función de la dilución del medio de síntesis. Se muestra que este factor modifica la morfología de los cristales y la densidad del film, reduciendo apreciablemente la cristalización de zeolita en forma de polvo, obtenida en el fondo del reactor.

## ABSTRACT

Continuous films of ZSM-5 zeolite have been grown by direct synthesis on cordierite modules. The influence of the H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio used in the synthesis mixture on the film properties was studied by inspecting the film formed in the external module surface at different water contents. It is shown that dilution prevents film densification, modifies zeolite crystal morphology and reduces markedly the production of non-adhered crystalline particles obtained at the bottom of the reactor.

## INTRODUCCION

Las propiedades de tamiz molecular de las zeolitas han hecho que sean materiales atractivos para ser utilizados bajo la forma de películas delgadas, constituyendo membranas o recubrimientos de superficies, existiendo muchos trabajos relacionados con la obtención de este tipo de filmes.<sup>1-5</sup>

Este tipo de recubrimiento zeolítico tiene aplicación cuando se desea tener un diseño de reactor que disminuya la caída de presión a través del lecho catalítico. En estos casos, los filmes de zeolita se depositan o se hacen crecer sobre estructuras cerámicas monolíticas, obteniéndose un "composite" que puede funcionar como catalizador zeolítico o bien como soporte de metales, p.e. Cu y ser utilizado en la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>.<sup>6</sup>

Uno de los métodos empleados para la obtención de un film continuo sobre un sustrato poroso es el denominado método de síntesis "in situ", por el cual una zeolita puede ser depositada por cristalización directa sobre diferentes soportes. En esta metodología, los soportes utilizados se sumergen en un gel de síntesis cuya composición es similar a la de los

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA),  
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

geles utilizados para la cristalización homogénea de la zeolita deseada, por lo cual cuando se desea realizar la síntesis de una película de zeolita, se deben variar condiciones de composición con el objeto de evitar formación de cristales no adheridos al sustrato que cristalizan paralelamente a la formación del film. Estas partículas, de tamaños en el orden del micrón, se depositan en el fondo del reactor en forma de polvo y constituyen un producto no deseado, ya que representan un consumo apreciable de reactivos que no se aprovechan para la generación del film. Sin embargo, al alterar las condiciones de síntesis, también pueden resultar afectadas las características del film obtenido.

Sobre la base de estas consideraciones, se estudió en este trabajo el efecto que tiene la dilución del medio de reacción en el proceso de cristalización de zeolita ZSM-5 sobre módulos de cordierita.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los módulos de cordierita usados como soporte son pequeños monolitos de sección cuadrada de 9 canales por sección y de 1 cm de longitud, siendo la densidad de 62 canales/cm<sup>2</sup>.

Para obtener el film de zeolita sobre este soporte, se fijaron como condiciones de síntesis una temperatura de 150±5°C y presión autógena, las cuales fueron seleccionadas en base a la ref.7. Para obtener las mezclas de síntesis, una solución de vidrio soluble comercial Mejorsil (26.8%p/p SiO<sub>2</sub>, 9.2%p/p Na<sub>2</sub>O, 64%p/p H<sub>2</sub>O) se agregó a una solución agitada de bromuro de tetrapropilamonio (TPA), (Fluka, puro), e hidróxido de sodio (99%, Carlo Erba) en solución, ajustando el pH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, 96% p/p) para dar las composiciones de los hidrogeles detalladas en la Tabla 1, las cuales sólo se diferencian por el contenido de agua utilizada. Luego, el hidrogel se transfirió a autoclaves de acero inoxidable de 50 ml de capacidad y dos módulos de cordierita se sumergieron en cada reactor. Las autoclaves se colocaron a la temperatura de reacción, con agitación y se tomaron muestras para tiempos de reacción de 24, 72, 144 y 240 hs. Los sólidos sueltos obtenidos así como los monolitos recubiertos se lavaron y secaron a 110°C. La identificación de los productos se realizó por difracción de rayos X (DRX). Los tipos de zeolita obtenidos fueron establecidos por comparación de los espectros de DRX con los reportados en la literatura<sup>8</sup>. Para la obtención de los difractogramas, se utilizó un difractómetro Philips 1732/10, con radiación CuKα.

Tabla 1. Composiciones de las mezclas de reacción utilizadas

Ensayo N°	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	TPA/ SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>
935	0.31	0.1	0.16	76
936	0.31	0.1	0.16	106
937	0.31	0.1	0.16	142
938	0.31	0.1	0.16	171
939	0.31	0.1	0.16	240

El tamaño y morfología de los cristales del film, así como el espesor del mismo, se observaron por microscopía de barrido electrónico (SEM), usando un microscopio Philips 505, utilizándose muestras recubiertas con una delgada película de Au. El análisis químico semicuantitativo para estimar la relación Si/Al se realizó por análisis de dispersión de rayos X

(EDX), usando un DXPRIME 10 acoplado al microscopio de barrido electrónico. Los análisis de EDX se realizaron en las condiciones descriptas en la ref. 9.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Características generales de las películas obtenidas

En todas las experiencias realizadas utilizando las diferentes composiciones iniciales detalladas en la Tabla 1, se obtuvieron recubrimientos completos de la superficie de cordierita y también cristales sueltos producto de cristalización en el seno del medio de síntesis.

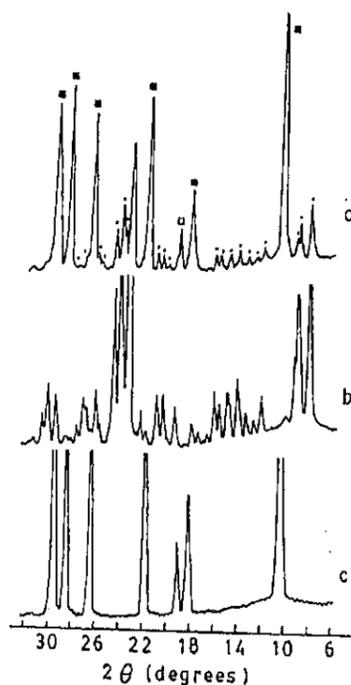


Fig. 1. Diagramas de DRX correspondientes a:  
a) ■ cordierita + • zeolita (sustrato + film); b) zeolita pura (film); c) cordierita (sustrato).

No se evidencian cambios en la naturaleza de la zeolita obtenida a causa de la dilución, ya que los difractogramas del compuesto cordierita-zeolita obtenidos para diferentes diluciones o distintos tiempos de reacción son similares. A modo de ejemplo, el

correspondiente al ensayo 935 para 72 hs de reacción, se muestra en la Fig. 1. Se observa que los picos de difracción corresponden a los de una mezcla cordierita-zeolita ZSM-5, sin presentar reflexiones de ninguna impureza cristalina.

De manera similar, los análisis de composición química con microsonda electrónica EDX, indican que durante todas las experiencias la composición del soporte se mantiene en sus valores iniciales, correspondiente a la cordierita antes de ingresar al reactor de síntesis. En cuanto a la zeolita generada, el análisis de EDX en puntos diferentes de la película da como resultado una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 40$ , constante también para todos los ensayos. Los estudios de DRX y EDX de la zeolita generada paralelamente en forma de polvo muestran un material de características similares al de la película.

El análisis por microscopía electrónica SEM muestra también en todos los casos un recubrimiento continuo de las paredes del monolito por cristales de morfologías descriptas para la ZSM-5, lo cual se esperaba para los largos tiempos de reacción empleados. Se observa que el film siempre está constituido por multicapas de cristales y en espesores generalmente homogéneos sobre todas las paredes de un mismo monolito, que varían entre 70 y 100 micrones para las diferentes muestras. Muestras de igual composición y diferentes tiempos mostraron también espesores dentro del mismo orden, por lo cual se considera que la película se encuentra ya formada antes de las 24 hs.

El análisis SEM registra en algunas muestras una evolución de la porosidad de la película formada con el tiempo de reacción. Para tiempos cortos, se observa una película de porosidad uniforme, formada por superposición de cristales individuales. Para tiempos más largos, se tiene un recubrimiento de densidad variable, constituido por una zona más densa próxima a la superficie de la cordierita, producto de un intercrecimiento cristalino, y luego la capa de cristales individuales similar a la formada a tiempos cortos. La formación de esta capa compacta parecería modificar la adherencia de la película al soporte, pues cuando sólo se tiene la película menos densa, muchas experiencias muestran desprendimiento de cristales.

### Efecto de la dilución

El objetivo de obtener menor cristalización por nucleación homogénea se logra con la dilución, de acuerdo a los resultados que se presentan en la Tabla 2. En la misma se muestra para las distintas diluciones como varía la producción de sólido suelto en función del tiempo de reacción (expresado en % peso sólido/volumen mezcla inicial, columna 4)). También se detalla el crecimiento con el tiempo de la película compacta, (expresado como espesor de película compacta/espesor de película total, columna 3).

Se observa una reducción importante de la producción de cristales sueltos con la dilución, pues en el ensayo 935 se obtuvo una cantidad de sólido no adherido que sextuplica a la obtenida en el ensayo 939. Esta escasa formación de sólido suelto en el ensayo de mayor dilución se tiene conjuntamente con la cristalización de una película continua de multicapas de cristales de zeolita sobre la cordierita. En esta composición se nota claramente el efecto de la cordierita como superficie inductora de un proceso preferencial de nucleación en la interfase cordierita-hidrogel. Si se considera que la nucleación se produce cuando las concentraciones de los reactivos presentes en el medio de reacción permiten alcanzar un determinado grado de sobresaturación del sistema, evidentemente éste es menor para los casos de nucleación heterogénea. Esta disminución del proceso de cristalización homogénea es acompañada por una reducción del espesor de la película compacta, cuya formación se retarda apreciablemente con un medio de síntesis menos concentrado.

Tabla 2. Influencia de la dilución sobre la evolución del espesor de la zona densa del filme y de la producción de sólido suelto.

Ensayo N°	Tiempo de reacción [horas]	Espesor denso/ Espesor total	peso sólido/ vol.mezcla inicial [gr.10 <sup>3</sup> /ml]
935	24	0	2.4
	72	0.5	2.1
	144	0.6	2.6
	240	0.6	2.5
936	24	0	2.1
	72	0.4	2.1
	144	0.4	1.8
	240	0.5	1.9
937	24	0	1.5
	72	0.3	1.4
	144	0.3	1.2
	240	0.4	1.3
938	24	0	0.6
	72	0	0.7
	144	0.2	0.7
	240	0.2	0.8
939	24	0	0.2
	72	0	0.4
	144	0	0.4
	240	0	0.5

Si previamente a la cristalización de zeolita se produce la formación de una capa amorfa de gel aluminosilíceo sobre la superficie del soporte, como se plantea en algunos modelos de crecimiento de filmes<sup>3</sup>, el espesor de este gel debería ser afectado por una dilución importante del medio de reacción, o sea por la relación  $H_2O/SiO_2$ , y se deberían encontrar películas de mayor espesor para diluciones mayores. Nuestras experiencias muestran que las diluciones empleadas no afectan sensiblemente los espesores totales obtenidos, aunque modifican la densidad de la película. Los tamaños de partícula constitutivas de la película tampoco parecen aumentar con la dilución, o sea que en el rango de composiciones estudiadas las características de las partículas obtenidas son muy similares, variando entre 7 y 10 micrones.

Las micrografías SEM del recubrimiento cristalino obtenido en los ensayos 935-939, correspondientes a 72hs de cristalización se muestran en Fig.2 y Fig.3. Como puede apreciarse en las mismas, la influencia de la dilución produce una alteración de la morfología de los cristales obtenidos en la película, que es la misma que la correspondiente al material suelto que se recoge en el fondo del reactor. La dilución no afecta por igual la velocidad de crecimiento de los diferentes planos cristalinos de la zeolita, ya que para las mezclas de reacción más concentradas las partículas presentan morfología redondeada sin intercrecimiento (Fig 2.a), para las intermedias se tienen crecimientos intercristalinos de cristales cúbicos (Fig. 2.b y 2.c) y para las altas diluciones se obtienen cristales cúbicos sin intercrecimiento (Fig. 3.a y 3.b). Por otra parte, en las micrografías se ve que para el caso de diluciones intermedias, se presentan la capa densa y la capa porosa, (Figs.2.b y 2.c), y para mayores diluciones solamente se forma una capa porosa sobre la superficie de la cordierita

(Fig.3.a). La formación de la capa compacta parece retardarse con la dilución, ya que se necesita más tiempo de reacción para obtenerla. (Tabla 2).

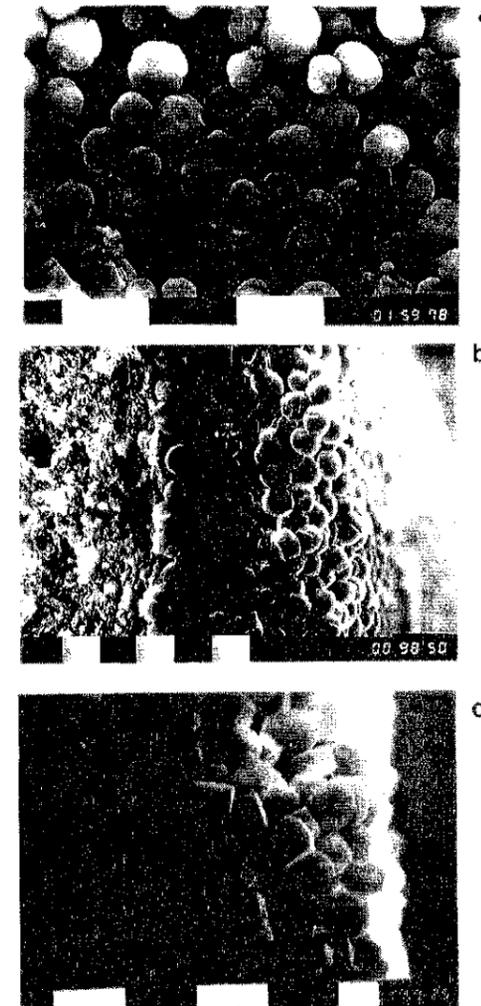


Fig.2. Micrografías SEM del film de zeolita para 72hs de reacción (cota 10 $\mu$ ): 2.a) Ensayo 935, vista frontal; 2.b) Ensayo 936, corte transversal; 2.c) Ensayo 937, corte transversal.

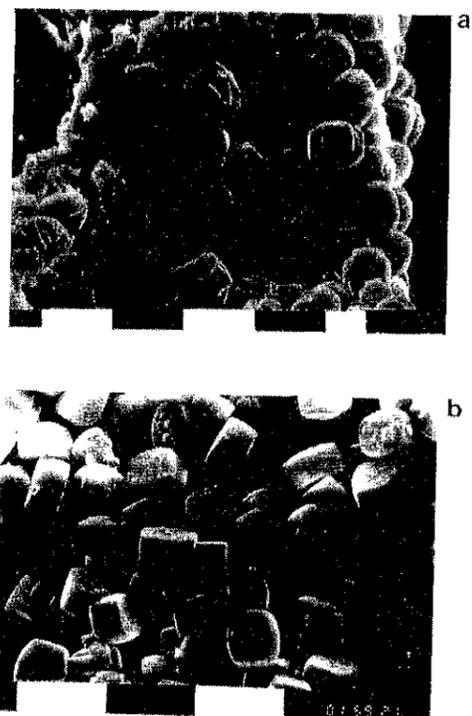


Fig.3. Micrografías SEM del film de zeolita para 72hs de reacción (cota 10 $\mu$ ): 3.a) Ensayo 938, corte transversal. 3.b) Ensayo 939, vista frontal.

#### CONCLUSIONES

La síntesis directa de filmes de zeolita ZSM-5 sobre monolitos de cordierita utilizando hidrogeles muestra que el fenómeno de nucleación homogénea puede disminuirse apreciablemente si se aumenta la dilución del medio de reacción. Este aumento produce también una disminución en la densidad de centros de nucleación existentes en la superficie de la cordierita. Este efecto produce modificaciones en la morfología de la zeolita formada y hace que el aumento de la densidad del film con el tiempo de cristalización sea más lento.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Lic.Mario Sánchez por las caracterizaciones de SEM y EDAX. E.I.Basaldella y J.F.Bengoa son miembros CIC Peia BsAs.

#### REFERENCIAS

- 1.D.L. Wernick y E.J.Osterhuber, *J.Membrane Sci.*, 1985, 22, 137.
- 2.A.Ishikawa, T.H.Chiang, y F.Toda, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*,1989, 764.
- 3.E.R.Geus, J.C.Jansen, J.Schoonman y H.van Bekkum,H., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 1991,65, 457.
- 4.T.Sano, Y.Kiyozumi, K.Maeda, M.Toba, S.Niwa, y F.Mizukami, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Montreal, 1992, p.239.
- 5.Koegler,J.H., van Bekkum,H y Jansen, J.C., *Zeolites*, 1997, 19, 262.
- 6.J.E. Antia y R.Govind, *Appl.Cat. A: General* 131, 1995, 107
- 7.E.I.Basaldella, A. Kikot, J.F. Bengoa, M. Sánchez and J.C. Tara, *Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1998, p.2213.
- 8.D.W. Breck, "*Zeolite Molecular Sieves*", Wiley, New York, 1974, p.373.
- 9.E.I.Basaldella, R.Bonetto y J.C.Tara, *Ind.Eng.Chem.Res.* 1993, 32,751.

## 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

## Estudo da Esterificação do Ácido Acético Catalisada por Argilas Ácidas. Influência da Temperatura

- Mônica R.M.P. Aguiar<sup>1</sup>
- Rosane A.S. San Gil<sup>2,3</sup>
- Alcino P. Aguiar<sup>4</sup>
- Alcides W.S. Guarino<sup>3</sup>
- Eduardo C. A. Nunes<sup>1</sup>

## RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a influência da temperatura na reação de esterificação do álcool benzílico com ácido acético, em fase líquida, catalisada por argilas ácidas comerciais. Os catalisadores foram caracterizados por análise química (ICP), difração de raios-X e medida de acidez total (indicadores de Hammett). Os resultados mostraram que a temperatura é um fator importante para obtenção do acetato de benzila: temperaturas altas (391 K) favorecem a formação do éster com alto rendimento. Nessas condições a argila KSF foi a que apresentou a maior atividade. Todos os catalisadores foram altamente seletivos no produto de esterificação.

## ABSTRACT

The influence of the temperature on the liquid phase esterification of benzylic alcohol with acetic acid in the presence of commercial acid-treated clays have been evaluated. The catalysts were characterized by chemical analysis (ICP), X-ray diffraction and total acidity (Hammett indicator). The results indicated that the temperature of the reaction is determinant for the production of benzyl acetate: at 391 K the KSF presented the highest activity. All the catalysts showed high selectivity towards the esterification product.

## INTRODUÇÃO

Reações que envolvem adsorção em sólidos têm sido muito estudadas nos últimos anos. Normalmente, estas reações ocorrem em condições bastante suaves e apresentam maior seletividade do que as análogas em solução. Argilas ácidas podem atuar como catalisadores em muitas reações orgânicas, tais como alquilação, acilação, polimerização e esterificação, dentre outras<sup>1,2</sup>. Um dos objetivos de nosso grupo de pesquisa é o estudo da aplicabilidade de utilização de argilas ácidas em síntese orgânica.

Os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédrico com uma folha central de alumínio octaédrico, unidas entre si por oxigê-

<sup>1</sup> Instituto de Química, Dep<sup>o</sup> de Química Orgânica, UERJ

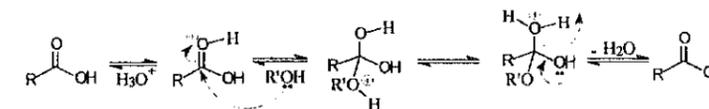
<sup>2</sup> Instituto de Química, Dep<sup>o</sup> de Química Orgânica, UFRJ

<sup>3</sup> Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Dep<sup>o</sup> de Ciências Naturais, UNI-RIO

<sup>4</sup> Dep<sup>o</sup> de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, IME

nios comuns às folhas. A substituição isomórfica é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, que é equilibrada principalmente por cátions hidratados presentes entre as camadas estruturais<sup>3</sup>. Grande parte das reações catalisadas por argilas utilizam a natureza ácida das argilas ativadas por tratamento ácido<sup>4,5</sup>. Contudo, devido a maneira como os sítios de Brønsted são gerados, a acidez é muito sensível ao conteúdo de água presente nesses materiais, sendo necessária uma ativação térmica prévia<sup>6</sup>.

A esterificação do álcool benzílico com o emprego do ácido acético como material de partida é um processo reversível e se processa muito lentamente, o que acarreta em baixo rendimento do éster. Entretanto a adição de um ácido mineral permite que o equilíbrio possa ser atingido mais rapidamente<sup>7,8</sup>. O produto principal, acetato de benzila, é muito utilizado na indústria de aromatizantes<sup>9</sup>.



Em trabalho anterior foram estudadas as características texturais e a atividade catalítica de argilas ácidas comerciais e preparadas em laboratório para essa reação<sup>2</sup>, à temperatura ambiente.

Nesta comunicação são apresentados os resultados obtidos no estudo sobre o efeito do aumento da temperatura na conversão e seletividade para formação do produto esterificado de interesse.

## PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de montmorilonita ácida K-10 e KSF (Aldrich) e F-H (Fulmont) foram analisadas quimicamente por espectroscopia de plasma (ICP), utilizando o espectrômetro de emissão JARREL-AshCAP 900. Os difratogramas de raios-X foram realizados em difratômetro SIEMENS D5000, equipado com contador e analisador de altura de pulso utilizando filtro de Ni e radiação CuK $\alpha$ , produzidos a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos numa velocidade de 4<sup>o</sup> (2 $\theta$ ) / min e intervalo de 2<sup>o</sup> a 50<sup>o</sup>. A acidez total foi medida pelo uso de indicadores de Hammett numa suspensão 10% em benzeno seco<sup>10</sup>. As montmorilonitas comerciais foram ativadas por secagem a 373 K durante três horas, em mufla sem fluxo de ar<sup>11</sup>.

Os testes catalíticos foram efetuados a pressão atmosférica e sistema batelada aberto, em reator pyrex equipado com condensador e agitação magnética. O ácido acético foi purificado por tratamento com anidrido acético e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob refluxo, seguido de destilação; o álcool benzílico foi purificado por destilação<sup>12</sup>. As reações foram feitas empregando-se uma razão molar ácido / álcool 5,0 e 50 mg de catalisador<sup>2</sup>. Os experimentos com variação do tempo de reação (até 4 horas) e temperaturas de 343 e 391 K, foram acompanhados através da retirada de alíquotas, as quais foram imediatamente diluídas em CCl<sub>4</sub> e mantidas a 263 K.

As alíquotas foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) em aparelho de fabricação Bruker, modelo Avance DRX 300 (7,05 Tesla). O

acompanhamento da reação foi feito pela medida da razão entre os sinais correspondentes aos grupamentos metileno do álcool benzílico a 4,5 ppm e do acetato de benzila a 5,1 ppm<sup>13</sup>.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por análise química estão apresentados na Tabela 1. É representativo o alto teor de silício existente em todos os catalisadores, sendo o catalisador F-H o que apresenta a maior razão Si/Al. O catalisador KSF é o que apresenta os maiores teores de K e Ca, que são cátions interlamelares. Isto sugere que o tratamento ácido imposto a essa argila não foi suficiente para promover a troca total desses cátions pelos íons  $H_3O^+$ <sup>14</sup>, em comparação com as demais argilas.

Tabela 1 - Composição percentual das amostras obtida por ICP.

Catalisador	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Outros
F-H	83,61	10,24	3,05	1,18	<0,01	0,25	0,48	1,15	0,04
K-10	78,02	15,65	3,11	1,28	<0,01	0,78	0,11	0,58	0,47
KSF	66,53	19,78	6,47	3,32	<0,01	0,93	1,49	0,61	0,87

Os difratogramas das argilas ácidas comerciais estão mostrados na Figura 1. O difratograma da argila K-10 apresentou uma reflexão em 14,7 Å ( $2\theta = 6,0$ ) referente ao plano 001 de argilomineral do grupo das esmectitas (E), duas reflexões em 4,92 Å ( $2\theta = 18,0^\circ$ ) e em 9,8 Å ( $2\theta = 9,0$ ) características de mica (M). Além dessas reflexões, essa amostra apresentou duas reflexões características de quartzo (Q) em 4,27 Å ( $2\theta = 21,1^\circ$ ) e em 3,3 Å ( $2\theta = 26,8^\circ$ ). A argila F-H apresentou além das reflexões referentes aos planos 001 e 002 de esmectita ( $d = 14,7\text{Å}$ ,  $2\theta = 6,0^\circ$  e  $d = 4,49\text{Å}$ ,  $2\theta = 20,5^\circ$ ), uma intensa reflexão relativa ao quartzo ( $d = 12,8\text{Å}$ ,  $2\theta = 26,8^\circ$ ). O DRX da argila KSF apresentou uma reflexão em  $d = 4,49\text{Å}$  ( $2\theta = 20,5^\circ$ ) referente ao plano 002 de argilomineral do grupo das esmectitas (E). A presença das reflexões em  $d = 4,27\text{Å}$  ( $2\theta = 21,1^\circ$ ) e  $d = 12,8\text{Å}$  ( $2\theta = 26,8^\circ$ ) indica a existência de quartzo (Q) também nessa amostra. Foi observada uma reflexão em  $d = 7,36\text{Å}$  ( $2\theta = 12,0^\circ$ ) característica de caulinita, o que sugere que a amostra de argila KSF é um material interstratificado, ou seja, uma mistura de argilominerais.

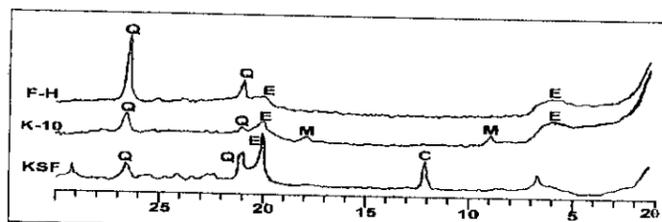


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos catalisadores: E: esmectita; Q: quartzo; M: mica

Embora os resultados de medidas de acidez total, obtidos por titulação em solução aquosa ( $\text{mmol } H_3O^+/\text{g}$  de argila), tivessem mostrado que a argila KSF é mais ácida e a K-10 a menos ácida<sup>2</sup>, todos os catalisadores apresentaram acidez de Hammett ( $H_0$ ) semelhantes, na faixa entre 1,1 e 1,5.

Os resultados de variação da conversão do álcool benzílico com o tempo de reação para cada catalisador, a 343 K, estão apresentados na Figura 2. Foi observado que nessa temperatura a ordem de atividade foi a mesma obtida anteriormente à temperatura ambiente<sup>2</sup>. Esse resultado pode ser racionalizado considerando-se as áreas superficiais e a concentração total de sítios  $H_3O^+$  em cada catalisador: as argilas K-10 e F-H apresentam áreas semelhantes (235 e 243  $\text{m}^2/\text{g}$ , resp.), porém concentração de sítios ácidos distinta (0,14 e 0,60  $\text{mmol } H_3O^+/\text{g}$ , resp.). Neste caso a atividade pode ser correlacionada diretamente com a concentração dos sítios ácidos presentes, já que a água formada durante a reação pode ser adsorvida por ambos catalisadores de maneira equivalente. Por outro lado, a argila KSF, embora seja a mais ácida (1,6  $\text{mmol } H_3O^+/\text{g}$ ), possui baixa área específica (6  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Consequentemente os sítios ácidos presentes serão desativados pela água formada como subproduto da reação, reduzindo assim sua atividade.

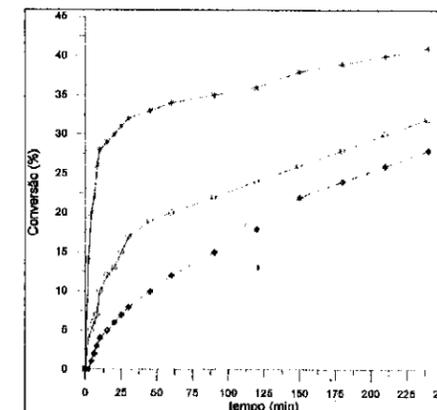


Figura 2: Curva de atividade dos catalisadores: (\*) F-H, (O) K-10 e (♦) KSF, a 343 K.

A variação da conversão do álcool benzílico com o tempo de reação obtida nos testes sob refluxo (391 K) para cada catalisador, assim como para uma reação efetuada sem catalisador estão apresentados na Figura 3. A ausência do éter benzílico, produto lateral obtido nas reações em fase homogênea<sup>2</sup>, em todas as alíquotas analisadas por  $\text{RMN}^1\text{H}$ , mostrou que todos os catalisadores avaliados foram altamente seletivos para a reação de esterificação, mesmo com o aumento da temperatura.

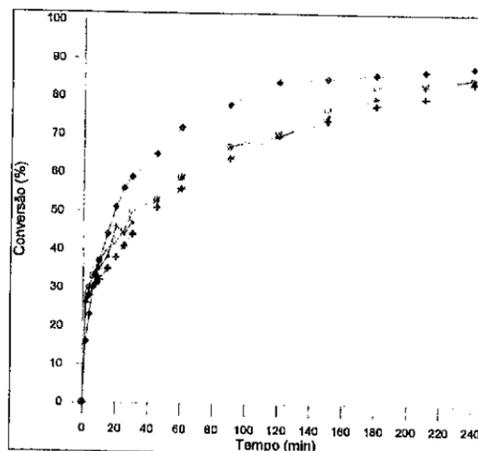


Figura 3: Curva de atividade dos catalisadores: (\*) F-H, (O) K-10 (◆) KSF e (+) sem catalisador, a 391 K.

As atividades iniciais estimadas para os catalisadores testados com razão molar ácido/álcool 5:1 e com variação da temperatura, estão indicadas na Tabela 2. Esses resultados sugerem ser a temperatura fator determinante para a conversão do álcool benzílico no acetato de benzila.

Tabela 2: Atividade inicial estimada para os catalisadores testados em diferentes temperaturas

Argila	Atividade inicial (mmol/min)		
	298 K*	343 K	383 K
KSF	0,33	0,70	13,2
K-10	0,63	2,06	22,7
F-H	1,06	8,25	22,0
sem catalisador	0,10	0,51	21,4

\*: ref. 2.

Os resultados obtidos nos testes realizados sob refluxo (391 K), Figura 3, mostraram que a argila KSF apresentou nos primeiros 10 min velocidade inicial menor do que os demais catalisadores, porém após este tempo, a velocidade de conversão foi sensivelmente maior. Este resultado pode ser explicado considerando que a reação foi realizada em sistema aberto, e que na temperatura do teste (391 K) a pressão de vapor da água é maior do que a atmosférica. Dessa forma, o equilíbrio será deslocado no sentido da formação do éster pela saída da água do meio reacional, e o catalisador que possuir a maior concentração de sítios ácidos, no nosso caso a argila KSF, será o mais ativo.

#### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que a temperatura é fator determinante para a obtenção do acetato de benzila catalisada por argilas ácidas, com alta conversão e seletividade.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Indústria Fulmont Mineração S.A. pelo fornecimento da argila F-H e ao PIBIC - UERJ pela bolsa de Iniciação Científica do aluno Eduardo C. A. Nunes.

#### BIBLIOGRAFIA

1. A.W.S. Guarino, M.R.M.P. Aguiar, S.M. Menezes, L.C. Dieguez, R.A.S. San Gil, em *Anais do Europacat III*, 1997, p. 125
2. E.S. Torres, R.N. Cardoso, A.W.S. Guarino, A.P. Aguiar, M.R.M.P. Aguiar, L.C. Dieguez, R.A.S. San Gil, em *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise*, 1997, Vol. I, p. 431.
3. P.S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1989, vol. 1, 408 p.
4. C.F. Gomes, *Argilas - O que são e para que servem?* Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987, 457 p.
5. J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood, *Clay Minerals*, 1996, 513.
6. D.R. Brown, C.N. Rhodes, *Cat. Let.* 1997, 35
7. A.I. Vogel, *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, Ed. Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1981, vol. 2, p.825
8. J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, John Wiley & Sons, New York, 1985, p.1346 p.
9. R. Shreve, *Indústria de Processos Químicos*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.
10. L. Hammett, P. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 827
11. E.S. Torres, R.N. Cardoso, A.W.S. Guarino, A.P. Aguiar, M.R.M.P. Aguiar, R.A.S. San Gil, resultados não publicados.
12. D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1980
13. C.J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT-NMR Spectra*. New York, John Wiley & Sons Inc, 1985, 3 vol.1346 p.
14. T. Cseri, *App. Cat. A: General* 1995, 132:141-155

**Cinética da Desaluminização Hidrotérmica de Zeólita Y**

- Adriana Gomes Moret<sup>1</sup>
- Carlos Eduardo Torres Esteves<sup>1</sup>
- Cristiane Assumpção Henriques<sup>2</sup>
- José Luiz Fontes Monteiro<sup>1</sup>

**RESUMO**

Foi estudada a cinética da desaluminização de zeólita Y (SAR = 5 e % Na<sub>2</sub>O = 2,4%) por tratamento hidrotérmico a 450°C e a 600°C, sob diferentes pressões de vapor d'água (1atm, 0,47atm e 0,036atm). Os resultados mostraram que a desaluminização é um processo complexo, que não pode ser descrito por um único modelo cinético quando uma ampla faixa de tempos de reação é estudada. Levando-se em consideração apenas os ajustes numéricos, não foi possível distinguir entre os modelos testados (1ª ou 2ª ordem em relação ao número de Al estruturais ou ao número de Al hidrolisáveis). De qualquer forma, dadas algumas evidências experimentais reportadas na literatura e a qualidade similar dos ajustes obtidos, o emprego da cinética de 1ª ordem em relação aos átomos de alumínio hidrolisáveis parece mais adequado.

**ABSTRACT**

The kinetics of dealumination of an Y zeolite (SAR = 5 and % Na<sub>2</sub>O = 2,4%) by hydrothermal treatment at 450°C and 600°C was studied under different steam pressures (1atm, 0,47atm and 0,036atm). The results showed that dealumination is a complex process, which cannot be described by a single kinetic model when a wide range of reaction times is evaluated. Taking into account only the quality of fitting, it was not possible to distinguish among the proposed models (1<sup>st</sup> or 2<sup>nd</sup> order with respect to structural Al or to hydrolyzable Al). In any way, given some experimental evidences reported in the literature and the similar quality of the fittings obtained, a 1<sup>st</sup> order kinetics with respect to hydrolyzable aluminum seems to be the more appropriate.

**INTRODUÇÃO**

A desaluminização é uma das técnicas mais utilizadas e, conseqüentemente, mais estudadas para a modificação das propriedades físico-químicas das zeólitas, adequando-as aos processos de interesse. A desaluminização consiste na remoção do alumínio estrutural, procurando não afetar significativamente a cristalinidade e a topologia original da zeólita.

A desaluminização hidrotérmica utiliza o vapor d'água como agente desaluminizante. O alumínio removido deposita-se no interior da estrutura porosa da zeólita, sob a forma de ALER (alumina extra-rede), e nos sítios desocupados formam-se os ninhos de hidroxila que podem reagir com Si(OH)<sub>4</sub>, proveniente de sílica ocluída ou superficial ou ainda de zonas cristalinas colapsadas, reorganizando a estrutura cristalina<sup>1,2</sup>. No caso da zeólita Y, a desaluminização hidrotérmica dá origem às zeólitas denominadas ultraestáveis, mais estáveis química e termicamente que o material original e que detêm consagrado interesse na formulação de catalisadores de craqueamento.

Embora a desaluminização hidrotérmica seja bastante estudada para remoção do alumínio estrutural, são poucas as informações quantitativas disponíveis na literatura acerca da cinética do processo e, mesmo assim, apresentando resultados divergentes<sup>3,4,5</sup>. Martins et al<sup>3</sup>

<sup>1</sup> NUCAT - Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ

<sup>2</sup> Instituto de Química, UERJ

reportaram cinética de ordem 2 com relação aos átomos de alumínio estruturais, para zeólitas NaNH<sub>4</sub>Y com diferentes teores de sódio (Na<sub>2</sub>O = 0,53%, 0,88% e 1,5%) e SAR = 6, tratadas a 700°C com uma pressão parcial de vapor d'água igual a 0,30 atm. Wang et al<sup>4,5</sup>, por sua vez, estudaram a desaluminização hidrotérmica de uma zeólita NaNH<sub>4</sub>Y (SAR = 4,2 e Na<sub>2</sub>O = 3,4%) tratando-a com vapor d'água (p = 0,92 atm) numa faixa de temperaturas de 400 a 700°C. Seus resultados os levaram a propor que a cinética da reação seria expressa mais adequadamente em função do número de átomos de alumínio hidrolisáveis (ions alumínio estruturais cuja carga fosse compensada por ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou H<sup>+</sup>). Esses autores<sup>4,5</sup> observaram a existência de dois períodos distintos na desaluminização de zeólitas Y, sendo que em ambos a reação seria de 1ª ordem em relação aos átomos de alumínio hidrolisáveis.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi o estudo da cinética da desaluminização hidrotérmica de zeólitas Y, variando-se a influência de parâmetros tais como o tempo, a temperatura de tratamento e a pressão parcial de vapor d'água, procurando-se relacionar os resultados obtidos com aqueles reportados na literatura.

**PARTE EXPERIMENTAL**

Uma zeólita NaNH<sub>4</sub>Y com SAR=5,0 e percentagem de Na<sub>2</sub>O igual a 2,4% foi utilizada como material de partida no estudo realizado. A unidade usada para desaluminização consiste basicamente num reator tubular de leito fixo, aquecido por meio de resistência elétrica controlada por um programador/controlador de temperatura. A alimentação de vapor d'água pode ser feita tanto através de bomba dosadora, no caso de experimentos usando-se vapor saturado, como por meio de um saturador, no caso de experimentos nos quais a variação da pressão parcial do vapor d'água é desejada.

Para o tratamento hidrotérmico, cerca de 7g da zeólita na forma de pó eram colocadas no reator. Esta quantidade foi estabelecida a partir de um estudo preliminar no qual foram determinadas as condições nas quais a desaluminização se dava de modo uniforme ao longo do leito. Nesse estudo, a retirada de amostras em diferentes alturas de leito evidenciou que leitos muito espessos induziam fortes gradientes de desaluminização. Durante o período de aquecimento até a temperatura do tratamento ser alcançada, a zeólita era mantida sob fluxo de N<sub>2</sub>. Foram estudadas duas temperaturas de tratamento (450°C e 600°C), três pressões de vapor d'água (série A - vapor saturado (1 atm), série B - p<sub>H2O</sub> = 0,47 atm e série C - p<sub>H2O</sub> = 0,036 atm) e tempos reacionais variando entre 5 e 480 min.

O material de partida e as amostras desaluminizadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). A técnica foi utilizada para o acompanhamento da remoção do alumínio estrutural a partir da determinação do número de átomos de alumínio por cela unitária (N<sub>Al</sub>) e da SAR da rede. As medidas foram efetuadas em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo 2000 utilizando-se pastilhas contendo 1mg da zeólita em 300 mg de KBr. A vibração de estiramento simétrico da ligação O-T-O foi monitorada e relacionada ao número de átomos de alumínio por cela unitária (N<sub>Al</sub>) utilizando-se a correlação proposta por Sohn et al<sup>6</sup>.

$$N_{Al} = 1,007(838,8 - \nu)$$

onde:  $\nu$  = número de onda (cm<sup>-1</sup>) da banda considerada

A SAR de rede foi determinada a partir do valor de N<sub>Al</sub> utilizando-se a relação:

$$SAR = 2 [(192/N_{Al}) - 1]$$

Para a caracterização textural das amostras foi utilizado o equipamento ASAP 2000 da

Micromeritics, que fornece, a partir das medidas das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C, a área específica (BET), o volume de microporos (t-plot) e o volume e a área de mesoporos (método BJH).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores de SAR de rede e do número de átomos de alumínio por cela unitária (N<sub>Al</sub>) da zeólita de partida e das amostras geradas nas temperaturas de 450°C e 600°C. As amostras foram denominadas XY-t, onde X corresponde à pressão de vapor d'água (séries A, B e C), Y à temperatura e t ao tempo de tratamento hidrotérmico em minutos.

Tabela 1- Características das Amostras Desaluminizadas

Amostra	SAR <sub>rede</sub>	N <sub>Alc.u.</sub>	Amostra	SAR <sub>rede</sub>	N <sub>Alc.u.</sub>
Partida	5,0	55,0	Partida	5,0	55,0
450-0	5,5	51,2	600-0	5,8	49,1
A450-5	7,3	41,1	A600-5	10,0	32,0
A450-10	7,3	41,1	A600-10	10,4	31,0
A450-20	7,6	40,1	A600-30	12,2	27,0
A450-80	9,0	35,0	A600-80	13,4	25,0
A450-120	9,3	34,0	A600-120	14,0	24,0
A450-165	10,4	31,0	A600-300	17,3	19,9
A450-300	10,8	30,0	A600-480	19,4	17,9
A450-480	11,2	29,0	-	-	-
B450-30	6,3	46,1	B600-5	6,0	48,1
B450-80	7,1	42,1	B600-20	7,1	42,1
B450-120	8,1	38,1	B600-30	7,8	39,2
B450-300	9,3	34,0	B600-80	10,0	32,0
B450-480	11,6	33,0	B600-120	10,0	32,0
-	-	-	B600-300	12,8	26,0
-	-	-	B600-480	12,8	26,0
C450-5	5,5	51,2	C600-5	5,5	51,2
C450-80	5,7	50,1	C600-30	6,1	47,1
C450-120	5,8	49,1	C600-80	6,7	44,1
C450-300	5,8	49,1	C600-120	6,9	43,1
C450-480	6,0	48,1	C600-300	8,1	38,1
-	-	-	C600-480	8,4	37,1

A contagem do tempo de tratamento hidrotérmico (t = 0) era iniciada quando a temperatura do forno atingia o valor desejado e a alimentação do vapor d'água era iniciada. Pode ser observado que, nas duas temperaturas estudadas, a desaluminização começava durante esta etapa de aquecimento do sistema sob fluxo de N<sub>2</sub>, num processo de "self-

steaming" envolvendo a água adsorvida na zeólita ou liberada por desidroxilação ou ainda pelo efeito do NH<sub>3</sub> liberado na desamonização<sup>1,2</sup>.

A Figura 1 mostra que, nas condições estudadas, a remoção do alumínio ocorreu mais rapidamente no início do processo, tornando-se gradativamente mais lenta. Tendências semelhantes foram reportadas na literatura<sup>3,4,5</sup>, sendo que Wang et al<sup>4,5</sup> atribuíram o período de desaluminização inicial à remoção rápida dos átomos de alumínio estruturais associados aos sítios protônicos da zeólita e o segundo período, no qual a desaluminização ocorria mais lentamente, à extração dos átomos de alumínio cuja carga negativa era compensada por espécies de alumínio catiônicas.

A figura mostra também que a remoção do alumínio estrutural foi fortemente afetada pelas condições de reação, sendo favorecida pelo aumento da temperatura e da pressão de vapor d'água.

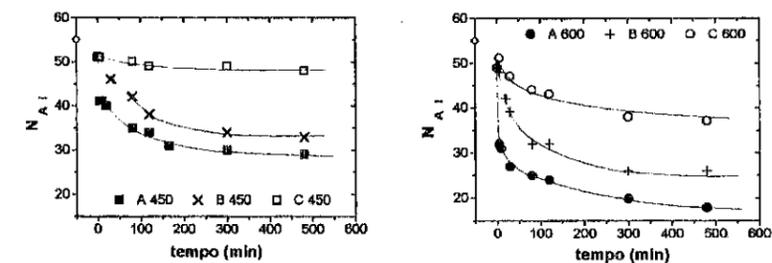


Figura 1- Variação do N<sub>Al</sub> em função do tempo de tratamento a 450°C e a 600°C para vários valores de p<sub>H2O</sub> (A = 1 atm, B = 0,47 atm e C = 0,036 atm).

#### Cinética da desaluminização

Procurou-se estabelecer inicialmente a ordem aparente da reação em relação ao número de átomos de alumínio estruturais (N<sub>Al</sub>). A expressão da taxa de reação seria dada por:

$$-\frac{dN_{Al}}{dt} = k (N_{Al})^\alpha$$

sendo: k = constante de velocidade de reação (para dados T e p<sub>H2O</sub>)

α = ordem aparente da reação

Foram tentados dois ajustes. No primeiro, similar ao proposto por Martins et al<sup>3</sup>, o inverso de N<sub>Al</sub> foi plotado em função do tempo de reação (Figura 2). A existência de uma relação linear entre 1/N<sub>Al</sub> e o tempo indicaria uma reação de 2ª ordem.

$$\frac{1}{N_{Al}} = \frac{1}{N_{Al0}} + k_2 t$$

No segundo, mostrado nas Figura 3, a cinética da reação seria de 1ª ordem, caso na representação gráfica dos valores de ln(N<sub>Al</sub>) em função do tempo fosse obtida uma relação linear.

$$\ln(N_{Al}) = \ln(N_{Al0}) - k_1 t$$

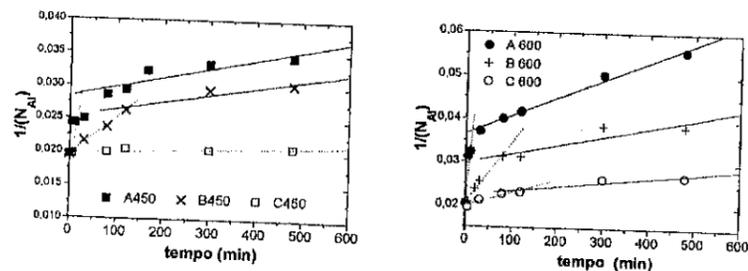


Figura 2 - Tentativa de ajuste para cinética de 2ª ordem em relação aos átomos de alumínio estruturais

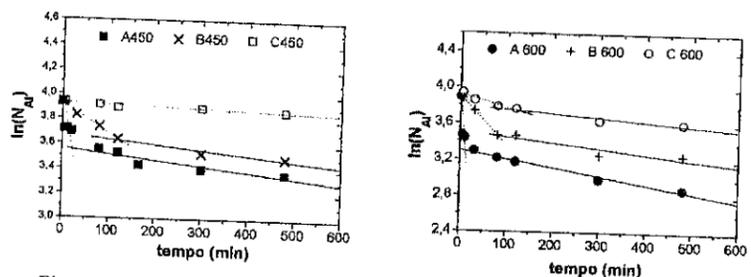


Figura 3 - Tentativa de ajuste para cinética de 1ª ordem em relação aos átomos de alumínio estruturais

Os resultados obtidos indicaram que nenhuma das tentativas feitas conseguiu descrever com precisão o processo na faixa de tempos estudada, excetuando-se o caso da reação a 450°C com a menor pressão de vapor d'água (série C450). Neste caso, porém, o resultado é pouco significativo, dado o baixo nível de desaluminização alcançado.

Em todos os casos em que a desaluminização foi significativa, ambos os modelos cinéticos testados poderiam ser ajustados considerando-se dois períodos distintos de tempo, com constantes de velocidade de reação muito maiores no primeiro período. Foi verificado também que o tempo no qual ocorreria a transição entre os dois períodos é tanto menor quanto maior a pressão de vapor d'água ou a temperatura de desaluminização.

Considerando-se os dois períodos separadamente, foram feitas tentativas para discriminação entre cinética de 1ª ou de 2ª ordem em relação aos átomos de alumínio estruturais. Esta distinção não foi, no entanto, possível, uma vez que a qualidade do ajuste foi similar nos dois casos (foram obtidas retas com coeficientes de correlação muito próximos e, para cada um dos modelos cinéticos testados, pouco inferiores aos reportados na Tabela 2, baseados nos átomos de alumínio hidrolisáveis).

Convém mencionar neste ponto que, segundo Martins et al<sup>3</sup>, a desaluminização

ocorreria de acordo com uma cinética de 2ª ordem em relação aos átomos de alumínio estruturais, independentemente do teor de sódio na amostra. Os autores chegaram a esta conclusão pelo fato de terem obtido uma relação linear entre os valores de  $1/N_{Al}$  e  $t$ , com coeficientes de correlação próximos a 1, para as três amostras estudadas, não registrando, entretanto, qual a qualidade do ajuste que seria obtido com uma cinética de 1ª ordem.

Um fato a ser considerado é que, como mencionado por Wang et al<sup>4,5</sup>, uma cinética de 2ª ordem em relação a  $N_{Al}$  seria questionável, já que envolveria a eliminação dos átomos de alumínio aos pares e estudos por RMN realizados por Engelhardt et al<sup>7</sup> mostraram que os átomos de alumínio eram extraídos um a um. Além disso, é bem conhecido que a hidrólise dos íons alumínio cuja carga é compensada por íons sódio é bastante difícil. Sendo assim, o estabelecimento da ordem da reação em relação ao total de átomos de alumínio estruturais seria também questionável, no caso de amostras contendo teores de sódio elevados ou moderados, como no caso do presente trabalho ou no de Wang et al<sup>4,5</sup>.

Sendo assim, nova tentativa de ajuste dos pontos foi feita, desta vez procurando determinar a ordem aparente da reação em relação ao número de átomos de alumínio hidrolisáveis ( $N_{Al}^* = N_{Al} - N_{Na}$ ).

Tentaram-se então dois tipos de ajuste para os pontos. O primeiro, correspondente a uma cinética de 2ª ordem com relação aos átomos de alumínio hidrolisáveis, também questionável dados os resultados de Engelhardt<sup>7</sup>, no qual os valores de  $1/N_{Al}^*$  foram plotados em função de  $t$  (Figura 4). O segundo, correspondente a uma cinética de 1ª ordem em relação a  $N_{Al}^*$ , no qual  $\ln(N_{Al}^*)$  foi plotado em função do tempo (Figura 5).

Também neste caso, exceto para a série C450, os ajustes tentados (1ª ou 2ª ordem) não conseguiram representar toda a faixa de tempo estudada, uma vez que nos dois casos foram obtidas curvas suaves no ajuste dos pontos. Ajustes lineares foram conseguidos quando considerou-se a existência dos dois períodos de velocidade de reação e também os correspondentes coeficientes de correlação para o ajuste dos pontos.

Admitindo-se válida a cinética de 1ª ordem em relação aos átomos de alumínio hidrolisáveis, observa-se que a mesma descreve bem os resultados obtidos no presente trabalho, quando são considerados os dois períodos de desaluminização separadamente. Entretanto, quando um outro modelo cinético foi testado (reação de 2ª ordem) verificou-se que o mesmo originava um ajuste dos pontos com qualidade equivalente e que, na realidade, a distinção entre os dois modelos era difícil.

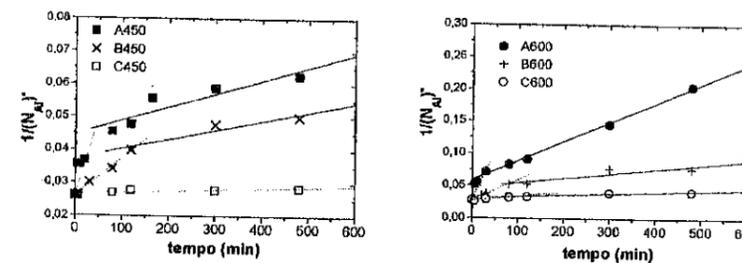


Figura 4 - Tentativa de ajuste para cinética de 2ª ordem em relação aos átomos de alumínio hidrolisáveis

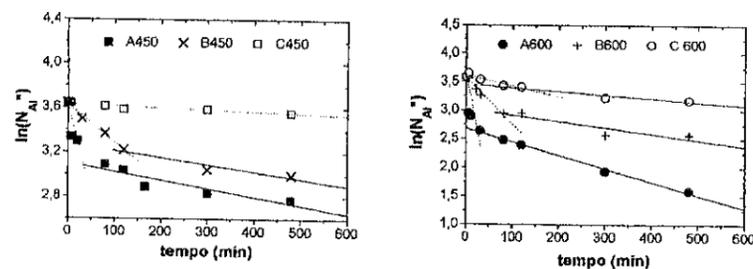


Figura 5 - Tentativa de ajuste para cinética de 1ª ordem em relação aos átomos de alumínio hidrolisáveis

Sendo assim, dada a qualidade equivalente dos dois ajustes, e levando-se em consideração e evidência experimental da remoção dos átomos de alumínio um a um<sup>7</sup>, parece mais adequado o uso da modelagem cinética de 1ª ordem para descrever a desaluminização. Convém mencionar que, aparentemente, uma verificação do tipo da realizada neste trabalho não foi realizada por Wang et al<sup>4,5</sup>, que simplesmente descartaram a probabilidade de um modelo com uma cinética de 2ª ordem em relação aos átomos de alumínio em função dos resultados de Engelhardt et al<sup>7</sup>.

Tabela 2 - Constantes de velocidade de reação expressas em relação a  $N_{Al}$  e coeficientes de correlação (r) do ajuste linear dos pontos experimentais.

	1º período				2º período			
	1ª ordem		2ª ordem		1ª ordem		2ª ordem	
	$k_1$	R	$k_2$	r	$k_1$	r	$k_2$	r
A450	$1,72 \times 10^{-2}$	0,910	$5,35 \times 10^{-4}$	0,916	$7,56 \times 10^{-4}$	0,902	$4,09 \times 10^{-5}$	0,916
B450	$3,35 \times 10^{-3}$	0,994	$1,12 \times 10^{-3}$	0,995	$6,31 \times 10^{-4}$	0,950	$2,82 \times 10^{-5}$	0,956
C450	$1,62 \times 10^{-1}$	0,913	$4,42 \times 10^{-6}$	0,916	-	-	-	-
A600	$6,96 \times 10^{-2}$	0,901	$2,79 \times 10^{-3}$	0,911	$2,34 \times 10^{-3}$	0,997	$2,97 \times 10^{-4}$	0,998
B600	$8,05 \times 10^{-3}$	0,987	$3,16 \times 10^{-4}$	0,998	$1,09 \times 10^{-3}$	0,912	$6,97 \times 10^{-5}$	0,912
C600	$1,83 \times 10^{-3}$	0,951	$6,62 \times 10^{-5}$	0,949	$6,18 \times 10^{-4}$	0,939	$2,30 \times 10^{-5}$	0,944

Finalmente, foi realizada a caracterização textural de algumas amostras das séries A450 e A600 (Tabela 3) e os resultados obtidos confirmaram que o tratamento hidrotérmico determina uma redução no volume de microporos, atribuído ao depósito de espécies de alumínio extra reticulares, acompanhada da formação de alguma mesoporosidade devida, provavelmente, à uma reinserção incompleta de Si nas vacâncias deixadas pela saída do alumínio, o que determinaria colapso dos microporos formando mesoporos. As transformações estruturais foram tanto mais intensas quanto mais drásticas foram as condições do tratamento hidrotérmico, conforme o esperado.

Tabela 3- Caracterização textural de algumas amostras das séries A450 e A600.

	Partida	A450-10	A450-20	A450-120	A600-10	A600-30	A600-120
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	732	667	651	611	621	597	582
$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,33	0,31	0,30	0,29	0,28	0,27	0,26
$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,033	0,027	0,030	0,019	0,039	0,047	0,063

## CONCLUSÃO

A desaluminização de zeólitas Y é um processo complexo, que não pode ser descrito por um único modelo cinético quando uma ampla faixa de tempos é estudada. De modo semelhante ao reportado por outros autores, foram identificados dois períodos de desaluminização com taxas distintas, sendo o primeiro ocorrendo com taxas cerca de 10 vezes mais elevadas.

Levando-se em consideração apenas os ajustes numéricos, não foi possível distinguir entre os modelos testados (1ª ou 2ª ordem em relação ao número de alumínio estruturais ou ao número de alumínio hidrolisáveis). Este resultado sugere que as divergências observadas na literatura com relação ao modelo cinético da desaluminização de zeólitas Y estariam mais fortemente ligadas ao fato dos autores terem simplesmente adotado um modelo, sem fazer uma análise crítica da capacidade de discriminação entre modelos possíveis, do que a diferenças na composição química das amostras estudadas. De qualquer forma, dadas as evidências experimentais obtidas pelas análises de RMN<sup>7</sup>, o emprego da cinética de 1ª ordem parece mais adequado. A razão da existência de dois períodos distintos de desaluminização não foi explorada neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Marcos Teixeira Lima (NUCAT) pela realização da análises por infravermelho e ao programa PIBIC/CNPq pela concessão das bolsas de iniciação científica a Adriana Gomes Moret e a Carlos Eduardo Torres Esteves

## BIBLIOGRAFIA

- 1-G. Gianetto, Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones, Caracas, EDIT - Editorial Inovacion Tecnologica, 1990.
- 2- J. Scherzer, Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity, T. E Whyte Jr et al, eds, ACS Symp. Ser. 284, 157, 1984.
- 3-R L. Martins, A. C. B. Leite, M. A. I. Duarte, Y. L. Lam e S. T. Costa, em Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá, SP, Setembro, 1989, p. 188.
- 4-M. Guisnet, Q. L. Wang e G. Gianetto; Catal. Lett., 4, 299, 1990.
- 5-Q. L. Wang, G. Gianetto, M. Torrealba, G. Perot, C. Kappenstein e M. Guisnet, J. Catal., 130, 459, 1991.
- 6-Sohn, J. R., S. J. DeCanio, J. H. Lunsford e D. J. O'Donnell, Zeolites, 8, 268, 1988.
- 7-G. Engelhardt, U. Lohse, V. Patjelova, M. Magi e L. Lippmaa, Zeolites, 3, 233, 1983.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE  
 Utilização de Técnicas de Planejamento Estatístico para Avaliação e Otimização  
 da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas

• Esteban Lopez Moreno<sup>1</sup>  
 • José Luiz Monteiro<sup>1</sup>  
 • José Carlos Pinto<sup>1</sup>

**RESUMO**

O planejamento estatístico de experimentos foi utilizado para análise do efeito das variáveis de síntese: tempo e temperatura de cristalização hidrotérmica, concentração e tamanho da cadeia hidrofóbica do direcionador e rampa de aquecimento, sobre algumas propriedades de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41. As variáveis foram agrupadas em um plano fatorial de dois níveis com três triplicatas, de forma a permitir a avaliação dos efeitos individuais e análise do erro e variância das variáveis de medida. A otimização dos modelos obtidos sugeriu uma nova preparação, porém os resultados experimentais não corresponderam aos valores previstos pelos modelos.

**ABSTRACT**

Statistic design of experiments was used to study the influence of synthesis variables such as time and temperature of hydrothermal crystallization, concentration and length of the hydrophobic chain of the surfactant, and heating rate on some properties of MCM-41 type mesoporous molecular sieves. These variables were grouped together in a two level factorial plan with three triplicates to allow the evaluation of the role of each synthesis variable and the analysis of the error and of the variance of the measured variables. Optimization of the resulting models suggested a new synthesis, but the experimental results did not correspond to the values expected.

**1 INTRODUÇÃO**

O primeiro trabalho publicado a respeito de peneiras moleculares mesoporosas cujo sistema de poros é bem definido foi de um grupo ligado à Toyota e à Universidade de Waseda, no Japão<sup>(1)</sup>. Logo a seguir, pesquisadores americanos da Mobil Research and Development Co. publicaram os resultados a respeito de uma família de materiais mesoporosos denominada M41S<sup>(2)</sup>. A M41S é composta de diversas fases exclusivas, entre algumas estruturas de cristal líquido que não foram ainda elucidadas. A fase hexagonal recebeu o nome de MCM-41 e é o membro mais estudado de uma extensa família de materiais mesoporosos. A descoberta das peneiras moleculares mesoporosas preencheu uma expectativa de longo tempo de pesquisadores de catálise e adsorção.

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático das variáveis de síntese de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 sobre algumas de suas propriedades. O planejamento estatístico de experimentos foi utilizado pela primeira vez na literatura de síntese de MCM-41, para análise do efeito de algumas das variáveis independentes principais selecionadas, a saber: tempo e temperatura de cristalização

<sup>1</sup> Programa de Engenharia Química - UFRJ

hidrotérmica, concentração e tamanho da cadeia hidrofóbica do direcionador e rampa de aquecimento.

O Planejamento Estatístico de Experimentos (PEE) permite observar e identificar, com um número reduzido de experimentos, as variáveis responsáveis pela mudança nas propriedades observadas, estimando o erro experimental e estabelecendo uma relação matemática entre as variáveis experimentais e a resposta.

**2 EXPERIMENTAL**

A preparação pode ser descrita resumidamente como segue: o direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Me<sub>3</sub>NBr) ou brometo de miristiltrimetilamônio (C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Me<sub>3</sub>NBr) é adicionado na concentração de 0,233 ou 0,117 mol.L<sup>-1</sup> a um béquer contendo tetraetilortossilicato e sílica (Aerosil 200) (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>=0,124) em solução a 25% de TMAOH. O gel formado é mantido sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente e então transferido em autoclave para uma estufa, sob uma taxa de aquecimento fixa (1°C/min) ou pré-aquecido à temperatura de cristalização desejada. O tempo e a temperatura de cristalização hidrotérmica foram variados entre 40 e 78 horas e 70 e 150°C.

A composição do gel pode ser representada por <sup>(3)</sup>:  
 SiO<sub>2</sub>:0,12Na<sub>2</sub>O:(0,23 ou 0,12)(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Me<sub>3</sub>NBr ou C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Me<sub>3</sub>NBr):0,09TMAOH:125H<sub>2</sub>O

A combinação de uma fonte de sílica com metasilicato de sódio permite o abaixamento do pH em relação à utilização apenas de metasilicato. O pH resultante situou-se em torno de 12, sendo que um meio mais básico tornaria o silicato muito solúvel, reduzindo o rendimento da síntese, além de favorecer a formação da fase lamelar. Nas lavagens foi utilizado água deionizada até o pH ≅ 7. Todas as calcinações foram realizadas com rampa de 1°C/min até 540°C (813K) sob fluxo de N<sub>2</sub>, por uma hora, e ar por mais sete horas à mesma temperatura.

**2.1 MÉTODOS DE MEDIÇÃO**

Vários métodos de medição podem ser aplicados às diferentes características de desempenho da MCM-41. Optou-se neste trabalho estudar as variáveis medidas: rendimento das preparações, área específica, diâmetro interno e espessura da parede. A descrição isolada de cada método e o equipamento utilizado são apresentados a seguir:

O rendimento é calculado como a razão percentual entre a massa de sílica adicionada no gel de síntese e recuperada logo após a calcinação, considerando que todas as espécies silicatos estejam na forma de SiO<sub>2</sub>.

As análises texturais dos precursores foram realizadas no equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2000 da Micrometrics. Este equipamento fornece, a partir das medidas de adsorção e dessorção do N<sub>2</sub> a 77 K, a área específica BET e a distribuição de poros pelo método BJH.

O cálculo da espessura da parede baseia-se na diferença entre o parâmetro da célula a<sub>c</sub> (= 2d<sub>100</sub>/3<sup>1/2</sup>), obtido por difração de raios X (Shimadzu-SAG3, 40KV, 30mA) das amostras, e o tamanho de poros internos médio D<sub>p</sub>, obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio. A espessura da parede dos poros (t<sub>p</sub>) é determinada como: t<sub>p</sub> = a<sub>c</sub>-D<sub>p</sub>.

**2.2 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE**

As variáveis independentes (ou variáveis de síntese) que foram consideradas na construção do modelo empírico são listadas na Tabela 1. Procurou-se correlacionar

alguma das variáveis mais importantes na síntese da MCM-41. Apenas o fator "rampa de aquecimento" não é abordado na literatura e foi considerado no planejamento estatístico deste trabalho. Como trata-se de um estudo inicial, os fatores foram mantidos em apenas dois níveis.

**Tabela 1: Características das variáveis independentes selecionadas**

Variáveis	Sigla	Unid.	Nível 1	Nível 2	Tipo
Tempo de envelhecimento	T	h	12	48	Contínua
Temperatura de cristalização	Temp.	°C	70	150	Contínua
Concentração do direcionador	Conc.	mol.L <sup>-1</sup>	0,117	0,233	Contínua
Rampa de aquecimento	RA	---	1°C/min	pré-aquecido	Discreta
Natureza química do Direcionador	D	---	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Me <sub>3</sub> NBr	Discreta

O erro da matriz experimental fracionada é estimada pelo desvio padrão dos três experimentos no ponto central (amostras M-5, 6 e 7 na Tabela 2). Desta forma, admite-se que os erros são uniformes em todo o experimento e o ponto central representará o compromisso ótimo entre todos os pontos. Além disso, o ponto central, permite a análise de não linearidades, reduz em muito o número de experimentos e não destrói a ortogonalidade, ou seja, no ajuste do modelo linear os parâmetros podem ser considerados independentes.

A natureza química do direcionador e a rampa de aquecimento, por serem variáveis discretas, são analisadas em duas triplicatas adicionais. A matriz de experimentos fracionada resultante conduz a 13 experimentos, conforme sistematizados seguindo a metodologia de Taguchi<sup>(4)</sup> (Tabela 2).

**Tabela 2: Matriz de Experimento Taguchi (2<sup>3-1</sup> x Bloco)**

Amostra	T h	Temp. °C	Conc. mol.L <sup>-1</sup>	D	RA °C.min <sup>-1</sup>
M-1	12	70	0,117	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-2	12	150	0,233	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-3	48	70	0,233	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-4	48	150	0,117	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-5	30	110	0,175	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-6	30	110	0,175	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-7	30	110	0,175	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-8	30	110	0,175	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	pré-aquecido
M-9	30	110	0,175	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	pré-aquecido
M-10	30	110	0,175	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Me <sub>3</sub> NBr	pré-aquecido
M-11	30	110	0,175	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-12	30	110	0,175	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1
M-13	30	110	0,175	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Me <sub>3</sub> NBr	1

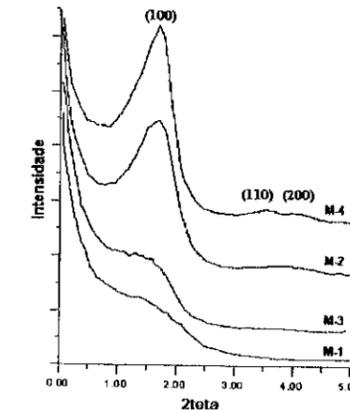
Neste tipo de matriz experimental (i.e., meio fatorial), as interações das variáveis independentes dois a dois e de maior ordem estão confundidas com as variáveis

independentes principais. Assume-se para um estudo inicial, que o efeito das interações entre as variáveis é desprezível quando comparado com a variável principal.

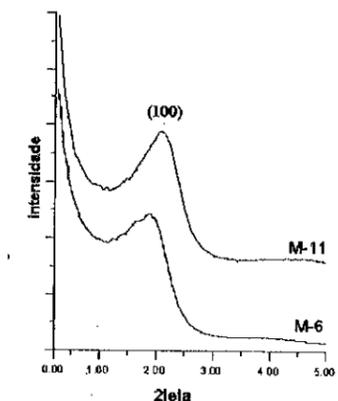
### 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Todos os perfis de adsorção de nitrogênio indicam a formação da estrutura mesoporosa com o perfil característico do tipo IV. Os resultados da análise de raios X (Figuras 1 e 2) indicam a formação da estrutura mesoporosa, porém apenas parcialmente para as amostras M-1 e M-3. Nestes dois casos, a temperatura de síntese encontra-se no patamar inferior (70°C) (Tabela 2) e foi suficiente apenas para a formação inicial da estrutura mesoporosa. O pico mais intenso (100) a  $2\theta \cong 2$  é característico da formação da estrutura hexagonal da MCM-41. A amostra M-4 (Figura 1) demonstrou maior ordenamento dos poros, verificado pelos dois picos de menor ângulo, associados aos planos (100) e (200).

Os valores de  $2\theta$  foram praticamente os mesmos para todas as amostras com os mesmos direcionadores, ou seja:  $2\theta_{C_{16}H_{33}Me_3NBr} = 1,98 \pm 0,01$  e  $2\theta_{C_{14}H_{29}Me_3NBr} = 2,14 \pm 0,03$ . Assim, as variações da espessura da parede estão, em cada caso, diretamente relacionadas às alterações do diâmetro interno da peneira molecular e à alteração do direcionador.



**Figura 1: Difratogramas de raios X dos materiais mesoporosos M-1, M-2, M-3 e M-4**



**Figura 2: Difratogramas de raios X dos materiais mesoporosos M-6, M-11**

Os resultados obtidos através dos métodos de medição (item 2.2) para cada experimentos estão mostrados na tabela abaixo.

**Tabela 3: Resultados experimentais**

Amostras	Rendimento	Área específica m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Diâmetro médio nm	Espessura da parede nm
M-1	63,0	606	2,77	2,38
M-2	57,4	804	2,67	2,48
M-3	57,0	750	2,69	2,46

M-4	56,3	831	2,77	2,38
M-5	57,5	795	2,51	2,64
M-6	60,7	800	2,58	2,57
M-7	62,5	842	2,58	2,57
M-8	57,4	717	2,59	2,56
M-9	58,3	742	2,68	2,47
M-10	62,5	769	2,80	2,35
M-11	63,1	870	2,42	2,35
M-12	69,6	895	2,42	2,35
M-13	68,5	891	2,42	2,35

A análise do erro experimental consta na Tabela 4. Os erros de medida do equipamento são considerados desprezíveis quando comparados ao erro experimental.

Tabela 4: Análise do erro experimental

Amostras (M-5, 6 e 7)	Rendimento %	Área específica m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Diâmetro interno nm	Espessura da parede nm
média	59,1	812,5	2,56	2,59
desvio padrão	3,3	25,7	0,04	0,04

### 3.1 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DISCRETAS

#### 3.1.1 EFEITO DA RAMPA DE AQUECIMENTO

Para que duas populações sejam comparadas, é necessário comparar suas médias e variâncias. Admitindo-se uma distribuição normal das variáveis, os dados em triplicata obtidos através da alteração do parâmetro "rampa de aquecimento" (amostras M-8, 9 e 10) encontram-se na tabela abaixo. A Tabela 4 mostra os valores resultantes do teste *t* para a utilização de rampa de aquecimento a 1°C/min.

Tabela 5: Teste *t* para a análise da variável "rampa de aquecimento"

	Rendimento %	Área específica m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Diâmetro interno nm	Espessura da parede nm
<i>t</i>	-0,1	3,3	-2,05	2,05

Os valores de *t* tabelados para 4 graus de liberdade a diferentes graus de confiança (nível p) são: 3,75 (99%), 2,78 (95%), 2,13 (90%), 1,53 (80%)<sup>(4)</sup>. Pode-se afirmar então que, com mais de 95% de confiança, a variável rampa de aquecimento de 1°C.min<sup>-1</sup> provoca uma melhora significativa na área específica. A probabilidade da taxa de aquecimento influenciar o diâmetro interno e a espessura da parede é de um pouco menos de 90% de confiança. Estatisticamente, este valor indica apenas uma boa tendência, porém, para as condições destas preparações, ainda não é suficientemente confiável. O rendimento das preparações não foi alterado pela mudança do procedimento de aquecimento.

#### 3.1.2 EFEITO DA NATUREZA QUÍMICA DO DIRECIONADOR

Os procedimentos de cálculo para a alteração do parâmetro "tamanho da cadeia do direcionador" (amostras M-11, 12 e 13) são os mesmos do item anterior. Os valores resultantes da distribuição *t-student* são mostrados na próxima tabela.

Tabela 6: Teste *t* para a análise da variável "natureza química do direcionador"

	Rendimento %	Área específica m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Diâmetro interno nm	Espessura da parede nm
<i>t</i>	28,4	4,3	-5,86	-10,65

Todas as quatro variáveis medidas apresentaram significância estatística com mais de 95% de grau de confiança com relação à alteração do parâmetro natureza química do direcionador. Ou seja, houve um aumento significativo do rendimento e da área específica e diminuição do diâmetro interno e da espessura da parede em função da diminuição da cadeia hidrofóbica do direcionador.

A utilização de apenas três pontos experimentais para a estimativa das médias e dos desvios padrões das populações e comparação dos resultados pode parecer estatisticamente pouco confiável. Contudo, do ponto de vista da catálise, é muito raro a comparação, nos artigos ou patentes, de dois ou mais valores utilizando algum critério estatístico definido. De forma geral, procurou-se aproximar a realidade estatística à realidade de laboratório, onde, na maioria das vezes, as análises de novos experimentos demandam muito mais importância do que o grau de certeza estatística.

### 3.2 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS CONTÍNUAS

Foi realizada uma regressão linear múltipla dos resultados experimentais obtendo-se relações lineares (modelos) entre cada propriedade e as variáveis. Optou-se por utilizar função mínimo quadrados como critério de ajuste e o método numérico "Quasi-Newton" na estimação dos parâmetros dos modelos.

Os modelos foram expressos genericamente da seguinte forma<sup>2</sup>:

$$P = (A_1 \pm 2.S_{A1}) + (A_2 \pm 2.S_{A2}) * t + (A_3 \pm 2.S_{A3}) * T + (A_4 \pm 2.S_{A4}) * C + (A_5 \pm 2.S_{A5}) t * T * C$$

Os modelos obtidos para cada propriedade depois da seleção das variáveis relevantes são mostrados na Tabela 7. Uma variável é considerada relevante quando o parâmetro a ela associado é maior que o dobro do seu desvio padrão, considerando-se válida a distribuição *t-student*. A variância do modelo é dada pela variância dos valores residuais, i.e., a diferença entre o valor previsto pelo modelo e o encontrado experimentalmente. A variância experimental é calculada pelo quadrado do desvio padrão da triplicata no ponto central, i.e., das amostras M-5, 6 e 7.

Tabela 7: Resultados da regressão linear

Propriedade	Modelos empíricos <sup>3</sup>	Variância do modelo	Variância experimental
Área específica m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Aesp = (812 ± 30) + (43 ± 26)*t + (70 ± 26)*T - (29 ± 26)*C - (65 ± 40)*t*T*C	218,0	654,0
Diâmetro interno nm	DI = (2,56 ± 0,04) + (0,00 ± 0,04)*t - (0,00 ± 0,04)*T - (0,05 ± 0,04)*C - (0,17 ± 0,06)*t*T*C	0,07	0,16
Espessura da parede nm	EP = (2,59 ± 0,04) - (0,00 ± 0,04)*t + (0,00 ± 0,04)*T + (0,05 ± 0,04)*C - (0,17 ± 0,12)*t*T*C	0,00054	0,664

<sup>2</sup> P = propriedade medida, An = parâmetro que correlaciona a propriedade com uma variável ou interação entre duas variáveis, SAn = desvio padrão do parâmetro An, T = Tempo de envelhecimento, Temp. - Temperatura de envelhecimento, Conc. - Concentração do direcionador.

<sup>3</sup> As variáveis independentes dos modelos encontram-se normalizadas entre 1, -1 e 0.

A adequação dos modelos aos dados experimentais foi comprovada numericamente por comparação das variâncias experimentais e do modelo através do teste *F-Fisher* e visualmente através da análise gráfica do valor observado e valor residual. Os modelos de área específica e de diâmetro interno podem ser admitidos porque *F* está dentro do intervalo de confiança (grau de confiança = 95%). Todavia, o modelo de espessura da parede não pode ser admitido com representativo dos resultados experimentais. A matriz de correlação (não mostrada) entre as variáveis de cada modelo não apresentou nenhuma interação estatisticamente significativa entre as variáveis importantes (tempo, temperatura e concentração).

O modelo de área específica (Aesp) apresentaram todas as variáveis independentes significativas, isto é, o valor de cada parâmetro foi pelo menos duas vezes maior que o desvio padrão (Tabela 7). No modelo do diâmetro interno médio (DI), apenas a variável independente concentração, a interação tripla e o parâmetro linear tiveram efeitos significativos. A discussão desses resultados consta no item 4.

### 3.3 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE

Da análise dos resultados do projeto fatorial constatou-se que o aumento do tempo e da temperatura de síntese e diminuição da concentração de direcionador teve um efeito positivo na propriedade área específica (Tabela 7). Um novo material foi então preparado a partir desta estratégia (M-14), ou seja, a 150°C de temperatura de cristalização por 48 horas, com brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Me<sub>3</sub>NBr) como direcionador a uma concentração de 0,23 mol.L<sup>-1</sup> e rampa de 1°C/min.

Os resultados encontrados para a amostra M-14 foram abaixo do esperado. A área específica resultante foi 722 m<sup>2</sup>/g, que está entre os piores valores encontrados pelos experimentos (Tabela 3). O perfil de raios X obteve uma cristalinidade melhor do que os três pontos centrais (M-5, 6 e 7), muito semelhante a M-2, porém ainda inferior a M-4, que foi a melhor amostra. A semelhança dos resultados da Tabela 7, novos modelos foram reestimados, porém desta vez apenas a variável temperatura de síntese foi favorável ao aumento da área específica. Nenhuma outra variável contínua teve efeito significativo nos modelos calculados.

## 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 RAMPA DE AQUECIMENTO

A utilização de uma taxa de aquecimento suave (1°C/min) demonstrou ser um procedimento mais adequado à síntese do que o pré-aquecimento, pois proporcionou uma área específica maior e uma boa tendência ao aumento da espessura das paredes. Até o que se tem levantado na literatura, esta foi a primeira constatação experimental da influência desta variável.

### 4.2 NATUREZA QUÍMICA DO DIRECIONADOR

A constatação de diferenças significativas quanto a esta variável era esperada do ponto de vista químico para a área específica e diâmetro interno. O brometo de miristiltrimetilamônio (C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Me<sub>3</sub>NBr) é uma molécula com o tamanho da cadeia alquílica menor que o brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Me<sub>3</sub>NBr), conduzindo em seu papel de direcionador de estrutura a poros mais estreitos e aumento da área específica.

Também foi observado o aumento da espessura da parede em função da utilização de um direcionador de cadeia mais longa, deduzindo-se uma melhoria na estabilidade térmica. Resultados semelhantes foram encontrados na referência (5).

### 4.3 TEMPERATURA CRISTALIZAÇÃO

O aumento de temperatura de cristalização hidrotérmica foi única variável contínua correlacionada como favorável à formação de estruturas mesoporosas de maior área específica, porém não houve alterações estatisticamente significativas quanto ao diâmetro interno ou à espessura da parede ou mesmo ao tamanho da cela. A explicação pode estar no fato de que o aumento de temperatura favorece a formação de monômeros ou pequenos oligômeros de silício<sup>(6)</sup>. As paredes teriam, por isso, uma maior condensação dos silicatos, favorecendo a formação da estrutura hexagonal da MCM-41 de alta área específica, em detrimento à formação de estruturas lamelares instáveis termicamente. Desta forma, permitiria um melhor aproveitamento do material formado e maiores áreas específicas.

### 4.4 RENDIMENTO DAS PREPARAÇÕES

Foi observado que não houve qualquer influência significativa desta propriedade, a não ser pela alteração da variável natureza química do direcionador (D), na qual o brometo de miristiltrimetilamônio (C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Me<sub>3</sub>NBr) apresentou melhores resultados (67%) em relação ao brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Me<sub>3</sub>NBr) (59%). Uma observação experimental pode justificar este comportamento. Os materiais preparados com o C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Me<sub>3</sub>NBr produziam muita espuma durante a lavagem à pressão reduzida, por outro lado, o C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Me<sub>3</sub>NBr praticamente não produzia espuma, obtendo-se uma lavagem rápida com rápido equilíbrio do pH. Isso indica um melhor aproveitamento do C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Me<sub>3</sub>NBr na condensação das espécies silicatos.

O rendimento das sínteses também pode ser bastante melhorado através do ajuste do pH do gel, incrementando também diversas propriedades, como a espessura da parede e a estabilidade térmica desses materiais<sup>(7)</sup>.

## 5 CONCLUSÕES

O Planejamento Estatístico de Experimentos foi utilizado para análise das propriedades experimentais e das variáveis de preparação associadas à síntese da MCM-41. Pôde-se estudar o erro associado a cada variável e avalia-las separadamente, prevendo os efeitos sobre os mecanismos de formação. O efeito de cada variável foi estudado individualmente e alguns modelos foram propostos, porém, a otimização dos resultados conduziu a propriedades abaixo do esperado estatisticamente. A justificativa deve estar no fato que os modelos calculados apresentam uma grande limitação quanto a não analisar separadamente as interações duplas entre as variáveis. Um planejamento estatístico com mais experimentos torna-se necessário para avaliar essas interações.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- (1) YANAGISAWA, T. *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 988.
- (2) BECK, J.S. *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10834-10843 e KRESGE, C.T. *et al.*, NATURE, 1992, 359, 710-712.
- (3) MONNIER, A. *et al.*, Science, 1993, 261, 1299-1303.
- (4) ROSS, P.J., 1991, "Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia de Qualidade", 1ª ed., Makron Books do Brasil Editora LTDA.
- (5) COUSTEL, N. *et al.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 967-968.
- (6) ZHAO, X.S. *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., 1996 (a), 35, 2075-2090.
- (7) LIN, H.P. *et al.*, Journal of Chinese Chemical Society, 1996, 43, 375-378.

- Sarah P. de O. Rios<sup>1</sup>
- Marcus V. Giotto<sup>2</sup>
- Dilson Cardoso<sup>2</sup>

**RESUMO**

As peneiras moleculares MAPO-5 e AlPO<sub>4</sub>-5, ambas com estrutura AFI, foram obtidas por síntese hidrotérmica usando a trietilamina como direcionador e variando-se o teor de Mg na mistura reacional ( $x_{MR}$  de 0 até 1,2). As técnicas de caracterização empregadas foram: difração de raios-X (DRX), análise química por espectrometria de emissão de plasma (AQ) de Al, P e Mg, ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P no estado sólido com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) e análise termogravimétrica (ATG/DTG). Os resultados indicam que 80% de Mg foi incorporado ao sólido e 5% à rede. Nas amostras com alto conteúdo de Mg houve pouca contaminação da fase AFI a qual foi extraída por lixiviação.

**ABSTRACT**

The molecular sieves MAPO-5 and AlPO<sub>4</sub>-5, both with AFI structure, were obtained by hydrothermal synthesis using triethylamine as template and varying Mg content in the reaction mixture ( $x_{MR}$  from 0 to 1.2). The samples were characterized by: X ray diffraction, chemical analysis by plasma emission spectrometry of Al, P e Mg, Solid State <sup>27</sup>Al and <sup>31</sup>P magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR), and thermogravimetric analysis. The results indicate that 80% of Mg was incorporated into solid and 5% into framework. There was a small contamination of the AFI phase in the samples with high Mg content, which was extracted by leaching.

**INTRODUÇÃO**

As peneiras moleculares tipo aluminofosfáticas foram primeiramente sintetizadas por Wilson et al.<sup>1</sup> em 1982. Essa classe de peneiras moleculares é comumente representada por AlPO<sub>4</sub>-*n* (ou AlPOs), onde *n* denota o tipo de estrutura. Nessa época, várias estruturas foram obtidas, todas formadas por tetraedros [AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [PO<sub>4</sub><sup>+</sup>] perfeitamente alternados e conectados entre si por átomos de oxigênio, conferindo uma relação Al/P=1. Dessa relação decorre que a carga líquida estrutural dos AlPOs é neutra. Contudo, a carga líquida estrutural pode não ser neutra caso algum tipo de modificação isoestrutural seja realizada nestas peneiras, de forma a que sejam necessários cátions de compensação à estrutura. Entre as modificações isoestruturais conhecidas estão os SAPOs (onde S=Si), os MeAPOs (onde Me=Co, Fe, Mg, Mn ou Zn) e os ElAPOs (onde El= B, Be, Ga, ou Ti) ou ainda

<sup>1</sup>PPG-EQ/CCT/Universidade Federal de São Carlos

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

combinação desses. Se o cátion de compensação for um próton, então essas peneiras podem ser utilizadas em catálise ácida.

O AlPO<sub>4</sub>-5 e o MAPO-5 são formados por microporos cilíndricos paralelos e, conseqüentemente, unidirecionais, cujos diâmetros são de 7,3Å (Figura 1). A síntese do MAPO-5 é realizada a partir de misturas reacionais cuja composição molar pode ser ilustrada por  $xMgO:yAl_2O_3:zP_2O_5:wH_2O:kR$ . Independente dos valores de *y*, *z*, *w* e *k*, o máximo encontrado<sup>3-7</sup> para *x*, de modo que não houvesse uma considerável contaminação da fase AFI, foi de 0,3.

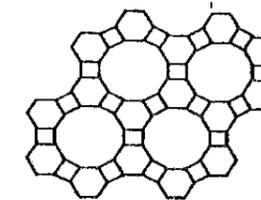


Figura 1: Estrutura AFI<sup>2</sup>

Baseado nos fatos de que as propriedades físico-químicas dos AlPO<sub>4</sub>-*n* são modificadas devido a substituições isomórficas e que o método de preparação das peneiras também é outro fator de influência, foi que o AlPO<sub>4</sub>-5 (estrutura AFI) e o MAPO-5 (AlPO<sub>4</sub>-5 substituído por Mg) foram selecionados para este estudo. Assim, os objetivos deste trabalho é confirmar o valor do teor máximo possível de incorporação de Mg no MAPO-5 e caracterizar as suas propriedades.

**EXPERIMENTAL**
**Preparação das amostras**

As misturas reacionais utilizadas na síntese do MAPO-5 seguiram a seguinte composição molar:  $x_{MR}MgO:(1-x_{MR})Al_2O_3:P_2O_5:TEA:100H_2O:2x_{MR}AcOH$ , onde  $x_{MR}$  é o teor molar de Mg (Tabela 1) e TEA é a trietilamina, usada como direcionador da estrutura AFI. Os reagentes utilizados foram o acetato de magnésio tetraidratado (Aldrich), pseudoboehmita (Pural, Condea), ácido fosfórico (Carlo Erba), trietilamina (Carlo Erba) e água deionizada.

A preparação da mistura reacional seguiu o seguinte procedimento: o ácido fosfórico era diluído em metade do volume de água necessário; adicionava-se a pseudoboehmita a esta solução de ácido fosfórico e deixava-se sob agitação durante 10 horas; decorrido esse tempo, adicionava-se a TEA e deixava-se por mais 0,5 hora sob agitação; por fim adicionava-se a solução de acetato de magnésio (feita com a outra metade do volume de água). Em seguida media-se o pH inicial, acondicionavam-se os copos de teflon em autoclaves de aço que eram lacradas e levadas à estufa numa temperatura de 170°C e submetidas a tempos diferentes de cristalização. Esse procedimento foi repetido para todos os teores utilizados de Mg. Decorrido o tempo desejado de cristalização, as autoclaves eram resfriadas em água corrente e o pH da mistura reacional era novamente medido, os sólidos eram recuperados por centrifugação (ou filtração), secos a 110°C e codificados por MTx, onde *x* é o mesmo  $x_{MR}$  (Tabela 1).

A fim de verificar a possível existência de material pouco solúvel contaminando o MAPO-5, algumas amostras foram submetidas a uma lixiviação com água a 50°C.

**Caracterização**

Difração de Raios-X (DRX): realizada num equipamento da Rigaku, com uma varredura 2θ entre 3 e 40°, com emissão de radiação de Cu-Kα, gerada a partir de uma tensão de 30kV e uma corrente de 10mA, a uma velocidade do goniômetro de 2°/min. A cristalinidade das

amostras foi calculada segundo Concepción et al.<sup>6</sup> e a amostra MT5 foi considerada como padrão.

Análise Química por Espectroscopia de Emissão de Plasma: realizada num equipamento Thermo Jarrel Ash por via úmida, onde as amostras, calcinadas a 700°C por 16 horas em atmosfera oxidante, eram solubilizadas em ácido nítrico (2 mL) e ácido clorídrico (4 mL) e o seu volume completado até 100 mL, que ainda eram diluídos 10 vezes; dessa solução então determinavam-se os teores globais de Mg, Al e P.

Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido com Rotação em Torno do Ângulo Mágico (RMN MAS de <sup>27</sup>Al) dos Núcleos de <sup>27</sup>Al e com Desacoplamento Heteronuclear (RMN DECMAS de <sup>31</sup>P) dos Núcleos de <sup>31</sup>P: todos os espectros foram obtidos num equipamento Varian-Unit 400 MHz operando a 104,21 e 161,90 MHz para <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P, respectivamente. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> e solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%). Experimentos com RMN de <sup>27</sup>Al foram realizados com excitação seletiva usando um pulso de RF curto ( $\pi/20$ ) de 1  $\mu$ s (<10°), com um tempo de repetição de 2 s, 200 transientes. RMN de <sup>31</sup>P foram realizados com excitação simples com um pulso de 7,3  $\mu$ s ( $\pi/2$ ), 60 transientes e tempo de repetição de 30 s.

Análise Termogravimétrica (ATG/DTG): realizada num equipamento Perkin-Elmer TGA7, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 30 a 900°C em atmosfera oxidante e inerte usando cerca de 10 mg de cada amostra; as análises foram realizadas no Instituto de Catálisis e Petroleoquímica de Madri - Espanha.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados de pH da mistura reacional em função do tempo de cristalização estão ilustrados na Figura 2. Para as duas misturas reacionais com os menores teores de Mg (MT0 e MT1) observa-se um aumento no valor do pH com o tempo de cristalização. Este comportamento possivelmente se deve à liberação da amina durante a formação do MAPO (ou AlPO<sub>4</sub>-5), a qual se encontrava inicialmente formando um sal com o ácido fosfórico. Para teores mais altos de Mg a variação do pH não é tão pronunciada tendo em vista que, por um lado, se está ocorrendo uma maior incorporação de Mg à estrutura, há uma menor liberação da amina para a fase líquida, devido à formação da TEA protonada para compensação do Mg da rede. Por outro lado, ao aumentar a quantidade de Mg na mistura reacional há a formação de maiores quantidades de ácido acético oriundo do acetato de Mg.

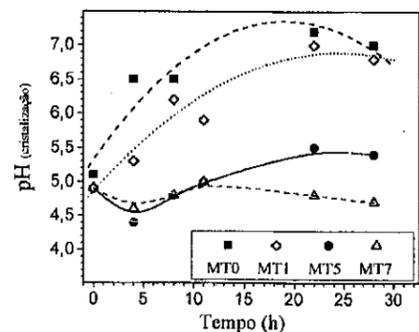


Figura 2: curva de pH da água de cristalização em função do teor de Mg e do tempo de cristalização.

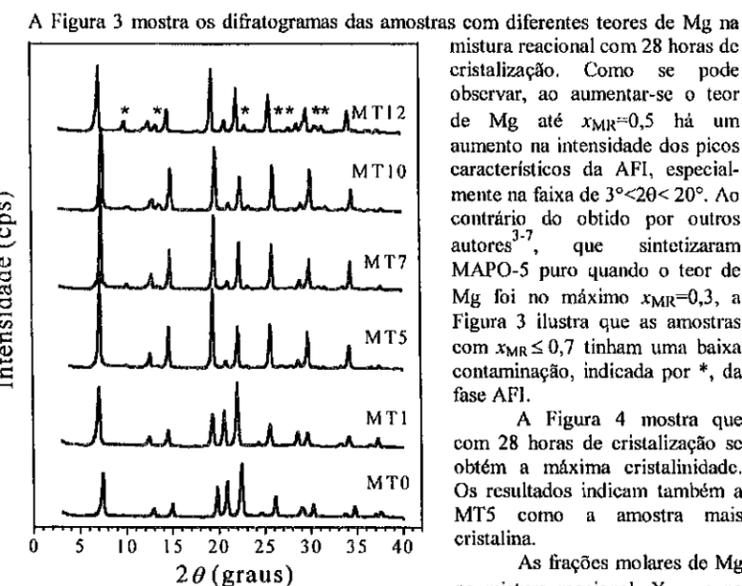


Figura 3: Difratogramas das amostras MTx, onde fase distinta da AFI está indicada por\*.

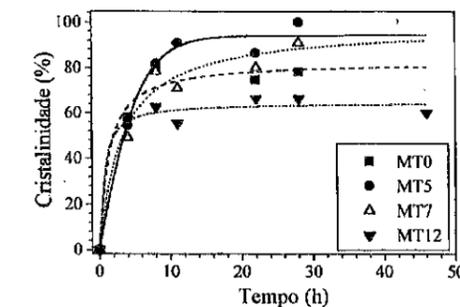


Figura 4: Cristalinidade em função do tempo de cristalização.

No caso da amostra MT1, o valor de Mg superior encontrado se deve à formação de sinal de espécies P(3Al,OH) que possuem mesmo deslocamento químico de P(3Al,Mg).

Tabela 1: Composição química global e de rede das amostras

Amostras	$X_{MR}^{(a)}$	$X_S^{(b)}$	$TO_{2,O}^{(c)}$	$TO_{2,R}^{(d)}$	$Mg/Al_{rede}^{(d)}$
MT0	0,000	0,000	$Al_{0,499}P_{0,500}$	nd <sup>(e)</sup>	nd
MT1	0,025	0,027	$Mg_{0,027}Al_{0,464}P_{0,509}$	$Mg_{0,041}Al_{0,459}P_{0,5}$	0,11
MT5	0,125	0,100	$Mg_{0,100}Al_{0,391}P_{0,508}$	$Mg_{0,046}Al_{0,454}P_{0,5}$	0,08
MT7	0,175	0,128	$Mg_{0,128}Al_{0,362}P_{0,510}$	$Mg_{0,049}Al_{0,451}P_{0,5}$	0,12
MT10	0,250	0,222	$Mg_{0,222}Al_{0,284}P_{0,494}$	$Mg_{0,051}Al_{0,449}P_{0,5}$	0,12
MT12	0,300	0,250	$Mg_{0,250}Al_{0,234}P_{0,516}$	nd	nd
MT10L <sup>(f)</sup>	0,250	0,219	$Mg_{0,219}Al_{0,307}P_{0,475}$	nd	nd

(a)  $X_{MR} = X_{MR}/4$  (b)  $X_{solido} = Mg/(Mg+Al+P)$  (c) resultados de análise química  
 (d) resultados de RMN, considerando [P]=0,500 (e) não determinado  
 (f) amostra MT10 lixiviada.

A Tabela 2 apresenta os valores de deslocamento químico para o  $^{31}P$  das amostras de MAPO-5 com diferentes teores de Mg obtidos a partir dos espectros de DECMAS  $^{31}P$  ilustrados na Figura 5a. Conforme pode-se verificar, as espécies P(4Al,0Mg) apresentam picos em torno de -29,7 ppm e as de P(3Al,Mg) em -23,7 ppm. Os valores encontrados para as populações relativas foram obtidos a partir de cálculos de deconvolução desses espectros. Observa-se um aumento na quantidade relativa das espécies P(3Al,Mg) com o aumento do teor de Mg na mistura reacional indicando uma maior incorporação de Mg à rede. Apesar de neste trabalho ter-se obtido MAPO-5 com teor de Mg maior que outros autores, não foi detectada a presença de sinais de P(2Al,2Mg) conforme relatado por estes autores<sup>3,7</sup>.

Tabela 2: Deslocamentos Químicos do  $^{31}P$  das Amostras MTx e MT7L

Amostra	Deslocamentos químicos			População Relativa (%)	
	P(4Al)	P(3Al,Mg)	NM	P(4Al,0Mg)	P(3Al,Mg)
MT1	-29,5	-24,4	---	67,5	32,5
MT5	-29,7	-23,7	0,29	63,1	36,9
MT7	-29,7	-23,7	0,27	60,4	39,6
MT10	-29,5	-23,7	0,16	59,5	40,5
MT7L	-30,1	-23,6	0,15	63,7	36,3

NM - espécie não microporosa.

Os espectros de RMN DECMAS de  $^{31}P$  (Figura 5a) apresentam também um sinal com deslocamento em torno de 0 ppm, cuja intensidade aumenta com o teor de Mg e que, tendo em vista o valor de seu deslocamento químico, não deve pertencer à estrutura zeolítica. Para verificar que tipo de composto poderia dar este sinal, foram realizados alguns experimentos de RMN em fosfato duplo de Mg e TEA (cujo sinal ocorreu em  $\approx -7,8$  ppm) e fosfato de TEA (cujo sinal ocorreu em  $\approx 1$  ppm). Assim a espécie não zeolítica encontrada pode ser fosfato de TEA. Foi realizada lixiviação nas amostras com  $X_{MR} > 0,1$  e observou-se uma sensível diminuição dos sinais de  $^{31}P$  em torno de 0 ppm mostrando a solubilização desse material (Figura 6). Corroborando com a hipótese de ser fosfato de TEA, a análise química mostrou uma redução no teor de fósforo na amostra lixiviada (MT10L, Tabela 1).

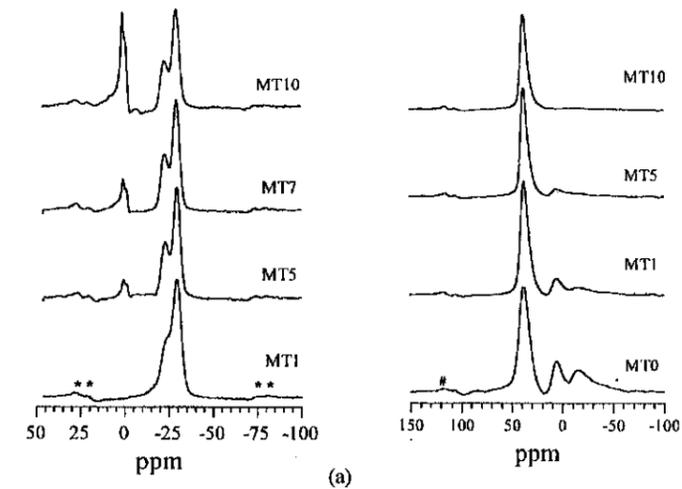


Figura 5: RMN das amostras de MAPO-5 (a) DECMAS  $^{31}P$  e (b) MAS  $^{27}Al$ .  
 \* bandas laterais # sinal do rotor

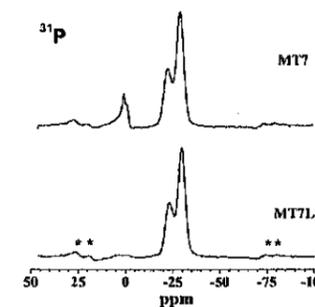
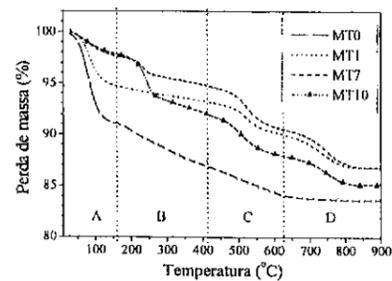


Figura 6: RMN DECMAS de  $^{31}P$  da amostra antes (MT7) e depois da lixiviação (MT7L).

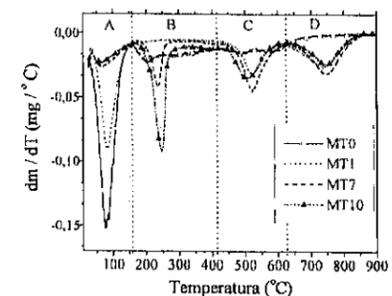
termogravimétricas (e suas derivadas) das amostras MAPO-5 com vários teores de Mg. Na Figura 7, observa-se a presença de quatro faixas de perda de massa: A ( $30^\circ C < T < 160^\circ C$ ), B ( $160^\circ C < T < 410^\circ C$ ), C ( $410^\circ C < T < 620^\circ C$ ), e D ( $620^\circ C < T < 900^\circ C$ ).

A Figura 5b apresenta os espectros de RMN MAS  $^{27}Al$  podendo-se observar um deslocamento em 37,5 ppm atribuído ao alumínio tetraédrico, pertencente à rede. Os sinais de  $^{27}Al$  que aparecem em 7,2 e -12 ppm têm sido associados a espécies de  $^{27}Al$  penta e hexacoordenados, ambos pertencentes à rede da AFI e hidratados com uma e duas moléculas de água, respectivamente<sup>10</sup>. A diminuição de intensidade destes sinais com o aumento do teor de Mg pode significar que o mesmo esteja sendo incorporado preferencialmente nestes sítios.

A Figura 7 apresenta as análises



(a)



(b)

Figura 7: das amostras MTx (a) ATG e (b) DTG.

compensadores de carga estrutural.

#### CONCLUSÕES

Ainda que outros autores tenham encontrado uma considerável contaminação da fase AFI  $x_{MR} \geq 0,3$ , neste trabalho foi possível realizar a síntese hidrotérmica do MAPO-5 com teores até  $x_{MR} = 0,7$  com uma baixa contaminação da fase AFI. Ao contrário de outros autores, nas amostras deste trabalho não foram encontrados sinais de  $P(2Al,2Mg)$  nos espectros de RMN DECMAS de  $^{31}P$ , apresentando somente os sinais de  $P(4Al)$ ,  $P(3Al,1Mg)$  e de fosfato não zeolítico. A lixiviação permitiu uma solubilização parcial desse material, o qual provavelmente está formado por fosfato de TEA. A análise térmica confirmou os resultados de RMN, de que os MAPOs com  $x_{MR} \leq 0,5$  possuem alguns átomos de alumínio penta e hexacoordenados por moléculas de água, pertencentes à rede.

A faixa A está associada à perda de água das amostras. Observa-se nesta faixa uma diminuição da quantidade de perda de água com o aumento do teor de Mg. Isso está de acordo com a sugestão, a partir dos resultados de RMN, de que os Mg substituiriam preferencialmente os Al coordenados com moléculas de água. A faixa B está associada à perda de TEA ocluída fisicamente nos canais da estrutura para as amostras MT0 e MT1. Porém, para as amostras MT7 e MT10, com maior teor de Mg, esta faixa pode ser resultante da decomposição do fosfato de TEA, cuja formação foi discutida nos resultados de RMN DECMAS  $^{31}P$ , o qual se decompõe nesta faixa de temperatura. As faixas C e D estão associadas à decomposição da TEA protonada nos canais do MAPO-5, como agentes compensadores de carga estrutural, e à queima de coque, respectivamente. Para a amostra MT0 ( $AlPO_4-5$ ), observa-se que a perda de massa nestas últimas faixas são desprezíveis, como era de se esperar já que neste caso não há necessidade de cátions

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a FAPESP pelo auxílio financeiro. Ao Instituto de Catálise e Petroquímica de Madri - Espanha e a Marina S. Machado pela realização das análises termogravimétricas.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, US Patent 4,310,440, 1982.
- [2] G. Giannetto, 1er. Curso Iberoamericano: Tamicos Moleculares, Ediciones Técnicas Intevp, p. 25-50, 1993.
- [3] W. Shea, R. B. Borade, A. Clearfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 89(16), p. 3143-3149, 1993.
- [4] D. J. Parrilo, C. Pereira, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 377-385, 1992.
- [5] F. Deng, Y. Yue, T. Xiao, Y. Du, C. Ye, L. Na, H. Wang, *American Chemical Society*, v. 99, p. 6029-6035, 1995.
- [6] P. Concepcion, J. M. López Nieto, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, v. 16, p. 56-64, 1996.
- [7] U. Lohse, B. Parltitz, D. Müller, E. Schreier, R. Bertram, R. Fricke, *Microporous Materials*, v. 12, p. 39-49, 1997.
- [8] C. Minchev, V. Minkov, V. Penchev, H. Weyda, H. Lechert, *Journal of Thermal Analysis*, v. 37, p. 171-181, 1991.
- [9] M. V. Giotto, M. da S. Machado, S. P. O. Rios, J. Pérez-Pariente, D. Cardoso, *Proceedings 12th International Zeolite Conference, Baltimore, EUA, 1998* (em impressão).
- [10] C.A. Fyfe, K.C. Wong-Moon, Y. Huang, *Zeolites*, 16, p.50-55, 1996.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Síntese e caracterização da peneira molecular MAPO-11

- Romilda Fernandez<sup>1</sup>
- Marcus V. Giotto<sup>2</sup>
- Dilson Cardoso<sup>2</sup>

RESUMO

O MAPO-11 é uma peneira molecular de poros médios ainda pouco estudada na literatura. Assim, neste trabalho foram sintetizados MAPO-11 variando o teor de Mg na mistura reacional. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise química elementar, termogravimetria e ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido. Resultados de DRX mostram que a estrutura AEL é obtida praticamente pura até um teor  $x_g=0,4$  de Mg, e a partir de  $x_g=0,5$  houve contaminação com outras fases. Cerca de 20 % de Mg presente na mistura reacional foi incorporado na estrutura. Através da termogravimetria e do RMN de sólido pode-se confirmar a incorporação do Mg na rede da estrutura AEL.

ABSTRACTS

MAPO-11 with different amounts of Mg in its crystalline framework was synthesized and characterized by XRD, chemical elemental analysis, thermogravimetry and MAS NMR. The XRD results show that the AEL structure is obtained almost pure up to a Mg content of  $x_g=0,4$  and from  $x_g=0,5$  on there was impurities from other phase. About 20 % of magnesium present in the reaction mixture was incorporated in the AEL framework. The incorporation of magnesium in the lattice is confirmed through thermogravimetry and MAS NMR analysis.

INTRODUÇÃO

Os aluminofosfatos, AlPOs, é uma classe de peneiras moleculares muito importante com uma grande variedade de novas estruturas não existentes entre os aluminossilicatos, pelo qual tem despertado muita atenção devido à potencial aplicação em catálise heterogênea. Um dos AlPOs de interesse é o que possui a estrutura AEL devido ao fato de ser formado por microporos de diâmetros médios e potencial seletividade de forma. Essa estrutura é tridimensional com simetria ortorrômbica, formada por colunas de anéis de 4 e 6 tetraedros definindo um sistema de canais unidirecionais de seção transversal elíptica<sup>1</sup>. No entanto os AlPOs são formados por rede de tetraedros rigorosamente alternados de  $[AlO_4]$  e  $[PO_4]^-$  o que faz com que sua carga seja neutra e conseqüentemente sua utilização se limite a adsorventes seletivos. Uma das formas de criar sítios de Brønsted nos AlPOs é pela substituição isomórfica do  $Al^{3+}$  pelo  $Mg^{2+}$  em sua rede cristalina. Portanto, a peneira molecular MAPO-11 é obtida a partir da incorporação do Mg na estrutura AEL. Estudos com esse catalisador mostraram que sua seletividade de forma lhe confere uma boa resistência à formação de

<sup>1</sup> PPG- Eng. Química, Universidade Federal de S. Carlos

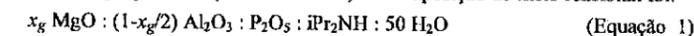
<sup>2</sup> Departamento de Eng. Química, Universidade Federal de S. Carlos.

coque, ao contrário dos aluminofosfatos de microporos grandes que se desativam rapidamente<sup>2</sup>.

Embora o MAPO-11 seja conhecido desde 1986<sup>1</sup>, poucos trabalhos lidaram com o estudo sistemático de sua síntese e propriedades<sup>3,7</sup>. Assim, neste trabalho foi realizada a síntese da peneira molecular MAPO-11 variando o teor de Mg e tempo de cristalização, e suas propriedades determinadas por técnicas como DRX, análise elementar por emissão em plasma, termogravimetria e MAS-RMN de <sup>31</sup>P e <sup>27</sup>Al.

EXPERIMENTAL

Na síntese do MAPO-11 foram utilizados a pseudoboehmita (Condea), ácido ortofosfórico 85 % (Merck), acetato de magnésio tetraidratado (Vetec) e como direcionador à di-isopropilamina (Riedel de Haën). A composição do meio reacional foi:



onde o  $x_g$  é o teor de magnésio que foi variado de 0 a 0,5. Para a preparação da mistura reacional, a pseudoboehmita foi dispersada em uma parte da água necessária para a síntese, na qual foi adicionada uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , deixando agitar por uma hora a temperatura ambiente. Passado esse tempo, no caso das sínteses de MAPO-11, era então adicionada a solução aquosa de acetato de magnésio, deixando-se agitar durante 12 horas a temperatura ambiente. Após esse tempo, ainda sob agitação, era adicionado o direcionador (di-isopropilamina) e a reação continuava por mais uma hora nas mesmas condições.

A cristalização consistia em um tratamento hidrotérmico da mistura reacional em copos de teflon que eram encerrados em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa para um pré-tratamento<sup>3</sup> (envelhecimento da mistura reacional) a 90°C por 24 horas e em seguida se realizava a cristalização a 200°C a diferentes tempos. Os sólidos obtidos foram centrifugados até pH neutro e secos a 100°C.

CARACTERIZAÇÃO

A identificação das fases obtidas foi realizada por difração de raios-X, utilizando um equipamento de marca Siemens que emitia radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , uma tensão de 30 kV e uma corrente de 10 mA e por emissão de plasma utilizando aparelho da marca Thermo Jarrel, modelo Aton Scan 25. A termogravimetria foi realizada em atmosfera oxidante ou inerte com uma vazão de gás de 100 ml/min em um aparelho da marca TA Instruments modelo Thermal Analyst 2100 a 10 °C/min. Os experimentos de RMN foram realizados a temperatura ambiente, utilizando-se um espectrômetro Varian-Unit Plus 400 MHz cujas frequências de ressonância para o <sup>31</sup>P e <sup>27</sup>Al são  $\omega(^{31}\text{P}) = 161.903\text{MHz}$  e  $\omega(^{27}\text{Al}) = 104.219\text{MHz}$  respectivamente.

Quando todos os sítios de um  $\text{AlPO}_4$  são cristalograficamente equivalentes, a razão P/Al da rede pode ser calculada de maneira análoga à razão Si/Al em zeólitas via Equação 2, onde  $I_{P(nAl)}$  é a intensidade do sinal de RMN correspondente a espécie P(nAl) e n é o número de átomos de Al vizinhos a essa espécie de fósforo.

$$\left(\frac{Mg}{Mg + Al + P}\right)_{rede} = \frac{\sum_{n=0}^4 (4-n) * I_{P(nAl)}}{8 * \sum_{n=0}^4 I_{P(nAl)}} - 1 \quad \text{(Equação 2)}$$

No entanto o  $AlPO_4-11$  possui dois sinais de  $^{31}P$  tetraédricos e portanto a equação 2 deve ser aplicada para cada um dos sinais de  $^{31}P$  separadamente, que serão denominados  $P_1$  e  $P_2$ . Conseqüentemente, a razão P/Al total na rede dos MAPOs foi estimada pela média da razão P/Al de cada espécie de fósforo,  $P_1$  e  $P_2$ . A fração molar de magnésio na rede dos MAPOs,  $[Mg]/[Mg+Al+P]$  foi calculada segundo a expressão proposta por Deng e co-autores<sup>4</sup>.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na tabela 1 são apresentados ângulos 2θ e intensidades relativas características da estrutura AEL dadas pela literatura<sup>5</sup> e da amostra considerada padrão neste trabalho (MAPO-11 com  $x_g=0,05$  e 60 horas de cristalização).

Tabela 1 - Ângulos 2θ e intensidades relativas da estrutura AEL e da amostra padrão.

2θ [5]	100 I/I <sub>0</sub> [5]	2θ <sub>padrão</sub>	100 I/I <sub>0</sub> padrão
20,320	36,21	20,430	69,11
21,027	100,00	20,984	100,00
22,074	44,41	22,178	83,99
22,692	41,01	22,663	95,83
23,129	60,39	23,169	78,60

A partir dos difratogramas foi possível acompanhar a formação da estrutura AEL em função do tempo de cristalização, como mostra a Figura 1, a qual apresenta os

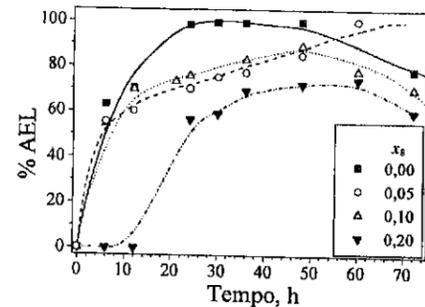


Figura 1 - Formação da estrutura AEL em função do tempo de cristalização e do teor de Mg

resultados até  $x_g = 0,2$  onde se observa que há uma queda na cristalinidade a medida que se aumenta o teor de Mg na mistura reacional. Além desses resultados, verificou-se ainda que houve a formação da estrutura AEL até  $x_g = 0,4$  e a partir de  $x_g = 0,5$  houve formação da estrutura GIS. Os resultados da Figura 1 mostram também que, nessas condições de síntese, o tempo de cristalização para obter amostras com maior cristalinidade está na faixa de 20 a 60 horas. Baseado nos resulta-

dos de análise química, mostrados na Figura 2, pode-se verificar que somente 20 a 22 % do Mg presente na mistura reacional foi incorporado no sólido. Esses resultados estão coerentes com os apresentados na literatura<sup>6,7</sup> que também mostram uma incorporação de Mg em torno de 23 a 25 % no sólido.

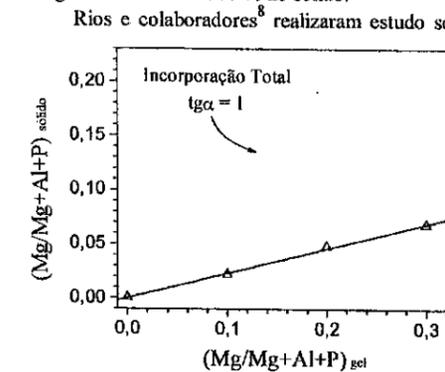


Figura 2 - Teor de Mg na AEL em função do teor de Mg na mistura reacional

está apresentada nas Figuras 3 e 5 respectivamente e, nas Figuras 4 e 6 estão mostradas suas derivadas e indicadas as faixas de perda de massa. Segundo Singh<sup>9</sup>, que estudou a análise térmica do  $AlPO_4-11$  e  $SAPO-11$ , estas faixas se referem a:

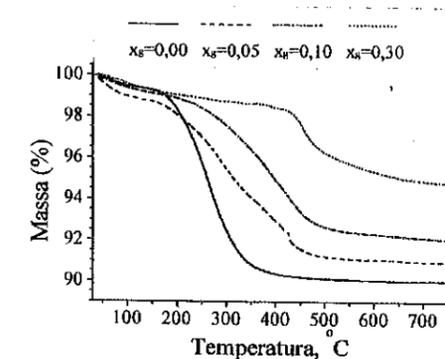


Figura 3- TG das amostras em atmosfera inerte

Os resultados mostram que o  $AlPO_4-11$  apresentou máximo de perda de massa e a mesma se encontrou em torno de 10% em ambas atmosferas (Figuras 3 e 5). No entanto, no caso dos MAPOs, a perda de massa em atmosfera inerte é menor que na oxidante e essa diferença se torna maior a medida que o teor de Mg aumenta. Essa diferença se deve a que em atmosfera oxidante há a combustão do coque, que se forma em maior quantidade com o aumento do teor de Mg, e, provavelmente, é originado pela degradação da amina protonada.

Rios e colaboradores<sup>8</sup> realizaram estudo semelhante com o MAPO-5, peneira molecular cujos microporos possuem diâmetros maiores que o MAPO-11, e encontraram que a incorporação do Mg foi em torno de 80 %. Assim sendo, pode-se supor que a baixa incorporação no caso do MAPO-11 é devida ao fato de que neste a acomodação das moléculas do direcionador, que compensam a carga do Mg incorporado na rede, pode estar dificultada, pois a estrutura AEL possui microporos de tamanho médios.

A análise termogravimétrica das amostras, feitas em atmosfera inerte ou oxidante, está apresentada nas Figuras 3 e 5 respectivamente e, nas Figuras 4 e 6 estão mostradas suas derivadas e indicadas as faixas de perda de massa. Segundo Singh<sup>9</sup>, que estudou a análise térmica do  $AlPO_4-11$  e  $SAPO-11$ , estas faixas se referem a:

- (I) de 30 a 110 °C: retirada de moléculas de água,
- (II) de 110°C a 350°C: retirada do direcionador que está ocluído fisicamente nos microporos,
- (III) de 350°C a 550 °C: decomposição da amina protonada via degradação de Hoffman,
- (IV) de 550°C a 800 °C, queima de coque formado. Esta perda de massa ocorre somente quando a medida é feita em atmosfera oxidante (Figura 6).

Observando os resultados obtidos com a amostra sintetizada com  $x_M=0,00$  ou seja o  $AlPO_4-11$ , seja em atmosfera inerte ou oxidante verifica-se que há somente perda de massa nos estágios I e II, que seriam, respectivamente, devido à desorção de água e do direcionador oculto nos microporos (visto que a carga estrutural do  $AlPO_4-11$  é neutra).

Uma das evidências de que o Mg está sendo incorporado na rede AEL é que a medida que o teor de Mg na mistura reacional aumenta, também aumenta a perda de massa na faixa III de temperatura, a qual se deve à decomposição do direcionador quimissorvido (ou seja, protonado). Essa hipótese também é suportada pela análise em atmosfera oxidante (Figura 5 e 6), onde se observa um aumento na perda de massa na faixa IV. Essa perda é devido à queima de coque formado durante a decomposição da amina protonada via degradação de Hoffman e polimerização dos produtos formados.

Figura 4- Curvas de DTG em atmosfera de nitrogênio

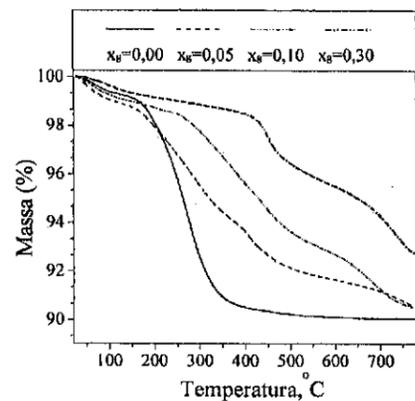


Figura 5- TG das amostras em atmosfera oxidante

As Figuras 7 e 8 mostram os espectros de RMN de  $^{31}P$  e  $^{27}Al$  de algumas amostras com diferentes teores de Mg. Na Figura 7 verificamos que a estrutura AEL produz dois sinais de fósforo, pertencentes a sítios cristalográficos não equivalentes<sup>10</sup>: o sinal  $P_1$ , em torno de -31 ppm e  $P_2$  em torno de -25 ppm. Os valores desses deslocamentos químicos  $\delta$ , em função do teor de Mg estão indicados na Tabela 2. Como pode ser verificado, o sinal  $P_1$  mantém o valor de  $\delta_1$  praticamente constante enquanto que o deslocamento químico  $\delta_2$  do sinal  $P_2$  se torna mais positivo a medida que aumenta o teor de Mg no sólido, levando a uma

melhor resolução dos sinais. Podemos supor então que o magnésio incorporado na rede estaria substituindo preferencialmente o alumínio vizinho ao sítio de fósforo que produz o sinal do pico  $P_2$ , ou seja, aquele que se encontra entre dois anéis de 6 membros que, segundo Tapp<sup>10</sup>, é responsável pelo sinal em -23,8 ppm. Assim sendo, de uma forma geral para todas as amostras, o sinal de  $P_1$  seria oriundo somente da espécie  $P(4Al)$

enquanto  $P_2$  seria o resultado da superposição dos sinais de  $P(4Al)$  e  $P(3Al,1Mg)$  em diferentes proporções, dependendo do teor de Mg no sólido.

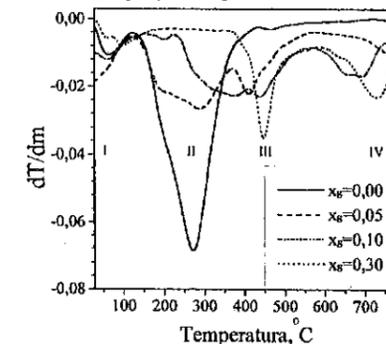


Figura 6- Curvas de DTG em atmosfera de oxigênio

Tabela 2-Deslocamentos Químicos das amostras representativas em ppm

Amostra	$\delta_2$	$\delta_1$	$\Delta=\delta_2-\delta_1$
M000	-26,1	-31,0	5,0
M005	-25,6	-30,9	5,3
M010	-25,5	-30,8	5,5
M020	-24,5	-31,0	6,5
M030	-24,3	-30,8	6,5

A análise quantitativa dos sinais de  $P(4Al)$  e  $P(3Al,1Mg)$  correspondentes à espécie  $P_2$  foi realizada por deconvolução e os resultados estão indicados na Tabela 3.

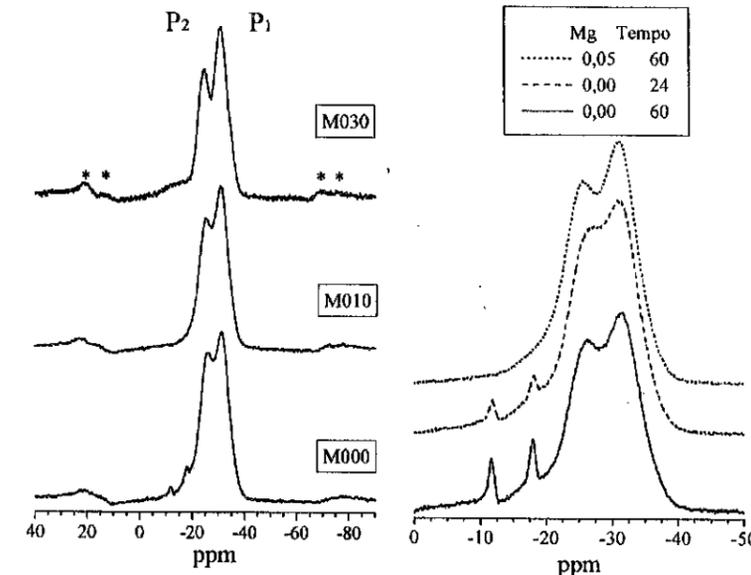


Figura 7- Espectros de  $^{31}P$  MAS de  $AlPO_4-11$  com diferentes teores de Mg. (\* indicam bandas laterais)

Figura 8- Espectros de  $^{31}P$  MAS de  $AlPO_4-11$  com diferentes tempos de cristalização e de um MAPO-11.

A deconvolução do sinal da espécie  $P_2$  nos MAPOs permitiu a identificação do sinal de  $P(3Al,1Mg)$ , cujo deslocamento químico encontrado foi de -22,7 ppm. Através da deconvolução o teor de Mg na rede AEL foi estimado usando-se a equação 2 conforme já descrito anteriormente. Os resultados estão indicados na Tabela 3, verificando-se que efetivamente o teor de Mg na rede AEL aumenta a medida que aumenta o teor de Mg no sólido, no entanto, há uma diminuição na eficiência de incorporação do Mg na rede nas amostras com maior teor desse elemento. Segundo os espectros de  $^{31}P$ , a amostra M030 contém cerca de 60% de Mg extra-rede, o qual, além de estar formando uma fase densa (Figura 7), possivelmente esteja compensando parte da carga da rede, tendo em vista que este MAPO possui menos material orgânico em seus poros (Figura 5).

Tabela 3- Resultados da concentração de Mg na rede e extra-rede da estrutura AEL.

$x_g$	Amostra	Mg <sub>sólido</sub> *	fosfato	Mg <sub>rede</sub> *	Mg <sub>extra-rede</sub> *	%Mg <sub>extra-rede</sub>
0,05	M005	0,010	---	0,007	0,003	30%
0,10	M010	0,022	---	0,016	0,006	27%
0,20	M020	0,048	---	0,022	0,026	55%
0,30	M030	0,068	-14,2	0,023	0,045	66%

\* =  $Mg/(Mg+Al+P)$

Analisando-se mais detalhadamente a Figura 7 verifica-se que a amostra com maior teor de Mg ( $x_g=0,3$ ) produz um sinal adicional, muito largo, de  $^{31}P$  em -14,2 ppm. Segundo estudos anteriores<sup>11</sup>, este sinal seria devido à formação de fosfatos densos, indicando que, nessas condições, a rede AEL já teria atingido o limite de saturação para a incorporação do Mg.

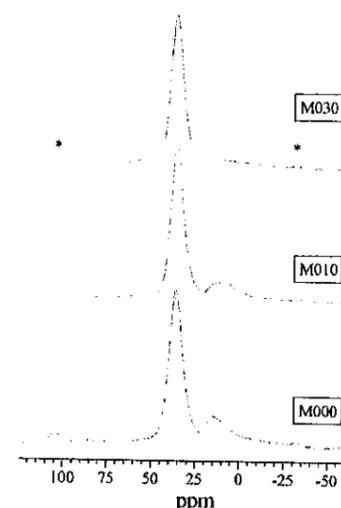


Figura 9- Espectros de  $^{27}Al$  MAS das amostras com diferentes teores de Mg.

Os espectros de  $^{27}Al$  MAS RMN de algumas amostras estão na Figura 9 onde nota-se a existência de dois sinais: um bastante intenso a 35,7 ppm, atribuído a átomos de alumínio tetraédricos na rede da estrutura AEL e outro em 14,0 ppm, atribuído a pseudobohemita não reagida<sup>6</sup>. Este último sinal desaparece a medida que o

teor de Mg aumenta, comportamento também<sup>11</sup> observado no caso do MAPO-5, podendo ser explicado devido ao fato de que, a medida que se adiciona Mg, há uma diminuição na quantidade de pseudobohemita adicionado à mistura reacional (equação 1).

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a incorporação do Mg na estrutura AEL. Constatou-se que o tempo ideal de cristalização para a obtenção de amostras com maior cristalinidade está na faixa de 20 a 60 horas e que, comparativamente com outros MAPOs, a eficiência de incorporação do Mg é mais baixa: 20 a 22 % do magnésio da mistura reacional foram incorporados ao sólido. Este resultado foi interpretado como sendo consequência da dificuldade de acomodação das moléculas da amina protonada no interior dos canais, tendo em vista que os canais da AEL são elípticos, com diâmetro na faixa de 4 a 6 Å.

Os resultados de análise térmica indicam que quando o teor de Mg na mistura reacional se encontra na faixa de  $0 < x_g \leq 0,3$ , o Mg está sendo incorporado na rede, já que há maior formação de coque a medida que o teor de Mg aumenta, sendo este formado pela decomposição das moléculas de amina protonada. Os espectros de MAS RMN de  $^{31}P$  confirmam o aumento do Mg na rede, a medida que o teor deste elemento aumenta na mistura reacional. No entanto, quanto maior a quantidade de Mg na mistura reacional, aumenta a quantidade de Mg extra-rede.

### REFERÊNCIAS

- [1] S. T. Wilson, E. M. Flanigen, *US Patent* 4 567 029 (1986).
- [2] C.M. López, In : 1º Taller Iberoamericano sobre tamices moleculares - Caracas (Venezuela), CYTED, 1993, p. 87.
- [3] S.T., Wilson, *Stud. Surf. Scien Catal*, 58 (1991) 137.
- [4] F. Deng, F. Yong, C. X., Tian, D. Youru, Y. Chaohui, A. Lidun, W. Hongli, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6029
- [5] W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Fourth Revised Edition (1996) 20.
- [6] B. D. Akolekar, R. F. Howe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) 3263.
- [7] D. B. Akolekar *J. Mol. Catal.A: Chemical*. 104 (1995) 95.
- [8] S. P. O. Rios, São Carlos, UFSCar, 1998 (Dissertação de Mestrado).
- [9] P. S. Singh, R. Bandyopadhyay, B. S. Rao, *J. Mol. Catal.*, 104 (1995) 103.
- [10] N. J. Tapp, N. B. Milestone, R. H. Meinhold, *Zeolites*, 10 (1990) 105.
- [11] S. P. O. Rios, M. V. Giotto, D. Cardoso, *Proceedings of 12th International Zeolite Conference*, Baltimore, USA, 1998 (em impressão)

**PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DA PENEIRA MOLECULAR Mg-VPI-5 COM DIFERENTES TEORES DE MAGNÉSIO**

 Maristela A. Silva<sup>1</sup>, Marcus V. Giotto<sup>2</sup>, Heloíse O. Pastore<sup>3</sup>, Dilson Cardoso<sup>2</sup>
**RESUMO**

Este trabalho teve como objetivo sintetizar a peneira molecular VPI-5 incorporando diferentes teores de magnésio em sua rede. As amostras foram caracterizadas por análise química, DRX, RMN de <sup>31</sup>P e <sup>27</sup>Al no estado sólido, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho. Comparativamente a outros AlPOs, o teor máximo de Mg incorporado foi relativamente baixo. O teor máximo de Mg na mistura reacional, mantendo-se a fase VFI pura nas condições aqui empregadas, foi de  $x_g = 0,06$  mol. Acima desse valor a fase AEL, possivelmente na forma de MAPO-11, aparece como fase contaminante mesmo a baixos tempos de cristalização ou temperaturas. A indicação da incorporação de magnésio na estrutura VFI foi evidenciada pela análise química do sólido, pela ATG indicando a decomposição do direcionador protonado, e pela espectroscopia IV das amostras tratadas com solução de cloreto de amônio, onde foi observada uma banda atribuída ao cátion amônio.

**ABSTRACT**

The objective of this work was to prepare Mg-VPI-5 with increasing amounts of isomorphously substituted magnesium. The obtained samples were characterized by elemental analysis, XRD, <sup>31</sup>P and <sup>27</sup>Al-MAS-NMR. It was found that, when compared to other ALPOs, VPI-5 incorporates less magnesium. The maximum amount of the metal, while keeping the VFI pure phase, is  $x_g = 0,06$  mol. Above this, the AEL phase appears even at low temperatures or crystallization times. The magnesium isomorphous substitution was confirmed by thermogravimetry, where the decomposition of protonated template was observed, as well as the IR-band corresponding to the  $\text{NH}_4^+$  ion, that was found to exchange in the material.

**INTRODUÇÃO**

A peneira molecular microporosa VPI-5 pertence à família dos AlPOs e é constituída por canais unidirecionais cuja abertura possui um diâmetro de aproximadamente 12,1 Å, a qual é formada por anéis de 18 átomos tetraédricos. Esta estrutura confere ao material uma potencial capacidade para processar moléculas grandes<sup>1</sup>. Diferentes estudos têm sido realizados com o objetivo de introduzir sítios ácidos nessa estrutura<sup>2-10</sup>. Nos AlPOs isso tem sido conseguido pela incorporação de outros elementos na rede neutra, como por exemplo o silício, formando os silicoaluminofosfatos ou pela substituição do alumínio por metais

<sup>1</sup> Departamento de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

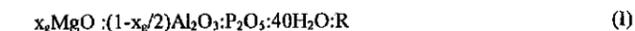
<sup>3</sup> Instituto de Química, UNICAMP

bivalentes formando os MAPOs (no caso do Mg) e os MeAPOs (Fe, Co, Mn, Cr). A incorporação de elementos tetravalentes ou bivalentes na rede dos AlPOs gera um desbalançamento da carga da rede cristalina, que deverá ser compensado por cátions extrarreticulares. Quando o cátion de compensação é um próton, a peneira possui acidez de Brønsted. O elemento substituinte mais estudado até o momento tem sido o silício, que gera sítios de Brønsted nos aluminofosfatos quando substitui o fósforo segundo o modelo de substituição MS2 proposto por Flanigen et al.<sup>11</sup>. O maior problema encontrado com este elemento está na formação de ilhas de silício, através do modelo concorrente MS3, onde não há geração de acidez de Brønsted, necessária para atividade catalítica. São poucos os trabalhos que estudam a incorporação do magnésio na estrutura VFI. Czarnetzki et al.<sup>5</sup>, por exemplo, utilizou o hidróxido de tetrabutilamônio como direcionador e os resultados mostram uma baixa incorporação de Mg na rede. Em consequência, a análise por infravermelho com adsorção de piridina mostrou que poucos sítios de Brønsted são gerados, resultando em uma baixa atividade catalítica.

Devido ao baixo número de publicações sobre a incorporação do magnésio na estrutura VFI, e tendo em vista que este elemento tem sido incorporado em maiores quantidades em outros AlPOs, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a incorporação do magnésio na estrutura VFI. Para isso, foram realizadas sínteses desse material variando o teor de Mg na mistura reacional e o tempo de cristalização utilizando a pseudoboehmita como fonte de alumínio, e, como parâmetros iniciais, as condições obtidas em estudos preliminares de otimização do AlPO-VFI<sup>12</sup>.

**EXPERIMENTAL**

Os reagentes utilizados para a síntese da VFI foram a pseudoboehmita (Catapal B, Vista Chemical), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% em massa (Carlo Erba) dipentilamina (Aldrich), acetato de magnésio (Aldrich). A composição em razão molar utilizada para as sínteses foi a seguinte:



onde, R é o direcionador dipentilamina.

O procedimento típico das sínteses foi o utilizado por Davis<sup>1</sup> com algumas modificações: a pseudoboehmita foi dispersa, com agitação, em metade da água necessária para a síntese e em seguida o ácido fosfórico, diluído na água restante, foi adicionado lentamente a esta dispersão. Após o envelhecimento de 2 horas a temperatura ambiente, com agitação, foi adicionado a esta mistura o direcionador, dipentilamina, e a fonte de magnésio, deixando envelhecer com agitação por mais 2 horas. A mistura reacional foi transferida para copos de Teflon e estes acondicionados em autoclaves de aço inoxidável para cristalização em diferentes tempos (3-96 horas) a 130°C. O produto formado foi lavado com álcool etílico, para eliminação da amina residual, centrifugado e seco. A temperatura de secagem não pode ser superior a 60°C caso contrário há a formação da estrutura AET (AlPO<sub>4</sub>-8).

**Troca iônica**

A fim de verificar a possibilidade de trocar a amina protonada presente no Mg-VFI, amostras sintetizadas com maior percentagem da fase VFI e maior teor de magnésio foram submetidas a uma troca iônica com solução aquosa de cloreto de amônio 0,1N (200ml de solução para cada 500mg de amostra). O tempo de troca foi de 3 horas a 50°C.

### Técnicas de caracterização

A difração de raios-X do pó foi realizada usando tubo de cobre e radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com tensão de 30kV, corrente de 10 mA. A faixa de varredura foi de  $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$  com velocidade do goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ . O método empregado para o cálculo de cristalinidade (ou percentagem de VFI-5 no sólido) para cada amostra baseou-se na área dos picos principais de difração de raios-X (Tabela 1), tomando-se como amostra padrão a de maior área, a qual foi preparada conforme descrito em trabalho anterior<sup>12</sup>, e utilizando a expressão:

$$\% \text{ de cristalinidade} = 100 * \frac{\sum A_{\text{amostra}}}{\sum A_{\text{padrão}}}$$

Tabela 1 - Picos escolhidos para o cálculo da cristalinidade da VFI-5

Picos	2 $\theta$	$I_{\text{rel}}$
1	10,49	14
2	21,76	20
3	22,34	22
4	22,98	15
5	26,92	16

As medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas utilizando um espectrômetro Varian-Unit 400 MHz aplicando uma rotação de 8kHz para a obtenção dos espectros MAS-RMN. Os espectros de  $^{31}\text{P}$  foram obtidos com a frequência de ressonância de 161,9 MHz, os quais foram referenciados em relação ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85%. Foi realizado experimento de dupla ressonância com aplicação de desacoplamento de hidrogênio em alta potência e MAS simultaneamente, para obter alta resolução no estado sólido. Os parâmetros espectrais foram os seguintes: pulso ( $\pi/2$  de 7,3 $\mu\text{s}$ ), tempo de repetição do experimento de 30 segundos, número de transientes de 60. A frequência de ressonância para obtenção dos espectros de  $^{27}\text{Al}$  foi de 104,2 MHz aplicando pulso curto ( $<10^\circ$ ) ( $\pi/20$ ) para obtenção de espectros quantitativos. A referência foi o  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  obtido de uma solução 1M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  em água. Os parâmetros espectrais foram os seguintes: pulso ( $\pi/20$  de 1 $\mu\text{s}$ ), tempo de repetição do experimento de 2s, número de transientes 200.

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos através do espectrômetro FTIR 1600 da Perkin-Elmer com pastilhas KBr, e a faixa espectral de leitura foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 40 acumulações e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A determinação dos elementos químicos Al, P e Mg, foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), empregando um espectrômetro do tipo seqüencial 27,12MHz-tocha radial, marca Thermo Jarrel Ash, modelo AtomScan 25.

### RESULTADOS

#### DRX e curvas de cristalização

A figura 1 mostra os difratogramas de raios-X das amostras mais cristalinas para cada teor de Mg ( $0,00 \leq x_{\text{e}} \leq 0,08$ , (Tabela 2) onde pode-se observar os picos típicos da VFI (Tabela 1). Observa-se também que para a amostra com maior teor de Mg (0,08) há uma diminuição na intensidade desses picos e já são visíveis os picos principais da estrutura AEL, marcados com asteriscos. A intensidade dos picos da estrutura AEL aumentam com o tempo de cristalização, com a diminuição dos correspondentes à VFI. Isso confirma que a

estrutura AEL é formada a partir da VFI, como já relatado por outros autores no caso dos AlPOs correspondentes<sup>13</sup>.

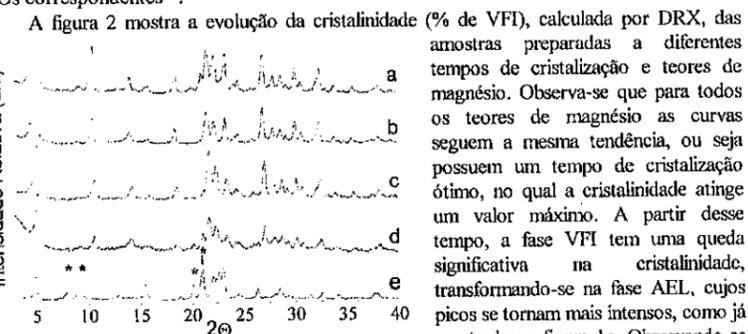


Figura 1- DRX da peneira molecular Mg-VFI com diferentes razões molares Mg/P (mistura reacional): (a) 0; (b) 0,04; (c) 0,06; (d) 0,08 e 4h, (e) 0,08 e 24h.

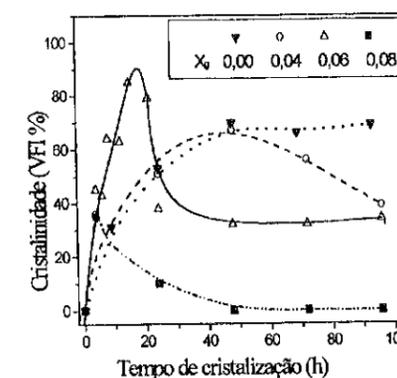


Figura 2- Curvas de cristalização de amostras de Mg-VFI em função do teor de magnésio.

favoreceu a formação da fase VFI.

#### Troca iônica e análise química

A tabela 2 apresenta os resultados de análise química e cristalinidade de amostras com maior % de VFI, preparadas com teor crescente de magnésio na mistura reacional. A eficiência de incorporação de magnésio no sólido é de quase de 100% (Figura 3).

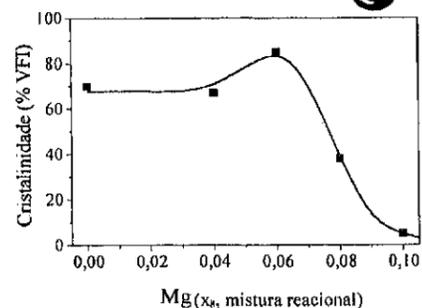


Figura 3- Cristalinidade em função do teor de Mg.

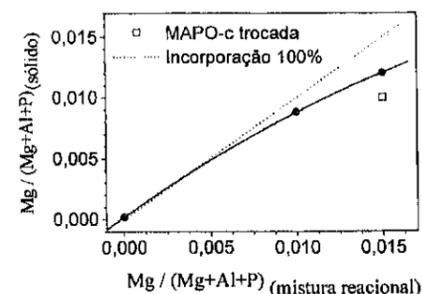


Figura 4- Teor de Mg na mistura reacional e no sólido

360°C (faixa B), é atribuída à volatilização de material orgânico, ou seja, dessorção do direcionador (dipentilamina) do interior dos canais da peneira molecular.

Tabela 2- Análise química dos produtos de Mg-VFI em função do teor de magnésio

Amostras	Mistura reacional	Tempo (h)	Produtos cristalinos	% VFI
AIPO-VFI-a	Al <sub>0,500</sub> P <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,000</sub>	48	Al <sub>0,510</sub> P <sub>0,490</sub> Mg <sub>0,0000</sub>	70
MAPO- b	Al <sub>0,490</sub> P <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,010</sub>	68	Al <sub>0,580</sub> P <sub>0,420</sub> Mg <sub>0,0004</sub>	67
MAPO- c	Al <sub>0,485</sub> P <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,015</sub>	15	Al <sub>0,530</sub> P <sub>0,450</sub> Mg <sub>0,0100</sub>	85
MAPO- d	Al <sub>0,480</sub> P <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,200</sub>	4	n.d.	35
MAPO- e	Al <sub>0,480</sub> P <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,200</sub>	24	n.d.	10
MAPO- ct*	Al <sub>0,485</sub> P <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,015</sub>	--	Al <sub>0,580</sub> P <sub>0,510</sub> Mg <sub>0,0100</sub>	60

\* MAPO- c trocado com NH<sub>4</sub>Cl 0,1N

A análise química da amostra MAPO-c, após ser submetida a troca iônica (MAPO-ct), mostra uma diminuição em 20% a fração de magnésio no sólido (Figura 4) sendo que durante a troca iônica há uma perda de 15% na cristalinidade.

#### Análise termogravimétrica

As figuras 5 e 6 apresentam as perdas de massa e suas derivadas, de amostras de Mg-VFI-5 sintetizadas com diferentes teores de magnésio onde observa-se a presença de três picos de perda de massa. A primeira perda de massa, da ordem de 12 a 22%, ocorre entre 25 e 145°C (faixa A, Figura 5) e está presente em todas as amostras, corresponde à dessorção de água presente na estrutura VFI. O perfil deste pico, também foi observado por Davis et al.<sup>14</sup> que atribuiu aos diferentes ambientes em que as moléculas se encontram na estrutura.

A segunda perda de massa, aproximadamente 5%, entre 145 e

O terceiro pico (faixa C, entre 360° e 580°C) só é observado nas amostras que possuem magnésio no sólido e é atribuído a moléculas do direcionador orgânico que está protonado, compensando a carga negativa gerada com a incorporação do Mg<sup>2+</sup>. Esta perda de massa corresponde a aproximadamente 5% do material volátil e é um dos indícios de que de fato o Mg está incorporado na rede da VFI. Outro aspecto a se destacar na Figura 5 é que há uma pronunciada diminuição na perda de água ao aumentar o teor de Mg no sólido (cerca de 22% no AIPO para 12% no MAPO-c). Isso provavelmente é devido a que a quantidade de direcionador nos canais aumenta com o teor de Mg (de 3 a 12%) dificultando a adsorção da água.

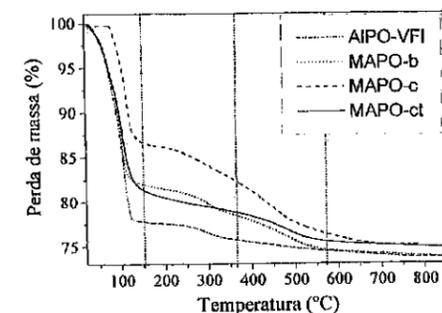


Figura 5 - Análise termogravimétrica em função do teor de magnésio.

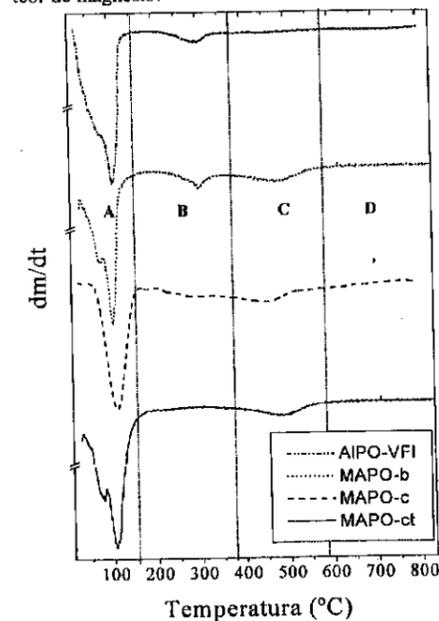


Figura 6- DTG em função do teor de magnésio.

Após a troca iônica com NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (amostra MAPO-ct), o direcionador ocluído nos canais é eliminado (faixa B) aumentando a perda de água devido à desobstrução dos canais. O pico na faixa C é atribuído à decomposição do cátion amônio, como será visto nos resultados com IV. Embora a amônia tenha um peso molecular aproximadamente 9 vezes menor do que a dipentilamina, a perda de massa nessa faixa caiu somente à metade após a troca (de 7,3% no AIPO para 3,6% no MAPO-ct). A variação abaixo do esperado pode ser explicada pela troca incompleta, o que é verificado pela ainda formação de coque na amostra trocada.

### Espectroscopia infravermelho

A figura 7 apresenta os espectros de infravermelho na região de 3750-750  $\text{cm}^{-1}$  das amostras que apresentaram maior percentagem da fase VFI, com teor crescente de magnésio. Comparando-se os espectros do MAPO-c e da amostra trocada (MAPO-ct) da figura 7, observa-se que após a troca iônica uma nova banda em 1400  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\text{NH}_4^+$ , pode ser observada nessa última amostra. Estes resultados sugerem que durante o tratamento, ocorre troca do direcionador protonado pelo íon amônio. Essa troca é confirmada também pela ausência de bandas na faixa de 2800 a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à ligações C-H, presentes na amostra não trocada, oriundas do cátion dipentilamônio.

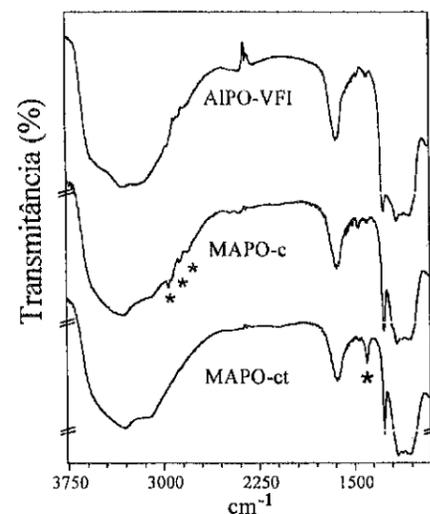


Figura 7 - Espectros de infravermelho em função do teor de magnésio.

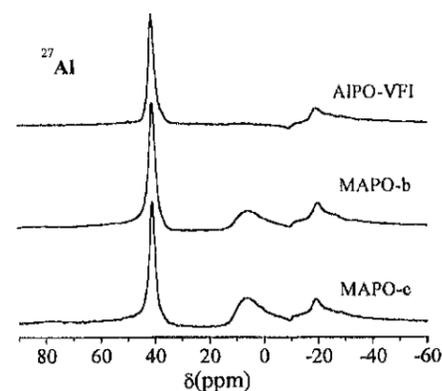


Figura 8 - Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  em função do teor de magnésio

A figura 8 mostra os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  em função do teor de magnésio. Observam-se três sinais na faixa de deslocamento químico de -19,2 ppm; 6,3 ppm e 40,8 ppm correspondentes ao Al octaédrico presente na estrutura, Al também octaédrico mas extra-rede, e alumínio tetracoordenado, respectivamente. Observa-se também que, quando  $\text{Mg} = 0$  (AIPO-VFI), o sinal em 6,3 ppm não é notado porque não há alumínio fora rede.

### Ressonância magnética nuclear

Através da análise dos espectros de  $^{31}\text{P}$  é possível identificar a presença de diferentes ambientes químicos relacionados com a incorporação de magnésio na rede cristalina ( $\text{PnAl}$ ,  $\text{mMg}$ ) ( $n = 4 - m$ ).

Através da análise dos espectros de  $^{31}\text{P}$  é possível identificar a presença de diferentes ambientes químicos relacionados com a incorporação de magnésio na rede cristalina ( $\text{PnAl}$ ,  $\text{mMg}$ ) ( $n = 4 - m$ ).

Como pode se visto na figura 9, além dos três sinais de  $^{31}\text{P}$  que caracterizam a fase VFI nota-se que na faixa de deslocamento químico de -20 a 10 ppm aparece uma banda muito larga nos espectros das amostras de Mg-VPI-5, sinal este que não é observado no espectro do AIPO-VPI-5. É provável que a quantidade de magnésio incorporado na rede seja pequena para que possa causar alguma perturbação no ambiente do fósforo de forma a se observar um sinal bem mais definido.

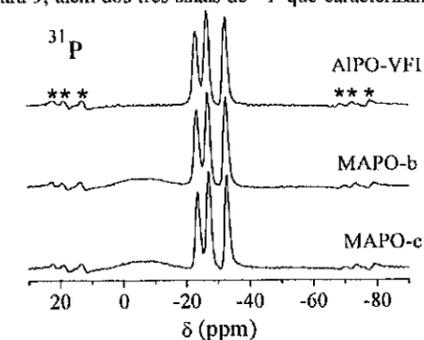


Figura 9 - Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , em função do teor de magnésio.

### CONCLUSÕES

Com as condições de síntese utilizadas neste trabalho foi possível obter a estrutura VFI incorporando magnésio na rede, comprovado pelas técnicas de ATG com a banda em torno de 480°C, característica de amina protonada compensando a carga negativa da estrutura. E, por Infravermelho que mostrou o desaparecimento das bandas referentes as ligações C-H, C-C e o aparecimento de uma outra em torno de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , designado ao íon amônio.

### BIBLIOGRAFIA

1. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, & C. Crowder, *Zeolites*, **1988**, Vol. 8, p 362-439.
2. S. del Val Alonso, Universidade Autonoma de Madrid, Tesina **1995**.
3. P. S. Singh, R. A. Shaikh, R. Bandyopadhyay, B. S. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995** p. 2255-2256
4. R. F. Shinde, I. Balakrishnan, *J. Phys. D:APP. Phys. rapid Communication*, **1991** p 1486-1488.
5. B.K. Czarnetzki, R. J. Dogterom, W. H. J. Stork, K. A. Emeis, J. P. Van Braam Houckgeest, *Journal of Catalysis*, **1993**, vol 141, p. 140-147.
6. D. B. Akolekar e S. K. Kaliaguine, *Zeolites*, **1994** vol. 14 p 620-624.
7. D. B. Akolekar, *Zeolites*, **1996** p 283-290.
8. R. O. P. Sarah, Dissertação de Mestrado, PPGEQ-UFSCar, **1998**.
9. F. Romilda, Dissertação de Mestrado, PPGEQ-UFSCar, **1999**.
10. M. S. Marina, Tese de Doutorado PPGEQ-UFSCar, **1999**.
11. C. L. M. Carmen, 1º Curso Iberoamericano de Penciras Moleculares, **1993** p 87-106.
12. S.A. Maristela, D. Cardoso, 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, P. Alegre, **1998** (publicação em CD-ROM).
13. W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert K. Unger and B. Zibrowius, *Zeolites*. **1992**, 12, p. 2-8.
14. M.E. Davis, C. Montes, P.E.Hathaway, J.P. Arhancet, D. L. Hasha, J. M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.* **1989** p 3919-3924.

Isomerização do *n*-hexano sobre Catalisadores Ni, Pt/HUSY e Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

- Vicemário Simões<sup>1</sup>
- Maura H. Jordão<sup>1</sup>
- Eduardo Valencia<sup>2</sup>
- Arturo Montes R.<sup>3</sup>
- Dilson Cardoso<sup>1</sup>

**RESUMO**

Catalisadores de Ni, Pt e Ni+Pt dispersos em uma peneira molecular ultraestabilizada (HUSY) com uma razão Si/Al=11 em sua rede cristalina, foram preparados pelo método de troca iônica competitiva ( $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{+2}=20$ ), submetendo-os posteriormente à calcinação, ativação e avaliação na reação de isomerização do *n*-hexano. Os catalisadores contendo somente platina (1% em peso) foram mais ativos na reação citada que os que continham somente níquel na mesma proporção. Esse comportamento é devido não somente ao maior poder desidrogenante da platina como também ao menor tamanho das partículas e dispersão desse metal. A atividade catalítica nos catalisadores contendo a mistura dos dois metais, no entanto, apresentou um máximo, maior que a platina pura, para o catalisador contendo 0,2%Pt+0,8%Ni. Pelas imagens de campo claro e campo escuro obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, confirmou-se que as partículas se encontram na forma metálica, dispersas na mesoporosidade da peneira molecular. O diâmetro médio das partículas foi de 64 e 108 Ångstroms para a Pt e Ni, respectivamente, e de cerca de 70 Ångstroms quando ambos metais estão presentes.

**ABSTRACT**

Ni, Pt and Ni+Pt catalysts supported in an ultra-stabilized Y molecular sieve (HUSY) with a framework Si/Al=11 were prepared using a competitive ion exchange method ( $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{+2}=20$ ), followed by calcination, reduction and evaluation in the *n*-hexane isomerization. Samples containing 1%wt. of Pt were more active in this reaction than that containing 1%wt. of Ni. This behavior is due not only to the higher dehydrogenation property of platinum but also to its smaller particle size and higher dispersion. However, the catalysts formed by both metals (0,2%Pt+0,8%Ni) presented higher activity than the platinum one in the mentioned reaction. The TEM images of the catalysts, obtained in bright field and dark field, showed that the metal particles are dispersed inside the molecular sieve mesopores. The average particle diameter varies from 64 to 108 Ångstroms as the metal changes for platinum and nickel respectively, and the diameter is about 70 Ångstroms when both metals are present.

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química - UFSCar

<sup>2</sup> Universidad Central de las Villas, CUBA

<sup>3</sup> Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio", Venezuela.

**INTRODUÇÃO**

O interesse em melhorar a qualidade da gasolina com o propósito de seguir as leis de proteção ambiental e melhorar a eficiência dos motores automotivos, tem promovido o desenvolvimento de novos processos e formulação de novos catalisadores. Por esse motivo, a reação de isomerização de alcanos lineares tem despertado, nos últimos anos, um grande interesse na indústria de refino de petróleo<sup>1,2</sup>, pois os produtos isomerizados obtidos a partir desta reação, possuem elevado índice de octanagem. Os catalisadores usualmente utilizados na indústria para reações de isomerização são formados a base de platina sobre um suporte ácido<sup>3-11</sup>, geralmente alumina.

Assim sendo, como uma alternativa mais econômica de catalisadores bifuncionais, neste trabalho, catalisadores de Ni, Pt e Ni+Pt suportados em uma peneira molecular ultraestabilizada (HUSY) foram preparados pelo processo de troca iônica competitiva<sup>12</sup>. Os catalisadores foram testados na reação de isomerização do *n*-hexano e caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para além de entender o comportamento da maior atividade do catalisador bimetalico, observada também em outros sistemas<sup>13-15</sup>, distinguir as partículas metálicas no suporte, tanto em campo claro como em campo escuro e determinar o diâmetro médio.

**EXPERIMENTAL**
**Preparação do catalisador**

Os catalisadores contendo os metais foram preparados a partir de uma zeólita HUSY fabricada pela Engelhard (EZ-190P) com uma razão (Si/Al)<sub>GLOBAL</sub> de 6,01. A razão (Si/Al)<sub>REDE</sub> foi calculada sendo igual a 11, através das técnicas de XRD e MAS-RMN de <sup>29</sup>Si. Para melhor eficiência na troca iônica com os metais de transição, a zeólita de partida foi convertida para a forma amoniacal (NH<sub>4</sub>USY), uma vez que a troca dos metais utilizando-se a zeólita protônica resulta em baixa eficiência de troca<sup>16</sup>.

O processo de introdução do metal na zeólita utilizado foi o da troca iônica competitiva com NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, empregando a razão NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Ni<sup>+2</sup>=20<sup>16</sup>. O método consistiu em adicionar lentamente a solução dos precursores metálicos, contendo cloreto de amônio, na suspensão da zeólita em água e deixar agitando por 48 horas. A concentração final dos precursores na suspensão aquosa foi de 0,05M. Os precursores utilizados foram Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl.xH<sub>2</sub>O e [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. A suspensão foi filtrada e lavada para a retirada dos íons Cl<sup>-</sup> e, para calcular a eficiência de troca, a composição química do filtrado foi analisada por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). A composição global dos catalisadores preparados está descrita na Tabela 1.

Após a troca iônica, os materiais foram submetidos a um processo de calcinação à 500°C por 2 horas sob fluxo de ar sintético, conforme procedimento descrito por Sachler<sup>17</sup>, sendo posteriormente submetidos à redução *in situ* dos cátions metálicos (M<sup>+2</sup> à M<sup>0</sup>) sob fluxo de hidrogênio à 500°C por 6 horas.

Tabela 1. Catalisadores preparados e utilizados na avaliação catalítica

		Teor de metal (% em peso)							
		0,05	0,1	0,3	0,6	1	--	--	--
PtHUSY		0,05	0,1	0,3	0,6	1	--	--	--
NiHUSY		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Pt,NiHUSY	Pt	0,05	0,1	0,2	0,3	0,6	0,15	0,6	--
	Ni	0,95	0,9	0,8	0,7	0,4	0,35	1,4	--

### Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, a 250°C e pressão atmosférica, na reação de isomerização do *n*-hexano, mantendo uma relação molar de  $H_2/n-C_6H_{14} = 9$ . Os produtos foram analisados por um cromatógrafo a gás VARIAN com uma coluna capilar LM-1 (50m e 0,25mm d.i.) e um detector de ionização de chama.

### Preparação das amostras e observação por MET

Algumas miligramas de catalisador com granulometria aproximada de 100nm foram dispersas em acetona com ajuda de ultra-som. Depositou-se uma gota desta suspensão em uma grade (diâmetro de 2 ou 3 mm coberto com um filme de carbono), e examinou-se no microscópio após a evaporação do líquido em uma câmara de vácuo.

As observações do catalisador foram feitas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM-120 com uma unidade de detecção EDAX CM-120, composto de um detector de silício sólido que possuía uma janela de berílio de 7,5  $\mu$ m de espessura, colocados no interior de um sistema de alto vácuo criogênico. A microanálise foi realizada inclinando a amostra de 15 a 18° em relação ao eixo do porta-amostras, estando o eixo do detector de Raios X inclinado em um ângulo constante de 20°. O raio incidente em cada área analisada tinha 10-20 nm em diâmetro e o tempo de contagem de análise foi 100 segundos. As amostras analisadas foram: 2%Ni/HUSY, 0,1%Pt+0,9%Ni/HUSY, 0,2%Pt+0,8%Ni/HUSY e 1%Pt/HUSY.

A dispersão foi estimada a partir de medidas dos diâmetros de 10 a 100 partículas presentes nas micrografias dos catalisadores. A estimativa da dispersão foi realizada assumindo que as partículas eram esféricas, pela expressão (1)<sup>18</sup>, sendo *d* o diâmetro da partícula metálica em Å e *D* a dispersão em %:

$$D(\%) = \frac{11,57}{d(\text{Å})} * 100 \quad (1)$$

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas Figuras 1, 2 e 3 estão mostradas as micrografias, obtidas por MET, de alguns catalisadores onde pode-se observar um aumento significativo no número de partículas metálicas formadas com o aumento do teor de Pt. Este comportamento é salientado comparando-se a amostra em que há o dobro da quantidade de metal (2%Ni/HUSY, Figura 1) com as outras. Isto indica que os cátions de Ni nesta amostra devem estar parcialmente reduzidos, e que, na presença da platina sua redução é facilitada. Vale salientar que resultados semelhantes foram obtidos em estudos anteriores<sup>16,19</sup>. As análises de EDX nas Figuras 1b e 3b confirmam a presença de níquel e platina, respectivamente, nas partículas analisadas.

Quanto ao diâmetro médio das partículas metálicas, foi observado que estas se encontravam entre 108 e 64 Å, valores pertencentes a 2%Ni/HUSY e 1%Pt/HUSY, respectivamente. Como o diâmetro da cavidade da zeólita Y tem aproximadamente 13 Å, isto indica que estas partículas não estão localizadas dentro das cavidades, mas ou nos mesoporos formados durante o processo de desaluminização da zeólita Y ou na parte externa dos grãos. A análise das micrografias (Figuras 1, 2 e 3) indica que na amostra que possui somente Ni as partículas se encontram praticamente na parte externa

dos grãos da zeólita enquanto que, nas que possuem Pt, estas estão uniformemente distribuídas.

A Tabela 2 mostra a dispersão das partículas metálicas para os catalisadores contendo Ni, Ni+Pt e Pt. Os resultados mostram que o tamanho médio da partícula diminui com o aumento do teor e platina e, como consequência, há um aumento na dispersão de 10 para 20%.

Tabela 2. Tamanho da partícula metálica e dispersão dos catalisadores

Ni,Pt / HUSY	2% Ni	0,1%Pt+0,9% Ni	0,2%Pt+0,8% Ni	1% Pt
d (Å)	108	77	69	64
D (%)	11	15	17	18

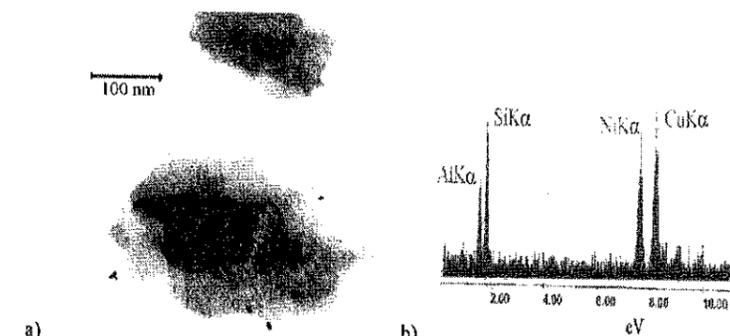


Figura 1: (a) MET e (b) análise por EDX da amostra 2% Ni/HUSY

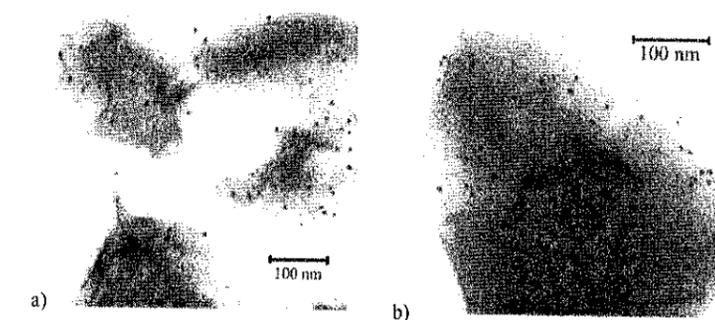


Figura 2: MET das amostras (a) 0,1%Pt+0,9% Ni/HUSY e (b) 0,2%Pt+0,8% Ni/HUSY

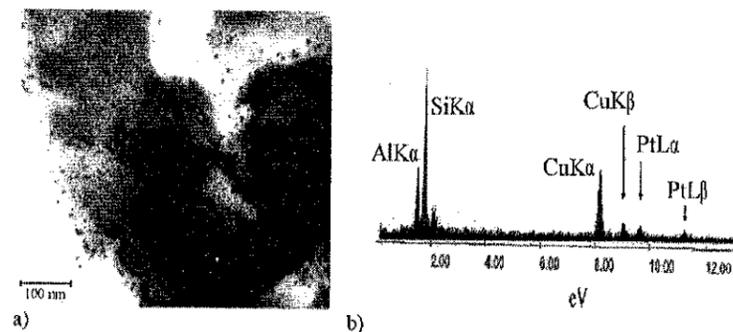


Figura 3: (a) MET e (b) análise por EDX da amostra 1%Pt/HUSY

Para a amostra 0,2%Pt+0,8% Ni, que apresentou a maior atividade catalítica (Figura 5), foi feita imagem em campo escuro tomando duas reflexões da rede de níquel, identificada pela posição da abertura objetiva no diagrama de difração. Nestas condições, a grande maioria das partículas que se ilustram em campo claro (Figura 2b) resultaram corresponder-se cristalograficamente com a rede de níquel. O mesmo não ocorreu com a platina quando a abertura objetiva se colocava em posições correspondentes as reflexões da rede da platina, não iluminando-se essas partículas. Esses resultados serão interpretados juntamente com os de avaliação catalítica.

**Ensaio de Testes Catalíticos**

Os catalisadores contendo somente Ni foram muito pouco estáveis, e sua atividade catalítica diminui rapidamente nas primeiras 2 horas de reação. Por esse motivo, a atividade dos catalisadores foi sempre comparada extrapolando-se para tempo zero de reação (atividade inicial,  $A_0$ ). A Figura 4, mostra a atividade inicial dos catalisadores contendo diferentes teores de Ni ou Pt observando-se que, além da menor estabilidade, os catalisadores de Ni são menos ativos quando comparados aos de Pt: são necessárias aproximadamente 6 vezes mais níquel para obter o mesmo máximo de atividade que o obtido para os catalisadores contendo Pt pura.

A Figura 5 mostra a atividade inicial dos catalisadores contendo 1% de metal (em peso) com diferentes proporções de Ni e Pt. Os resultados mostram que a atividade do catalisador somente com níquel é muito baixa, aumenta rapidamente com pequenas quantidades de Pt, e que o catalisador bimetalico formado por 20% deste metal é mais ativo que o catalisador contendo Pt pura.

Estes resultados podem ser esclarecidos levando-se em conta três fatores. O primeiro, como já discutido nos resultados de MET (Tabela 2), a presença de Pt favorece a redução dos cátions Ni formando mais partículas metálicas, decrescendo seu tamanho e, conseqüentemente, aumentando a dispersão. Segundamente, as partículas de Ni não são muito ativas para esta reação e; portanto, o rápido aumento da atividade na presença de pequenas quantidades de Pt sugere que provavelmente este metal esteja localizado na superfície externa das partículas de Ni. Em outras palavras, o Ni estaria suportando os átomos de Pt, sendo estes, os responsáveis pelo aumento da atividade nesta reação. Finalmente, o fato de que os catalisadores contendo em torno de 20% de Pt serem mais ativos que a platina pura pode ser explicado pelo aumento da energia

superficial no caso dos catalisadores bimetalicos, gerada provavelmente devido à dificuldade de acomodação destes nas partículas de Ni, considerando a diferença entre seus raios covalentes (1,30 Å e 1,15 Å para Pt e Ni, respectivamente). Além disso, as imagens em campo escuro na amostra 0,2%Pt+0,8%Ni/HUSY demonstraram totalidade de partículas de níquel, não sendo identificadas partículas de platina independentes.

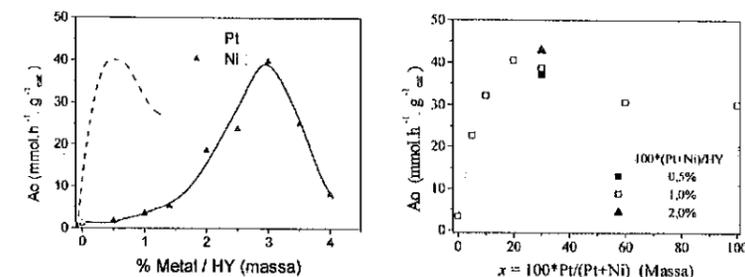


Figura 4- Atividade inicial ( $A_0$ ) dos catalisadores Ni/HUSY e Pt/HUSY em função do teor de metal.

Figura 5- Atividade inicial ( $A_0$ ) de catalisadores Ni+Pt/HUSY em função do teor de Pt.

A Figura 6 apresenta os resultados de seletividade a produtos de isomerização dos catalisadores de Ni+Pt em função da conversão. O resultado mostra que a seletividade encontra-se acima de 65% e aumenta com a conversão, tendo em vista que os isômeros ramificados são produtos secundários, formados a partir das olefinas correspondentes. O catalisador que possui somente Ni é o menos ativo e seletivo, sendo os demais produtos resultantes da reação paralela de craqueamento.

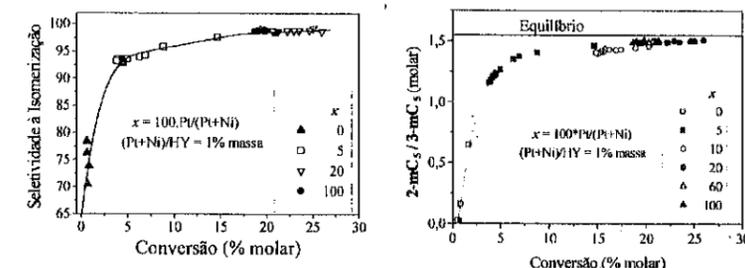


Figura 6- Seletividade à isomerização dos catalisadores de Ni/HUSY, Pt/HUSY e Ni,Pt/HUSY em função da conversão.

Figura 7- Razão entre os isômeros mono-ramificados, e a conversão.

A importância em estudar a seletividade aos produtos da isomerização é que os produtos bi-ramificados possuem maior octanagem ( $RON \cong 100$ ) que os mono-ramificados ( $RON \cong 70$ )<sup>20</sup>. A Figura 7 mostra que, para os isômeros mono-ramificados, a razão 2-mC<sub>5</sub>/3-mC<sub>5</sub> está distante do equilíbrio para baixas conversões do n-hexano. Para

conversões acima de 10%, esta razão aumenta, atingindo valores próximos ao equilíbrio. Esse comportamento é possivelmente decorrente da maior estabilidade do cátion indicado na Figura 8a, proporcionando rápida formação do 3-metilpentano.

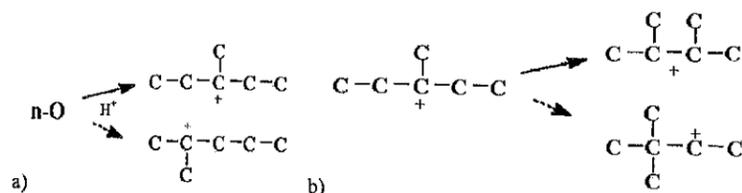


Figura 8- Protonação de *n*-hexeno e isomerização do carbocátion

Observando as Figuras 5 e 9, o catalisador que contém 0,2%Pt+0,8%Ni além de possuir maior atividade, também foi o mais seletivo aos isômeros bi-ramificados do hexano (2,2 e 2,3-dimetilbutanos). Entre os isômeros bi-ramificados, observou-se uma relação 2,2-dmC<sub>4</sub>/2,3-dmC<sub>4</sub> muito abaixo do equilíbrio (Figura 10), devido certamente à maior estabilidade do carbocátion terciário, como mostrado na Figura 8b. Conversões maiores que 15% apresentam um ligeiro aumento na formação do 2,2-dimetilbutano, especialmente nos catalisadores com maior porcentagem de Pt, embora mantenha-se ainda muito abaixo do valor de equilíbrio.

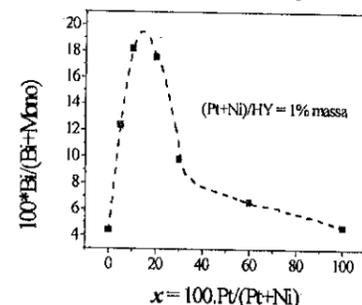


Figura 9- Razão entre os isômeros do hexano, bi e mono-ramificados, em função do teor de Pt

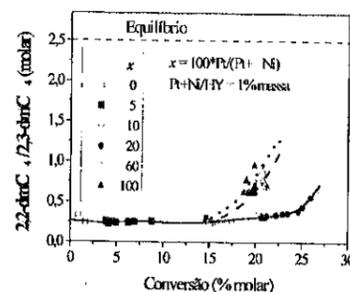


Figura 10- Razão dos isômeros bi-ramificados e a conversão

CONCLUSÕES

A atividade catalítica dos catalisadores de Ni/HUSY é mais baixa que os de Pt/HUSY devido à maior capacidade desidrogenante, ao menor tamanho das partículas e maior dispersão no segundo caso. Nos catalisadores bifuncionais Pt+Ni/HUSY, os resultados indicam que a platina se localiza preferencialmente na superfície das partículas do níquel. Devido à diferença dos raios atômicos de ambos metais, um aumento da energia superficial foi gerado, resultando em um pronunciado crescimento da atividade catalítica, mesmo a baixos teores de platina. Aumentando a porcentagem em peso de Pt nos catalisadores estudados por MET, ocorreu uma diminuição do

tamanho médio das partículas e um aumento da dispersão, acompanhada de uma pequena queda na atividade catalítica. Logo, a atividade catalítica não é somente função do tamanho das partículas metálicas quando se tem a mistura dos dois metais. A mais alta seletividade à formação do 3-metilpentano e do 2,3-dimetilpentano, nos catalisadores contendo a mistura dos dois metais pode ser explicada pela maior estabilidade dos carbocátions envolvidos na formação desses produtos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pelo apoio financeiro a este projeto e à Engelhardt pela doação do catalisador HUSY.

REFERÊNCIAS

- [1] P. J. Kuchar, J. C. Briker, M. E. Rhine e R. S. Haizmann, *Fuel Processing Technology*, 1993, Vol. 35, p.183.
- [2] M. Belloum, Ch. Travers e J. P. Bournonville, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 1991, Vol. 46, p.89.
- [3] H. W. Kouwenhoven, *Chem. Eng. Prog.*, 1971, Vol. 67, p.65.
- [4] M. Guisnet, V. Fouche, M. Belloum, J. P. Bournonville e C. Travers, *Applied Catalysis*, 1991, Vol. 71, p. 283.
- [5] J. M. Grau, J. M. Parera, *Applied Catalysis A: General*, 1993, Vol. 106, p. 27.
- [6] M. M. Otten, M. J. Clayton e H. H. Lamb, *Journal of Catalysis*, 1994, Vol. 149, p. 211.
- [7] Z. Zhan, I. Manninger, Z. Paál e D. Barthomeuf, *Journal of Catalysis*, 1994, Vol. 147, p.333.
- [8] F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau e M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, 1996, Vol. 162, p. 179.
- [9] J. K. Lee e H. K. Rhee, *Catalysis Today*, 1997, Vol. 38, p. 235.
- [10] A. Van of Runstraat, J. A. Kamp, P.J. Stobbelaar, J.V. Grondelle, S. Krijnen e R. A. V. Santen, *Journal of Catalysis*, 1997, Vol. 171, p. 77.
- [11] A. K. Aboul-Gheit, S. A. Ghoneim e A. A. Al-Owais, *Applied Catalysis A: General*, 1998, Vol. 170, p. 277.
- [12] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Heterogeneous Catalysis*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987, p. 92.
- [13] P. Hermann, J. M. Guigner, B. Tardy, Y. Jugnet, D. Simon e J. C. Bertolini, *Journal of Catalysis*, 1996, Vol. 163, p. 169.
- [14] R. M. Jao, T. B. Lin e J. R. Chang, *Journal of Catalysis*, 1996, Vol. 161, p. 222.
- [15] E. Blomsma, J. A. Martens e P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 1997, Vol. 165, p. 241.
- [16] V. Simões, A. R. Montes, R. E. Cardoso e D. Cardoso, *em Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise*, 1997, Vol. 2, p. 85.
- [17] W. M. H. Sachtler e Z. Zhang, *Adv. Catal.*, 1993, Vol. 39, p.129.
- [18] P. Cañizares, A. Lucas, F. Dorado, A. Durán e I. Asencio, *Applied Catalysis A: General*, 1998, Vol. 169, p. 137.
- [19] J. S. Feeley e W. M. H. Sachtler, *Zeolites*, 1990, Vol. 10, p. 738.
- [20] A. P. Bolton, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, 1976, Vol. 171, p. 738.

INFLUÊNCIA DA BASICIDADE NA SÍNTESE DO ZEOLITÓIDE  
 [Ti, Al]-BETA

- Juan C. Torres<sup>1</sup>
- Ricardo Pereira
- Dilson Cardoso

## RESUMO

Entre as variáveis que controlam a síntese da zeólita [Ti, Al]-Beta, a basicidade ou razão OH/SiO<sub>2</sub> da mistura reacional é um parâmetro importante para a obtenção de um material com adequadas propriedades cristalinas, influenciando ainda na incorporação de Ti na rede. Este parâmetro varia com a concentração de hidróxido de tetraetilamônio no meio reacional, cujo cátion TEA<sup>+</sup> atua como direcionador na formação da estrutura Beta. Neste estudo, a basicidade do gel de síntese foi variada substituindo-se parte do hidróxido por TEABr, o que permitiu manter constante a concentração do cátion TEA<sup>+</sup> no meio reacional. A cristalinidade de amostras sintetizadas com várias razões OH/SiO<sub>2</sub> em diferentes tempos de cristalização foi determinada por difração de Raios X. As características morfológicas e a distribuição do tamanho das partículas formadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. A análise química forneceu a composição geral do sólido e a presença de Ti na estrutura foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho e UV-Vis por reflectância difusa.

## ABSTRACT

The basicity (OH/SiO<sub>2</sub> ratio) is one of the most important parameters on the synthesis of well crystallized [Ti, Al]-Beta zeotype materials, influencing also on the incorporation of Ti on the framework. It is a function of the concentration of tetraethylammonium hydroxide on the reaction medium, which TEA<sup>+</sup> cation acts as a template. In our studies, we varied the OH/SiO<sub>2</sub> ratio maintaining the concentration of TEA<sup>+</sup> by substitution of part of TEAOH for TEABr. The crystallinity of samples obtained with different OH/SiO<sub>2</sub> ratio and varied crystallization times were determined by XRD. SEM evaluated the morphology and the size of the particles. The chemical analysis furnishes the general composition of the solids formed and the presence of Ti at the structure was investigated by IR and DR-UV-vis spectroscopy.

## INTRODUÇÃO

Na síntese de peneiras moleculares, as mudanças na composição do gel afetam as características cinéticas de nucleação e crescimento cristalino do material obtido, sua composição e a distribuição do tamanho e morfologia das partículas. Um dos principais parâmetros que influem na síntese é a concentração de ânions OH<sup>-</sup>, cujo poder mineralizante permite a dissolução dos óxidos de silício e alumínio, proporcionando às espécies precursoras a velocidade adequada para a formação do material. Em geral, um aumento do pH diminui o período de indução, acelera o crescimento cristalino e dá origem a zeólitas com menor razão Si/Al. Existem exceções em alguns casos, onde a

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química  
 Universidade Federal de São Carlos

um valor de pH muito alto, a zeólita original pode ser dissolvida e formar outras estruturas [1]. Outros ânions como F<sup>-</sup> também possuem caráter mineralizante, o que permite a substituição de parte dos ânions OH<sup>-</sup> na síntese de algumas zeólitas, permitindo que o pH do gel precursor possa variar entre 3 e 10. Geralmente, o uso da variante F- como mineralizante na síntese do zeolitóide [Ti,Al] Beta resulta, por regra, em cristais bem formados e com tamanhos geralmente maiores aos obtidos nas sínteses em meio OH<sup>-</sup>. As fontes mais comuns de fluoreto são NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>F<sub>2</sub> ou HF, possibilitando a combinação do F<sup>-</sup> com os elementos de rede para formar (NH<sub>4</sub>)SiF<sub>6</sub> ou AlF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. A maioria das sínteses empregando a rota F<sup>-</sup> tem sido feitas em meio aquoso. Porém, uma rota essencialmente não aquosa foi desenvolvida na síntese de cristais grandes usando HF-piridina ou HF-alquilaminas [2].

As peneiras moleculares que possuem átomos de Ti incorporados isomorficamente na rede cristalina apresentam interessantes propriedades catalíticas, especialmente para a oxidação de compostos orgânicos em presença de peróxidos em condições brandas [3]. Na síntese deste zeolitóide, geralmente são utilizados alcóxidos de Ti como fonte deste metal, o que implica em cuidados especiais para evitar a precipitação de TiO<sub>2</sub>, que pode contaminar o sólido resultante. Além disso, a presença de metais alcalinos provoca a precipitação de silicatos amorfos que impedem a incorporação do Ti na rede [4]. Quando a síntese é efetuada na presença de elementos trivalentes (Al, Ga e Fe), observa-se uma competição entre estes elementos e o Ti em razão à velocidade de incorporação na rede [5]. O material resultante apresenta propriedades catalíticas bifuncionais, combinando a função oxidante, devido à presença do Ti e a função ácida devido à presença do elemento trivalente [6].

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da basicidade da mistura reacional na cristalinidade e na taxa de incorporação de Ti no material sólido em sínteses em presença de ácido hexafluortitânico.

## EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados na síntese do zeolitóide [Ti, Al] Beta são: fonte de Si (sílica amorfa Aerosil 380 Degussa); fonte de Ti (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> resultante da dissolução de TiO<sub>2</sub> Degussa a 5% em HF Merck a 40 %); direcionador TEA<sup>+</sup> (solução aquosa 35% de hidróxido de tetraetilamônio TEAOH Aldrich) e o sal TEABr; fonte de alumínio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O Aldrich). Todas as sínteses foram feitas em meio aquoso. O método de síntese, usado por Jahn [7] na preparação da zeolitóide [Ti, Al]-Beta, empregando dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fonte de Ti, baseou-se no método de Cambor e colaboradores [4] com algumas modificações.

O TiO<sub>2</sub> foi dissolvido com solução 40% de HF e ácido sulfúrico concentrado (~2% w/w na solução) no interior de copos de teflon, resultando em uma solução de H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. O excesso de HF foi eliminado por aquecimento da solução a 150 °C em banho de areia por aproximadamente 24 horas. Após estas etapas, o sólido foi dissolvido em massa conhecida de água, resultando em uma concentração aproximada de 1,3 mol/L em Ti.

As misturas reacionais na forma de óxidos empregadas tem a seguinte composição geral:



A basicidade do meio reacional foi variada utilizando-se as proporções adequadas de hidróxido e brometo de tetraetilamônio, de forma que o teor deste cátion permanecesse constante.

As amostras de [Ti,Al]Beta foram calcinadas na faixa de temperaturas de 26-540°C a uma taxa de 10°C/min, utilizando uma atmosfera de N<sub>2</sub> para a desidratação da amostra e, para a remoção do direcionador ocluso nos canais da zeólita. Finalmente, a amostra foi calcinada a 540°C durante 8 horas em atmosfera oxidante (ar), para a queima do coque formado durante os processos precedentes.

*Difração de Raios -X*

Utilizada na determinação da identidade, do grau de pureza e da cristalinidade dos materiais zeolíticos. As medidas foram efetuadas em um difratômetro Rigaku nas seguintes condições: fator de tempo, 3 s; atenuação, 3.000; velocidade de varredura, 2°/min; potência, 40 kW; corrente do tubo, 40 mA; faixa (2θ), 3-40°; radiação CuKα. A cristalinidade relativa do material sintetizado foi estimada pela razão entre as áreas de um pico de difração característico da estrutura BEA (2θ entre 19,3 e 23,8°) de uma amostra padrão (condições: OH/SiO<sub>2</sub> = 0,40 e 120 h de cristalização) e da amostra analisada.

*Análise Química Global*

A composição química dos sólidos foi determinada por Espectrofotometria de Emissão de Plasma Acoplado Indutivamente (EEP) e o conteúdo de Si foi obtido por diferença. Para essa determinação, 0,2 g da amostra calcinada a 950°C foram tratados por digestão ácida com HF em copos de teflon, adicionando-se à mistura 3 a 4 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % para evitar a volatilização de Al, evaporando-se em banho de areia a 150 °C.

*Microscopia Eletrônica de Varredura*

A determinação da morfologia e a distribuição de tamanho dos cristais das partículas foi feita a partir de micrografias obtidas em um equipamento ZEISS modelo DSM 960, operando a 30 kV de potência, 77 mA de corrente e distância de foco de 10 mm.

*Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Infravermelho.*

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet Magma IR 750, empregando a técnica de reflectância difusa. As amostras foram previamente desidratadas a 110°C e reidratadas por aproximadamente 24 horas sob unidade controlada (solução de CaCl<sub>2</sub>)

*Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta-Visível*

Os espectros foram obtidos de amostras sólidas em um espectrômetro Varian Carry-5 dotado de um dispositivo para reflectância difusa.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 apresenta os resultados da cristalinidade da peneira molecular Beta em função do tempo de cristalização e diferentes razões OH/SiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que, ao aumentar-se a basicidade do meio reacional, a formação da estrutura Beta é facilitada, pois há uma diminuição do tempo de indução.

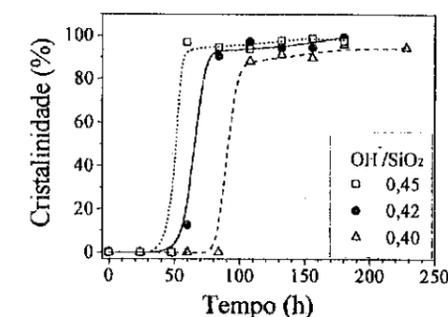


Figura 1- Curvas de cristalinidade para as amostras sintetizadas nas diferentes razões OH/SiO<sub>2</sub>.

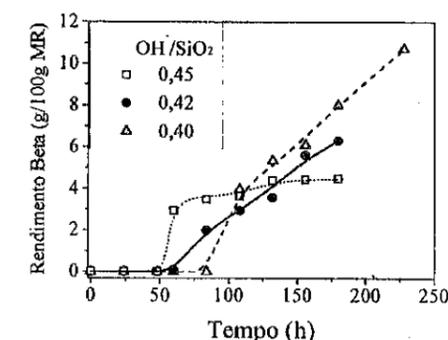


Figura 2- Rendimento em sólido para diferentes razões OH/SiO<sub>2</sub> (Rendimento = Cristalinidade \* massa de sólido/100).

é menor, o que leva ao aumento do rendimento em Beta para tempos superiores a 100 h de cristalização. Isso sugere que o aumento do rendimento de Beta, observado nas misturas reacionais menos básicas, ocorre devido à formação de novas partículas, e não pelo crescimento das já existentes.

A Figura 3 apresenta a micrografia das partículas da amostra obtida com OH/SiO<sub>2</sub> = 0,40 e 180 h de cristalização. A micrografia foi obtida com ampliação de 20000 vezes e mostra que as partículas formadas apresentam morfologia esférica com tamanhos uniformes cujo diâmetro médio é de 239 nm, calculado a partir de um conjunto de 30 partículas representativas. Amostras obtidas a partir de misturas reacionais com diferentes basicidades apresentaram tamanho e morfologia similares.

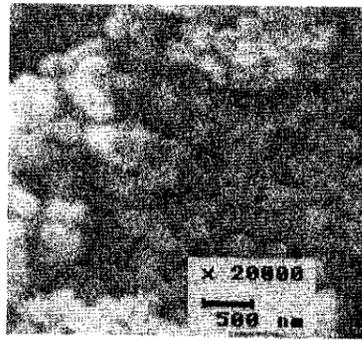


Figura 3- Micrografia da amostra sintetizada com razão OH/SiO<sub>2</sub> = 0,40.

respeito da incorporação de Ti na estrutura. O aumento da intensidade da banda a 960 cm<sup>-1</sup> nos espectros das amostras calcinadas se deve à eliminação do direcionador da cavidade zeolítica, o que permite que as ligações Ti-O da rede possam vibrar livremente, comportamento também observado para a zeólita TS-1 e ZS33 [8]. Outra banda importante, localizada em 795 cm<sup>-1</sup>, é atribuída a vibrações sensíveis à estrutura,

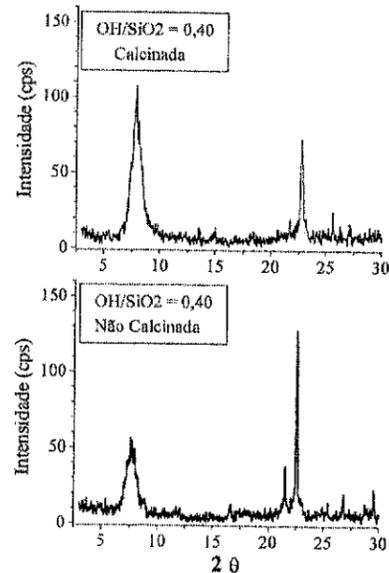


Figura 4- DRX de uma amostra calcínada comparada com o padrão (não calcínado).

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios-X de uma amostra antes e depois da calcinação, indicando a perda de cristalinidade do material causada durante esse processo. A saída das moléculas de direcionador do interior dos poros da zeólita provoca rearranjos de carga no interior dos cristais e também a ruptura de ligações internas. Observa-se também um aumento na intensidade do pico a baixo ângulo, sugerindo o aumento na quantidade de poros maiores durante a calcinação.

No espectro de infravermelho (Figura 5), a banda localizada em 960 cm<sup>-1</sup> fornece informações a respeito da incorporação de Ti na estrutura. O aumento da intensidade da banda a 960 cm<sup>-1</sup> nos espectros das amostras calcinadas se deve à eliminação do direcionador da cavidade zeolítica, o que permite que as ligações Ti-O da rede possam vibrar livremente, comportamento também observado para a zeólita TS-1 e ZS33 [8]. Outra banda importante, localizada em 795 cm<sup>-1</sup>, é atribuída a vibrações sensíveis à estrutura, típicas da zeólita Beta. Alguns autores [7] encontraram que a razão entre as intensidades destas duas bandas (I<sub>960</sub>/I<sub>795</sub>) está relacionada linearmente à razão Ti/(Si+Al+Ti).

Avaliando a intensidade destas bandas para amostras com diferentes razões OH/SiO<sub>2</sub> e tempos de cristalização (Figura 6), pode-se verificar que a quantidade de Ti incorporado durante a síntese é maior nas amostras obtidas a partir de misturas reacionais menos básicas (OH/SiO<sub>2</sub> = 0,40) permanecendo, neste caso, quase constante entre 100 e 180 h. Como o rendimento em Beta aumenta significativamente nesse período para essa razão OH/SiO<sub>2</sub>, isso significa que as partículas do material estão se formando com a mesma composição. Ou em outras palavras, a velocidade de deposição de Si e Ti são aproximadamente iguais. Por outro lado, para a mistura reacional mais básica (OH/SiO<sub>2</sub> = 0,45) o teor de Ti estimado por IV

aumenta proporcionalmente ao tempo de cristalização a partir das 100 h. Como no entanto o rendimento em Beta aumenta muito pouco nesse período, pode-se concluir que, a partir das 100 h, principalmente o Ti está sendo depositado no material.

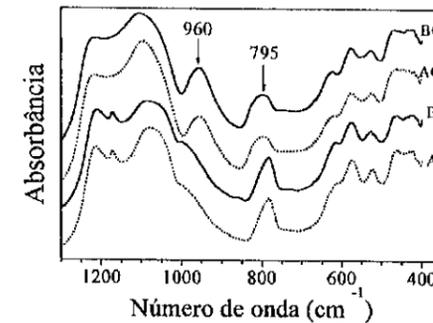


Figura 5- Espectro na região do infravermelho das amostras não calcinadas, preparadas com OH/SiO<sub>2</sub> = 0,45 (A) e 0,40 (B) e após a calcinação AC e BC.

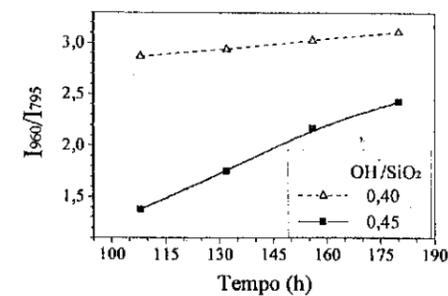


Figura 6- Intensidades de bandas IV em função do tempo de cristalização.

A Figura 7 traz os resultados da fração molar de titânio, obtidos por análise química, das mesmas amostras da Figura 6. Observa-se que há uma concordância dos resultados obtidos por ambos métodos, e portanto, são válidas as mesmas conclusões.

Na Tabela 1 está indicada a composição química das amostras preparadas a 180 h e diferentes razões OH/SiO<sub>2</sub>. Comparando-se a composição química do sólido com a existente originalmente na mistura reacional, verifica-se que razão Si/Ti no sólido é ligeiramente inferior àquela, no entanto a razão Si/Al é cerca de quatro a oito vezes menor. Esse comportamento é típico para a zeólita Beta obtida em meio básico, pois o alto valor de pH da mistura reacional favorece a solubilidade dos silicatos. Coerentemente, comparando sólidos obtidos em misturas reacionais com diferentes basicidades, aquela com menor razão OH/SiO<sub>2</sub> formou material com maior razão Si/Al.

Quanto ao titânio, dos resultados obtidos tanto por análise elementar como por infravermelho, podemos observar que razões OH/SiO<sub>2</sub> iniciais menores favorecem a incorporação do titânio no sólido devido à maior velocidade de deposição desse metal.

Tabela 1- Análise elementar das amostras obtidas com diferentes OH/SiO<sub>2</sub>.

Condições de cristalização		Gel		Sólido		
OH/SiO <sub>2</sub>	tempo(h)	Si/Ti	Si/Al	Si/Ti	Si/Al	Ti/Al
0,45	180	61,5	393,6	50,2	44,6	0,88
0,40	180	61,5	393,6	38,4	98,4	2,56

Na Figura 8 estão apresentados os espectros UV-Vis de amostras de Ti-Beta não calcinadas, preparadas com OH/SiO<sub>2</sub> de 0,40 (144 h), 0,42 (156 h) e 0,45 (132 h). O Ti é um metal de transição cuja configuração eletrônica é 4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup> para o qual, no estado de oxidação +4, não têm elétrons em orbitais d e não acontecem transições d-d. No entanto, são produzidas transições de transferência de carga ligante-metal que dão origem a bandas atribuídas a Ti em diferentes vizinhanças [8]. Assim, bandas de absorção em cerca de 205 nm são atribuídas a Ti isolado em coordenação tetraédrica, em 212 nm a Ti isolado pentacoordenado, a 225 nm a Ti isolado em coordenação octaédrica, em 270 a Ti parcialmente polimerizado, todas estas pertencentes à rede zeolítica e entre 300 – 350 nm aparece uma banda atribuída a óxido de Ti na forma de anatase, que se encontra fora da rede da peneira molecular.

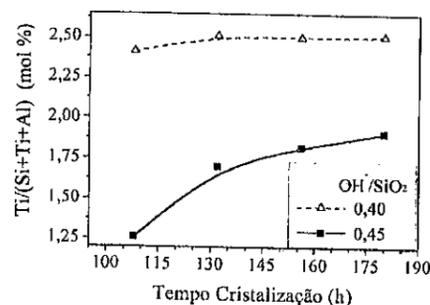


Figura 7- Fração molar de Ti no sólido em função do tempo de cristalização.

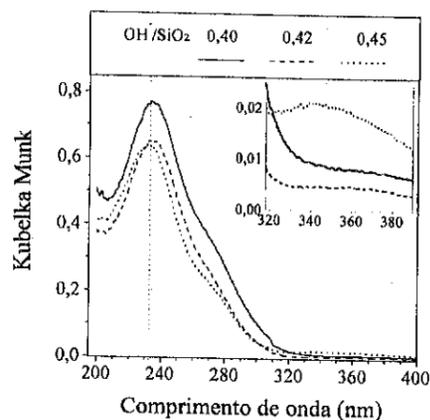


Figura 8- Espectros de reflectância difusa na região do UV- Visível de amostras obtidas com diferentes razões OH/SiO<sub>2</sub>.

Os espectros de UV-Vis (Figura 8) foram tratados pela equação de Kubelka-Munk [9] a fim de que correspondessem a uma escala de reflectância difusa. Como pode ser verificado, os espectros apresentam a banda correspondente à presença de Ti na rede zeolítica, especialmente em coordenação tetraédrica (230 nm), possivelmente devido à presença de água nas amostras (na amostra hidratada, o átomo de Ti apresenta-se penta ou hexacoordenado). Observa-se no espectro principal que a amostra preparada com OH/SiO<sub>2</sub> de 0,40 apresenta a banda mais intensa que as demais, o qual implica numa maior incorporação de Ti. De fato, conforme mostrado na Figura 7, esta amostra possui maior teor de Ti no sólido.

A ampliação da Figura 8 mostra a região do espectro típica para a anatase. Nessa região verifica-se que as amostras preparadas com menor basicidade não apresentam esse tipo de espécie de Ti, a qual, no entanto, é formada em pequenas proporções para a amostra obtida com OH/SiO<sub>2</sub> = 0,45.

#### 4. CONCLUSÕES

O incremento da basicidade diminui o tempo de indução e favoreceu a formação de cristais com alta cristalinidade para tempos de cristalização mais baixos.

Com tempos de cristalização prolongados (132-180 h), os maiores rendimentos em material sólido de alta cristalinidade foram obtidos para a razão OH/SiO<sub>2</sub> = 0,40.

Os espectros de infravermelho indicaram que as amostras sintetizadas em condições menos básicas incorporaram mais Ti na estrutura.

Os espectros de UV-Vis mostraram que a formação de anatase só ocorre nas amostras sintetizadas a partir de misturas reacionais com razão OH/SiO<sub>2</sub> > 0,42.

A quantidade de Ti no sólido aumenta para razões OH/SiO<sub>2</sub> menores.

O material formado apresenta morfologia uniforme e o tamanho das partículas está de acordo com os resultados encontrados na literatura.<sup>4</sup>

#### 5. REFERÊNCIAS

1. Barrer R. M. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites" Academic Press, London, 1982.
2. A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Gracés, M. M. Olken, *Nature* **365** (1993) 239.
3. B. Notardi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1987) 413.
4. M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **13** (1993) 82-87
5. A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1995) 1635.
6. G. Belussi, A. Carati, M.G. Clerici and A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal* **63** (1991) 421
7. S. L. Jahn, D. Cardoso, *Zeolites* **19** (1998) 416-421
8. J. P. van den Berg, P. C. de Jong-Versloot, J. Keijsper, M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1988) 85.
9. D. Judd, and G. Wyszecki, *Color in Business, Science and Industry*, John Wiley & Sons, New York, 1975.

Oxidação do ciclohexeno com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre catalisadores [Ti,Al]-Beta sintetizados com H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>

- Sérgio Luiz Jahn<sup>1</sup>
- Dilson Cardoso<sup>2</sup>

**RESUMO**

Neste trabalho são apresentados resultados da oxidação do ciclohexeno empregando peróxido de hidrogênio como oxidante e [Ti,Al]-Beta como catalisador, sintetizados com diferentes fontes de Ti: o ortotitanato de tetractila e o ácido hexafluortitanico. Constatou-se que a atividade específica inicial dos sítios de Ti cai com o aumento do teor de titânio no sólido e é pouco afetada pela fonte de titânio utilizado. Amostras sintetizadas com maiores períodos de cristalização foram mais ativas e apresentaram maior seletividade a óxido de ciclohexeno. Além das suas vantagens na síntese, o H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> revelou ser uma boa fonte de Ti, pois as amostras com ele sintetizadas apresentam menor grau de desativação que as preparadas com TEOT.

**ABSTRACT**

In this work are presented results of catalytic evaluation of zeotypes [Ti,Al]-Beta, synthesized with hexafluorotitanic acid and tetraethylorthotitanate, in the ciclohexene oxidation using hydrogen peroxide as oxidant. It was verified that the initial activity decrease with the increase of the titanium contents in the solid and practically it is not affected by titanium source used. Samples synthesized with larger crystallization periods were more active and presented larger selectivity to ciclohexene oxide. It was verified that samples synthesized with H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> present smaller decrease in the activity than those synthesized with TEOT.

**INTRODUÇÃO**

A incorporação de titânio na rede de peneiras moleculares com caracter hidrofóbico, tem merecido considerável atenção devido às propriedades catalíticas destes materiais em reações de oxidação empregando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. As peneiras moleculares contendo titânio inicialmente estudadas foram a TS-1 e a TS-2, com microporos de diâmetro médio (~5.5Å) e estrutura MFI [1] e MEL [2] respectivamente. Devido a Ti-Beta possuir um sistema de canais tridimensionais e microporos de diâmetro grande (~7.5Å), ultimamente ela tem sido muito estudada [3] pois é mais ativa que a TS-1 na oxidação de compostos de maior diâmetro cinético, como os alcanos cíclicos e ramificados[4].

A síntese de titano-silicatos é normalmente realizada utilizando ortotitanato de tetractila (TEOT) como fonte de titânio o qual, além de ser relativamente dispendioso, exige cuidados especiais para evitar sua hidrólise durante o manuseio. Em trabalho anterior [5] foram apresentados resultados de síntese da [Ti,Al]-Beta utilizando nova

<sup>1</sup> DTPI/CT/Universidade Federal de Santa Maria, S. Maria, RS

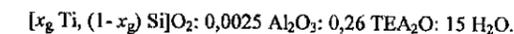
<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos,

fonte de titânio, o ácido hexafluortitanico, o qual contorna os citados problemas. Por ser um método novo de síntese, as suas propriedades catalíticas ainda não são conhecidas.

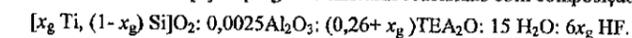
Assim, neste trabalho compara-se a atividade catalítica dessas amostras com as preparadas pelo método convencional, utilizando-se como reação modelo a oxidação do ciclohexeno empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Foram avaliadas a influência do tempo de cristalização e do teor de titânio presente nas amostras, comparando-se os resultados de atividade por átomo de titânio e da seletividade da reação.

**EXPERIMENTAL**
**Síntese**

As peneiras moleculares [Ti,Al]-Beta denominadas de série A, sintetizadas pelo método tradicional empregando TEOT como fonte de titânio, foram obtidas segundo procedimento proposto em trabalho anterior [8], com misturas reacionais tendo a composição:



As peneiras da série H foram sintetizadas com o ácido hexafluortitanico conforme trabalho anterior [5] empregando misturas reacionais com composição:



O teor de titânio,  $x_g$  foi variado entre 0,008 e 0,032, tendo-se acrescentado o mesmo número de equivalentes em (TEA)<sub>2</sub>O, com a finalidade de neutralizar os prótons provenientes da fonte de titânio utilizada, o H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

Para esta síntese foram empregados: Sílica (Aerosil 380, Degussa), solução aquosa a 35% hidróxido de tetraetilamônio (Aldrich), nitrato de alumínio nonahidratado (Merck). O ácido hexafluortitanico foi obtido [6] por dissolução de dióxido de titânio (Degussa) em um excesso de ácido fluorídrico (Merck a 40%) no interior de copos de PTFE, sendo o excesso de HF eliminado por aquecimento, por algumas horas, a 100°C.

Os demais detalhes da síntese da [Ti,Al]-Beta estão descritos em trabalhos anteriores [5,8]. As amostras empregadas para o ensaio catalítico foram calcinadas a 500°C sob ar para a remoção do direcionador.

**Caracterização**

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X em um difratômetro Philips PW1710, utilizando o método do pó e radiação do CuK $\alpha$ . A cristalinidade foi estimada pela razão entre a área do pico a  $2\theta \approx 22,4^\circ$  da amostra em análise e a de uma amostra padrão (A08, Tabela 1). Os teores de Ti e Al no sólido foram determinados por Espectroscopia de Emissão de Plasma (IPC). O tamanho médio das partículas foi determinado medindo no mínimo 300 partículas distribuídas em pelo menos 3 micrografias, obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss DSM 960. A caracterização destes catalisadores por espectroscopia com reflectância difusa na região do infravermelho e do ultravioleta-visível, necessária para comprovar a incorporação do Ti na estrutura da peneira molecular, foi apresentada em trabalhos anteriores [5,8].

**Atividade Catalítica**

A oxidação do ciclohexeno foi conduzida a 60 °C em um balão contendo três bocas, imerso em banho termostatizado, às quais foram adaptados: um termômetro, um

septo para amostragem dos produtos e um condensador em refluxo. Em um experimento típico, 100 mg de catalisador, 5 mmois de  $H_2O_2$  (solução a 30%) e 20 mmois de ciclohexeno eram adicionados a 30 ml de acetonitrila, utilizada como solvente. Durante a reação foram realizadas amostragens com auxílio de seringa, as quais eram pesadas e a elas misturadas uma pequena quantidade de n-octano ( $\approx 10$ mg), utilizado como padrão interno para calcular as quantidades de substrato e produtos. A análise quantitativa foi realizada em um cromatógrafo Variam modelo 3400 com detector de ionização de chama e coluna capilar HP-1 de 50m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e filme com espessura de 1 $\mu$ m. Os produtos de reação foram identificados por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (HP5970B), utilizando um cromatógrafo HP5890 série II com coluna capilar HP-1 de 12,5 m de comprimento. O teor de  $H_2O_2$  não consumido, presente no meio reacional, foi determinado por titulação iodométrica [9].

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes definições: Atividade Específica ( $X_C/Ti \cdot h$ )= razão entre o número de moles de substrato convertido por hora por mol de titânio presente no catalisador; Eficiência consumo  $H_2O_2$ , % =  $H_2O_2$  consumido na formação de produtos/  $H_2O_2$  inicial.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Síntese

Na Tabela 1 são apresentadas a composição química de amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$ , como fonte de titânio [5] (série H) e com TEOT (série A) assim como o diâmetro médio das partículas. Nas condições de síntese utilizadas neste trabalho, a estrutura BEA foi a única fase cristalina formada não se verificando a formação preferencial de nenhum de seus polimorfos. A cristalinidade relativa das amostras, em relação ao padrão (A08), foram superiores a 90%.

Tabela 1 - Composição química da [Ti,Al]-Beta obtida com diferentes teores de Ti,  $x_g$ , e tempo de cristalização.

Amostra	100* $x_g$	Tempo	$P_{Ti}$ %	$I_{Ti}$ %	$P_{Al}$ %	$I_{Al}$ %	Si/Ti	Ti/Al	Si/Al	$\phi^{\Omega}$ nm
A08	0,8	60 h	1,47	49	2,28	99	66,8	0,64	42,8	190
A16	1,6	84 h	2,21	33	2,31	100	44,1	0,96	42,3	190
A32	3,2	96 h	3,10	26	2,34	100	31,5	1,32	41,6	240
A16L <sup>+</sup>	1,6	192 h	2,62	39	1,23	100	37,7	2,13	80,3	250
H08	0,8	60 h	1,36	37	2,69	99	70,9	0,51	36,2	210
H16	1,6	72 h	2,10	34	2,33	98	46,5	0,90	41,9	180
H32	3,2	96 h	3,09	33	1,56	100	31,9	1,98	63,3	170
H16L <sup>+</sup>	1,6	192 h	2,71	45	1,18	100	34,4	2,30	81,5	240

\* $P_M$  = % molar do metal no sólido (Ti, Al ou Si), \* $I_M$  = % mássica incorporado no sólido  
 $\phi^{\Omega}$  = Diâmetro médio das partículas L<sup>+</sup> = longo período de cristalização

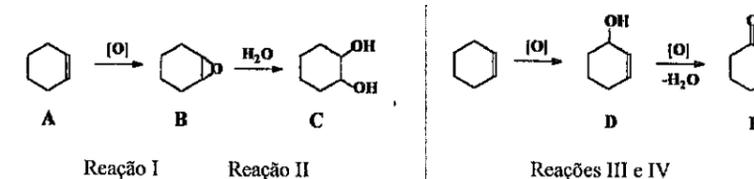
Pode-se observar na Tabela 1 que, em todas as amostras, cerca de 100% do alumínio ( $I_{Al}$ ) presente na mistura reacional foi incorporado ao sólido, confirmando a importância desse elemento para a formação da estrutura BEA. A medida que se

aumenta o teor de Ti na mistura reacional há um aumento do seu teor no sólido. No entanto, no máximo 50% do titânio incorporou-se ao sólido,  $I_{Ti}$ , e esta porcentagem diminui quando seu teor é aumentado no meio reacional. O resultado com as sínteses realizadas com  $x_g = 0,016$  de titânio mostram que aumentando-se o tempo de cristalização há pequeno aumento na incorporação desse elemento no sólido. Conforme comprovado em trabalhos anteriores [5,8], o titânio presente nestas amostras está incorporado na estrutura da peneira molecular.

Em decorrência da maior incorporação do Ti e do Si, a medida que se aumenta o teor de Ti na mistura reacional, a razão Si/Al e Ti/Al nos sólidos aumenta, tornando-os portanto mais hidrofóbicos.

### Atividade catalítica

Na oxidação do ciclohexeno com peróxido de hidrogênio como oxidante e Ti-Beta como catalisador, além do óxido de ciclohexeno, principal produto da reação, foram identificados o 1,2-ciclohexanodiol e pequenas quantidades de: 1-ciclohexenol, 1-ciclohexenona e 2-hidroxiciclohexanona. O óxido de ciclohexeno (composto B na Reação I) é o produto primário formado pela reação do  $H_2O_2$  na dupla ligação do ciclohexeno, catalisada pelos sítios redox do catalisador Ti-Beta (Reação I). A seguir, na presença de moléculas de água e de sítios ácidos do catalisador, ocorre a abertura do anel do epóxido levando à formação de glicol (produto C). Paralelamente às reações na dupla ligação, ocorreu a oxidação no anel, em posição alílica, catalisada pelos sítios redox, resultando na formação de 2-ciclo-hexen-1-ol (Reação II, D) e seu produto de oxidação, a 2-ciclo-hexen-1-ona (Reação IV, E).



### Atividade dos catalisadores

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados resultados da conversão do ciclohexeno e da atividade específica ( $X_C/Ti \cdot h$ ), respectivamente, de amostras da séries A e H, estas últimas sintetizadas com diferentes teores de titânio e tempos de cristalização. Pode-se observar na Figura 2 que a atividade de todas as amostras cai rapidamente nos 30 primeiros minutos da reação, resultando em uma diminuição da taxa de crescimento da conversão (Figura 1). Embora os catalisadores H08, H16 e H32 possuam crescentes teores de Ti (Tabela 1) suas conversões não diferem muito em consequência da diminuição da atividade específica dos sítios de Ti (Figura 2).

O catalisador H16L, no entanto, apesar de não possuir teor de Ti muito distinto ao H16, apresenta uma conversão muito superior a este último e uma atividade específica quase três vezes maior. Ambos catalisadores foram obtidos a partir da mesma mistura reacional, mas o H16L foi preparado com um período de cristalização bem mais longo, período no qual houve mais incorporação de Ti e Si ao sólido. A razão Si/Al e Ti/Al são muito maiores no catalisador H16L propiciando um ambiente mais hidrofóbico e portanto mais apropriado para a adsorção do ciclohexeno. Pode ser

verificado nas Figuras 1 e 2 que o catalisador A16L, preparado também com maiores tempos de cristalização, apresentou comportamento semelhante ao H16L.

Com o objetivo de verificar a hidrofobicidade da [Ti,Al]-Beta, Blasco e colaboradores [10] realizaram ensaios onde relacionaram a quantidade de água adsorvida por este material com os teores de titânio e alumínio presentes no sólido. Estes autores verificaram que com a diminuição do teor de ambos elementos no sólido ocorria uma redução na quantidade de água adsorvida pela amostra, decorrente do aumento da hidrofobicidade do sólido.

Assim, tomando como base as observações de Blasco e Colaboradores [10], pode-se afirmar que as amostras H16L e A16L são mais hidrofóbicas que as correspondentes H16 e A16. Aliado a este fato tem-se que, amostras sintetizadas com períodos de cristalização maiores que 96h o teor de alumínio nas camadas externas é bastante baixo [7-8], fazendo com que nessa região, onde ocorre grande parte da reação, o caráter hidrofóbico é mais acentuado. Então, o maior caráter hidrofóbico (apolar) das amostras H16L e A16L propicia condições para que a concentração de substrato, com caráter apolar, no interior dos poros dessas amostras seja superior ao das obtidas com menores períodos, fazendo com que os átomos de titânio sejam mais efetivos para a conversão do substrato.

Na Figura 3 é apresentada a atividade específica dos sítios catalíticos no início de reação, em função do teor de titânio no sólido (amostras da série Hx e Ax, onde x indica que o teor de Ti é variável). Pode-se observar nessa Figura que a atividade inicial diminui com o aumento do teor de titânio no sólido. Verifica-se também que, a atividade inicial das amostras da série H e A, com teores de titânio próximos, são praticamente iguais, mostrando que as características intrínsecas das amostras é a mesma, independente da fonte de Ti utilizada. Tendo em vista que a inserção do Ti na rede zeolítica cria polaridade na rede, a queda na atividade com o aumento do teor de titânio pode ser atribuída ao aumento da hidrofobicidade [10], levando a que a concentração do substrato, que possui caráter apolar, seja reduzido no interior dos

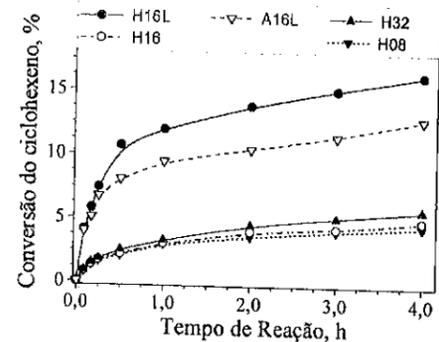


Fig. 1- Conversão em função do tempo de reação.

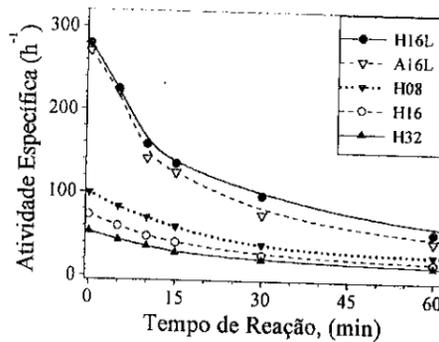


Fig. 2- Atividade específica de algumas amostras da série A e H em função do tempo de reação.

canais dos catalisadores. A Figura 3 mostra também que os sítios dos catalisadores preparados com tempos mais longos de cristalização (H16L e A16L) são muito mais ativos devido à maior hidrofobicidade, como já discutido anteriormente.

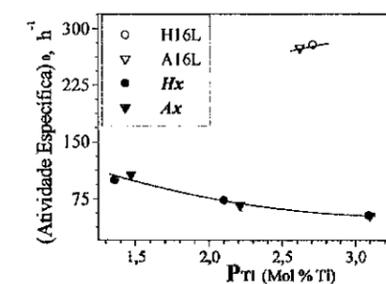


Fig. 3 -Influência do teor de Ti na atividade específica inicial, A<sub>0</sub>.

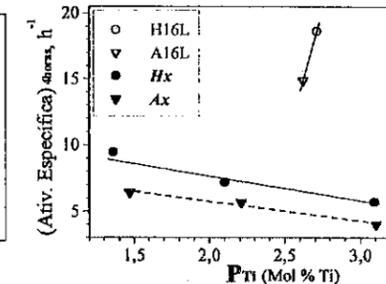


Fig. 4- Influência do teor de Ti na atividade específica, após 4h de reação, A<sub>4h</sub>.

Na Figura 4 verifica-se que a atividade específica dos catalisadores após 4 horas de uso, segue a mesma tendência que a atividade inicial, ou seja, A<sub>4h</sub> diminui com o aumento do teor de Ti no sólido. No entanto, agora as atividades dependem da fonte de Ti utilizada na síntese e os catalisadores da série H apresentam conversão específica superior aos da série A. A maior atividade dos catalisadores da série H não pode ser atribuída a uma maior concentração do peróxido no meio reacional, pois, para as amostras das duas séries com conteúdos de Ti próximos, as conversões do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não são muito diferentes (Tabela 2).

Assim, possivelmente, a maior desativação das amostras da série A poderia ser atribuída à presença de um maior número de defeitos estruturais (SiOH) que as amostras da série H, tornando-as mais polares e fazendo com que os produtos de reação (polares) sejam adsorvidos mais fortemente, dificultando o acesso do substrato aos sítios catalíticos.

Tabela 2 - Conversão do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Amostra	P <sub>Ti</sub>	X <sup>*</sup> <sub>H2O2</sub>	Amostra	P <sub>Ti</sub>	X <sup>*</sup> <sub>H2O2</sub>
A08	1,47	53	H08	1,36	45
A16	2,21	60	H16	2,10	49
A32	3,10	64	H32	3,09	57
A16L	2,62	90	H16L	2,71	90

\* = Conversão do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após 4h de reação.

**Seletividade da reação**

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados resultados da influência do tempo de reação na seletividade entre produtos resultantes da oxidação na dupla ligação (Reações I e II) e no anel (Reação III e IV), para amostras sintetizadas com x<sub>g</sub>=0,016 das séries H e A com diferentes tempos de cristalização. Observa-se na Figura 5 que, nos primeiros

minutos de reação, a seletividade dos catalisadores H16L e A16L a produtos de oxidação na dupla ligação está na ordem de 100%, o que está de acordo com a hipótese que o óxido de ciclohexeno seja o principal produto primário. Para tempos mais longos de reação, a seletividade dos citados catalisadores a esses produtos cai e a de produtos de oxidação direta no anel (2-ciclo-hexeno-1-ol e 2-ciclo-hexeno-1-ona) aumenta, para ambas fontes de Ti usadas na síntese dos catalisadores. Nas figuras 5 e 6 verifica-se ainda que a amostra H16, sintetizada com  $H_2TiF_6$  como fonte de titânio e menores tempo de cristalização, apresenta maior seletividade à oxidação da dupla ligação que a A16, sintetizada com TEOT.

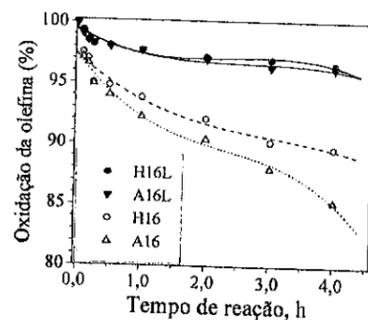


Figura 5- Seletividade a epóxido

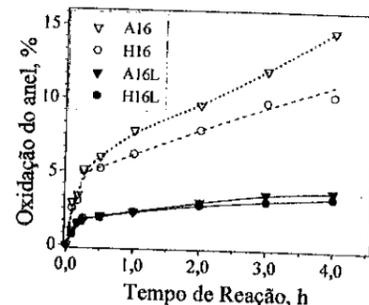


Figura 6- Oxidação no anel do ciclohexeno

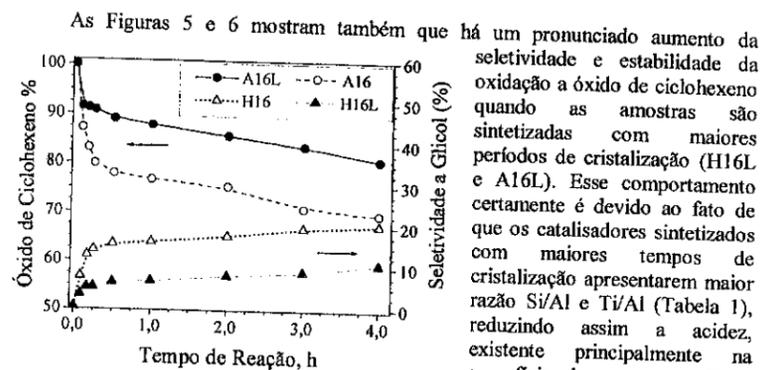


Figura 7- Seletividade a óxido de etileno (●) e a glicol (Δ).

As Figuras 5 e 6 mostram também que há um pronunciado aumento da seletividade e estabilidade da oxidação a óxido de ciclohexeno quando as amostras são sintetizadas com maiores períodos de cristalização (H16L e A16L). Esse comportamento certamente é devido ao fato de que os catalisadores sintetizados com maiores tempos de cristalização apresentam maior razão Si/Al e Ti/Al (Tabela 1), reduzindo assim a acidez, existente principalmente na superfície das partículas [7,8]. Aparentemente, a presença de sítios ácidos de Brønsted, gerados pela presença de alumínio na rede zeolítica, além de promover a já conhecida abertura do grupo epóxi e formação de glicol, de alguma forma favorece também a reação de oxidação direta na posição alílica do anel. Pelo mesmo motivo, na distribuição dos produtos da oxidação da ligação dupla do ciclohexeno, há mais formação de epóxido do que glicol, nos catalisadores preparados com maior tempo de cristalização e no catalisador H16L, preparado a partir do ácido hexafluortitânico (Figura 7).

## CONCLUSÕES

Neste trabalho observou-se que o aumento do teor de titânio no sólido, para amostras obtidas em tempos de cristalização próximos, acarreta diminuição da atividade específica inicial dos átomos de titânio, independente do método de síntese, decorrente da diminuição do caráter hidrofóbico das amostras.

Amostras sintetizadas com maiores períodos de cristalização apresentaram maior atividade e seletividade na oxidação do ciclohexeno, que aquelas obtidas em períodos menores. Tal comportamento foi atribuído ao aumento da hidrofobicidade, decorrente principalmente da redução do teor de alumínio global e superficial. A Ti-Beta sintetizada com  $H_2TiF_6$  apresentou maior atividade, seletividade e menor desativação que a preparada com TEOT.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Pat. 4410501, 1983.
- 2 J. S. Reddy and R.J. Kumar, J. Catal., 1991, 130, 440.
- 3 M.A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 589.
- 4 A. Corma, M.A. Cambor, P. Esteves, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Catal., 1994, 145, 151.
- 5 S. L. Jahn, D. Cardoso, Proceedings of 12th International Zeolite Conference, Baltimore, EUA, 1998 (em impressão).
- 6 A. Lopez, M.H. Tuilier, J.L. Guth, L. DelMotte and J.M. POPA. J. Solid State Chemistry, 1993, 102, 480.
- 7 Cambor, M. A., Corma, A., Pérez-Pariente, J., Zeolites, 1993, 13, 82.
- 8 Jahn, S. L., Pedro A. P. Nascente, P.A.P. and Cardoso, D. Zeolites, 19, 416-421, 1997.
- 9 N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E. S. Godinho e J.S. Barone. Química Analítica Quantitativa Elementar, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, pg. 201.
- 10 T. Blasco, M.A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, and S. Valencia. Phys. Chem. B 102, 75, 1998.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE  
 Acilação do Fenol por Ácido Acético sobre Zeólita Y

• E. V. Sobrinho<sup>1</sup>, D. Cardoso<sup>2</sup>, E. F. Souza-Aguiar<sup>3</sup>, M. Guisnet<sup>4</sup>

**RESUMO**

Zeólitas Y desaluminizadas por tratamentos hidrotérmicos (USY) e em seguida por lixiviação com ácido (ADZ) foram testadas na acilação do fenol com ácido acético em fase gasosa. O principal produto da reação foi o acetato de fenila (PA). A lenta formação de o- e p-hidroxiacetofenona (HAP) se deu pela transformação monomolecular e bimolecular, respectivamente, do PA - Rearranjo de Fries. A velocidade de formação das HAPs atinge um valor máximo para o intervalo de teor de Al estudado, atribuído à variação do volume de mesoporos (fator acessibilidade). Verificou-se, ainda, que mesmo a baixas conversões a relação orto/para - HAP foi sempre maior que o valor de equilíbrio.

**ABSTRACT**

Y zeolites dealuminated by hydrothermal treatments (USY) and by acid leaching (ADZ) were used for the transformation of phenol and acetic acid mixture in gas phase. Phenyl acetate (PA) was the main reaction product. O- and p-hydroxyacetophenone (HAP) resulted from the intramolecular and intermolecular transformation of the PA (Fries Rearrangement), respectively. The acid leaching of the USY samples increases significantly the activities, which can be related to an increase in the accessible pore volume owing to the elimination of extra framework aluminum species.

**1. Introdução**

A acilação de aromáticos é bastante importante em várias áreas da química fina, uma vez que tanto fragrâncias sintéticas como intermediários para produtos farmacêuticos possuem grupos acila. As reações de acilação de Friedel-Crafts são geralmente realizadas na presença de haletos de acila ou ácidos carboxílicos como agentes acilantes. Nos últimos anos, diferentes zeólitas têm sido empregadas como catalisadores ácidos no estudo deste tipo de reação<sup>1-8</sup>. Em especial, a acilação do fenol (P) com ácido acético (AA) resulta em acetato de fenila (PA), orto-hidroxiacetofenona (o-HAP) e para-hidroxiacetofenona (p-HAP). Os dois últimos produtos (HAPs), também obtidos pela transformação do PA, são de grande interesse para a indústria farmacêutica (aspirina e paracetamol, respectivamente)<sup>4,6-8</sup>. Os principais resultados encontrados na literatura mostram que o PA (formado por esterificação ou acilação-O) e a o-HAP (formada por acilação-C) são produtos primários da reação, sendo que a acilação-O é cerca de vinte vezes mais rápida<sup>9</sup> que a acilação-C. O acetato de fenila, por sua vez, pode se transformar em orto e para-HAP através do rearranjo de Fries<sup>2,5,7,8,14,15</sup>.

<sup>1</sup> DEQ - CTEC - UFAL

<sup>2</sup> Departamento de Eng. Química - Universidade Federal S. Carlos

<sup>3</sup> Dicat - Cenpes - Petrobrás

<sup>4</sup> URA CNRS350 - Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers, França

Diferentes zeólitas (USY, ZSM-5 e Beta) já foram empregadas nas reações de acilação do fenol e de rearranjo de Fries em fase líquida na presença de diferentes solventes polares ou não polares. A zeólita Beta se mostrou a mais ativa entre os catalisadores estudados, podendo apresentar para-seletividade em alguns casos, sendo influenciada fortemente pelo tipo de solvente<sup>6,10-12</sup>. Estudos sobre a acilação do fenol com ácido acético em fase gasosa, utilizando a zeólita ZSM-5, mostraram uma certa seletividade a o-HAP, o que foi atribuído a uma pronunciada estabilização do estado de transição para a formação desta espécie. Ainda, este fato confirma o mecanismo proposto de que a formação da p-HAP passa por uma reação bimolecular envolvendo espécies intermediárias volumosas<sup>8,9,13-15</sup>, como mostra o esquema 1.

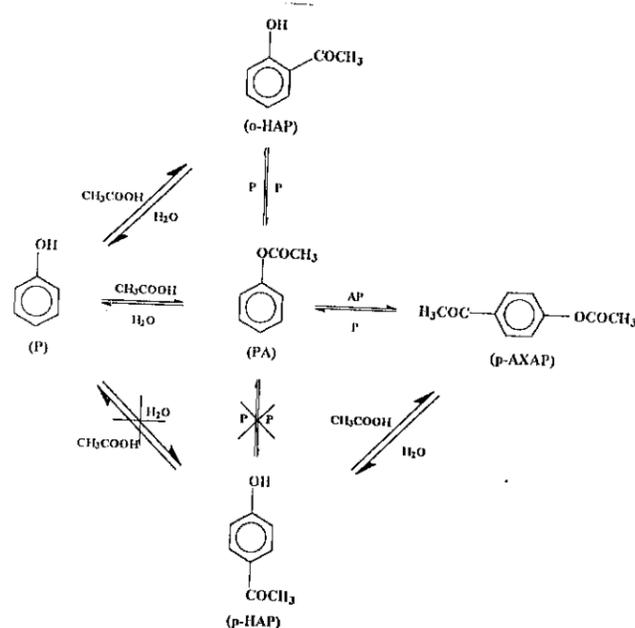
Dando continuidade aos trabalhos anteriores, este trabalho foi realizado com o objetivo de verificar como se passa a reação de acilação do fenol com ácido acético em fase gasosa sobre zeólitas Y desaluminizadas.

**2. Parte Experimental**

As amostras de zeólita Y desaluminizadas foram obtidas por tratamentos combinados - hidrotérmico/ácido - em série, partindo-se de uma zeólita NaY comercial (Si/Al=2,81; 12,8%Na<sub>2</sub>O). Esta amostra sofreu uma troca-iônica semi-contínua com uma solução de NH<sub>4</sub>Cl 16% (p/p), 60°C, pH = 4 e razão NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> igual a 10. A amostra obtida, NH<sub>4</sub>NaY, foi submetida a um tratamento hidrotérmico, por 90min, num calcinador cilíndrico rotativo (650°C), com injeção de vapor d'água superaquecido (200°C), pressão atmosférica. A amostra resultante, agora USY1, foi então submetida a uma lixiviação com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25%, 70°C, pH = 2,5 por 30 minutos, gerando a amostra ADZ1. Foram realizados, ainda, mais três ciclos com a mesma seqüência, tratamento hidrotérmico (amostras USY2 e USY3) e lixiviação ácida (amostras ADZ2 e ADZ3), respectivamente. A única variação foi a quantidade de ácido utilizada, controlada pelo pH, sendo pH = 2 para o segundo ciclo, pH = 1,5 para o terceiro ciclo. Após todos estes tratamentos, os teores de sódio das amostras foram reduzidos a valores menores que 0,1% (Na<sub>2</sub>O) através de trocas-iônicas com NH<sub>4</sub>Cl intercaladas com calcinações a 300°C.

As amostras assim obtidas foram caracterizadas por diferentes técnicas físico-químicas e os principais resultados estão apresentados na tabela 1. Maiores informações sobre a preparação e caracterização destas amostras já foram registrados por E.V. Sobrinho et al<sup>16,17</sup>.

A acilação do fenol (P) por ácido acético (AA), sobre as amostras de zeólita Y, foi realizada em um micro-reator de leito fixo à 280°C, empregando-se uma mistura equimolar de fenol (Prolabo 95%) e ácido acético (Aldrich 99%) a vazão de 2ml/h, razão molar N<sub>2</sub>/[P+AA] igual a 9 e massa de catalisador entre 0,02 e 0,5g. Os produtos foram coletados após condensação num banho de gelo e analisados num cromatógrafo a gás (Varian3300 FID, equipado com uma coluna capilar CPSil5 CB 25m). Os catalisadores foram empastilhados e peneirados a uma granulometria entre 0,2 e 0,4mm. Foram utilizados reatores de diferentes diâmetros afim de se obter um leito catalítico com espessura entre 1 e 2mm.



Esquema 1 : Formação das hidroxiacetofenonas: (P) Fenol; (PA) Acetato de fenila; (o-HAP) o-Hidroxiacetofenona; (p-HAP) p-Hidroxiacetofenona; (p-AXAP) p-acetoxiacetofenona.

Tabela 1 : Características das amostras de zeólita Y desaluminizadas<sup>16,17</sup>

Amostra	DRX		FRX		RMN <sup>29</sup> Si		Adsorção de N <sub>2</sub>	
	%Crist	A <sub>0</sub> (Å)	Si/Al <sub>g</sub>	Si/Al <sub>f</sub>	V <sub>MICRO</sub>	V <sub>MESO</sub>		
NaY	100	24,63	2,8	2,7	0,326	0,031		
USY1	100	24,50	2,8	5,4	0,288	0,077		
ADZ1	110	24,50	3,8	5,6	0,326	0,092		
USY2	106	24,36	3,5	15,2	0,255	0,105		
ADZ2	119	24,34	11,2	16,2	0,358	0,191		
USY3	132	24,30	12,7	36,7	0,325	0,178		
ADZ3	126	24,30	27,8	33,5	0,360	0,188		

g = global, f = estrutura  
V<sub>MICRO</sub> e V<sub>MESO</sub> em cm<sup>3</sup>/g

### 3. Resultados e Discussão

Os produtos da acilação do fenol (P) com ácido acético (AA) para os catalisadores empregados durante este trabalho foram o acetato de fenila (PA), a o-hidroxiacetofenona (o-HAP), a p-hidroxiacetofenona (p-HAP) e traços de p-acetoxiacetofenona (p-AXAP). De acordo com o mecanismo de substituição eletrofílica do fenol, o isômero m-HAP não é formado (embora a fração molar no equilíbrio termodinâmico seja de 56%). Este resultado está de acordo com o esquema de reação (esquema 1).

A figura 1 apresenta a distribuição dos produtos da reação (PA, o-HAP e p-HAP) em função da conversão do P. O principal produto foi o PA, o qual se forma rapidamente como produto primário da reação. A o-HAP, produto secundário, possui velocidade de formação muito menor do que a velocidade de formação do PA, semelhante ao encontrado para a zeólita beta<sup>14</sup>. Isto confirma que a o-HAP se forma principalmente através da isomerização do PA (Rearranjo de Fries). Ainda, a p-HAP aparece em quantidades muito menores que a o-HAP, produto secundário da reação, também formado através da isomerização do PA.

A conversão do P e os rendimentos em PA, o-HAP, p-HAP e p-AXAP em função do tempo espacial (W/FAO) para a amostra ADZ1 estão mostrados na figura 2. Estes dados permitem calcular a atividade inicial do catalisador, assim como as velocidades de formação do PA e das HAPs. O mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras de zeólita Y desaluminizadas.

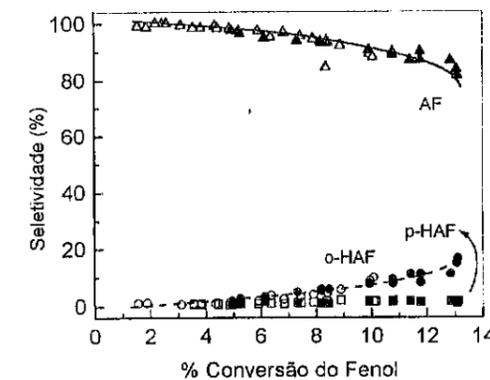


Figura 1: Produtos da acilação do P com AA sobre as zeólitas ADZ1 (□, ○, △) e ADZ3 (■, ●, ▲); PA (△, ▲), o-HAP (○, ●) e p-HAP (□, ■).

A figura 3 apresenta estas velocidades em função do teor de Al na rede das zeólitas Y desaluminizadas com ácido (série ADZ). Como podemos observar, a velocidade de formação do PA decresce quando o teor de Al na rede diminui, indicando que a formação do PA é influenciada principalmente pela densidade de sítios ácidos de Brønsted (proporcionais ao teor de Al na rede).

A velocidade de formação das HAPs, aumenta da amostra ADZ1 para a amostra ADZ2 e diminui da amostra ADZ2 para a amostra ADZ3, passando por um máximo de velocidade de formação destes produtos. Provavelmente, este comportamento pode ser relacionado ao fator acessibilidade, como no caso do craqueamento do triisopropilbenzeno (TIPB) sobre a mesma série de amostras (Souza-Aguiar et al.)<sup>18</sup>. Isto indica que a formação das HAPs (rearranjo de Fries do PA : \*mecanismo monomolecular para a formação da o-HAP; \*\*mecanismo bimolecular para a formação da p-HAP)<sup>2,7,8,15</sup> envolve intermediários mais volumosos que a formação do PA a partir do P e do AA (acilação-O).

A combinação dos dados de velocidades de formação do PA e das HAPs permite calcular a taxa de consumo do fenol sobre os catalisadores (figura 3). Embora, a amostra ADZ2 tenha um menor teor de Al (menor densidade de sítios ácidos de Brønsted) que a amostra ADZ1, elas possuem atividades catalíticas equivalentes. Isto pode ser explicado pelo fato de que a zeólita ADZ2 possui um volume de mesoporos maior que a zeólita ADZ1 (Tabela 1), caracterizando a influência do fator acessibilidade. A amostra ADZ3, por sua vez, possui um volume de mesoporos ainda maior que as amostras anteriores, porém, o teor de Al na rede é bastante reduzido, levando a uma queda de atividade catalítica (figura 3).

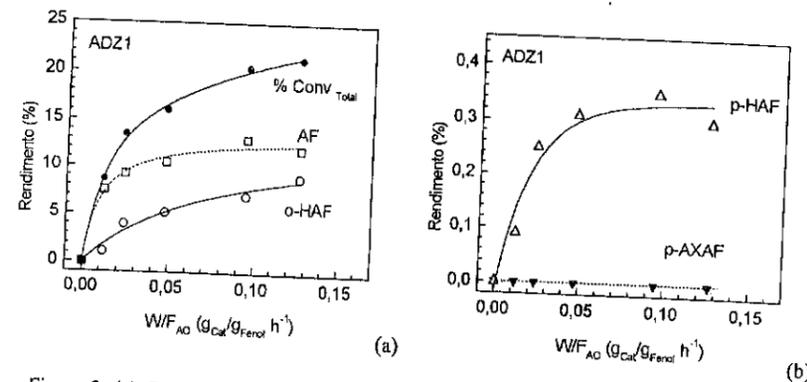


Figura 2: (a) Conversão do fenol (●), rendimento em PA (□) e rendimento em o-HAP (○); (b) rendimento em p-HAP (Δ) e rendimento em p-AXAP (▼); todos em função do tempo espacial para a zeólita ADZ1.

A tabela 2 apresenta as taxas de consumo do fenol, de formação do PA e de formação HAPs para os pares de amostras (USY e ADZ) com mesmo teor de Al na rede, mas com diferentes teores de Al fora da rede cristalina. A comparação entre estes catalisadores permite verificar que todas as taxas são reduzidas com a presença destas espécies extra-reticulares. Este fato, pode ser explicado pelo bloqueio parcial dos poros da zeólita com a presença de Al extra-rede, diminuindo o acesso das moléculas até os sítios ácidos mais internos. A variação do volume de micro e de mesoporos para estas amostras está representada na tabela 1. Observamos, ainda, que a diminuição do teor de Al na rede da amostra USY1 para a amostra USY2 (maior volume de mesoporos que a amostra anterior), leva a uma menor velocidade de formação do PA e uma maior

velocidade de formação das HAPs. Ou seja, mesmo com a presença de espécies extra-reticulares, é possível verificar o efeito do fator acessibilidade, já discutido para o caso das amostras ADZ.

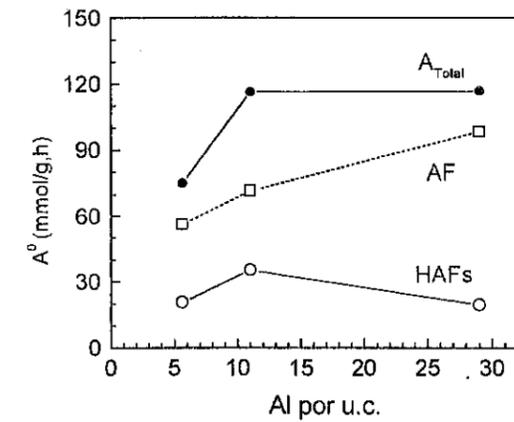


Figura 3: Taxa de reação (●) e velocidades de formação do PA (□) e das HAPs (○) em função do teor de Al na rede das zeólitas Y tratadas com ácido (série ADZ).

Tabela 2: Atividade catalítica (mmol/gh) da zeólita Y na acilação do fenol com ácido acético.

Amostra	A <sup>o</sup> <sub>Total</sub> (mmol/gh)	A <sup>o</sup> <sub>PA</sub> (mmol/gh)	A <sup>o</sup> <sub>HAPs</sub> (mmol/gh)
USY1	77,9	62,3	13,5
ADZ1	117,0	98,4	19,7
USY2	74,9	51,1	22,5
ADZ2	106,5	71,8	35,3

A<sup>o</sup><sub>Total</sub>: taxa de consumo de P  
 A<sup>o</sup><sub>PA</sub>: taxa de formação de PA  
 A<sup>o</sup><sub>HAPs</sub>: taxa de formação de HAPs

Por fim, a figura 4 mostra a razão o/p-HAP para as amostras ADZ1, ADZ2 e ADZ3. Verificamos que a razão o/p-HAP é sempre maior que o valor previsto para o equilíbrio termodinâmico. Verificamos, ainda, que o aumento da conversão leva ao crescimento da razão o/p-HAP. Este resultado é semelhante à orto-seletividade encontrada para a zeólita beta<sup>14,15</sup>. Embora não tenha sido possível observar alguma influência do teor de Al na rede das zeólitas Y.

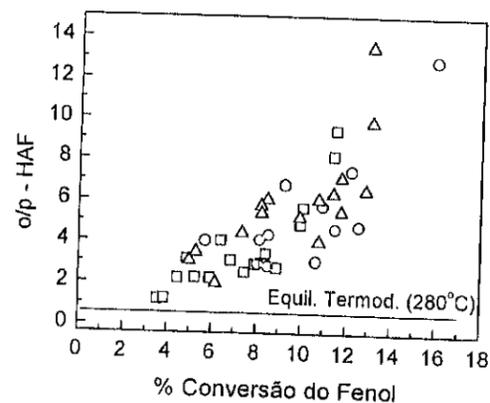


Figura 4: Razão o/p HAF para as zeólitas : (□) ADZ1, (○) ADZ2 e (Δ) ADZ3.

#### 4. Conclusões

Para todos os catalisadores, o PA (resultante da acilação-O) foi o principal produto, atingindo rapidamente o valor de equilíbrio. Em seguida, temos as HAPs como produtos secundários da reação, que se formam por rearranjo de Fries (isomerização do PA em o-HAP, via mecanismo monomolecular, e em p-HAP, via mecanismo bimolecular - confirmado pela presença de traços de p-AXAP).

A velocidade de formação das HAPs atinge um valor máximo para o intervalo de teor de Al estudado. Este comportamento da zeólita Y foi previsto anteriormente pelo craqueamento do triisopropilbenzeno (E.F. Souza-Aguiar et al.)<sup>18</sup>. A lixiviação ácida conduz a um aumento do volume de micro e mesoporos, favorecendo a acessibilidade das moléculas ao interior da zeólita. A presença de espécies de Al fora da rede nas zeólitas Y promove a redução da sua atividade, bloqueando parcialmente os poros destas zeólitas.

#### 5. Agradecimentos

Nossos sinceros agradecimentos à CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

#### 6. Bibliografia

- (1) B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier and P. Geneste, *J. Org. Chem.*, 51, (1986), 2128.
- (2) Pouilloux, N.S. Gnep, P. Magnoux and G. Pérot, *J. Mol. Catal.*, 40, (1987), 231.
- (3) C. Gauthier, B. Chiche, A. Finiels and P. Geneste, *J. Mol. Catal.*, 50, (1989), 219.
- (4) W.H. Hölderich and H. van Bekkum, *Zeolites in Organic Synthesis*, in: H. van Bekkum et al. eds., *Stud. Surf. Sc; Catal.* 58, (1991), 631.
- (5) A. Corma, M.J. Climent, H. Garcia and J. Primo, *Appl. Catal.*, 49, (1989), 109.
- (6) H. van Bekkum, A.J. Hoefnagel, M.A. van Koten, E.A. Gunnewegh, A.H.G. Vogt

- and H.W. Kouwenhoven, *Zeolite Catalyzed Aromatic Acylation and Related Reactions*, in: T. Hattori et al. eds., *Stud. Surf. Sc; Catal.* 83, (1994), 379.
- (7) I. Neves, F.R. Ribeiro, J.P. Bodibo, Y. Pouilloux, M. Gubelmann, P. Magnoux, M. Guisnet and G. Pérot, in: R. von Ballmos et al. eds., *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Zeol. Conf.*, Montreal 1992, II, (1993), 543.
  - (8) I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Pérot, F.R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.* 93, (1994), 169.
  - (9) M. Guisnet, D. B. Lukyanov, F. Jayat, P. Magnoux and I. Neves, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, (1995), 1624.
  - (10) G. Harvey and G. Mader, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 57, (1992), 862.
  - (11) G. Harvey, A.H.G. Vogt, H.W. Kouwenhoven and R. Prins, in: R. von Ballmos et al. eds., *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Zeol. Conf.*, Montreal 1992, II(1993)B3.
  - (12) F. Jayat, M.J. Sabater Picot and M. Guisnet, *Catal. Letters* 41, (1996), 181.
  - (13) I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Pérot, F.R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 717.
  - (14) E.V. Sobrinho, D. Cardoso, E.F. Souza-Aguiar, M. Guisnet e F. Jayat, 9<sup>o</sup> Cong. Brasil. de Catálise, Águas de Lindóia SP 1997, (1997)
  - (15) E.V. Sobrinho, D. Cardoso, E.F. Souza-Aguiar, M. Guisnet e F. Jayat, in: *Proceedings of 12 International Zeolite Conference, 1998 Baltimore* (em impressão)
  - (16) E.V. Sobrinho, *Preparação e Caracterização de Zeólita Y com Alto Teor de Si Obtida por Desaluminização em Série*, Dissertação de Mestrado, PPG-EQ - UFSCar, 1993.
  - (17) E.V. Sobrinho, D. Cardoso, E.F. Souza-Aguiar, J. Gusmão, *Appl. Catalysis* 127 (1995) 157.
  - (18) E.F. Souza-Aguiar, M.L. Murta-Valle, E.V. Sobrinho and D. Cardoso, in L. Bonnevoit and S. Kaliaguine eds., *Stud. Sur. Sc. Cat.* 97 (1996) 417.

## Estudo da Isomerização Esqueletal de n-Butenos sobre H-ZSM-5

Mariana Só Martins Graziuso<sup>1</sup>  
 Carlos Alberto Krahl<sup>2</sup>  
 José Luiz Fontes Monteiro<sup>2</sup>

## RESUMO

A isomerização esqueletal dos n-butenos foi estudada sobre uma H-ZSM-5 comercial, com SAR igual a 48. Os testes catalíticos foram efetuados a 500°C, a 1 atm, com buteno-1 diluído em nitrogênio (na razão molar de  $N_2/C_4 = 3,1$ ) como reagente e para várias velocidades espaciais (WHSV = 97 a 1655 h<sup>-1</sup>). Neste testes avaliou-se a seletividade em isobuteno e as atividades de isomerização esqueletal, de isomerização da dupla (buteno-1  $\rightleftharpoons$  buteno-2) e de craqueamento. A influência da resistência à transferência de massa sobre a seletividade e a conversão foi estudada variando-se a vazão de buteno-1 sobre o catalisador, a WHSV constante, e concluiu-se que este efeito apenas afetava a atividade de isomerização da dupla nas condições utilizadas. Também foi realizado um teste exploratório a 350°C, onde observou-se um aumento na produção de hidrocarbonetos mais pesados, quando comparado aos testes a 500°C. Os resultados obtidos foram confrontados com os da literatura para esta e outras zeólitas.

## ABSTRACT

The skeletal isomerisation of n-butenes was studied over a commercial H-ZSM-5, with SAR equal to 81. The catalytic tests were carried out at 500°C, at 1 atm, with butene-1 as reagent, diluted with nitrogen ( $N_2/C_4 = 3.1$  mol/mol) and at several space velocities (WHSV = 97 to 1655 h<sup>-1</sup>). On these tests, the selectivity to isobutene and the activities for skeletal isomerisation, double-bond isomerisation (butene-1  $\rightleftharpoons$  butene-2) and cracking were evaluated. The influence of diffusion effects on selectivity and conversion was studied by varying the butene-1 flow rate over the catalyst at constant WHSV, and the conclusion was that only double bond isomerisation activity was affected under the conditions used. Also an exploratory test was performed at 350°C, for which an increase in heavy hydrocarbons production was observed, as compared to a test at 500°C. The results were compared to others from the literature obtained with this zeolite and with others.

## INTRODUÇÃO

As metas fixadas pelo Clean Air Act - emenda americana com o objetivo de garantir a qualidade do ar atmosférico, trouxeram modificações significativas à formulação da gasolina. As exigências feitas pelo CAA tornaram-se uma tendência mundial, e estão sendo seguidas por muitos países. Um dos principais pontos abordados diz respeito à redução da formação de monóxido de carbono por combustão incompleta; para isto um percentual alto de oxigênio tem sido exigido na gasolina. Muitos compostos oxigenados são utilizados na formulação da gasolina com o propósito de garantir o número de octanas adequado e atender os percentuais de oxigênio requeridos.

<sup>1</sup> PEQ/COPPE/UFRJ

<sup>2</sup> Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul - CIENTEC

Entre estes compostos utilizados, o MTBE - éter metil-t-butílico, é o que apresentou maior crescimento de demanda.

A produção de MTBE é feita a partir de metanol e isobuteno, via catálise ácida. O isobuteno, gerado em fornos de pirólise de nafta ou gasóleo e em unidade de craqueamento catalítico, é alimentado na unidade de MTBE sob a forma de corte C<sub>4</sub><sup>m</sup>. Mas apenas o isobuteno reage e, depois de separados, o MTBE e o metanol não reagidos, resta uma corrente rica em n-butenos. Portanto, a produção de MTBE está limitada pela quantidade de isobuteno disponível no mercado.

A principal rota investigada para suprir a demanda de isobuteno é a isomerização esqueletal de n-butenos. Esta reação se dá via íon carbênio e, portanto, necessita de um catalisador ácido. Este tipo de catalisador também promove várias reações indesejadas como o desproporcionamento e a oligomerização.

Há poucos anos atrás, muitos estudos na literatura apontaram as zeólitas de canais definidos por anéis de dez átomos como as mais seletivas em isobuteno na isomerização de n-butenos [1, 2]. A ZSM-5 é uma delas. A H-ZSM-5 tem sido utilizada em muitas pesquisas sobre a isomerização esqueletal dos n-butenos [3,4]. Ela possui um sistema bidimensional de canais definidos por anéis de dez átomos de oxigênio e é uma das mais conhecidas estruturas zeolíticas com aplicações em catálise. Desta forma, a avaliação da isomerização dos n-butenos sobre uma zeólita comercial H-ZSM-5 serviu de ponto de partida para um estudo mais abrangente da isomerização esqueletal de olefinas sobre algumas estruturas zeolíticas de poros médios. Entretanto, a ferrierita, entre as zeólitas de poros médios, é a que apresenta maior estabilidade e seletividade nesta reação.

## EXPERIMENTAL

Neste estudo utilizou-se uma amostra da ZSM-5 comercial produzida pela PQ Corporation, já na forma ácida, com SAR igual a 81. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo finíssimo, tipo U, a 500°C e a pressão atmosférica, por 3 horas, tendo como matéria-prima o gás buteno-1 (99,6%) diluído em nitrogênio na razão molar  $N_2/\text{buteno-1} = 3,1$ . A ativação da amostra também foi feita a 500°C por uma hora com fluxo de nitrogênio. Os gases produzidos foram amostrados na saída do reator, com microsseringas e em seguida analisados no cromatógrafo para gás - HP 5890 A, série II, equipado com detector de ionização de chama e uma coluna capilar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl. Além dos testes padrões, foi realizado um teste com temperatura de reação igual a 350°C e outro de longa duração a 500°C (8 horas com uma interrupção intermediária).

A composição química da amostra de ZSM-5 foi determinada por FRX (Fluorescência de Raios-X) e suas características texturais foram obtidas através de medidas de fisissorção de nitrogênio a 77 K em um ASAP 2000 da Micromeritics.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## Caracterização da amostra

Os resultados encontrados na análise textural da amostra de HZSM-5 (Tabela 1) para área B.E.T. e de microporos estão de acordo com os da literatura. As isotermas de adsorção e dessorção desta amostra apresentaram um aspecto de isotermas do tipo IV na classificação de Brunauer, com histerese, cuja característica é a existência de um

sistema mesoporoso, o que está em concordância com o volume de mesoporos apontado pelo método B.J.H.

A análise da composição química da zeólita utilizada apresentou os seguintes resultados: SAR (razão sílica/alumina) igual a 81 e percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior a 0,005%, o que confirma que a amostra está na forma ácida.

Tabela 1. Análise textural da amostra

Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	
	Microporos (t-plot)	mesoporos (B.J.H.)
B.E.T		
413	0,16	0,10

#### Avaliação catalítica

O desempenho da amostra de H-ZSM-5 como catalisador da isomerização esquelética foi efetuado através dos testes catalíticos, onde avaliaram-se: a conversão, calculada a partir do total de n-butenos reagidos; a atividade de isomerização esquelética, baseada na produção de isobuteno; a atividade de craqueamento, relacionada ao consumo de n-butenos pelas reações paralelas, e, por último, a atividade de isomerização da dupla, que diz respeito à isomerização do buteno-1 a buteno-2. No cálculo da atividade de isomerização da dupla foi feito um desconto daquela causada apenas pelo efeito térmico, sem a necessidade de catalisador. Testes em branco demonstraram que a 500°C a conversão de buteno-1 a buteno-2 foi sempre inferior a 16%, nas condições empregadas neste trabalho. A seletividade foi definida como a razão entre as atividades esquelética e de craqueamento.

A influência dos efeitos difusivos sobre a isomerização dos n-butenos foi estudada variando-se a vazão de buteno (112 a 412 NmL/min) e a massa de catalisador, mantendo-se a velocidade espacial em  $560 \text{ h}^{-1} \pm 5\%$ . A Figura 1 demonstra que a conversão não foi afetada pela variação da vazão de buteno nas condições estudadas. As atividades de craqueamento e esquelética também sofreram influências desprezíveis ao aumento da vazão de buteno. Entretanto, a Figura 2 apresenta um aumento da atividade inicial da isomerização da dupla com o aumento da vazão de buteno. Tal efeito pode ser facilmente explicado, já que esta reação tem constante de velocidade muito elevada nesta temperatura, sendo, portanto, afetada pela resistência à transferência de massa e susceptível às variações da vazão de buteno.

A avaliação catalítica foi feita em uma ampla faixa de velocidades espaciais ( $97$  a  $1655 \text{ h}^{-1}$ ), resultando em conversões entre 22 e 70%, onde verificou-se que a atividade de craqueamento é superior à atividade de isomerização esquelética, o que na maioria das vezes resultou em um maior rendimento em propeno do que em isobuteno. Nas Figuras 3 e 4 pode-se observar a evolução das atividades esquelética e de craqueamento com o tempo de reação. Enquanto que a atividade de craqueamento sofreu um decréscimo suave ao longo do tempo, a atividade de isomerização esquelética manteve-se praticamente constante no intervalo estudado, com exceção da curva para  $\text{WHSV}=1655 \text{ h}^{-1}$ . Este comportamento resultou num aumento de seletividade com o tempo de reação e sugere que houve uma desativação preferencial dos sítios responsáveis pela dimerização e craqueamento, frente aos sítios responsáveis pela isomerização esquelética. Na Figura 5, onde estão relacionadas as atividades iniciais esquelética e de craqueamento de vários testes contra o tempo espacial, observa-se a

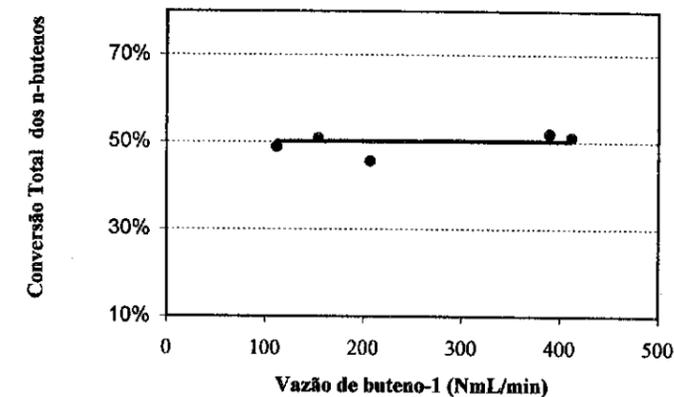


Figura 1 - Influência dos efeitos difusivos sobre a conversão inicial ( $T=500^\circ\text{C}$ ,  $P=1 \text{ atm}$ ,  $\text{N}_2/\text{C}_4=3,1$ ).

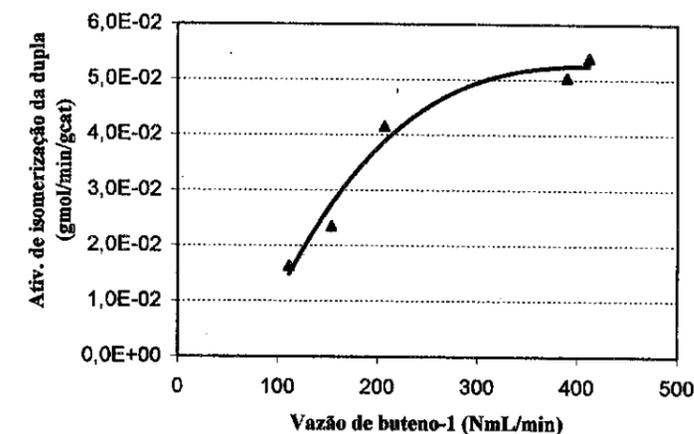


Figura 2 - Influência dos efeitos difusivos sobre a atividade de isomerização da dupla ( $T=500^\circ\text{C}$ ,  $P=1 \text{ atm}$ ,  $\text{N}_2/\text{C}_4=3,1$ ).

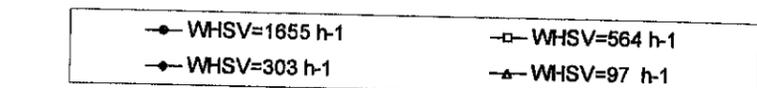
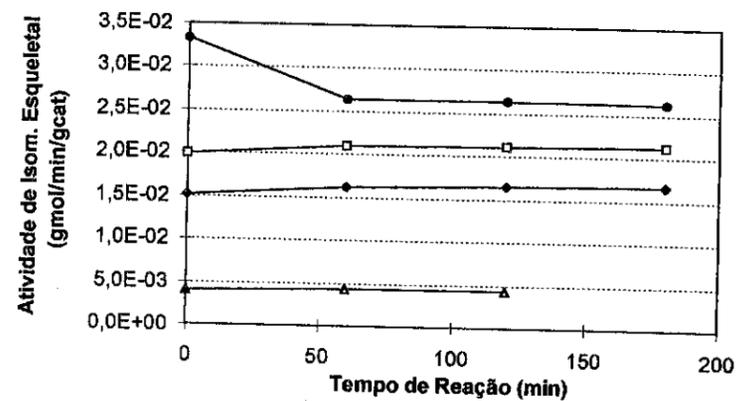


Figura 3 - Atividade de Isomerização Esqueletal ao longo do tempo (T=500°C, P=1 atm, N<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>=3,1).

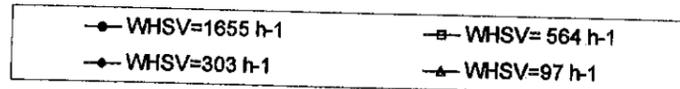
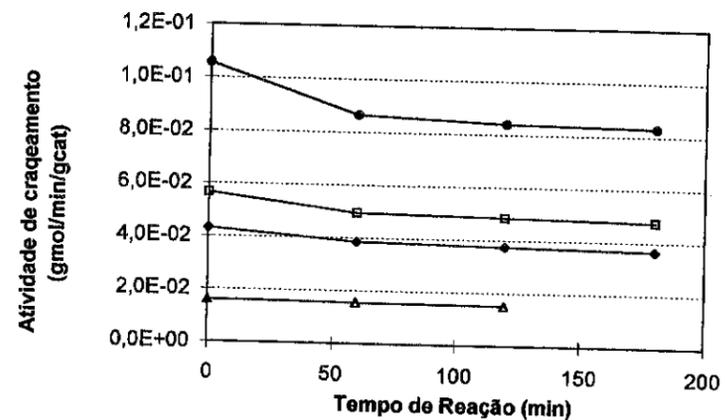


Figura 4 - Atividade de Craqueamento ao longo do tempo (T=500°C, P=1 atm, N<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>=3,1).

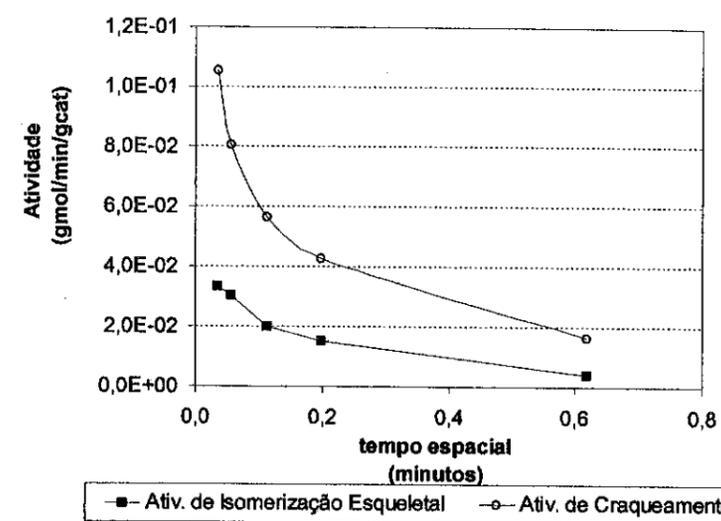


Figura 5 - Atividades Iniciais de Isomerização Esqueletal e de Craqueamento em função do tempo espacial (T=500°C, P=1 atm, N<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>=3,1).

Tabela 2 - Comparação dos resultados dos testes catalíticos a 350°C e a 500°C.

Temperatura da reação	350°C	500°C
WHSV (h <sup>-1</sup> )	219	97
Conversão inicial	76%	70%
Atividade esqueletal inicial (10 <sup>-3</sup> gmol/min/gcat)	8,9	4,1
Atividade de craqueamento inicial (10 <sup>-3</sup> gmol/min/gcat)	40,5	16,2
Seletividade inicial	0,22	0,25
Razões molares nos produtos:		
C <sub>7</sub> /C <sub>6</sub>	0,2	5,6
propeno/pentenos	1,45	4,27
(C <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> ) / (C <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> )	1,24	1,48
propeno / (C <sub>6</sub> + C <sub>7</sub> + C <sub>8</sub> )	2,32	11,2

diminuição das atividades de craqueamento e de isomerização esquelética, com o aumento do tempo espacial.

No intervalo de velocidades espaciais estudadas, encontraram-se seletividades iniciais praticamente constantes (em torno de  $0,35 \pm 0,04$ ) para conversões entre 64% e 28%, apenas para conversões maiores, como 70%, a seletividade diminuiu para abaixo de 0,30. Houzvicka et al.[4], em artigo recente onde avaliaram várias HZSM-5 com razões de Si/Al entre 25 e 600, encontraram a seletividade máxima de 0,38, para conversões de 45%, a 350°C. Mas observa-se que a diluição utilizada por Houzvicka et al. foi muito superior ( $N_2/C_4 = 19$ ) a deste trabalho. Já Trombetta et al.[3] encontraram seletividade bem inferior ( $= 0,13$ ), para uma amostra de HZSM-5, a 500°C, utilizando buteno-1 diluído em isobutano.

A literatura possui dados de seletividades muito superiores para outras estruturas. Szabo et al.[5] obtiveram seletividades próximas a 2, para conversões de 45% dos n-butenos sobre uma alumina fluoretada. Bianchi et al.[6] relataram um rendimento em isobuteno de 27%, para uma conversão de 58% sobre uma amostra de B/Al-ZSM-22, o que corresponde a uma seletividade, conforme foi definida neste trabalho, de 3,8. Houzvicka et al.[7] encontraram seletividades, conforme a definição deste trabalho, acima de 4 para amostras de ferrierita, ZSM-22 e SAPO-11, todas estruturas cujos canais são definidos por 10 átomos de oxigênio. A diferença entre estas estruturas e a ZSM-5 está nas cavidades formadas nas interseções dos sistemas de canais desta última estrutura, que não acontece nas demais e que permitem a formação de produtos e intermediários mais volumosos nas reações paralelas.

O produto principal da reação nas condições realizadas não foi o isobuteno, e sim o propeno, com exceção da corrida para  $WHSV=1655h^{-1}$  onde a produção de isobuteno ultrapassou a de propeno. A razão propeno/isobuteno alcançou 2,7:1 em alguns dos testes. O craqueamento foi muito superior à isomerização esquelética. O mecanismo de dimerização, trimerização e posterior craqueamento, citado por Szabo et al.[5], pareceu coerente, já que o craqueamento direto dos butenos produziria metano junto ao propeno, o que não aconteceu. O mecanismo de dimerização exigiria uma quantidade de pentenos, entre os produtos, semelhante à de propeno, mas a quantidade de pentenos observada foi bem menor (razões propeno/pentenos entre 4,3:1 e 2:1). A presença de eteno pode ser justificada pelo posterior craqueamento dos pentenos formados, o que também justificaria a relação propenos/pentenos tão alta. Mas nem assim alcançou-se a relação teórica de 1:1 ([penteno + eteno]:propeno). Este fato pode ser justificado pela provável ligação dos pentenos à formação de coque.

Apesar da baixa seletividade, a H-ZSM-5 apresentou uma boa estabilidade no teste de longa duração. A seletividade, atividades e conversões sofreram decréscimos iniciais e praticamente se mantiveram ao longo das 8 horas de corrida.

Em vários trabalhos recentes publicados sobre a isomerização esquelética dos n-butenos, a temperatura de reação escolhida tem sido 350°C [4, 7, 8 e 9]. Como é sabido, a temperatura mais baixa favorece o equilíbrio da mistura de butenos em direção ao enriquecimento em isobuteno, mas aumenta as reações paralelas de dimerização. Com o objetivo de quantificar esses efeitos para a amostra em questão, foi feito um teste exploratório a 350°C.

O teste a 350°C alcançou 76% de conversão inicial e foi comparado a outro de conversão 70%, considerando-se ambos a isoconversão. A tabela 2 ilustra a comparação dos testes mencionados. As atividades iniciais, esquelética e de craqueamento, a 350°C, são bastante inferiores àquelas a 500°C, conforme esperado. A seletividade

inicial, por sua vez, parece aumentar um pouco com o aumento da temperatura. A principal diferença entre os dois testes, entretanto, está na distribuição de produtos. No teste feito a 350°C houve um aumento na produção de pesados em relação à reação a 500°C, o que sugere que a 350°C há uma diminuição do craqueamento dos dímeros formados em relação a 500°C. Este enriquecimento em pesados está de acordo com o esperado e o relatado por Houzvicka et al.[4].

#### CONCLUSÕES

A caracterização da amostra utilizada apontou valores de área B.E.T. e de volume de microporos de acordo com os da literatura, mas também uma mesoporosidade relativamente elevada, decorrente, provavelmente, do tratamento para gerar a forma ácida da zeólita.

Tal mesoporosidade poderia ter resultado em uma menor seletividade do que a esperada para a estrutura ZSM-5 sem mesoporos. Entretanto, os valores de seletividade encontrados são coerentes com os relatados na literatura para estruturas similares [4 e 7]. Por outro lado, a literatura possui dados de seletividades muito superiores para outras estruturas, cujos canais também são definidos por dez átomos de oxigênio [5, 6 e 7]. A diferença de comportamento entre estas estruturas com altas seletividades e a ZSM-5 é atribuída às cavidades formadas nas interseções dos canais desta última, que permitiriam a formação de produtos e intermediários mais volumosos, resultando em uma diminuição na seletividade em isobuteno.

Apesar da baixa seletividade, a H-ZSM-5 testada não sofreu rápida desativação. Esta estabilidade da estrutura é normalmente atribuída ao espaço limitado ao interior dos canais definidos por dez átomos de oxigênio, que impediriam a deposição de coque na superfície interna da estrutura.

A avaliação da influência do efeito difusivo sobre a isomerização de n-butenos indicou que a variação da vazão de n-butenos apenas afetava a atividade de isomerização da dupla, para as condições utilizadas.

O teste catalítico a 350°C quando comparado a outro a 500°C, com conversão semelhante, apresentou um enriquecimento em produtos pesados, o que demonstrou que a 350°C há uma diminuição do craqueamento dos dímeros formados.

A distribuição de produtos encontrada permitiu concluir que as reações paralelas estão de acordo com mecanismo bimolecular (dimerização, trimerização seguidas de craqueamento) proposto por Szabo et al. [5].

#### BIBLIOGRAFIA

1. O'YOUNG, C.L. ET AL, *Journal of Catalysis*, 15, 467-469, 1995.
2. GUINET, M. ET AL, *Journal of Catalysis*, 158, 551-560, 1996.
3. TROMBETTA ET AL., *Journal of Catalysis*, 168, 349-363, 1997.
4. HOUZVICKA, J., KLIK, R., KUBELKOVÁ, L. E PONEC, V., *Applied Catalysis A: General*, 150, 101-114, 1997.
5. SZABO, J. ET AL, *Journal of Molecular Catalysis*, 67, 79-90, 1991.
6. BIANCHI, D. ET AL, *Journal of Catalysis*, 145, 551-560, 1994.
7. HOUZVICKA, J., HANSILDAAR, S. E PONEC, V., *Journal of Catalysis*, 167, 273-278, 1997.
8. HOUZVICKA, J. E PONEC, V., *Applied Catalysis A: General*, 145, 95-109, 1996.
9. HOUZVICKA, J., DIEFENBACH, O. E PONEC, V., *Journal of Catalysis*, 164, 288-300, 1996.

**TRANSALQUILAÇÃO ENTRE BENZENO E 1,2,4-TRIMETILBENZENO  
EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO NA SELETIVIDADE A  
TOLUENO E XILENOS EM REATOR CATALÍTICO DIFERENCIAL**

 Olga D'Oliveira da Costa Nunes<sup>1</sup>  
 Luiz Fernando de Moura<sup>1</sup>  
 Ernesto Antonio Urquieta-González<sup>1</sup>
**RESUMO**

Estudou-se o efeito da composição da alimentação na transalquilação entre o benzeno (B) e o 1,2,4 trimetilbenzeno (TMB), realizada a 350°C sobre uma zeólita Y ultraestabilizada (USY4: Si/Al<sub>global</sub> = 2,82 e Si/Al<sub>rede</sub> = 4,1). A zeólita precursora (NaY) e a USY4 foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si e sua composição química foi determinada por Espectrometria de Plasma. A avaliação catalítica foi realizada em condições de reator diferencial e as composições das alimentações estudadas foram TMB puro, 2B:8TMB e 8B:2TMB. Para uma alimentação com TMB puro foram produzidos o benzeno e o tetrametilbenzeno (TEMB) e em menor quantidade o tolueno (T), este último devido a reações subsequentes ao desproporcionamento do TMB. O rendimento em TEMB diminuiu significativamente quando se adicionou benzeno à alimentação. Para o rendimento em tolueno, não se verificou aumento, quando da utilização da relação 2B:8TMB; esse aumento ficou evidente para a mistura 8B:2TMB. Esses resultados mostram que a transalquilação entre o benzeno e o 1,2,4TMB é favorecida pelo aumento do teor de benzeno na mistura alimentada. Nessa condição e pela sua maior velocidade de difusão no interior dos canais da zeólita Y, o benzeno estaria competindo pelos sítios ativos do catalisador, inibindo o desproporcionamento do TMB.

**ABSTRACT**

The effect of the feed composition on transalkylation of benzene and 1,2,4 trimethylbenzene at 350°C on ultra-stabilized Y zeolite (USY4: Si/Al<sub>global</sub> = 2,82 and Si/Al<sub>framework</sub> = 4,1) has been studied. The precursor zeolite (NaY) and the ultra-stabilized USY4 were characterized by X-Ray Diffraction, Nuclear Magnetic Resonance of <sup>29</sup>Si and chemical analysis performed by Plasma Spectrometry. Reactions were evaluated in a differential reactor condition and the feed compositions used were pure TMB, 2B:8TMB and 8B:2TMB. For a pure TMB feeding, benzene and tetramethylbenzene and small amounts of toluene were produced, the last one due to subsequent reactions to the TMB disproportionation. The yield in TEMB decreased significantly when benzene was added to the feed. For toluene the yield did not increase when the feed was 2B:8TMB, by the contrary a meaningful increase in the toluene yield was obtained for a 8B:2TMB feed ratio. Those results showed that benzene and 1,2,4TMB transalkylation was favored by the increase of the benzene concentration in the feed. At this condition and by its higher diffusion rate in the Y zeolite channels, benzene would be disputing for the active sites inhibiting the TMB disproportionation.

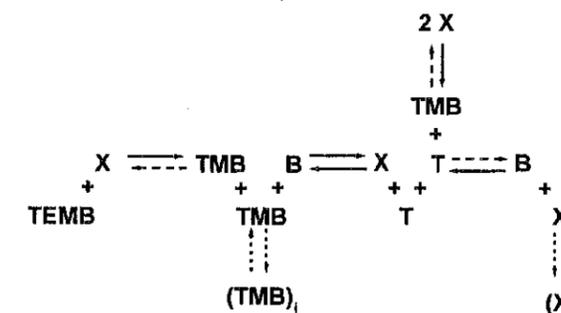
<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - UFSCar

**INTRODUÇÃO**

A reforma catalítica de nafta é um dos processos básicos do refino do petróleo. Este processo fornece à indústria petroquímica benzeno (B), tolueno (T) e xilenos (X), os quais são matérias primas importantes na produção de fibras sintéticas, plastificantes e resinas. Além dos BTX a reforma gera, também, quantidades significativas de aromáticos C9, de baixo valor comercial<sup>1-5</sup>. O aumento da demanda global de xilenos levou ao desenvolvimento, dentre outros, do processo de desproporcionamento de tolueno pela Mobil Oil Corporation, o qual utiliza a zeólita ZSM-5 como catalisador. A ampla utilização deste processo levou a um aumento da demanda de tolueno, concomitante com o surgimento de um excedente de benzeno, como subproduto dessa reação. Devido a esse cenário a idéia de promover a transalquilação entre o benzeno e aromáticos C9 (particularmente trimetilbenzenos, componentes majoritários desta fração), para produzir tolueno e xilenos, compostos estes de maior valor agregado, vem adquirindo importância estratégica.

Diversos estudos sobre o processo de transalquilação entre o tolueno e trimetilbenzenos têm sido realizados e a influência das condições de reação e da natureza do catalisador sobre a distribuição dos produtos têm sido especialmente investigados. Além disso, alguns esquemas e mecanismos de reações têm sido propostos. Todos estes estudos revelaram que a transalquilação é um processo muito complexo devido ao grande número de reações secundárias envolvidas<sup>2,4-5,6-7</sup>. No entanto, não foram encontradas referências a respeito da transalquilação entre o benzeno e aromáticos C9.

Em estudo termodinâmico desta última reação, realizado por Nunes<sup>8</sup>, foi proposto um modelo químico do processo, no qual foram introduzidas as reações mais representativas, possíveis de ocorrer (Figura 1). O referido estudo, realizado entre 250°C e 400°C, mostrou que a ocorrência da reação em questão é favorecida pela termodinâmica e que tanto a conversão dos reagentes como os rendimentos em tolueno e xilenos aumentam ao se aumentar a razão molar entre o benzeno e o trimetilbenzeno na alimentação.



**Figura 1** – Conjunto de reações envolvidas no processo de transalquilação de benzeno e trimetilbenzeno (linhas cheias: transalquilação; linhas tracejadas: desproporcionamento; linhas pontilhadas: isomerização).

Em função dos resultados promissores indicados por esse estudo termodinâmico e da importância da reação em questão, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar o comportamento de uma zeólita Y ultraestabilizada (USY4) ao se variar a composição de alimentação. A zeólita Y se apresenta como um catalisador potencial para esta reação devido às suas características microporosas, uma vez que o tamanho da abertura dos seus poros permite a difusão das moléculas de TMB e, a presença das cavidades  $\alpha$ , a formação do volumoso intermediário de reação envolvido no processo<sup>6,9-10</sup>.

#### EXPERIMENTAL

**Preparação da Zeólita USY.** A zeólita Y ultraestabilizada, denominada USY4, foi preparada por tratamento hidrotérmico a partir de uma amostra comercial (NaY). A relação Si/Al global das amostras foi determinada por análise química por Espectrometria de Plasma (EP), enquanto que a relação Si/Al de rede por <sup>29</sup>Si MAS NMR em um equipamento Varian Unit 400 MHz e, também, a partir do valor do parâmetro da cela unitária ( $a_0$ ), obtido por Difração de Raios X (DRX) em um equipamento Diffraktometer D5000 Siemens. Nesta última caracterização a amostra foi preparada de acordo com a norma ASTM D3942-90.

**Avaliação Catalítica.** Por ser o composto mais representativo da corrente dos aromáticos C9 da reforma, o 1,2,4-TMB foi a molécula escolhida para realização dos testes catalíticos<sup>9,11</sup>. A reação de transalquilação entre o benzeno (Merck) e o 1,2,4-TMB (Aldrich) foi estudada à pressão atmosférica e à temperatura de 350°C. Foi utilizado um micro-reator de vidro, do tipo tubular de leito fixo. A mistura (B+TMB) foi preparada em balança analítica e alimentada através de um bomba digital de pistão, com seringa (Kd Scientific - Model 100), a uma vazão de 1 mL/h. Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste a uma vazão de 100 mL/h. Tais condições permitiram trabalhar em condições de reator diferencial. Com o objetivo de se eliminar a água adsorvida no catalisador, antes da reação, 0,050 g do mesmo, foram secados *in situ* na temperatura e vazão de H<sub>2</sub> utilizadas na reação.

Os produtos da reação foram analisados, em linha, em um cromatógrafo a gás (equipamento CG, com detector de condutividade térmica), utilizando-se uma coluna cromatográfica empacotada de 4,5 m de comprimento, recheada com 5% DOP (dioctilftalato) + 5% Bentona 34 sobre Chromosorb W.

**Metodologia.** Com o objetivo de se estudar a influência da composição da alimentação na distribuição dos produtos, foram utilizadas misturas com a seguinte composição molar: 8B:2TMB, 2B:8TMB e uma alimentação só com TMB. Essa escolha buscou entender a validade do esquema teórico proposto na Figura 1: para uma alimentação com TMB puro obter-se-ão dados para a reação de desproporcionamento e, ao se adicionar benzeno poder-se-á detectar mais claramente o papel da transalquilação. A avaliação desses aspectos reacionais procedeu através da análise da composição dos efluentes da reação e do rendimento em tolueno e xilenos. Essa metodologia permitiu identificar dois aspectos:

- 1) Se, outras reações que não o desproporcionamento, estavam presentes quando da alimentação com TMB puro;
- 2) O grau de formação do tolueno, composto típico da transalquilação, quando da adição de benzeno.

O rendimento a cada produto foi calculado em relação ao TMB, uma vez que esse composto, contrariamente ao benzeno, participa das duas reações. As análises cromatográficas dos efluentes do reator foram realizadas 5 minutos após o início da alimentação dos reagentes, de forma a se evitar os efeitos da desativação do catalisador pela formação de coque sobre sua superfície.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Caracterização.** A Tabela 1 mostra os valores das razões Si/Al globais e de rede das amostras; pode se observar uma boa concordância dos valores das relações  $(Si/Al)_{rede}$  obtidas por DRX e <sup>29</sup>Si MAS RMN. A igualdade dos valores da relação  $(Si/Al)_{global}$  da zeólita NaY e da USY4 deve-se a que, após a desaluminização hidrotérmica não houve qualquer tratamento de lixiviação. Após a desaluminização a cristalinidade da zeólita, obtida a partir de dados de DRX, foi de 85%.

Tabela 1 – Relações Si/Al global e de rede das amostras utilizadas.

Amostra	$(Si/Al)_{global}$	$(a_0)$ (Å)	$(Si/Al)_{rede,DRX}$	$(Si/Al)_{rede,RMN}$
NaY	2,86	24,63	2,8	2,7
USY4	2,82	24,57	4,1	4,1

A Figura 2 mostra os espectros de <sup>29</sup>Si MAS RMN da zeólita NaY precursora e da USY4, os que mostram os picos de ressonância característicos de zeólitas Y, atribuídos ao núcleo atômico de <sup>29</sup>Si nos ambientes químicos: Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al) e Si(3Al)<sup>12</sup>. Comparando-se os espectros da Figura 2 nota-se que, com a desaluminização os picos referentes às espécies Si(3Al) e Si(2Al) vão desaparecendo, enquanto aumenta a intensidade dos picos referentes às espécies Si(1Al) e Si(0Al).

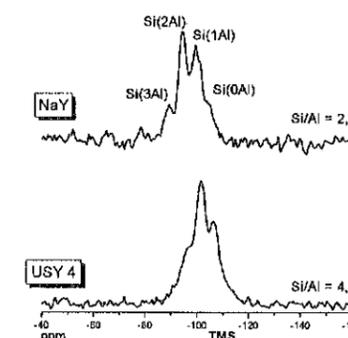
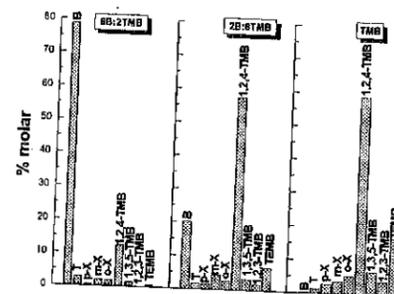


Figura 2 – Espectros de <sup>29</sup>Si MAS RMN das amostras NaY e USY4.

**Transalquilação entre o Benzeno e o 1,2,4-TMB.** No presente trabalho, procurou-se discutir as possíveis reações envolvidas a partir de uma análise cinética. A expressão "análise cinética" é usada neste texto por tratar de resultados experimentais obtidos com baixos tempos de residência, portanto, distantes do equilíbrio. Essa condição minimiza o efeito dos produtos na avaliação da atividade catalítica e está próximo da condição de reator diferencial<sup>13</sup>. Os resultados de atividade catalítica a 350°C, apresentados na Figura 3 mostram a composição dos efluentes para as três alimentações utilizadas.

Na Figura 3 nota-se que para a alimentação com TMB puro, além da formação dos produtos do desproporcionamento do 1,2,4-TMB: xilenos e tetrametilbenzenos, ocorre, também, a formação de tolueno, indicando a presença de reações subsequentes; possivelmente, o desproporcionamento dos xilenos produzidos nessa última reação. Esse resultado indicou que, nas condições empregadas neste trabalho e para alimentações com a presença de benzeno, a formação de tolueno não foi só produto da transalquilação entre benzeno e TMB.

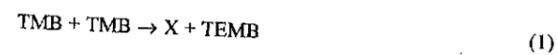


**Figura 3** – Distribuição dos produtos da conversão de benzeno e de 1,2,4-TMB para diferentes composições da alimentação (x:B:y:TMB) após 5 minutos de fluxo de reagentes.

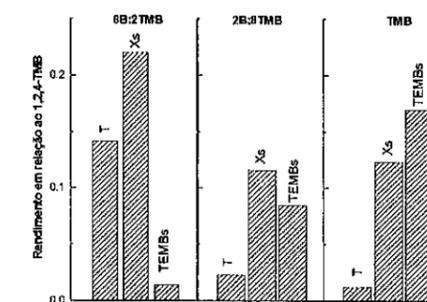
Na Figura 3 observa-se, também, que com a adição de benzeno à alimentação, ocorre uma redução na concentração de TEMB nos efluentes.

Para uma melhor visualização do comportamento da zeólita USY4 na formação dos produtos de interesse: tolueno e xilenos, se apresenta na Figura 4 o rendimento nesses produtos e em TEMB, relacionados ao 1,2,4-TMB. Como já comentado, essa escolha se deveu ao fato de que o 1,2,4-TMB participa tanto das reações de desproporcionamento como de transalquilação, sendo portanto uma referência melhor do que o benzeno.

Na Figura 4 evidencia-se que, para uma alimentação contendo apenas 1,2,4-TMB, o rendimento em tetrametilbenzenos foi maior que em xilenos, indicando que, nessa condição, não ocorre apenas a reação de desproporcionamento de TMB:



o que levaria a rendimentos iguais entre TEMB e X. Portanto, parte dos xilenos produzidos deve se desproporcionar:



**Figura 4** – Rendimento dos produtos em relação ao 1,2,4-TMB para as diferentes composições de alimentação a 350°C.

Essa proposição é reforçada pela presença de tolueno observada nos produtos, indicando que a reação (2) é subsequente à reação (1). Morin et al.<sup>14</sup>, ao promover o desproporcionamento de TMB e de xilenos sobre zeólitas USY, verificaram que a reação de quaisquer dos trimetilbenzenos isômeros é mais rápida que a dos xilenos, o que justifica o maior teor desse último composto na corrente de produtos.

Como já verificado na Figura 3, na Figura 4 observa-se que com a adição de benzeno à alimentação, o rendimento em TEMBs diminui significativamente, mas esse resultado só é acompanhado por um aumento no rendimento em tolueno, quando há um excesso de benzeno na alimentação.

Pelos dados de conversão apresentados na Tabela 2, observa-se que, a adição de 20% de benzeno na alimentação provoca um decréscimo na conversão do trimetilbenzeno, passando de 40% para 25%. Esse resultado pode ser associado à dois fenômenos concomitantes: a reação de desproporcionamento do TMB ser bimolecular e o benzeno difundir mais rapidamente pelo interior dos canais da zeólita Y. Dessa forma, o benzeno passará a competir com o TMB pelos sítios ativos e, muito embora, a concentração de 20% em benzeno não seja suficiente para promover a transalquilação, ela pode sê-lo para inibir o desproporcionamento. Quando os reagentes são alimentados na proporção 8B:2TMB, presença de uma maior quantidade de benzeno, observa-se um favorecimento da transalquilação, fato que pode ser explicado pelo aumento da concentração de benzeno, acima comentada e, pela facilidade de transferência dos grupos metila das moléculas de TMB para o anel aromático do benzeno<sup>15</sup>.

**Tabela 2** – Conversão de benzeno e de 1,2,4-trimetilbenzeno obtidas nos testes catalíticos.

Composição da Alimentação	Conversão (% molar)	
	Benzeno	1,2,4-TMB
TMB	-	40
2B:8TMB	3	25
8B:2TMB	5	52

### CONCLUSÕES

Os resultados catalíticos mostraram, que sobre a zeólita Y ultraestabilizada (USY4), independente da composição da alimentação, os produtos da conversão de benzeno e de TMB foram: o tolueno, os isômeros do xileno, os isômeros do TMB e os isômeros do TMB. A presença desses compostos na corrente de produtos, evidenciou a ocorrência, em graus diferentes, da reação de transalquilação entre o benzeno e o 1,2,4TMB, da isomerização do 1,2,4TMB e seu desproporcionamento. Para a alimentação com 1,2,4TMB puro a presença de tolueno ocorre devido ao desproporcionamento de xilenos, subsequente à reação de conversão principal.

Dentre as misturas estudadas, a alimentação com composição 8B:2TMB foi a que apresentou os melhores rendimentos nos produtos de interesse, tolueno e xilenos, e o menor em tetrametilbenzeno. Além disso, nessa condição de excesso de benzeno, houve um aumento, tanto na conversão de benzeno como na de 1,2,4-trimetilbenzeno, quando comparada à alimentação com composição 2B:8TMB. Portanto, na presença de um excesso de benzeno, as reações de desproporcionamento ou isomerização do TMB foram menos significativas, o que levou a um aumento nos rendimentos em tolueno e em xilenos, evidenciando-se, assim, o predomínio da reação de transalquilação entre o benzeno e o 1,2,4TMB. Possivelmente devido à maior velocidade de difusão do benzeno no interior do sistema poroso da zeólita, este passa a competir mais fortemente com o TMB pelos sítios ativos do catalisador, inibindo a reação de desproporcionamento do 1,2,4TMB.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro dado à realização deste trabalho (processo 97/0317-0) e ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado à Eng.<sup>a</sup> Olga D'Oliveira da Costa Nunes (PPG-EQ/UFSCar).

### REFERÊNCIAS

- 1 - D. L. Ransley, 1982. *Encyclopedia of Chemical Technology - BTX Processing*, p.264-277, Kirk-Othmer 3<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons.
- 2 - J. Das, Y. S. Bhat, A. B. Halgeri, 1994. *Catalysis Letters*, 23, 161-168.
- 3 - DAS, J., BHAT, Y. S., BHARDWAJ, A. I., HALGERI, A. B., 1994. *Applied Catalysis A: General*, 116, 71-79.
- 4 - R. M. Habib, F. I. Kenawi, A. K. El-morsi, R. A. El-aldy, 1994. *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis* (Elsevier), 1781-1788.
- 5 - E. Dumitriu, V. Hulea, S. Kaliaguine, M. M. Huang, 1996. *Applied Catalysis A: General*, 135, 57-81.
- 6 - I. Wang, T-C Tsai, S-T Huang, 1990. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2005-2012.
- 7 - E. Dumitriu, K. Yousef, V. Hulea, S. Oprea, 1991. *Reveu Romaine de Chimie*, 36, 11-12, 1387-1395.
- 8 - O. C. Nunes, 1998. Dissertação de Mestrado. Transalquilação de Benzeno e 1,2,4 Trimetilbenzeno - Estudo Termodinâmico e Avaliação Catalítica. PPG-EQ/UFSCar.
- 9 - K. Chao e L. Leu, 1989. *Zeolites*, 9, 193-196.
- 10 - N. R. Meshram, S. B. Kulkarni, P. Ratnasamy, 1984. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A, 119-126.

- 11 - H. W. Earhart, 1982. *Encyclopedia of Chemical Technology - Polymethyl-benzenes*, p.874-887, Kirk-Othmer 3<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons.
- 12 - J. Klinowski, R. Subramaniam, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, 1982. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 78, 1025-1050.
- 13 - J. M. Smith, 1970. *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill - second edition.
- 14 - S. Morin, N. S. Gnep, M. Guisnet, 1996. *Journal of Catalysis*, 159, 296-304.
- 15 - R. Morrison e R. Boyd, 1986. *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 8<sup>a</sup> edição, Capítulo 15.

**Transformação de n-Butano sobre Catalisadores à Base de Gálio Suportado sobre Zeólitas HZSM-5**

 Simoni Maria Gheno<sup>1</sup>

 Arturo Montes<sup>2</sup>

 Ernesto Antonio Urquieta-González<sup>1</sup>
**RESUMO**

Estudou-se a transformação de n-butano a 350°C sobre catalisadores à base de gálio suportado sobre zeólitas HZSM-5. A incorporação do gálio na zeólita foi realizada através de troca iônica com uma solução de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, seguida de calcinação e redução *in situ* a 530°C. As análises por MET e RTP mostraram que após a calcinação o gálio se encontra na forma Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual na etapa de redução se reduz a Ga<sub>2</sub>O em temperaturas próximas a 610°C. A avaliação dos catalisadores mostrou que a sua atividade total e a sua atividade específica ácida (AEA) aumentaram com o aumento do teor de alumínio e, para uma relação Si/Al fixa essas atividades cresceram com o aumento do teor de gálio no sólido. A atividade específica hidro-desidrogenante (AEH/DH), apresentou valores superiores aos da AEA. A obtenção do iso-buteno nos produtos, em quantidades maiores que 25%, indicou que nestes catalisadores à base de gálio, a cinética da reação de hidrogenação é mais lenta que a de desidrogenação, o que confirma as características desidrogenantes das espécies de gálio.

**ABSTRACT**

The n-butane conversion at 350°C catalyzed by Ga supported on HZSM-5 zeolites was studied. The incorporation of gallium in the catalyst was made by ionic exchange with a Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, followed by calcination and *in situ* reduction at 530°C. The TEM and TPR analysis showed that after the catalyst calcination the gallium species is Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is reduced to Ga<sub>2</sub>O at temperatures around 610°C. An increase in the aluminum content leads to an improvement in the n-butane conversion and in the specific acid activity (SAA) of the bifunctional catalyst. Increasing the gallium content for a particular Si/Al ratio improves the catalytic activity. The specific hydro-dehydrogenation activity (SH/DHA) was higher than SAA. The iso-butene proportion in the products was higher than 25% showing that for gallium-based catalysts the rate of the hydrogenation reaction is lower than the dehydrogenation. This behavior confirms the dehydrogenation characteristics of the gallium species.

**INTRODUÇÃO**

A transformação de n-butano a iso-buteno envolvendo desidrogenação e isomerização esquelética é importante para a indústria química, uma vez que a produção de iso-buteno está vinculada à manufatura do MTBE (methyl *tert*-butyl ether), composto

<sup>1</sup> PPG-EQ/UFSCar    <sup>2</sup> Instituto Universitário de Tecnologia - Caracas - Venezuela

utilizado como aditivo para se melhorar a octanagem da gasolina<sup>1</sup>. Entre os processos possíveis para obtenção do iso-buteno têm-se<sup>2-6</sup>:

- (a) isomerização de n-buteno usando catalisadores ácidos, entre os quais se destacam as zeólitas de poros médios e, dentre estas, a ZSM-5;
- (b) desidrogenação do iso-butano;
- (c) desidrogenação/isomerização de n-butano utilizando-se catalisadores compostos de metais com forte caráter desidrogenante, dando-se ênfase ao gálio, associados a sítios ácidos (M/H<sup>+</sup>).

Levando-se em consideração a importância comercial do iso-buteno e das características promissoras dos catalisadores bifuncionais a base de gálio suportado sobre HZSM-5, este trabalho objetivou estudar o comportamento destes catalisadores na transformação do n-butano.

**EXPERIMENTAL**

**Preparação dos Catalisadores.** As zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al=18, 28 e 38 foram sintetizadas segundo o procedimento utilizado por Batista<sup>7</sup>. A forma ácida das zeólitas foi obtida por troca iônica direta com uma solução 0,1 molL<sup>-1</sup> de HCl<sup>7</sup>. Os catalisadores Ga/HZSM-5 identificados como Ga(x)/HZ(y), onde x representa a quantidade de gálio presente na zeólita (%pp) e y a sua razão Si/Al, foram preparados de forma a se obter porcentagens de 0,1; 0,5 e 1,0 %(pp) de gálio, utilizando-se uma solução 0,05 molL<sup>-1</sup> Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Aldrich). Após a troca iônica, os catalisadores eram lavados, filtrados e secados em estufa a 105°C e em seguida calcinados sob atmosfera de ar por 10 horas a 530°C.

Os catalisadores foram caracterizados por análise química por Espectrometria de Plasma (EP), Difração de Raios-X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV).

**Avaliação Catalítica.** A avaliação catalítica dos catalisadores Ga(x)/HZ(y) foi realizada utilizando a reação de transformação do n-butano, em um microreator tubular de leito fixo. O catalisador (200mg), inicialmente, foi ativado *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> (16cm<sup>3</sup>/min), durante 8 horas a 530°C com a finalidade de reduzir as espécies de gálio presentes. Em seguida procedia-se ao resfriamento do reator até a temperatura de reação (350°C). O reator operava em fluxo contínuo e alimentado com uma mistura N<sub>2</sub>/n-C<sub>4</sub>=9/1 (molar). A mistura efluente do reator era analisada em linha através de um cromatógrafo VARIAN modelo 3400, com detector FID. A separação do efluente (reagente não convertido e produtos) foi realizada através de uma coluna cromatográfica, tipo capilar, modelo LM-1 da L&M Ltda. (0,25mm x 50m).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

**Análise Química e Difração de Raios-X.** As zeólitas sintetizadas apresentaram o difratograma característico da zeólita ZSM-5<sup>7</sup>. Na Tabela 1 se apresenta a relação Si/Al das zeólitas na forma ácida e o teor de gálio presente no sólido. Nessa Tabela se mostra para cada catalisador a porcentagem de prótons trocados pelos íons Ga<sup>3+</sup>, o que resultou em zeólitas Ga/HZSM-5 com a composição da cela unitária indicada.

Tabela 1 - Relação Si/Al, teor de gálio e composição da cela unitária das zeólitas Ga(x)/HZ(y) após a etapa de troca iônica.

Catalisador	Si/Al <sub>Sólido</sub> [HZ(y)]	Ga <sub>Sólido</sub> /Ga <sub>Zeólita</sub>	% H <sup>+</sup>		Cela unitária
			trocados	Ga/Al	
Ga(1,0)/HZ(18)	18	0,0109	50,0	0,183	H <sub>2,53</sub> Ga <sub>0,84</sub> Al <sub>5,02</sub> Si <sub>99,91</sub> O <sub>192</sub>
Ga(1,0)/HZ(28)	28	0,0106	75,0	0,268	H <sub>0,83</sub> Ga <sub>0,83</sub> Al <sub>3,31</sub> Si <sub>92,70</sub> O <sub>192</sub>
Ga(1,0)/HZ(38)	38	0,0108	98,0	0,376	H <sub>0,65</sub> Ga <sub>0,80</sub> Al <sub>2,46</sub> Si <sub>93,54</sub> O <sub>192</sub>
Ga(0,5)/HZ(18)	18	0,0048	25,0	0,092	H <sub>3,76</sub> Ga <sub>0,42</sub> Al <sub>5,02</sub> Si <sub>99,91</sub> O <sub>192</sub>
Ga(0,5)/HZ(28)	28	0,0054	38,0	0,135	H <sub>2,05</sub> Ga <sub>0,42</sub> Al <sub>3,31</sub> Si <sub>92,70</sub> O <sub>192</sub>
Ga(0,5)/HZ(38)	38	0,0052	52,0	0,189	H <sub>1,18</sub> Ga <sub>0,43</sub> Al <sub>2,46</sub> Si <sub>93,54</sub> O <sub>192</sub>
Ga(0,1)/HZ(18)	18	0,0007	3,5	0,018	H <sub>1,84</sub> Ga <sub>0,06</sub> Al <sub>5,02</sub> Si <sub>99,91</sub> O <sub>192</sub>
Ga(0,1)/HZ(28)	28	0,0010	7,0	0,027	H <sub>3,08</sub> Ga <sub>0,08</sub> Al <sub>3,31</sub> Si <sub>92,70</sub> O <sub>192</sub>
Ga(0,1)/HZ(38)	38	0,0009	9,0	0,038	H <sub>2,24</sub> Ga <sub>0,07</sub> Al <sub>2,46</sub> Si <sub>93,54</sub> O <sub>192</sub>

**Microscopia Eletrônica de Transmissão.** Na Figura 1 se apresentam micrografias da zeólita Ga(1,0)/HZ(28), onde pode verificar-se a presença da espécie Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual está visível tanto na imagem obtida em campo claro (Figura 1a), quanto à obtida em campo escuro (Figura 1b). Como também reportado por outros autores<sup>8-10</sup>, observa-se nessa Figura que o Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontra-se formando pequenos agregados ou lâminas delgadas, principalmente localizados na superfície externa dos grãos da zeólita.

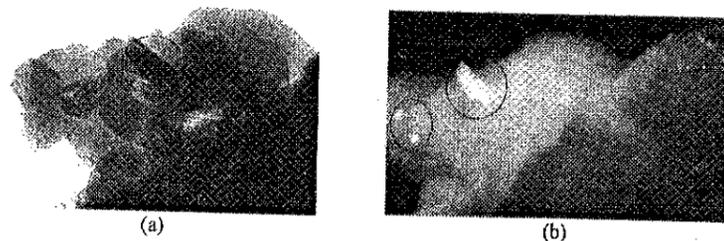


Figura 1- Micrografia da amostra Ga(1,0)/HZ(28) obtida por MET (a) imagem em campo claro, (b) imagem em campo escuro.

**Redução à Temperatura Programada.** A Figura 2 mostra os resultados da análise de Redução à Temperatura Programada dos catalisadores Ga(1,0)/HZ(18), (28) e (38). Observa-se em todas as amostras um pico de redução numa temperatura próxima a 610°C, o qual é atribuído à redução do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ga<sub>2</sub>O<sup>7-8,11</sup>. O catalisador com razão Si/Al=18, apresentou um pico adicional próximo a 400°C; como referenciado por Brabec et al.<sup>12</sup>, este pico corresponde, também, à redução do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ga<sub>2</sub>O. Comparando-se os termogramas da Figura se verifica que a amostra com relação Si/Al=18 apresenta um consumo maior de H<sub>2</sub>, resultado que indica a maior facilidade de redução do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em amostras com um maior número de sítios protônicos, fato também observado por Joly<sup>8</sup>, Prince e Kanazirev<sup>11</sup> e Guisnet et al.<sup>13</sup>, os quais sugerem que a presença de sítios ácidos é necessária para promover a redução do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ga<sub>2</sub>O.

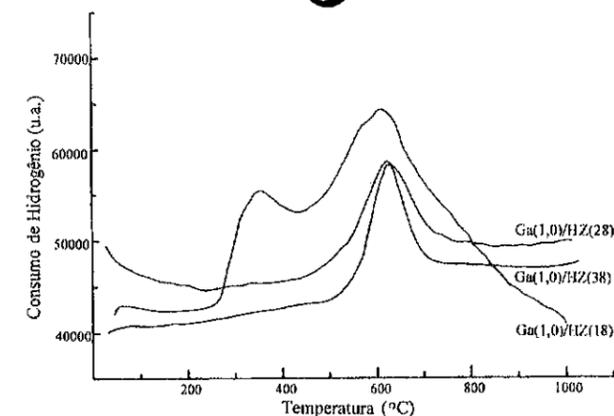


Figura 2 - Perfil de RTP para as amostras Ga(1,0)/HZ(18), (28) e (38).

**Transformação do n-Butano sobre Ga/HZSM-5.** A transformação do n-butano sobre os catalisadores Ga(x)/HZ(y) a 350°C e WHSV = 2,5h<sup>-1</sup> resultou principalmente na produção de iso-butano e iso-butenos. Para as amostras mais ativas foram detectados, também, em menores quantidades os produtos correspondentes às frações C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub>. Na transformação do n-butano sobre os catalisadores Ga/HZSM-5 deve ocorrer o processo reacional clássico sobre catalisadores bifuncionais envolvendo os sítios hidrodesidrogenantes e os sítios ácidos<sup>14</sup>, nas seguintes etapas: a) desidrogenação do n-butano; b) isomerização do n-butano sobre os sítios ácidos e c) hidrogenação ou não das olefinas formadas.

A isomerização esquelética dos n-butenos pode ocorrer via mecanismo monomolecular<sup>15</sup>, o qual transforma seletivamente n-butenos em iso-butenos. Este mecanismo envolve a formação de um íon carbênio primário, altamente instável, e a formação de um ciclopropano protonado intermediário. Apesar de envolver esse tipo de intermediário este mecanismo não tem sido descartado<sup>15</sup>, no entanto, outros autores<sup>1,15</sup>, tem mostrado que sobre HMF1 ou HFER a sua ocorrência não é significativa e que o mecanismo mais provável é o bimolecular, o qual explica a presença nos produtos, além das frações iso-C<sub>4</sub>, as frações C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub>. Este último mecanismo ocorre através de um processo de dimerização/isomerização/craqueamento envolvendo como intermediários íons carbênios secundários, terciários e o ciclopropano protonado. Apesar da sua complexidade este mecanismo ocorre muito mais rapidamente que a isomerização monomolecular.

A Figura 3 apresenta a conversão total do n-butano sobre as amostras Ga(0,1; 0,5; 1,0)/HZ(18; 28; 38). Levando-se em consideração o teor de alumínio e o teor de gálio dessas amostras verifica-se que a atividade é fortemente influenciada por ambas as funções: a) independente do teor de gálio presente, os maiores níveis de conversão foram obtidos para os catalisadores com maior teor de alumínio: Ga(x)/HZ(18) >> Ga(x)/HZ(28) > Ga(x)/HZ(38); b) para uma relação Si/Al fixa, a conversão aumentou com o aumento do teor de gálio: Ga(1,0)/HZ(y) > Ga(0,5)/HZ(y) > Ga(0,1)/HZ(y).

Montes e Giannetto<sup>16</sup> explicam que a atividade de um catalisador bifuncional depende da relação entre o número de sítios desidrogenantes (M) e o número de sítios ácidos (H), uma vez que ambas as funções participam do processo catalítico. Para baixos valores de M/H (ou Ga/Al: Tabela 1), o número de sítios desidrogenantes não é suficiente para suprir de olefinas intermediárias todos os sítios ácidos ativos, responsáveis pela reação de isomerização. No entanto por ser esta última reação a etapa limitante da reação, um aumento da densidade de sítios ácidos, favorecerá o processo bifuncional.

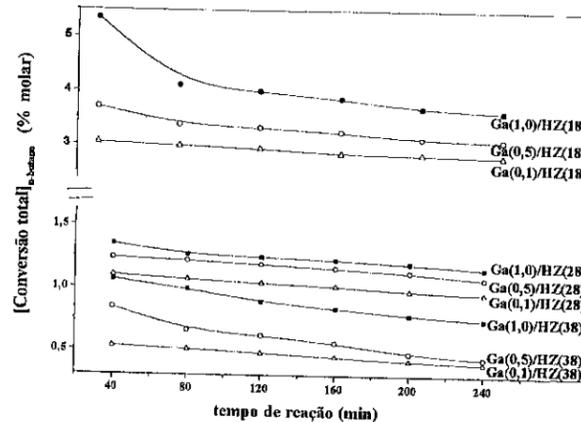


Figura 3 - Conversão do n-butano sobre Ga(0,1; 0,5; 1,0)/HZ(18; 28; 38), T=350°C, WHSV=2,5h<sup>-1</sup>.

**Atividade Específica Ácida (AEA).** Na Figura 4 se apresenta a atividade específica dos catalisadores relativa aos seus sítios ácidos (AEA), definida como a relação entre o número de milimoles de n-butano convertidos e o número de milimoles de alumínio presentes no catalisador. Pode-se verificar dessa Figura que essa atividade apresenta um comportamento similar ao da atividade total mostrado na Figura 3. Assim para uma relação Si/Al particular, a AEA cresce com o aumento do teor de gálio, o que indica que para se atingir uma maior atividade dessa função, é necessário um aumento da concentração de olefinas e, para tanto, a presença de um maior número de sítios desidrogenantes, por conseguinte, um maior valor da relação Ga/Al.

**Atividade Específica Hidro-Desidrogenante (AEH/DH).** Na Tabela 2 se apresenta a atividade específica hidro-desidrogenante dos catalisadores, definida como a relação entre o número de milimoles de n-butano que foram desidrogenados e de olefinas que foram hidrogenadas, por hora, e o número de milimoles de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> efetivamente reduzidos. Observa-se da Tabela que para uma relação Si/Al constante a AEH/DH aumenta com a diminuição do teor de gálio, apresentando valores muito superiores ao da AEA (Figura 3), o que confirma que a cinética global do processo catalítico bifuncional é controlada pela velocidade das reações que ocorrem sobre os sítios

ácidos<sup>14</sup>. Na Tabela 2 ao se comparar a AEH/DH de amostras com um mesmo teor de gálio e diferentes relações Si/Al, observa-se que para as amostras com razão Si/Al=18 essa atividade é muito maior. Considerando-se que o processo nos sítios ácidos ocorre através do mecanismo bimolecular envolvendo dimerização/isomerização/craqueamento, um maior número desses sítios favorece esse processo, o que provocará um maior consumo de espécies desidrogenadas.

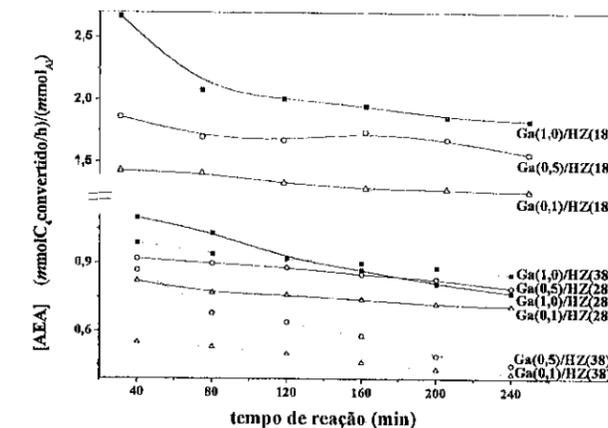


Figura 4 - Atividade específica ácida (AEA) na transformação do n-butano baseada no teor de alumínio presente nos catalisadores Ga(x)/HZ(y); T=350°C, WHSV=2,5h<sup>-1</sup>.

Tabela 2 - Atividade específica hidro-desidrogenante (AEH/DH), na transformação do n-butano sobre Ga(0,1; 0,5; 1,0)/HZ(18; 28; 38); T=350°C, WHSV=2,5h<sup>-1</sup>.

Tempo (min)	AEH/DH								
	Ga(x)/HZ(18)			Ga(x)/HZ(28)			Ga(x)/HZ(38)		
	x=1,0	x=0,5	x=0,1	x=1,0	x=0,5	x=0,1	x=1,0	x=0,5	x=0,1
40	5,51	7,81	31,96	1,40	3,05	14,2	1,35	2,18	6,83
80	4,63	7,27	26,22	1,26	3,00	13,1	1,26	1,69	6,55
120	4,60	7,15	24,86	1,24	2,95	12,8	1,21	1,52	6,01
160	4,49	7,10	24,04	1,13	2,84	12,6	1,18	1,47	6,01
200	4,38	6,94	23,22	1,07	2,73	12,0	1,15	1,20	5,46
240	4,16	6,83	22,67	0,99	2,62	11,7	1,10	1,14	5,19

**Seletividade aos Produtos.** A Tabela 3 apresenta os resultados relativos a seletividade aos diferentes produtos obtidos na transformação do n-butano sobre os catalisadores Ga(0,1; 0,5; 1,0)/HZ(18; 28; 38); observa-se que o iso-butano e o iso-buteno aparecem como produtos principais. A baixa proporção das frações C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub> em relação às frações iso-C<sub>4</sub> e iso-C<sub>4</sub> mostra que nos catalisadores Ga(x)/HZ(y) estudados

é favorecida a isomerização tipo B do íon  $C_3^+$  formado durante a etapa de dimerização<sup>15</sup>, a qual envolve um ciclopropano protonado como intermediário, e que origina um íon carbênio  $C_3^+$  terciário, que posteriormente sofre craqueamento, originando uma molécula de iso-buteno e um íon carbênio  $C_4^+$  terciário, altamente estável. O iso-buteno formado pode sofrer hidrogenação sobre os sítios de gálio o que explicaria a presença do iso-butano nos produtos. No entanto, a presença de iso-buteno em quantidades consideráveis (23 a 45%), indica que nos catalisadores à base de gálio, a cinética da reação de hidrogenação é mais lenta que a de desidrogenação, confirmando, assim, as características desidrogenantes desses catalisadores<sup>16</sup>.

Na Tabela 3, pode-se observar, também, que as seletividades do iso-butano e iso-buteno para uma relação Si/Al fixa, apresentam valores próximos, independente do conteúdo de gálio, ao passo que para valores crescentes dessa relação, observa-se uma clara tendência ao aumento da seletividade ao iso-buteno. Este comportamento pode ser explicado em função da diminuição da densidade de sítios ácidos, o que provoca uma menor ocorrência do mecanismo bimolecular e a participação no processo global do mecanismo monomolecular, mais seletivo à formação do isobuteno<sup>15</sup>.

**Tabela 3** – Seletividade (%) na conversão de n-butano sobre Ga(x)/HZ(y), T=350°C, WHSV=2,5h<sup>-1</sup>.

	Catalisadores		
	Ga(1,0)/HZ(18)	Ga(1,0)/HZ(28)	Ga(1,0)/HZ(38)
<b>Conversão*</b>	<b>5,3</b>	<b>1,3</b>	<b>1,1</b>
C <sub>3</sub>	6,1	**	**
Isobutano	66,5	57,2	54,7
Isobuteno	27,4	42,8	45,3
C <sub>5</sub>	**	**	**
<b>Conversão*</b>	<b>3,7</b>	<b>1,3</b>	<b>0,8</b>
C <sub>3</sub>	5,3	**	**
Isobutano	69,7	59,7	57,9
Isobuteno	25,5	40,3	42,1
C <sub>5</sub>	**	**	**
<b>Conversão*</b>	<b>3,04</b>	<b>1,1</b>	<b>0,6</b>
C <sub>3</sub>	**	**	**
Isobutano	76,5	63,8	61,3
Isobuteno	23,5	36,2	38,7
C <sub>5</sub>	**	**	**

\* Conversão (%) em 40 minutos

\*\* Não detectado nas condições cromatográficas utilizadas

### CONCLUSÕES

Após a etapa de calcinação, as zeólitas Ga/HZSM-5 apresentaram a fase extra-estrutural Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual se reduz a Ga<sub>2</sub>O em temperaturas próximas a 610°C. Na

transformação de n-butano sobre estes catalisadores formaram-se, principalmente o iso-butano e o iso-buteno; em menores quantidades foram detectados os produtos correspondentes às frações C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub>. A baixa proporção das frações C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub> em relação às frações iso-C<sub>4</sub> e iso-C<sub>4</sub><sup>+</sup> mostra que nos catalisadores Ga(x)/HZ(y) estudados foi favorecida a ocorrência do mecanismo bimolecular envolvendo dimerização/isomerização/craqueamento.

A conversão e a atividade específica ácida (AEA) aumentaram com o aumento do teor de alumínio e, para uma relação Si/Al fixa essas atividades cresceram com o aumento do teor de gálio no sólido. A atividade específica hidro-desidrogenante (AEH/DH), com valores muito superiores aos da AEA, e a obtenção do iso-buteno nos produtos, em quantidades maiores que 25%, indicaram que nestes catalisadores à base de gálio, a cinética da reação de hidrogenação é mais lenta que a de desidrogenação, o que confirma as características desidrogenantes das espécies de gálio, portanto altamente promissoras para o desenvolvimento da reação em questão.

### AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro na realização deste trabalho (processo 97/0317-0) e ao CNPq pela Bolsa de Mestrado concedida à Eng.<sup>a</sup> Simoni Maria Gheno (PPG-EQ/UFSCar).

### REFERÊNCIAS

- [1] P. Mériaudeau, T. Vu. Anh, H. Le Ngoc, C. Naccache, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, V. 105, p. 1373-1379.
- [2] E. L. Wu, 11th International Zeolite Conference, Book of Abstracts, 1996, p.120.
- [3] J. Szabo, G. Szab, J. van Gestel e D. Cornet, *J. of Molecular Catalysis*, 67 (1991) 79-90.
- [4] J. Szabo, G. Szab, J. van Gestel e D. Cornet, *Appl. Catal. A: General*, 96 (1993) 319-330.
- [5] Z. X. Cheng e V. J. Ponec, *J. Catal.*, 148 (1994) 607-616.
- [6] G. Seo, H. S. Jeong, J. M. Lee e B. J. Ahn, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Science, 1997, v. 105, p. 1431-1438.
- [7] M. S. Batista, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1997, p. 23-62.
- [8] J. F. Joly, *Appl. Catal. A: General*, 79 (1991) 249-263.
- [9] V. Kanazirev, G. L. Prince e G. Tyuliev, *Zeolites*, 12 (1992) 846-850.
- [10] G. D. Meitzner, E. Iglesia, J. E. Baumgartner e E. S. Haung, *J. Catal.*, 140 (1993) 209-225.
- [11] G. L. Prince e V. Kanazirev, *J. Catal.*, 126 (1990) 267-278.
- [12] L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. Nováková, L. Kubelková, D. Freude, V. Bosacek e J. Meusinger, *App. Catal. A: General*, 1998, V. 167, 309-320.
- [13] M. Guisnet, N. S. Gnep e F. Alario, *App. Catal. A: General*, 89 (1992) 1-30.
- [14] F. Avendaño, Docteur Thèse, Univ. Poitiers, França, 1984, 21-49.
- [15] M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, C. Travers e E. Benazzi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997, V. 105, 1365-1372.
- [16] A. Montes e G. Giannetto, 2<sup>o</sup> Curso Peneiras Moleculares, CYTED/UFSCar, 1995, 295-308.