



ÍNDICE

	Pág.
TRANSFORMAÇÃO DE AMIDO DE BABAÇU EM ÁLCOOL ETÍLICO POR PROCESSO ENZIMÁTICO NÃO CONVENCIONAL	1
Balbina Cruz Rivera e Yong K. Park	
ESTUDOS CATALÍTICOS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA COM FORMIATO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO SOBRE PRESSÃO	8
Ulf Friedrich Schuchardt, Francisco de Assis Pereira Matos e Fernando Luis de Castro Miquelino	
IMOBILIZAÇÃO DE PENICILINA AMIDASE EM RESINA DE FENOL-FORMALDEÍDO E SUA APLICAÇÃO PARA CONVERSÃO DE BENZILPENICILINA A 6-APA	17
Yong Kun Park e Hélia Harumi Sato	
IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS - NOVO MÉTODO BASEADO NA AMINÓLISE DE ÉSTERES DE CELULOSE-XANTATO	26
J.J. Eduardo Humeres A.	
AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	40
Mário Alberto Beer	
ESTUDO DA DESIDRATAÇÃO DOS CIS E TRANS 2-METILCICLOPENTANÓIS SOBRE CATALISADORES DE FOSFATO DE BORO	54
Shantappa Jewur e John B. Moffat	
HIDROGENACION DE ARENOS SOBRE NUEVOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO	65
D.J.M. Marinas Rubio, D.C. Jimenez Sanchidrian, D.M.A. Aramendia Lopidana D.V. Borau Bolos	
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE SÍNTESE DA AMÔNIA	76
Mário de Jesus Mendes e Veeravanallur S. Sandaram	
OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM REATORES INTEGRAIS	90
Mario de Jesus Mendes e Maria Teresa M. Rodrigues	
REAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO DO CICLOHEXANO SOBRE Ir E Ir-Sn DEPOSITADOS SOBRE ALUMINA E SÍLICA	100
David dos Santos Cunha, Lucia Maria Pires de Moraes Carmo, Yiu Lau Lam e Roger Frety	
IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMA EM MICROESFERAS DE VIDRO	116
Gisella Maria Zanin, Roberto Diógenes Trintim e Flávio Faria de Moraes	
PHENYLENEDIOXYDIACETAMIDES AS CATALYSTS IN PHASE TRANSFER CATALYSIS	131
Whei Oh Lin, José Américo Azeredo Figueira e Lucia Maria Pires de Moraes Carmo	

	Pág.
<u>MÉTODO SIMPLIFICADO PARA OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS HIDROGENADOS</u>	137
José Ribamar Segundo dos Anjos, José Carlos Ribeiro de Albuquerque, Yiu Lau Lam e Roger Frety	
<u>ADSORÇÃO DE METANO EM MATERIAIS ADSORVENTES</u>	137
Valdai Ide e Martin Schmal	
<u>PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALUMINAS PARA DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL</u> ...	165
Renata Ghiringhello Sakamoto, Walter Antonio Gomes, Tsunekichi Yamabe e Massamitsu Niizuma	
<u>DETERMINATION DE CATALYST SURFACE CONTAMINANTS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY</u>	184
Clay Cornelius	
<u>ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DO 2 ETIL-HEXEN-2AL(EPA)</u>	200
Martin Schmal, Lidia Chaloub Dieguez e Eduardo Falabella de Sousa-Aguilar	
<u>HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEOS DE XISTO</u>	206
Waldir Pedro Martignoni, Martin Schmal e Maria Isabel Pais da Silva	
<u>UM ESTUDO SOBRE O PROCESSO INDUSTRIAL DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE NEUTRAL-DEIDO (NBD) A ALTAS PRESSÕES</u>	217
Eduardo Falabella Souza-Aguilar e Martin Schmal	
<u>ESTUDO DA ADSORÇÃO DO SISTEMA ETENO-PROPENO SOBRE LEITOS DE CARVÃO ATIVADO</u> ...	224
Arnaldo da Costa Faro Jr. Vanderlei Barreto Adamis e Antonio Adolfo Freitas Valle	
<u>DESEMPENHO DE ALGUNS CATALISADORES NACIONAIS NO PROCESSO CLAUS DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE</u>	233
Cecília Maria Coelho de Figueiredo, Flávio Restini e Aurita Bragança Leite	
<u>EFEITO CATALÍTICO NA GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO COM VAPOR DE ÁGUA</u>	245
Martin Schmal e Maria Dionísia Costa dos Santos	
<u>CO OXIDATION ON Pt AND Pt_{0,9}-Cu_{0,1}</u>	252
V.S. Sundaram	
<u>TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL SOBRE Ni/Al₂O₃</u>	262
Paulo Nagipe da Silva, José Roberto Bretas da Silva, Cristina Marques Malavolta Sachett Roger Frety e Yiu Lau Lam	
<u>OBTENÇÃO DO ACETALDEÍDO A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL</u>	271
Solange Lassandro Fahmy e Martin Schmal	

<u>ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE ALUMINAS NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL</u>	284
Ruth Leibsohn Martins, Cecília Maria Coelho de Figueiredo e Arnaldo da Costa Faro Júnior	
<u>PAINEL: CONTRIBUIÇÃO DA CATÁLISE PARA A SOLUÇÃO DA CRISE ENERGÉTICA</u>	
Conferencistas: Leonardo Nogueira e Dorodame Moura Leitão	299
Expositores: (enfoque xisto)	320
Marcos Luiz dos Santos e Nelson Ferreira Corrêa	

TRANSFORMAÇÃO DE AMIDO DE BABAÇU EM ÁLCOOL ETÍLICO POR PROCESSO ENZIMÁTICO NÃO CONVENCIONAL

Balbina Cruz Rivera e

Yong K. Park

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

I. INTRODUÇÃO

Recentemente a fermentação alcoólica tem recebido atenção como fonte de energia alternativa. A produção de etanol a partir de amido de mandioca por método de fermentação não convencional foi relatado anteriormente por este laboratório (1) e foi encontrado que a massa de amido de mandioca sem cozimento e através do uso de agentes fúngicos sacarificantes é efetivamente convertida para etanol. Consequentemente pode-se economizar energia na fermentação alcoólica.

No presente trabalho a efetividade da fermentação alcoólica a partir de massas de vários amidos cozidas e não cozidas foi comparada pela medida do rendimento de álcool.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Micorganismos

Aspergillus awamori NRRL 3112 e Aspergillus niger que foi isolado de beiju, foram utilizados para a produção de amiloglucosidase.

Bacillus subtilis NRRL B-941 e Bacillus licheniformis NRRL B-642, foram utilizados para a produção de α -amilase bacteriana.

Levedura de panificação (Fleischman do Brasil) foi usada para a fermentação alcoólica.

Materiais amiláceos

Amido de milho, mandioca, batata, amido e farinha de babaçu foram utilizados para a produção de álcool por fermentação.

2.1. Preparação de amiloglucosidase

O farelo de contendo amiloglucosidase fúngica foi preparado de acordo com a publicação anterior (1). 20g de mistura de farelo de trigo e água (p/v) foi adicionada em frascos de Erlenmeyer de 500 ml.

Após esterilização a 121 °C por 30 minutos, 1 ml de suspensão de esporos (aproximadamente 10⁷ esporos/ml) foi inoculada nos frascos. Para a suspensão de esporos, as linhagens de A. awamori e A. niger foram inoculadas em tubos de agar inclinado de agar batata glucose e incubados a 30 °C por uma semana. Após incubação 10 ml de água esterilizada foi adicionada ao tubo de cultura e a superfície foi gentilmente friccionada com alça esterilizada para dar uma suspensão de esporos.

Após inoculação os frascos foram incubados a 30 °C por três dias e o farelo total foi usado como amiloglucosidase.

2.2. Preparação de α-amilase

A cultura estoque de Bacillus subtilis e Bacillus licheniformis foram mantidas em tubos inclinados de agar nutriente. As subculturas foram preparadas em tubos de agar nutriente recém preparados e incubados por 48 horas a 35 °C.

Para a preparação de α-amilase, frascos de Erlenmeyer de 500 ml contendo 50 g de meio de cultura de farelo de trigo foram esterilizados a 121 °C por 30 minutos e 2 ml de suspensão bacteriana foi inoculada a cada frasco e misturada com agitação vigorosa. Após incubação a 35 °C por 3 dias o meio de cultura foi usado como α-amilase bacteriana. O meio de farelo de trigo foi preparado pela mistura de 1 parte de farelo de trigo (peso) e 2 partes (vol.) de diluente do farelo de trigo constituído de 5% de extrato de farelo de soja, 3% de amido liquefeito por α-amilase bacteriana, 1% etanol, 1,3% (NH₄)₂HPO₄; 0,02% MgSO₄·7H₂O e 0,02% KCl, ajustado para pH 7,0.

2.3. Determinação da Atividade enzimática

2.3.1. Atividade de amiloglucosidase

A atividade de amiloglucosidase foi determinada de acordo com o método descrito no Boletim Técnico do Laboratório Miles (Ensaio de Diazyme). Este ensaio é baseado na determinação da quantidade de glucose formada na mistura de 1 ml de solução enzimática e 50 ml de solução 4% de amido solúvel, pH 4,0 durante 1 hora de incubação a 60 °C. Uma unidade de amiloglucosidase é a quantidade de enzima que catalisa a produção de 1g de glucose sob as condições do ensaio.

2.3.2. Atividade de α-amilase

A atividade de α-amilase foi determinada pelo método descrito por Sandstedt e colab.. Este método é baseado na de terminação do tempo requerido para hidrolisar o amido até um tamanho definido de dextrina indicado pela cor do complexo de dextrina com iodo. Esta cor é comparada com solução de cor padrão. Uma unidade de atividade pode ser definida com 1g de amido solúvel que é dextrinizado pela enzima em 1 hora a 30 °C.

2.4. Fermentação Alcoólica de amido

2.4.1. Fermentação alcoólica com amido cozido

A mistura de 20 g de amido (peso baseado em substâncias redutoras), 170 ml água desionizada e 0,5 g de farelo de α-amilase (equivalente a 1000 unidades SKB) preparado de acordo com o item 2.2 contido em frasco de Erlenmeyer de 500 ml, foi ajustado para pH 6,0 - 6,5 com NaOH 1N e aquecido a 1,5 °C/minuto até 85 °C com agitação vigorosa e então mantido nesta temperatura por 20 minutos. Após reação enzimática por 20 minutos, a massa liquefeita foi fervida por alguns minutos e então ajustada a 30 °C em banho de água. A seguir 10 g de farelo de amiloglucosidase obtido de acordo com o item 2.1 e 6 ml de suspensão 15% de levedura foi adicionado à massa de amido liquefeito e a mistura foi ajustada para pH 3,5 com H₂SO₄. A amiloglucosidase comercial (Diazyme) preparada a partir de A. niger foi também utilizada no teste. A mistura do frasco foi rapidamente protegida da atmosfera por meio de tubo de vidro contendo H₂SO₄ concentrado como descrito na publicação anterior (1). Os frascos foram incubados a 30 °C com agitação frequente. Após fermentação por 5 dias, a massa fermentada foi então destilada e o conteúdo alcoólico do destilado foi determinado pelo método de gravidade específica. A quantidade total de substâncias redutoras não fermentadas foi também determinado pelo método de Somogyi.

2.4.2. Fermentação alcoólica com amido sem cozimento

O procedimento da fermentação alcoólica foi o mesmo descrito anteriormente (1) exceto na quantidade de amido. A mistura de 20 g de amido (peso baseado em substâncias redutoras), 10 g de farelo de amiloglucosidase, 6 ml de suspensão 15% de levedura, 170 ml de água desionizada, foi ajustada para pH 3,5 com H₂SO₄ e adicionada em frasco de Erlenmeyer de 500 ml. O procedimento subsequente foi o mesmo descrito para o amido cozido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o curso de fermentação da mistura de farelo enzimático de *A. awamori*, levedura e os vários tipos de amido bruto. Após cinco dias fermentação a 30 °C, a formação de CO₂ foi 9,0 g para amido de milho; 8,9 g para amido de mandioca ; 6,2 g para amido de babaçu e 1,1 g para amido de batata. Estes valores permitem a comparação da fermentação alcoólica a partir da massa de vários tipos de amido utilizando farelo enzimático de *A. awamori*. O amido de milho deu maior formação de CO₂ enquanto que a formação de CO₂ com amido de mandioca foi ligeiramente inferior ao amido de milho. A formação de CO₂ com amido de babaçu e de batata foram menores comparados com os demais. A comparação da formação de CO₂ foi feita com base no amido cozido e liquefeito por α -amilase bacteriana e amido sem cozimento. Os resultados estão descritos na Figura 2 e Tabela 1. A conversão de amido a álcool a partir de amido cozido e liquefeito por α -amilase bacteriana foi 93,9% para amido de milho; 92,0% para amido de mandioca; 91,0% para amido de batata e 73,0% para amido de babaçu, enquanto que a conversão de amido sem cozimento a álcool foi 90,0% para amido de milho; 89,0% para amido de mandioca; 48,9% para amido de babaçu e 11,4% para amido de batata. A partir desses dados é aparente que não há diferença significativa no rendimento de álcool a partir de amido de milho e mandioca no processo com e sem cozimento do amido. A farinha de babaçu e batata demonstraram ser muito resistentes a fermentação alcoólica por ambos processos com e sem cozimento do amido. Previamente relatamos que a estrutura interna do amido de babaçu é diferente comparada com amido de milho e mandioca.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

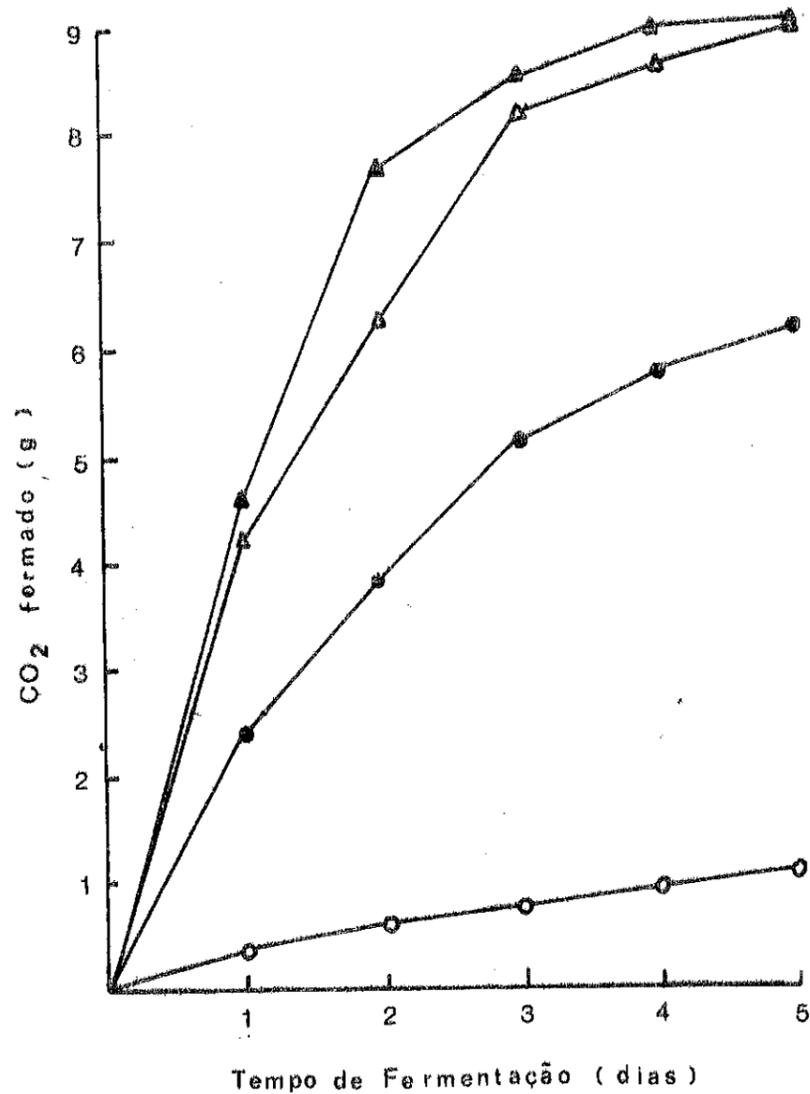
- 1 - Ueda, S.; Zenin, C.T.; Monteiro, D.; Park, Y.K. *Biotechnol Bioeng.* XXIII, 291-299, 1981.
- 2 - Park, Y.K.; Marancenbaum, E.; Morga, A.A.; *J. Agric. Food Chem.* Vol. 26 nº 15, 1198-1200.

TABELA - 1 - Estudo comparativo da fermentação alcoólica a partir de vários tipos de amido no processo com e sem cozimento.

AMIDO	Substâncias Redutoras Após Fermentação (g)	CO ₂ formado (g)	Etanol formado (g)	Conversão de amido a Etanol (%)
- Milho sem cozimento	1,7	9,0	9,2	90,0
- Milho com cozimento	1,2	9,3	9,6	93,9
- Mandioca sem cozimento	1,6	9,0	9,1	89,0
- Mandioca com cozimento	1,3	9,2	9,4	92,0
- Farinha de Babaçu sem cozimento	6,1	6,2	5,0	48,9
- Farinha de Babaçu com cozimento	4,1	7,7	7,5	73,0
- Batata sem cozimento	11,6	1,1	1,2	11,4
- Batata com cozimento	1,26	9,1	9,3	91,0

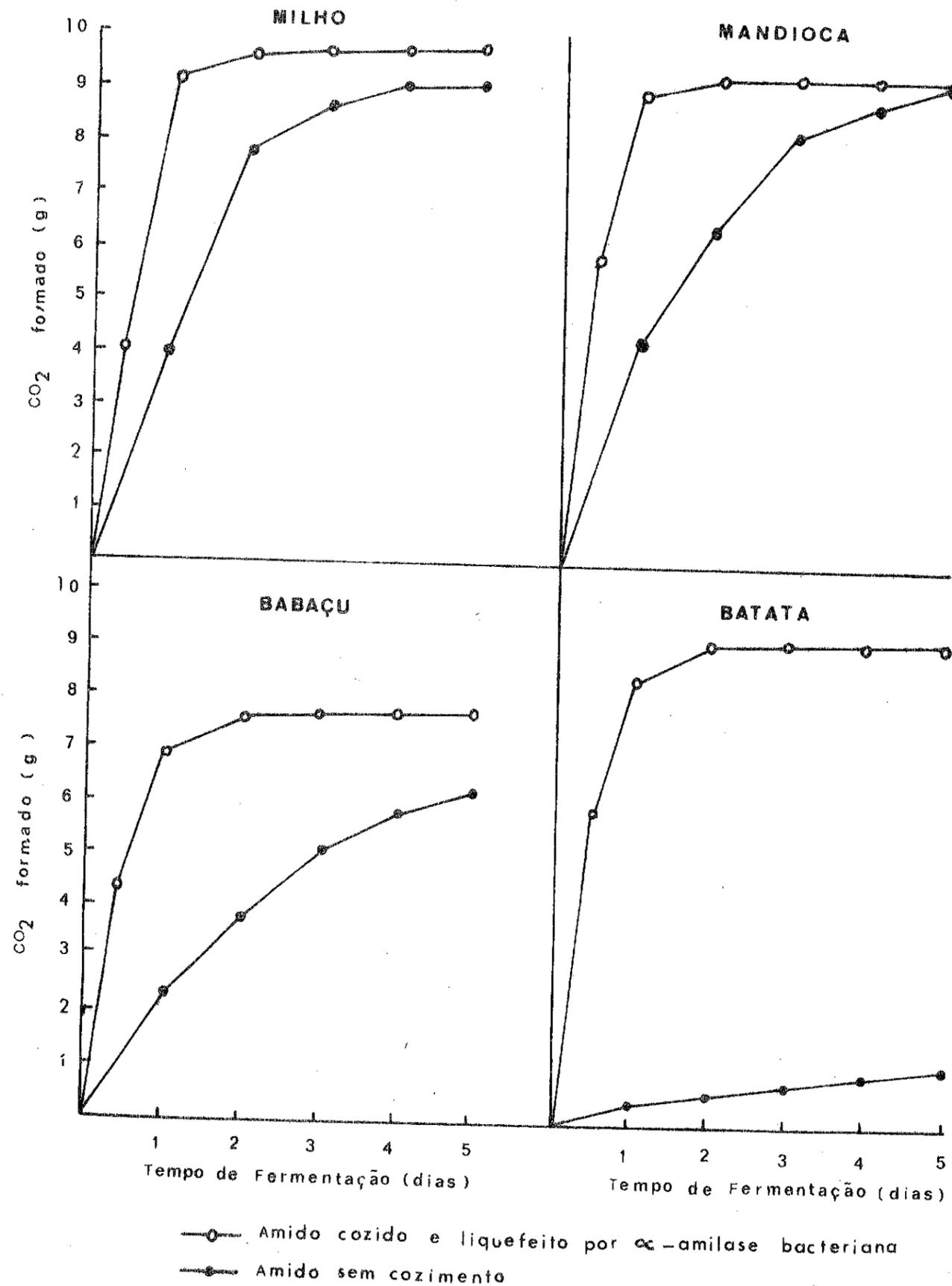
- 1 - Para a fermentação foi utilizado quantidade de amido equivalente a 20 g de substâncias redutoras.
- 2 - Produção de Álcool Etílico teórico 10,22 g.

FIGURA 1



- Milho
- ▲— Mandioca
- Babaçu
- Batata

FIGURA 2



- Amido cozido e liquefeito por α -amilase bacteriana
- Amido sem cozimento

ESTUDOS CATALÍTICOS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA COM FORMIATO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO SOBRE PRESSÃO

Ulf Friedrich Schuchardt
 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
 Francisco de Assis Pereira Matos
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
 Fernando Luis de Castro Miquelino
 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

1. INTRODUÇÃO

A variedade e a disponibilidade de biomassa em nosso território é tão vasta, que coloca o Brasil em posição privilegiada em relação a outros países⁽¹⁾. Conseqüentemente, o Brasil está desenvolvendo esforços para a utilização desta biomassa no sentido de substituir as fontes de energia importadas⁽²⁾. Como primeiro passo, o PROALCOOL está mostrando bons resultados na substituição de produtos do petróleo por álcool, de cana de açúcar e de mandioca, para fins industriais e como combustível em carros de passeio. A utilização desta biomassa poderia ser mais efetiva, se o bagaço de cana fosse também transformado em produtos líquidos para fins energéticos e industriais.

A liquefação direta de materiais orgânicos sólidos é uma idéia antiga descrita por Fischer nos anos 20⁽³⁾. Fischer também foi o primeiro a utilizar monóxido de carbono e água como reagentes redutores⁽⁴⁾. Esta idéia foi reativada por Appell e col. nos anos 60 para a liquefação direta de lignito, lixo urbano e outros materiais carbonáceos⁽⁵⁾. Nos anos 70 foram publicados vários trabalhos de liquefação direta em meio aquoso, de resíduos orgânicos⁽⁶⁾, madeira⁽⁷⁾, turfa⁽⁸⁾, xisto betuminoso⁽⁹⁾ e lignito⁽¹⁰⁾, utilizando monóxido de carbono como redutor.

Estes autores observaram que a conversão com monóxido de carbono é mais eficiente que a conversão com hidrogênio, que foi explicado pela formação do hidrogênio "ativo" ou "atômico" através da reação de gás d'água. Muitos autores observaram que nesta reação, a conversão pode ser consideravelmente aumentada adicionando-se base. Considerando-se o pH destas suspensões, acre-

ditamos que o monóxido de carbono reage com a hidroxila formando formiato. Já em 1922 Fischer e Schrader reagiram lignito, turfa e madeira com formiato em solução aquosa⁽¹¹⁾. Posteriormente, esta linha de trabalho foi abandonada e somente em 1980 foi publicado um trabalho de conversão de xisto com formiato em meio aquoso⁽⁹⁾.

Nossos estudos sistemáticos mostraram que em temperaturas abaixo de 240°C a conversão de bagaço de cana com formiato é superior à conversão com monóxido de carbono em meio alcalino⁽¹²⁾. Acreditamos que nestas condições a formação de formiato a partir do monóxido de carbono com hidroxila é lenta. Portanto a quantidade de hidrogênio disponível na conversão é pequena, diminuindo a conversão. A utilização direta do formiato nos permite baixar a temperatura da conversão consideravelmente, obtendo-se uma conversão de quase 100% a uma temperatura de 240°C⁽¹²⁾.

Neste trabalho estudamos a influência de sais de diferentes metais no rendimento da reação e na relação H/C dos produtos formados, na conversão do bagaço de cana. Escolhemos a temperatura de 180°C, onde a conversão ainda é incompleta, o que nos permite observar melhor o efeito do sal adicionado na reação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Aparelhagem Utilizada

Efetua-se as reações em uma autoclave de alta pressão, com capacidade de 200 ml, feita de aço inoxidável 316⁽¹³⁾.

Faz-se o aquecimento da autoclave através de uma resistência de 1000 watts, com agitação mecânica aproximadamente igual a um ciclo por segundo.

Após a reação armazena-se os gases em um coletor de vidro, resfriando-os em nitrogênio líquido. Os gases foram analisados em um cromatógrafo VARIAN Modelo 1400, com detector de condutividade térmica e coluna PORAPAQ-Q.

Para a espectroscopia na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo 337 e celas de NaCl para líquidos e sólidos.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons foram obtidos em clorofórmio deuterado (CDCl₃) utilizando-se o espectrometro VARIAN modelo T-60.

2.2. Procedimento Experimental

Coloca-se 10,0 gramas de bagaço de cana, 50 ml de água, 3,0 gramas de formiato de sódio e o sal metálico na autoclave.

Após o fechamento da autoclave, introduz-se argônio até atingir uma pressão de 9 MPa à temperatura ambiente. A autoclave é aquecida, através de uma manta de 1000 watts, sob agitação constante, durante aproximadamente 20 minutos, até atingir a temperatura final de 180°C, que é mantida durante 15 minutos. Deixa-se a autoclave resfriar, sob agitação, por um período de aproximadamente uma hora.

Instala-se dentro de uma capela o coletor de vidro para gases, mergulhado em nitrogênio líquido e acoplado à válvula de saída da autoclave, armazenando-se assim os gases que serão analisados por cromatografia gasosa. Em seguida, abre-se a autoclave e a mistura reacional é retirada. A parte oleosa impregnada nas paredes é removida com clorofórmio.

Em um erlenmeyer, adiciona-se aproximadamente 100 ml de clorofórmio à mistura reacional e deixa-se sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, separa-se a solução dos extratos orgânicos através de um funil de separação. Tal procedimento é repetido até o clorofórmio não apresentar mais coloração. Os extratos assim obtidos são colocados em um balão, juntamente com a parte oleosa retirada das paredes da autoclave, e o clorofórmio é evaporado em um evaporador rotativo. O extrato assim concentrado é secado durante 30 minutos na linha de vácuo.

Após a extração a mistura reacional é filtrada com um papel de filtro previamente tarado. A fase sólida da reação (cinzas mais bagaço de cana não convertido), é secada na estufa a 110°C, durante uma hora, e pesada para avaliação dos resíduos. A água-mãe remanescente é concentrada e secada para avaliação dos produtos não extraíveis em clorofórmio.

3. RESULTADOS

3.1. Análise Quantitativa do Bagaço de Cana

O bagaço é secado no vácuo durante um período de 2 horas. Ocorre uma perda de 13,8% d'água.

O bagaço seco é analisado em um analisador semi-micro de C/H empregando cerca de 30 mg de material. Os valores obtidos para o bagaço fornecido pela Copersucar, são:

% de carbono	= 44,4
% de hidrogênio	= 7,53
% de cinzas	= 2,05

Estes valores referem-se à matéria prima seca. Através de análises efetuadas em outro laboratório sabemos que:

% de nitrogênio ~ 0,2

% de enxofre ~ 0,3

Portanto, pela diferença obtém-se o conteúdo de oxigênio:

% de oxigênio ~ 45

3.2. Valores Experimentais

Os resíduos foram avaliados com base na matéria prima seca. A conversão foi calculada com base na matéria prima seca, sem cinzas. O rendimento representa a percentagem de carbono da matéria prima, encontrada nos produtos extraídos com clorofórmio. O cálculo foi obtido através da equação:

$$\% \text{ de rend.} = \frac{\text{massa} \times \% \text{ de carbono do extrato}}{\text{massa} \times \% \text{ de carbono da matéria prima seca}}$$

A reprodutibilidade tanto das porcentagens de conversão e dos rendimentos, como dos valores de C/H da análise elementar, é melhor do que 5%.

A tabela 1 mostra a dependência da conversão do bagaço de cana em função do reagente usado.

A tabela 2 exhibe a dependência da conversão do bagaço de cana em função do sal do metal adicionado.

3.3. Produtos da Reação

Nos gases, o único produto observado foi o dióxido de carbono (1 a 2 mmol), resultante da oxidação do formiato.

Nos produtos extraídos com clorofórmio foram identificados hidrocarbonetos, alcoóis alifáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. Já iniciamos os estudos de separação e identificação destes produtos.

Na água mãe foram identificados sais de ácidos carboxílicos como: ácido fórmico, acético, oxálico e protocatequético.

4. DISCUSSÃO

Nas condições da reação, o formiato reage com o bagaço de cana formando produtos hidrogenados. Embora a quantidade de dióxido

Tabela 1. Dependência da conversão do bagaço de cana em função do reagente usado.

Reagente	pH inicial	pH final	Resíduo %	Conversão %	Prodoto extraído com CHCl_3 Rend. %	%C	%H	H/C
3g NaHCO_2	7	5	43	59	40	62,1	6,80	1,31
3g NH_4HCO_2	6	6	40	62	34	63,7	6,80	1,28
5g Cal virgem	12	7	77	24	17	62,3	6,15	1,18

10 g de bagaço em 50 ml de água a 180°C durante 15 min.

Pressão inicial de Argônio 9 MPa, pressão a quente -18 MPa.

Tabela 2. Dependência da conversão do bagaço de cana em função do sal do metal adicionado.

Sal adicionado	Resíduo %	Conversão %	Produtos extraídos com CHCl_3 Rend. %	%C	%H	H/C
Sem	43	59	40	62,1	6,80	1,31
3g de KJ	34	68	37	64,7	6,66	1,24
3g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29	73	48	62,2	7,41	1,43
3g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	31	71	36	59,2	6,51	1,32
3g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48	53	24	59,8	6,78	1,36
0,3g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36	66	34	67,5	7,78	1,38
3g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77	24	17	62,3	6,80	1,31
3g de FeSO_4	31	71	41	61,2	6,53	1,28
3g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40	61	23	57,4	6,62	1,38
0,3g de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59	42	32	59,2	7,14	1,44
3g de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25	77	44	59,6	6,37	1,28
0,3g de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	33	69	46	65,3	7,02	1,29
0,3g de PtCl_2	35	67	45	64,1	7,06	1,32

10g de bagaço e 3g de NaHCO_2 em 50 ml de água a 180°C durante 15 min.

Pressão inicial de Argônio 9 MPa, pressão a quente -18 MPa.

pH inicial: 6-7, pH final: 4-5.

xido de carbono formado, nesta reação, seja pequena (1 a 2 mmol), o efeito da hidrogenação pode ser visto pela relação H/C de 1,3 dos produtos formados em comparação com a relação H/C de 1,2 dos produtos da hidrólise alcalina. Também a conversão e o rendimento dos produtos extraídos, são duplicados com a adição de formiato no meio reacional. Aparentemente o cátion não tem muito efeito nestes valores, como foi mostrado na reação com formiato de amônio.

Acreditamos que na primeira etapa, o bagaço forma ésteres fórmicos que nestas condições se decompõem em produtos hidrogenados e dióxido de carbono. Tentamos, então, melhorar esta transferência de hidrogênio do formiato para o bagaço, adicionando sais de diferentes metais.

Observamos que dicloreto de estanho aumenta consideravelmente o rendimento dos produtos extraídos, que contém uma relação H/C acima de 1,4. Aachamos que este resultado é explicado pela redução direta do bagaço, uma vez que encontramos dióxido de estanho no resíduo. Adicionando iodeto de potássio, obtivemos um rendimento semelhante à reação sem adição de sal. O produto extraído com clorofórmio, tem uma relação H/C de somente 1,24, mostrando perdas de grupos metoxilas quebrados pela interação com iodeto.

Os sais de vários metais de transição não interagem nesta reação, fornecendo produtos com mesmo rendimento como na reação sem adição de sal. Na presença de molibdato de amônio, o rendimento dos produtos extraídos cai para o mesmo valor obtido na hidrólise alcalina, mostrando que o molibdato forma complexos com o formiato no meio reacional. Também na presença de sais de cobalto e ródio, o rendimento dos produtos extraídos diminui, mas a relação H/C dos mesmos aumenta para 1,44, mostrando a interação destes sais com o bagaço. O baixo rendimento da reação na presença de sulfato de zinco não era esperado.

Os únicos sais de metais de transição que aumentam o rendimento dos produtos extraídos, são os do grupo do níquel. Embora o aumento do rendimento seja de apenas 10 a 20%, este resultado era esperado porque estes metais de transição não são desativados pela água presente. Num estudo parecido de conversão de algas halofílicas, em água, na presença de CO sobre pressão⁽¹⁴⁾, também foi observado a maior conversão na presença de sulfato de níquel. Este aumento era da ordem de 50%.

Os nossos estudos mostram que em água a transferência de hidrogênio do formiato para o bagaço, não apresenta possibilidade de melhoria através do emprego de catalisadores homogêneos. Aachamos que a água dificulta a ligação do cátion do metal de transição com o bagaço. Em muitos casos, o cátion somente interage com o formiato, baixando assim a concentração do mesmo e reduzindo o rendimento dos produtos formados.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Goldemberg, "Brasil: Energy Options and Current Outlook", *Science* 200, 158 (1978).
2. Ministério de Minas e Energia, "Balanço Energético Nacional", (1978).
3. "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", editado por Prof. Franz Fischer, (1918-1940).
4. F. Fischer e H. Schrader, *Brennstoff-Chem.* 2, 257, (1921).
5. H.R. Appell e I. Wender, *Div. Fuel Chem. Preprints, Am. Chem. Soc.*, 12 (3), 220 (1968); H.R. Appell, I. Wender e R.D. Miller, *Div. Fuel Chem. Preprints, Am. Chem. Soc.*, 13(4), 34 (1969); *Chem. Ind. (London)* 1969 (47), 1703.
6. H.H. Oelert e H. El-Saied; *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 27, 443 (1977) e 28, 486 (1978); *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie*, 30, 138 (1977).
7. H.R. Appell, Y.C. Fu, E.G. Illig, F.W. Staffgen e R.D. Miller, *Bu. Mines RI*, 1975, 8013; I.S. Goldstein, "Chemicals from Wood: Outlook for the Future", 8th World Forestry Congress, Jakarta, Indonesia (1978); "The Conversion of Renewable Resources into Chemical Feedstocks", Conferencia de Saltillo, Coahuila, México (1979).
8. J.-C. Cavalier e E. Chornet, *Fuel* 56, 57 (1977); H.H. Oelert, N.N. Son e T. Dinh-van, *Separata* (1978); P. Björnbohm, L. Granath, A. Kannel, G. Karlsson, L. Lindström e E.P. Björnbohm, *Fuel* 60, 7 (1981).
9. I. Klesment e L. Nappa, *Fuel* 59, 117 (1980); Y. Goldman e col., citado em *Fuel* 59, 181 (1980).
10. H.H. Oelert, R. Siekmann e K.U. Islam, *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie* 28, 290 (1975); H.H. Oelert e R. Siekmann, *Fuel* 55, 39 (1976); R. Siekmann, Tese de doutoramento, Technische Universität Clausthal (1979).

11. F. Fischer e H. Schrader, "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", editado por F. Fischer, vol. 5, pag. 484 (1922).
12. U. Schuchardt e F.A. Pereira Matos, Fuel, submetido a publicação.
13. U. Schuchardt, F.A.P. Matos, C. Leal e E.M.A. Peixoto, Química Nova 3 (4), 161 (1980).
14. Y. Goldman, N. Garti, Y. Sasson, B.-Z. Ginzburg e M.R. Bloch., Fuel 59, 181 (1980).

* Este trabalho recebeu auxílio financeiro do CNPq e da FAPESP.

IMOBILIZAÇÃO DE PENICILINA AMIDASE EM RESINA DE FENOL-FORMALDEÍDO E SUA APLICAÇÃO PARA A CONVERSÃO DE BENZILPENICILINA À 6-APA.

Yong Kun Park e
Hélia Harumi Sato
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

1. INTRODUÇÃO

O ácido 6 - aminopenicilânico (6-APA) é material de partida para a produção de penicilina semi-sintética, que é o antibiótico de mais amplo espectro. Na síntese de penicilina semi-sintética, incorporando-se ao ácido 6 - aminopenicilânico uma cadeia lateral diferente daquela do ácido fenilacético obtêm-se compostos com características diferentes e desejáveis. O composto 6 - APA - foi obtido originariamente por fermentação, método este que não é usado para a produção industrial porque ambos processos de hidrólise enzimático e químico da Penicilina G em 6 - APA são mais viáveis economicamente.

Para o processo químico a quebra seletiva da ligação amida tem sido realizada pelo tratamento de siliol ester de benzilpenicilina com penta cloreto de fósforo a -40°C (4). O iminocloreto produzido é convertido, na presença de n-butanol, para iminoeter e este último composto é hidrolisado adicionando-se a mistura de reação em água. Ajustando-se o pH para 4,1 o composto 6 - APA cristaliza-se no sistema heterogêneo.

Com o desenvolvimento recente da tecnologia de imobilização de enzimas e reconhecimento de suas vantagens em potencial, esforços crescentes têm sido realizados para a aplicação desta tecnologia em penicilina amidase. A tabela 1 (3) mostra vários métodos de imobilização de penicilina amidase que foram publicados anteriormente e alguns processos que resultaram em êxito industrial.

Uma comparação da antigenicidade de 6 - APA produzida por penicilina amidase imobilizada e aquela produzida pela suspensão de células revelou que o 6 - APA do reator com enzima imobilizada foi significativamente menos alergênico (2). A alergenicidade

dade das penicilinas é devido em parte a formação do complexo de proteína e núcleo β -lactama que podem causar choque anafilático nos seres humanos (1). A formação desses alérgenos no reator é prevenida porque o complexo enzima-suporte insolúvel é estável e não libera proteínas na solução.

Previamente diversos suportes insolúveis foram estudados para a imobilização de penicilina amidase, como está descrito na Tabela 2. Os objetivos deste trabalho são estudar novos suportes insolúveis para a imobilização de penicilina amidase de Bacillus megaterium e transformação de Penicilina G em 6 - APA.

TABELA 1 - Suportes Insolúveis para a Imobilização de Penicilina Amidase (3)

COMPANHIA OU INSTITUIÇÃO	FONTE DE PENICILINA AMIDASE	SUPORTE INSOLÚVEL
SNAM Progetti	<u>E. coli</u>	Fibra de triacetato de celulose
Beecham	<u>E. coli</u>	Bromoacetilcelulose, acidocarboximetil celulose, CM - Sephadex, resinas trocadoras de íons
Beechman	<u>E. coli</u>	Acoplamento a resina de polimetilacrilato (XAD-7) com glutaraldeído e hexametileno-diamino.
Beecham	<u>E. coli</u>	Copolímero de sacarose e picloridrina
Squibb	<u>B. megaterium</u>	Bentonita e terra diatomácea
Universidade College, Londres	<u>E. coli</u>	Derivado de cloro -S- triazina de-DEAE-celulose ou papel de filtro de celulose
Astra, Lakemedel	<u>E. coli</u>	Sepharose ativada CN-Br
Ind. Farmacêutica Otsuka	<u>B. circulans</u>	DEAE - Sephadex
Bayer	<u>E. coli</u>	Copolímero de acrilamida, N,N' metilenobisacrilamida e anidrido do ácido maleico.
Bayer	<u>E. coli</u>	Dextrana ativada CN-Br
Laboratório Ayerst	<u>Fusarium moniliforme</u>	Esporos do microrganismo
Tanabe Seiyaku	<u>E. coli</u>	Células em armadilha de gel de poliacrilamida
Inst. Tallin Polytech, USSR	<u>E. coli</u>	Gel de poliacrilamida

2. MATERIAIS E MÉTODOS

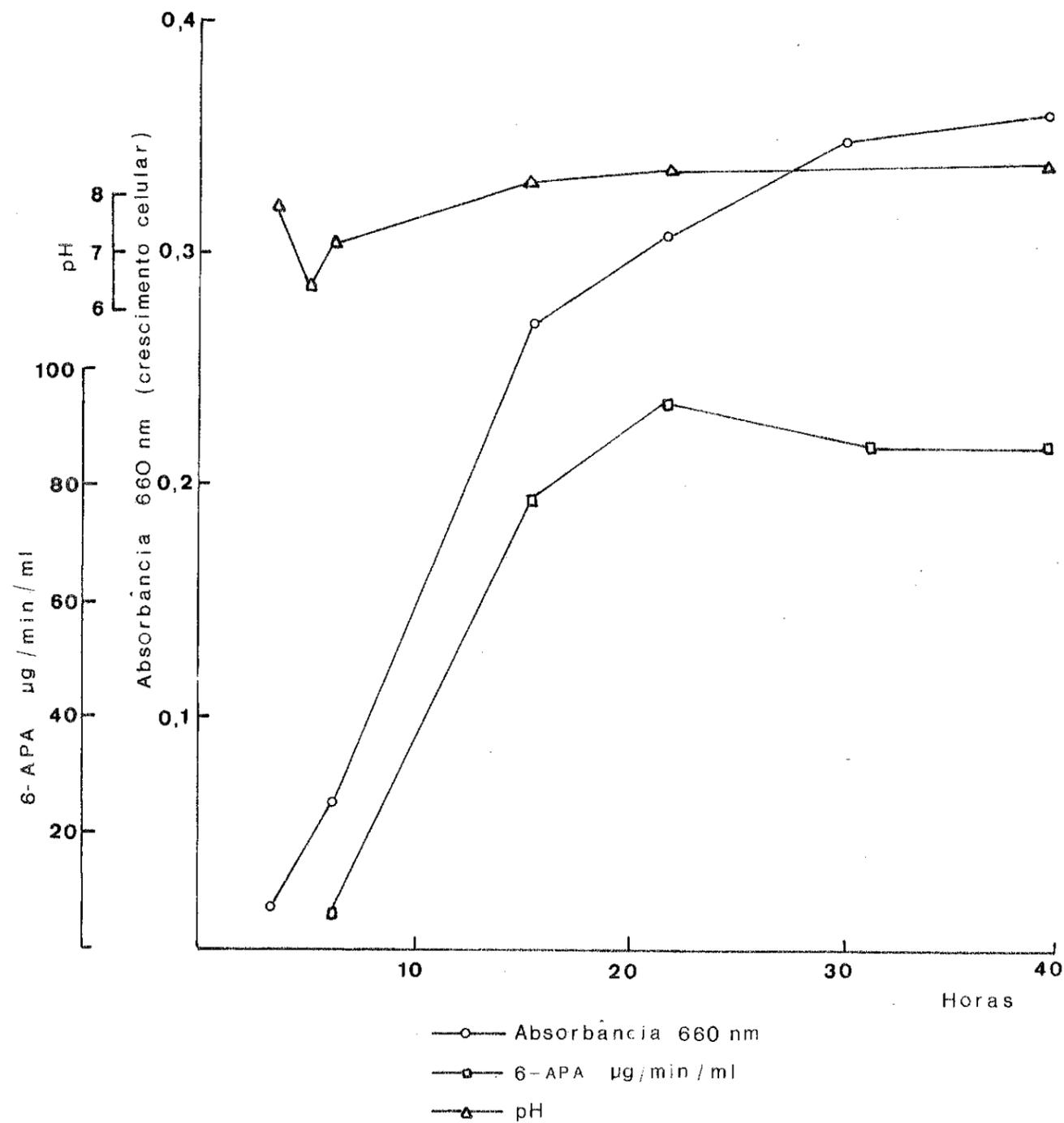
2.1. Produção de enzima

A cultura de Bacillus megaterium que foi mantida em tubos de agar nutriente, foi inoculada em 50 ml de meio de cultura composto de 1% de peptona, 1% de extrato de levedura e 0,01% de ácido fenilacético, ajustado a pH 6,5, contido em frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Após incubação a 26 - 30 °C em agitador rotatório a 250 rpm por uma noite, o meio de cultura foi inoculado em mini fermentador contendo 800 ml do mesmo meio de cultura e 2 ml de óleo de milho com antiespumante e incubado com agitação magnética por 48 horas. A aeração foi controlada a 1 vvm (vol/vol/min). Durante a fermentação pequenas quantidades de amostras foram retiradas periodicamente para a determinação de pH, crescimento celular e atividade de penicilina amidase. A Figura I ilustra a produção de enzima pelo Bacillus megaterium. Após fermentação, as células foram precipitadas pela centrifugação a 20.000 x G por 10 minutos. O sobrenadante contendo penicilina amidase foi separado por decantação e ajustado a pH 7,2 com HCl 0,2 N.

2.2. Imobilização de penicilina amidase em vários suportes insolúveis

Duas amostras de 5 g de cada suporte insolúvel citados na Tabela 2, previamente ativados pelo tratamento com HCl 0,5M e NaOH 0,5 M foram finalmente equilibrados com o tampão fosfato 0,05 M, pH 7,2. No caso de bentonita e celite, duas amostras de 5 g de cada suporte previamente lavados com água desionizada, foram equilibrados com o tampão descrito acima. Após o equilíbrio dos suportes com o tampão, os sobrenadantes foram decantados e 20 ml de enzima obtida de acordo com o item 2.1, foi adicionada em todas as amostras de suportes insolúveis. As suspensões foram deixadas em repouso com agitação frequente por 2 horas. Após 2 horas foi adicionado glutaraldeído na concentração 2% a uma das séries de suportes insolúveis para a imobilização da enzima através de ligações de adsorção e também covalente. Na série sem glutaraldeído, a enzima foi imobilizada através de ligação de adsorção. As duas séries de suportes insolúveis foram deixadas em repouso por uma noite. Na manhã seguinte, todas as suspensões foram decantadas para a remoção de enzimas livres. A atividade das enzimas imobilizadas foram determinadas após reações consecutivas da enzima imobilizada

Figura 1



com Penicilina G 4% de acordo com o Ítem 2.3. Após a terceira reação consecutiva as respectivas enzimas imobilizadas foram lavadas duas vezes com NaCl 0,6 M e a quarta reação com Penicilina G 4% - foi realizada. A tabela 2 ilustra os resultados.

2.3. Determinação da atividade de Penicilina Amidase

A atividade de penicilina amidase foi determinada pela medida de 6 - APA liberada de benzilpenicilina potássica, método de hidroxilamina descrito por Batchelor e colab. (5). Dois gramas de enzima imobilizada úmida foi misturada à 10 ml de solução 4% de benzilpenicilina potássica em tampão borato 0,05M, pH 8,2 e incubada a 30 °C por 4 horas com agitação constante. Após incubação, a enzima imobilizada foi separada da mistura por centrifugação ou decantação e os sobrenadantes foram ajustados para pH 2,0 com H₂SO₄ 5 N. A seguir 10 ml de acetato de butila foi adicionado aos sobrenadantes, os tubos foram agitados por alguns minutos e deixados em repouso. A solução aquosa foi usada para a determinação de 6 - APA pelo método de hidroxilamina.

2.4. Cromatografia de 6 - APA em camada delgada

O composto 6 - APA produzido da mistura de reação - foi também detectado pela cromatografia em camada delgada em sílica gel G tipo 60 com n-butanol - acetato de etila - clorofórmio - ácido acético (70 : 20 : 25 : 20) como sistema de solvente e ninidrina como revelador, como descrito por Marancenbaum e Park (6).

2.5. Comparação da desacilação da penicilina G para 6 - APA pela penicilina amidase imobilizada em Duolite S - 761 e em Bentonita

A desacilação de penicilina G para 6 - APA pela enzima imobilizada em Duolite e em Bentonita foi realizada pela incubação de 28 g das respectivas resinas imobilizadas e 50 ml de penicilina G 10%, pH 8,2 a 30 °C por 16 horas. Após incubação, o substrato foi separado para a determinação de 6 - APA e as enzimas imobilizadas foram lavadas com água desionizada para a desacilação consecutiva de penicilina G para 6 - APA.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da imobilização de penicilina amidase extracelular de Bacillus megaterium à vários suportes insolúveis ,

estão descritos na Tabela 2. Na primeira bateria de reação das respectivas enzimas imobilizadas com Penicilina G 4% realizada de acordo com o Ítem 2.3, a enzima imobilizada em Duolite S-761 produziu grande quantidade de 6 - APA; as enzimas imobilizadas em Alumina ácida e Alumina neutra produziram quantidade moderada e as enzimas imobilizadas em Amberlite 200, Amberlite IRC 68, Amberlite - IRC 50 e DEAE-celulose produziram pequenas quantidades de 6 - APA. A enzima imobilizada em Duolite S-761 e DEAE-celulose, na presença de glutaraldeído ou seja através de ligação de adsorção e covalente (AC) aumentaram significativamente a formação de 6 - APA quando comparado com método de imobilização sem glutaraldeído ou seja através de ligações de adsorção (A).

Na terceira reação consecutiva com Penicilina G 4% a enzima imobilizada em Duolite S-761, Alumina neutra e Alumina ácida continuaram a hidrolisar Penicilina G em 6 - APA, enquanto a enzima imobilizada em outros suportes perderam suas atividades. No caso de DEAE-celulose, a enzima imobilizada através de ligação de adsorção e covalente (AC) ou seja com glutaraldeído na mistura de reação manteve a atividade enzimática. Parece que a penicilina amidase imobilizada por ligações iônicas não é estável e a enzima pode ser liberada das resinas de troca iônica. Foi observado que adsorventes como Duolite S-761, Alumina neutra e Alumina ácida ligam fortemente a penicilina amidase.

Na quarta reação enzimática com Penicilina G, após a lavagem das respectivas resinas com NaCl 0,6 M, somente a enzima imobilizada em Duolite S-761 manteve sua atividade com 50% de perda. A Tabela 2 ilustra os resultados.

No estudo de comparação da desacilação da Penicilina G para 6 - APA pela penicilina amidase imobilizada em Duolite S-761 e em Bentonita foi observado que a enzima imobilizada em Duolite produz mais 6 - APA do que a enzima imobilizada em Bentonita. Na segunda reação consecutiva, a enzima imobilizada em Duolite produziu menos 6 - APA do que na primeira reação e somente 23% da atividade inicial foi perdida, enquanto que foi perdida 70% da atividade inicial da enzima imobilizada em Bentonita. Estes resultados demonstraram que a penicilina amidase de B. megaterium imobilizada em Duolite S-761 por ambas ligações adsorção e covalente foi mais estável do que a enzima imobilizada em Bentonita.

TABELA 2 - Atividade Enzimática da Penicilina Amidase Imobilizada

SUPORTE INSOLÚVEL	1. ^a reação		2. ^a reação		3. ^a reação		4. ^a reação	
	A	AC	A	AC	A	AC	A	AC
Alumina Neutra	6.0	4.7	5.0	2.1	4.9	5.3	0	0
Alumina Ácida	6.9	6.2	2.9	6.0	6.5	5.8	0	0
Alumina Básica	0	0	0	0	0	0	0	0
Amberlite IRA 458	0	0	0	0	0	0	0	0
Amberlite 200	2.1	2.2	2.3	1.0	0	0	0	0
DEAE- ce- lulose	2.1	6.3	0	5.8	0	4.8	0	0
Duolite S-761	10.0	11.4	9.0	9.7	7.8	8.8	2.3	4.4
Amberlite IR 68	3.1	4.4	1.8	1.3	0	0	0	0
Amberlite IRC 50	1.8	0	1.5	0	0	0	0	0
Dowex 50 x 8	0	0	0	0	0	0	0	0

1 - Os números representam mg de 6 - APA formada durante incubação da mistura (2g de enzima imobilizada e 10 ml de solução 4% penicilina g) a 30 °C; pH 8,2.

2 - A = adsorção; A.C = ligação de Adsorção e Covalente.

3 - Após a terceira reação, todas as enzimas imobilizadas foram lavadas com solução salina 0,6N.

Esta estabilidade da penicilina amidase imobilizada em Duolite S-761 é desejável para o uso prático.

Previamente, Olson e Stanley (7) relataram que a resina de fenolformaldeído é um excelente suporte adsorvente para a imobilização de enzimas e que beta-galactosidase de *A. niger*, invertase, amiloglucosidase, alfa-quimotripsina e pronase podem ser imobilizados sobre a resina pelo tratamento com o reagente bifuncional glutaraldeído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Batchelor, R.F., Dewdney, J.M., Feinberg, J.G. & Weston, R.D. (1967) *Lancet* 1, 1175 - 1177.
- 2 - Ekström, B., Lagerlof, F., Nathorst-Westfelt, L. & Sjöberg, B. (1973) *Int. Congr. Phar. Sci.*
- 3 - Abbot, B.J. Preparation of pharmaceutical compound by immobilized enzymes and cells. (1976). *Adv. Appl. Microbiol.* 20, 203
- 4 - Vandame, E.J. & Uvets, J.P. Microbial penicillin acylase (1974) *Adv. Appl. Microbiol.* 17,311.
- 5 - Batchelor, F.R., Chain, E.B., Hardy, T.L., Mansford, K.R.L. & Rolinson, G.N., *Proc. Roy. Soc.* (1961), 154,498.
- 6 - Marancenbaun E. D. & Park, Y.K. (1979) *J. Fermentation Technology* 2, 137.
- 7 - Olson, A.C. & Stanley, W.L. (1973) *J. Agr. Food Chem.* 21 (3), 440

IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS - NOVO MÉTODO BASEADO NA AMINÓLISE DE ÉSTERES DE CELULOSE - XANTATO

J. J. Eduardo Humeres A.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

1. INTRODUÇÃO

As enzimas são catalizadores específicos que se têm aperfeiçoado durante milhões de anos, alcançando algumas delas uma eficiência quase ótima.¹ Infelizmente seu custo de purificação é demasiado alto para utilizá-las em forma convencional, devido as mesmas não serem recuperáveis depois de usadas.

Desde pouco mais de uma década tem-se desenvolvido a técnica de imobilização, que consiste em unir a enzima química ou fisicamente a suportes ou "matrizes" insolúveis em água. Desta forma o sistema catalítico passa a ser heterogêneo e é possível utilizá-lo várias vezes ou em forma contínua. Além das razões econômicas para utilizar as enzimas imobilizadas industrialmente, existem outras de caráter do tipo básico, como o interesse em estudar as alterações da seletividade e seu uso como modelos das enzimas naturais unidas à membrana celular.²

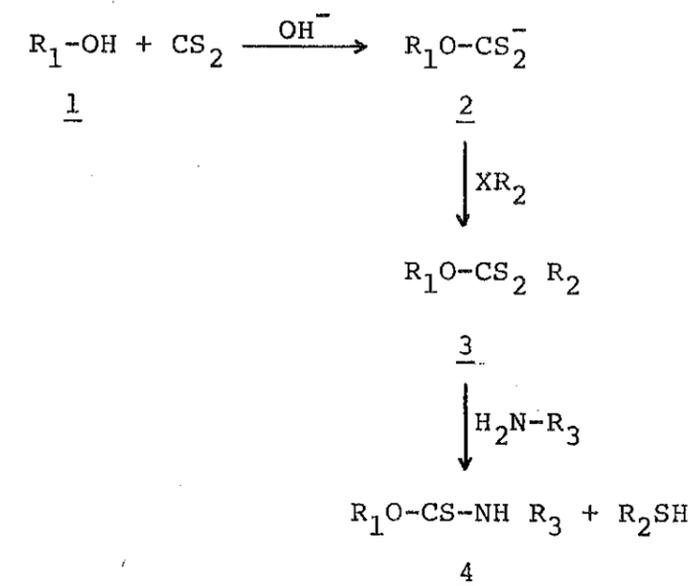
Atualmente existe uma grande variedade de métodos e técnicas para imobilizar enzimas até a fase industrial.³ Estados Unidos e Inglaterra são os países que comparativamente têm aplicado maiores investimentos em pesquisa nesta área. Isto tem tido duas consequências importantes. As técnicas utilizam polímeros e reagentes que são facilmente acessíveis num país altamente industrializado e, por outro lado, ainda a tecnologia desenvolvida possa ser viável industrialmente, o enorme investimento de plantas já em operação por métodos convencionais, não faz atrativo ou prático, nesses países, mudar de tecnologia. Como isto não acontece no Brasil, podemos perguntar se é possível desenvolver uma tecnologia nesta área, que utilize métodos

materiais simples tais como celulose e algodão que são polímeros que estão bem a nosso alcance. Dos métodos para imobilizar enzimas a uma matriz sólida, só uns poucos têm usado celulose como suporte e nenhum tem empregado algodão ou tecidos de algodão. Para o efeito, a fibra de celulose é funcionalizada, por exemplo, como azida de carboximetil-celulose, dietilaminoetil-éter, aminoaril-éter, haloacetil-éter ou se faz reagir com reagentes como brometo de cianógeno ou cloreto cianúrico.⁴

Os tipos de reatores estudados são especialmente tubulares ou de estanque com agitação e alimentação contínua. Em geral, em reatores tubulares a resistência do material e sua porosidade são os maiores problemas a solucionar.⁴ Estes parâmetros poderiam ser otimizados mais facilmente utilizando fibras de algodão tecido.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um método simples de funcionalização de fibras de algodão para unir covalentemente uma enzima qualquer, de forma que em uma etapa posterior ele possa ser aplicado àquelas de maior interesse na indústria, medicina e agroindústria.

O método consiste em formar grupos xantatos na cadeia anidroglucopiranosica do algodão, de forma que o número



Esquema 1.

de unidades substituídas não afete a resistência da fibra e não produza dificuldades estéricas na reação posterior com a enzima. No esquema 1, R₁ corresponde à unidade anidroglucopiranosil substituída principalmente na posição 6.⁵ O xantato formado (2) é

transformado no éster xântico (3) pela reação com um haleto XR_2 . A reação de aminólise do éster é rápida e ocorre sem reações secundárias. O monotionocarbamato formado (4) é muito estável à temperatura ambiente e na faixa de pH 5-9.^{8,9}

Existem onze aminoácidos cujos resíduos são reativos e podem participar em um acoplamento covalente com o suporte. Destes resíduos o grupo amino provém dos grupos terminais e da lisina e arginina, se considerarmos somente as aminas primárias. Do total de resíduos reativos a média destes dois aminoácidos na composição das proteínas é de 7% para a lisina e 3.8% para a arginina, sendo esta soma a mais alta com respeito a outros grupos. A energia livre de transferência (água e etanol) do grupo amino, é positiva e portanto tenderá a ficar na parte externa da proteína favorecendo a reação de aminólise do éster xântico na matriz de celulose.

Finalmente, se o tiol R_2SH formado contém grupos cromóforos o número de mols obtidos por cada mol do éster xântico poderá ser calculado e será possível medir a velocidade de imobilização da enzima.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos e reagentes. Em geral os reagentes foram todos de qualidade analítica e foram usados sem purificação posterior, exceto a n-butilamina, que foi destilada antes de usar.

As proteínas eram de Sigma Chem. Co. A albumina de soro de bovino (ASB), cristalizada e liofilizada; a ribonuclease A, era 5 X cristalizada; a fosfatase alcalina de frango, parcialmente purificada e liofilizada. A fosfatase alcalina da *E. Coli* era da Worthington Biochemical Co, preparação fracionada com sulfato de amônio.

Os espectros e medidas cinéticas foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 219 ou em um Varian 634. Para as medidas de pH usou-se um pHmetro Metrohm E-603 e os pontos de fusão foram medidos em um forno Mettler FP-52.

2.2 - Métodos

2.2.1 - Retenção e fluxo em colunas de algodão. Como referência utilizou-se uma coluna de 50X1 conectada a uma célula de fluxo localizada no espectrofotômetro e ligada a um registrador. Na coluna foi colocado uma quantidade de água e o fluxo foi mantido

constante (8 ml/min.). Agregou-se quantidades crescente de uma solução de p-nitrofenol 4.6×10^{-4} M (0.10-0.15-0.20 ml) e calculou-se a área obtida da curva absorvância-tempo pelo método da pesada. A calibração do método permitiu calcular a quantidade de p-nitrofenol eluído pela coluna. A comparação com uma coluna contendo algodão mostrou que não existe adsorção de p-nitrofenol na fibra, a quantidade agregada sendo proporcional à superfície absorvância-tempo obtida.

2.2.2 - Celulose xantato de p-nitrobenzila (CelXNB). Primeiro foi usada celulose pulverizada para cromatografia em coluna. Foi colocada em uma coluna (1.677 g) e tratada com NaOH 1 M, passando-se logo uma solução de 10.18 g de sulfeto de carbono dissolvido em 100 ml de dioxano, lavando com água (pH 8, tampão fosfato) e logo tratando com uma solução de 6.1 g de brometo de p-nitrobenzila em 100 ml de dioxano. A coluna foi lavada exaustivamente com água, até absorvância constante da água aluída. A aminólise do xantato formado com etilamina foi mostrado pelo aparecimento do p-nitrobenzilmercaptano observado a 410 nm por um máximo intenso no registro de absorvância-tempo. Similar procedimento foi repetido substituindo a celulose pulverizada por algodão.

O segundo procedimento foi usado em forma rotineira. Para o efeito, o algodão (aprox. 3 g), era tratado durante quatro horas, com uma solução de 1 M de NaOH, agitando mecanicamente. Agregava-se então 20 g de sulfeto de carbono em 100 ml de dioxano continuando a agitação, deixava-se reagir por duas horas e meia, lavando com água tamponada com bifosfato de sódio (pH 8). Tratava-se logo por 8 horas com uma solução de 3 g de brometo de p-nitrobenzila em dioxano, lavando com água pura e secando ao vácuo sobre pentóxido de fósforo.

2.2.3 - Celulose-xantato de 2,4-dinitrofenila. Tratou-se 1.5 g de algodão com 1 M NaOH durante quatro horas, com agitação mecânica e posteriormente com 12.6 ml de sulfeto de carbono em 100 ml de dioxano, durante duas horas, lavando logo com água (pH 8, tampão fosfato) e adicionando 1.5 g de 2,4-dinitrofluorbenzeno e deixando reagir, com forte agitação mecânica, por 60 horas, lavando com abundante água até absorvância nula.

2.2.4 - Cálculo do grau de substituição. O grau de substituição (GS) é definido como o número de moles de grupos xantatos introduzidos por cada 100 unidades de glucoanidropiranoose. Quantidades pesadas do éster de celulose-xantato eram colocadas em tubos de centrifuga, adicionando 8 ml de uma solução de tampão carbonato 0.05 M (pH 11) e 1 ml de etil amina 0.55 M. Os tubos eram agitados mecanicamente, a temperatura ambiente, e periodicamente eram centrifugados lendo-se a absorvância até valor constante a 280 nm (Fig. 1). A absorptividade molar a 280 nm do p-nitrobenzilmercaptano (NBM) liberado, a pH 11 é $\epsilon_{280} = 11.03 \times 10^3$. Da pendente do plote de absorvância versus peso de celulose-xantato, calculava-se o número de moles de NBM liberados por grama de celulose substituída (Fig. 2). Este valor era corrigido com respeito ao aumento de peso da celulose substituída pela relação

$$GS = \frac{(100)(178)n}{1 - (212)n}$$

onde 178 e 212 são os pesos moleculares de uma unidade de anidroglicopiranoose e do grupo xantato de p-nitrobenzila respectivamente, e n é o número de NBM liberados por grama de celulose substituída. Nas condições de trabalho o valor do GS era da ordem de 0.5 e $GS = (100)(178)n$. O GS obtido para a celulose-xantato de 2,4-dinitrofenilo foi baixo ($GS = 0.12$) e em geral, exceto quando se esclarece, os resultados obtidos referem-se a celulose-xantato de p-nitrobenzila (CelXNB).

2.2.5 - Imobilização de proteínas. O procedimento para imobilizar as proteínas era igual ao empregado no cálculo do GS, substituindo a solução de etilamina pela solução de proteína. Devido à concentração menor desta última, os tempos para obter a aminólise total do xantato eram bem maiores, mas os valores de GS obtidos após tratamento final com etilamina eram iguais aos obtidos só com etilamina.

2.2.6 - Cinética da imobilização. As constantes da velocidade de aminólise de CelXNB a 25°C e pH 11 (carbonato 0.05 M), foram calculadas pelo aparecimento de NBM a 280 nm. Os plotes de $\log(\% \text{ reação})$ vs tempo foram lineares, sendo a cinética de pseudo-pr

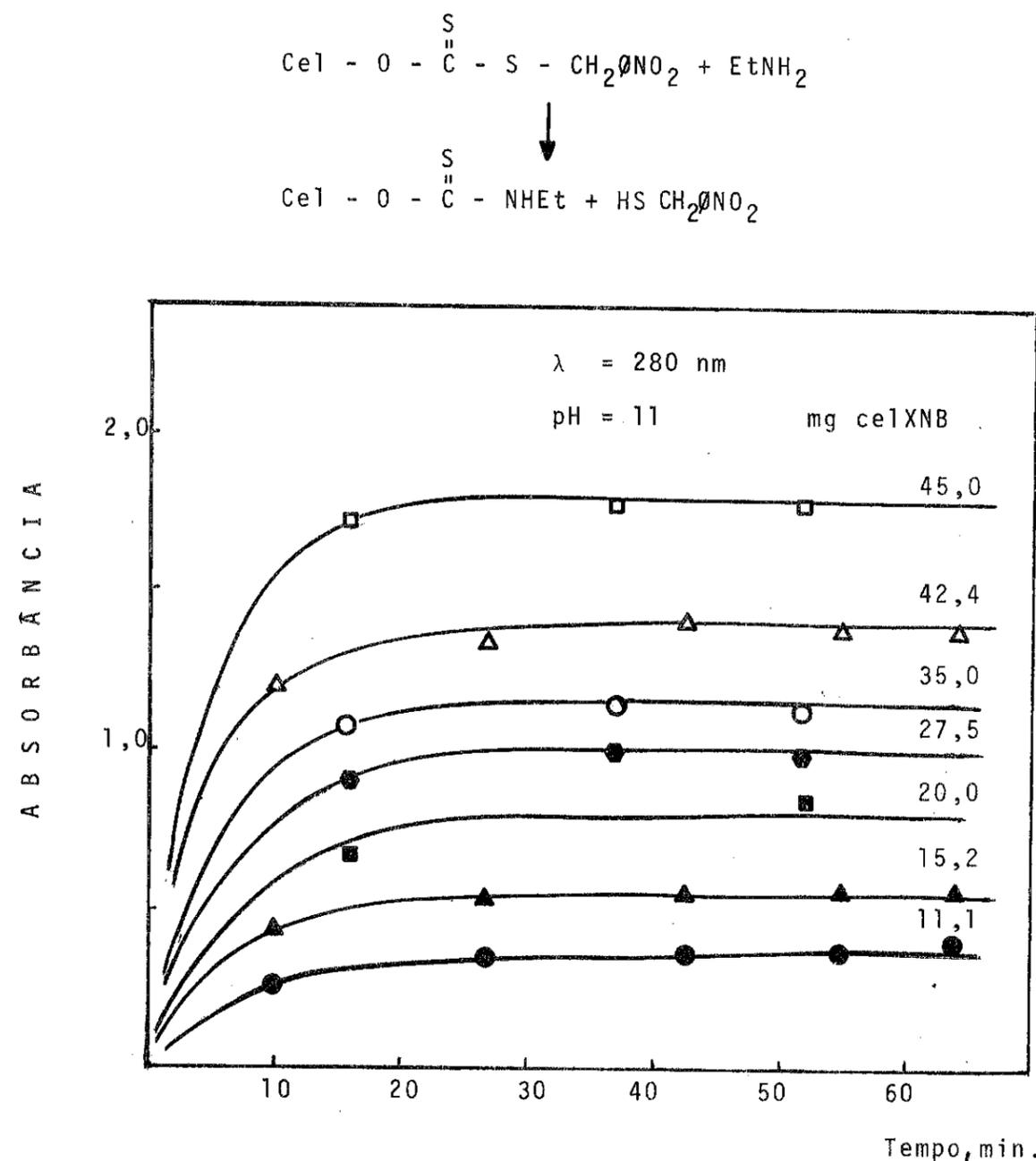


FIG. 1 - Aminólise de Cel-XNB com etilamina mudando a quantidade de de celulose substituída, a temperatura ambiente.

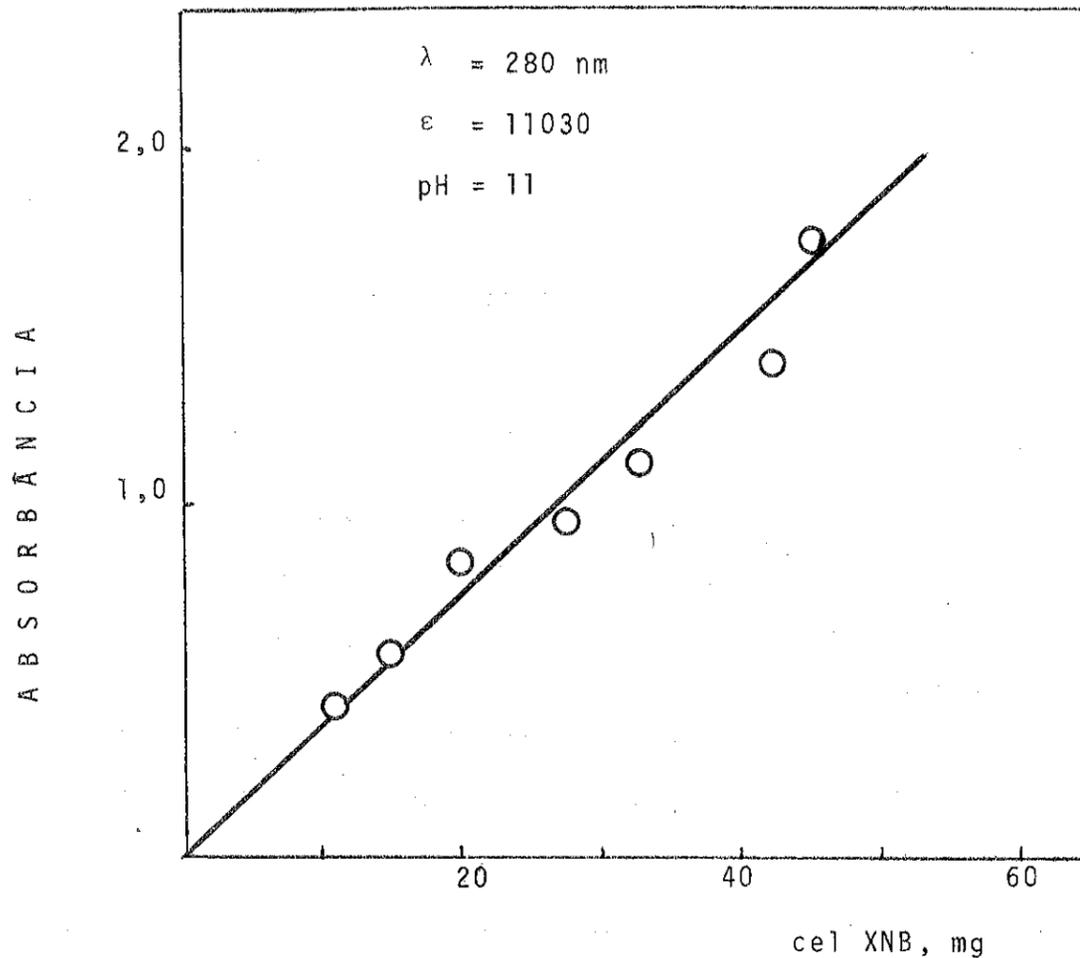
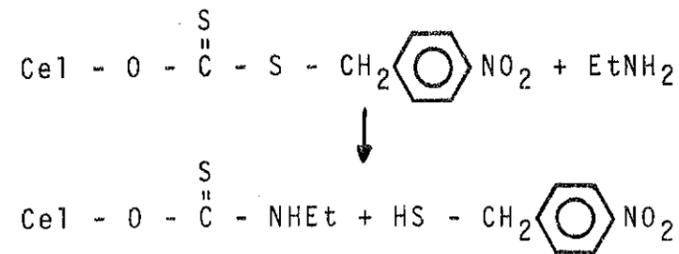


FIG. 2. Cálculo do grau de substituição

p-nitrobenziltiol produzido

$$n = 2,99 \times 10^{-5} \text{ moles/g celulose subst.}$$

$$m (\text{PM glucopiranoose}) + n (\text{PM grupo xantato}) = 1$$

$$\text{grau de substituição} \left(\frac{100 \cdot n}{m} \right) = 0,54$$

meira ordem com respeito à CelXNB (Fig. 3).

2.2.7 - Atividade enzimática da fosfatase alcalina imobilizada. A celulose contendo a enzima imobilizada (aprox. 10-20 mg) adicionava-se 3 ml de p-nitrofenilfosfato de sódio 1 m M e 2 ml de tampão Tris 1 M (pH 8). Com forte agitação mecânica, lia-se periodicamente o aumento da absorvância a 410 nm. Do plote de ΔA vs Δt (min), a absorvância molar a pH 8 do p-nitrofenol ($\epsilon_{410} = 1.62 \times 10^4$) e do peso de enzima imobilizada (p), calculada do GS ou do aumento de peso da celulose substituída, calculava-se o número de moles de p-nitrofenol liberado por minuto / mg de enzima, segundo a relação

$$\text{Unidade de atividade} = \frac{\Delta A \cdot 1000}{\Delta t \cdot \epsilon_{410} \cdot p}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas condições usadas o grau de substituição obtido para a celulose xantato de p-nitrobenzila (CelXNB) foi de ordem de 0,5, ou seja que como média, foi substituído um grupo oxidrilo de um anel de anidroglicopiranoose por cada 200 unidades. Segundo as constantes de dissociação dos grupos oxidrilos primários e secundários e suas constantes de xantação, a posição no carbono-6 deve ser favorecida⁵. Tal distância média entre os grupos xantatos sugere que cada um deles reagira somente com um mol de enzima. O GS obtido para celulose-xantato de 2,4 dinitrofenilo (GS = 0.12) é demasiado baixo e em geral nos referiremos aos resultados obtidos com CelXNB. A ausência de adsorção, pela fibra, de p-nitrofenol e as leituras a tempo infinito das cinéticas, mostram que adsorção de produtos na matriz não é detectável.

A imobilização de diferentes proteínas estimadas pelo GS obtido pode-se observar na Tabela I. Em geral a reação de imobilização das enzimas é mais lenta que com etilamina, devido a que a concentração da proteína é muito inferior (Fig. 4). Isto é comprovado pelas medidas cinéticas (vide infra). No caso da fosfatase alcalina de frango, agregando uma quantidade de etilamina, após o tratamento com o enzima, obteve-se uma leitura equivalente ao GS calculado diretamente com etilamina.

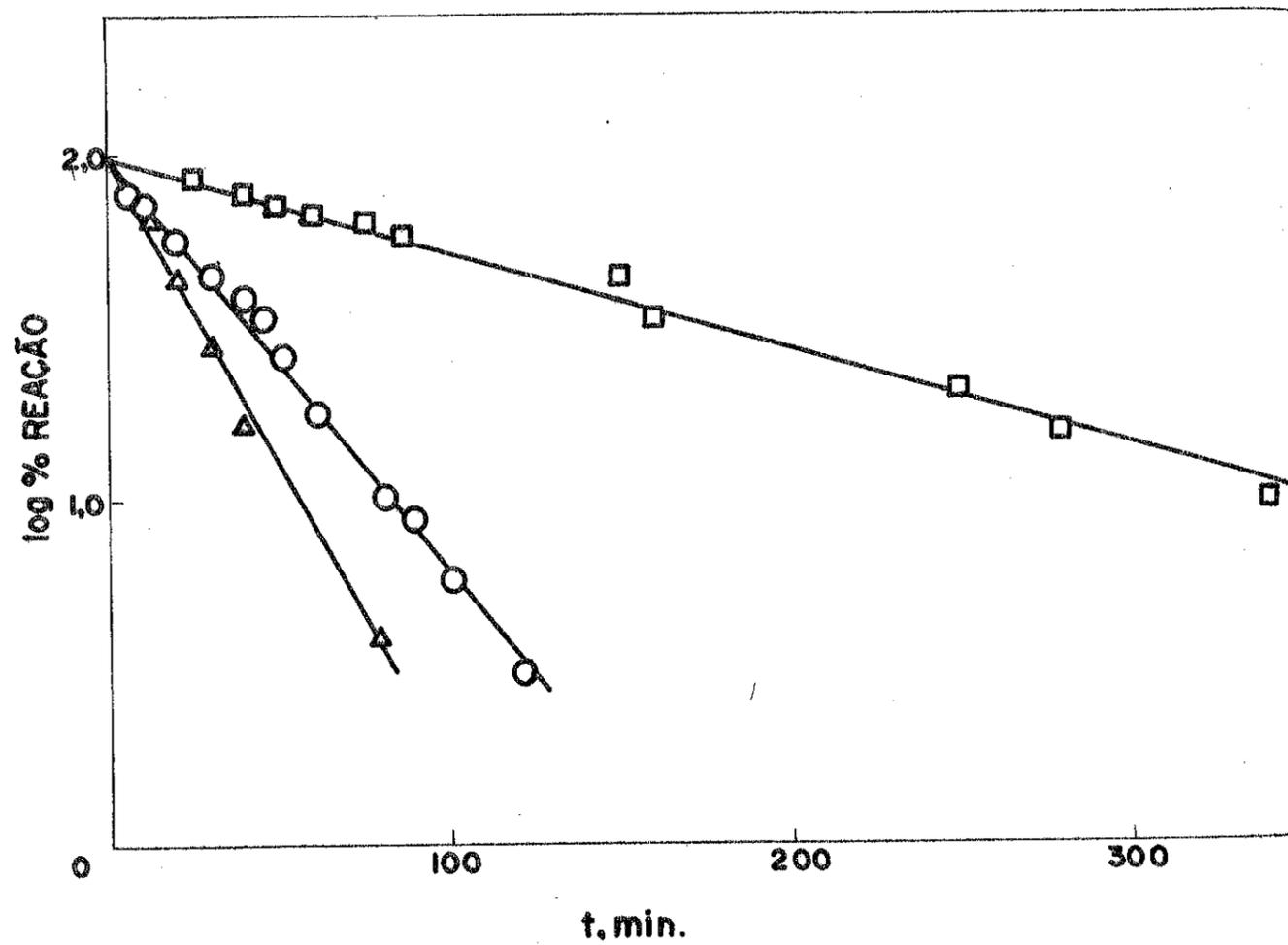


FIG. 3 - Cinética da aminólise da CelXNB (G.S. = 0,40) a 25°C e pH 11 (carbonato 0,044 M), acompanhada a 280 nm; (○) ribonuclease-A ($1,06 \times 10^{-5}$ M) e 40 mg de CelXNB; (□) ASB ($3,33 \times 10^{-6}$ M) e 45 mg de CelXNB; (△) etilamina ($1,83 \times 10^{-2}$ M) e 30 mg de CelXNB.

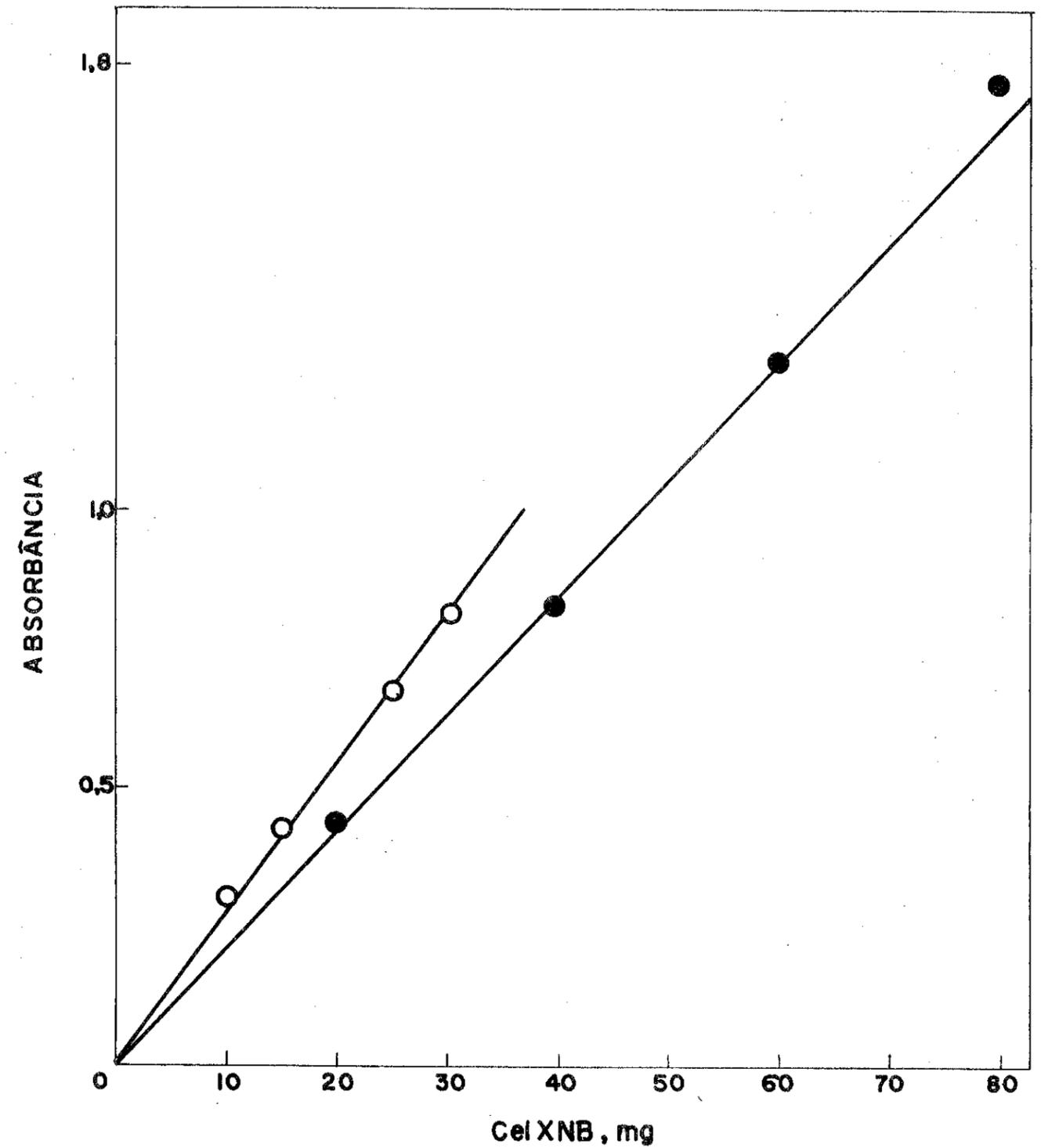


FIG. 4 - Medida comparativa do grau de substituição de CelXNB com etilamina (○) e ribonuclease-A (●) a pH 11, temperatura ambiente e $\lambda = 280$ nm. Os tempos de leitura de absorvância foram de 80 min para etilamina e 19 horas para a ribonuclease-A.

Tabela I

Imobilização de diferentes enzimas em CelXNB.

Enzima	mg.l ⁻¹	tempo reação, hrs.	G.S. ^a
Ribonuclease A	193.0	19	0.32 (0.40)
Fosfatase alcalina (frango)	1.0	32	0.27 (0.41)
Fosfatase alcalina (E.Coli)	0.05	22	0.31 (0.57)

a - Os valores entre parênteses são os obtidos com etilamina.

O aumento de peso após a imobilização deve ser equivalente ao número de moles de enzima que reagiram, se a razão (número de grupos xantatos):(moles de enzima) for 1:1. O peso molecular da fosfatase alcalina de E. Coli é 86.000.¹¹ Do aumento de peso da celulose e o GS obtido, foi calculado um peso molecular de 74.120 ≠ 6940 em razoável acordo com a literatura. No caso da fosfatase alcalina de frango o mesmo método deu um valor de 131.000 para o peso molecular, dentro da faixa que tem sido estimada para esta enzima.¹²

Cinética de imobilização. Considerando o GS da CelXNB usada, a cinética da aminólise do éster xântico é de pseudo-primeira ordem com respeito à celulose substituída. A pH 11 e 25^o, as constantes de velocidade observadas aparecem na Tabela II. Se assumimos que um grupo amina da enzima reage com um grupo xantato, como parecem demonstrar os resultados anteriores do aumento de peso da celulose após a imobilização, então, as constantes de segunda ordem calculadas k₂ (Tabela II) estão na razão etilamina:ribonuclease:albumina (1:2.000:2.500). O valor de k₂ para etilamina é similar ao achado para n-butilaminólise de α-D-metilglucopiranosido-6-xantato de benzilo.¹³ Assim, surpreendentemente não parece haver um efeito estérico importante na reação de uma molécula de tamanho e complexidade da albumina e ribonuclease e o grupo éster-xântico unido à matriz de celulose. Além do mais, suas constantes de velocidade de segunda ordem são ao redor de três ordens de magnitude superior a uma amina simples como a etilamina. É possível que exista algum mecanismo catalítico intramolecular operando, mas não temos dados suficientes para fundamentar esta hipótese.

Tabela II

Constantes de velocidade da aminólise de CelXNB a 25^oC, pH 11.^(a)

Amina	M	CelXNB,mg	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	k ₂ (d), M ⁻¹ s ⁻¹
EtNH ₂	1.83 x 10 ⁻²	30	11.0	0.06
Ribonuclease A ^(b)	1.06 x 10 ⁻⁶	40	1.26	118.9
Albumina (ASB) ^(c)	3.33 x 10 ⁻⁶	45	5.0	150.2

(a) Tampão carbonato 0.044 M. Cinética acompanhada a 280 nm.

CelXNB. GS = 0.40. A velocidade do agitador foi de 1500 r.p.m.

(b) Peso molecular 12.700.

(c) Peso molecular 70.000.

(d) Calculada para uma concentração 1 M da amina.

Atividade enzimática de fosfatase alcalina imobilizada. A atividade enzimática da enzima imobilizada é expressa por microkatal (μkat) por mol (ou mg) de enzima imobilizada seca. Um microkatal é definido como a conversão de um micromol de substrato por segundo. Para o efeito do cálculo a "concentração" de enzima seca imobilizada é referida a um ml de solução. Para a fosfatase alcalina da E. Coli, foi obtido o valor de 4.15 x 10⁴ μkat/mol. Para enzima de frango a atividade obtida foi de 1.12 x 10³ μkat/mol. Isto significa que a enzima bacteriana parece ser 37 vezes mais ativa que a de frango. Comparativamente, em solução, assumindo que o peso molecular da fosfatase alcalina de frango é 131.000, a razão de atividade entre a enzima da E. Coli e de frango é 16:1.

A fosfatase alcalina é uma metalo-enzima e o íon Zn⁺⁺ é vital para sua atividade.¹⁵ Foram efetuadas experiências, com a fosfatase de frango imobilizada, aumentando a concentração de cloreto de zinco na solução, verificando-se um aumento da atividade. Por exemplo, em 0.1 M de ZnCl₂ a atividade foi de 2.70 x 10³ μkat/mol, ou seja, umas 2.4 vezes mais ativa. É possível que a enzima imobilizada seja parcialmente desativada pela complexação do íon Zn⁺⁺ com o fragmento tionocarbamato que mantém unida a enzima à matriz de celulose.

4. CONCLUSÕES

A xantação de celulose com um grau de substituição baixo permitiu, pela primeira vez, calcular as velocidades de imobilização de proteínas em uma matriz sólida. Estas velocidades são ao redor de três ordens de magnitude maiores que para uma amina simples. A reação parece ser geral para qualquer proteína.

AGRADECIMENTOS

Os resultados discutidos neste trabalho foram obtidos por Alfredo T. Nunes Pires e Célia da S. Oliveira, cuja colaboração agradeço.

Este trabalho foi financiado pelo CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

1. W.J. Albery, J.R. Knowles, Angew. Chem., Int. Ed., 16, 285 - 293 (1977).
2. E. Katchalski, I. Silman, R. Goldman, Adv. in Enzymology, 34, 445-536 (1971).
3. H.H. Weetall, S. Suzuki, "Immobilized Enzyme Technology. Research and Applications", Plenum Press, N.Y., 1975.
4. O.R. Záborsky, "Immobilized Enzymes", CRC Press, 1974.
5. E. Humeres, Supl. Ciência e Cultura, 32, 412 (1980).
6. E. Humeres, M.C. Rezende, XII Congresso Latinoamericano de Química, Quito, Ecuador, 1976.
7. E. Humeres, F. Nome, O. Scalco, Supl. Ciência e Cultura, 30, 296 (1978).
8. E. Humeres, M.N. Sanchez, F. Nome, C. Lobato, IV International Symposium on Physical Organic Chemistry, IUPAC, York, England, (1978).
9. E. Humeres, C. Zucco, V International Symposium on Physical Organic Chemistry, IUPAC, Santa Cruz, Califórnia, USA, 1980.
10. P.A. Srere, K. Uyeda, "Functional Groups on Enzymes Suitable for Binding to Matrices", in "Immobilized Enzymes", edited by Klaus Mosbach, Methods in Enzymology, S.P. Colowick, N. O. Kaplan, eds. Academic Press, 1976, p. 11.
11. M.J. Schlesinger, K. J. Barretto, J. Biol. Chem., 240, 4284 (1965).
12. H. Schussler, Biochem. Biophys. Acta, 151, 383 (1968).
13. Marilene Klug, resultados não publicados.
14. Enzyme Engineering, vol. 2, Plenum, New York, 1974.
15. J.R. Knox, H.W. Wyckoff, J. Mol. Biol., 74, 533-545 (1973).

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Mário Alberto Beer

NATRON CONSULTORIA E PROJETOS S/A

1. ÁCIDO SULFÚRICO

Sendo um dos principais produtos da indústria química, a produção de ácido sulfúrico tem acompanhado de perto ao desenvolvimento da indústria no Brasil, apresentando um expressivo crescimento ao longo da última década. Essa produção, que praticamente triplicou nos últimos cinco anos, deverá atingir, em 1982, a 4 milhões de toneladas, conforme indicações constantes da Figura 1, apresentada a seguir.

Participando direta ou indiretamente em quase todos os segmentos da indústria, o seu maior consumo concentra-se hoje na indústria de fertilizantes, na metalurgia, no refino do petróleo, na petroquímica e na fabricação de explosivos.

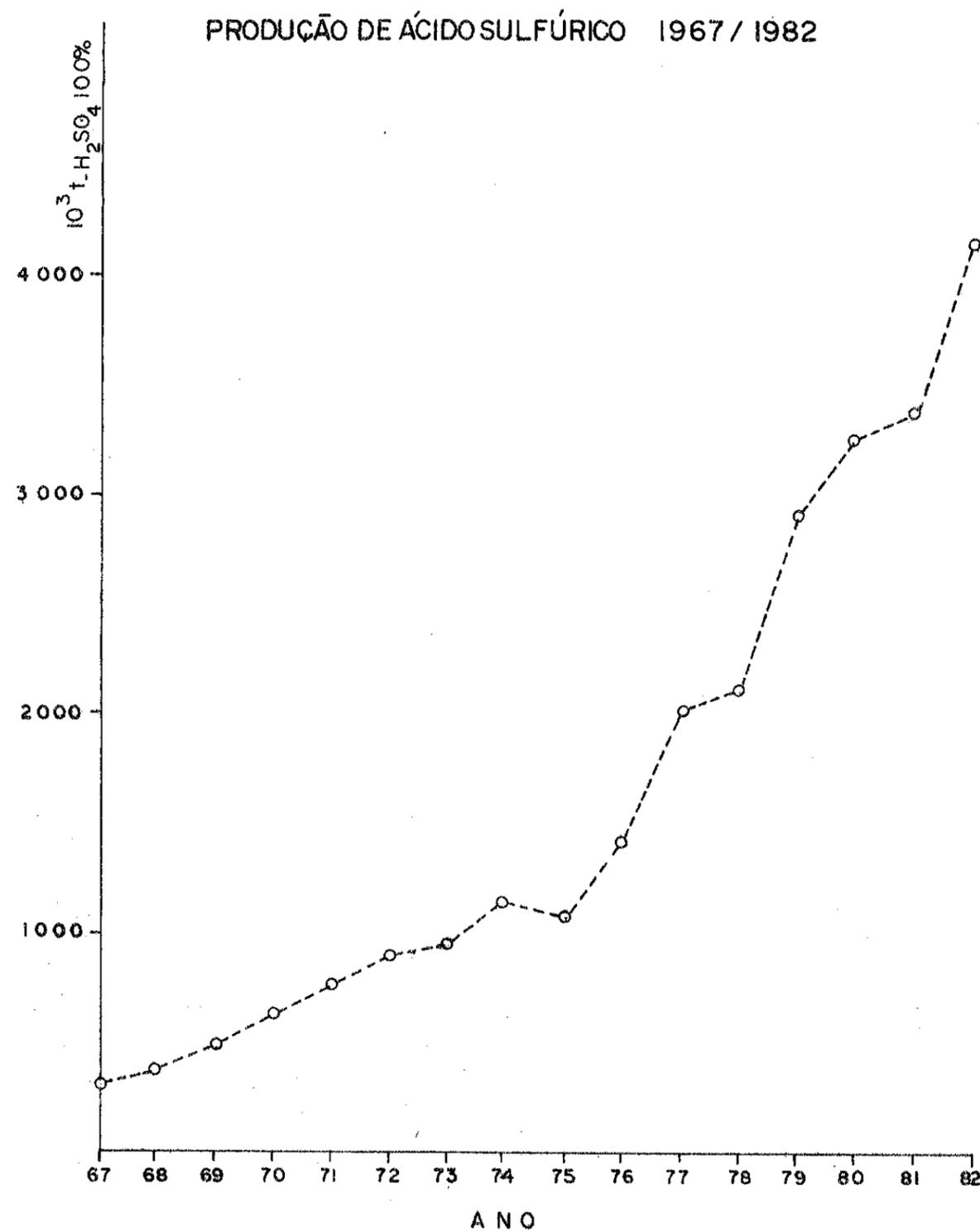


FIGURA Nº1

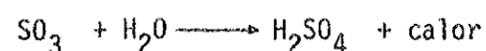
2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Embora as primeiras referências sobre este produto remontem ao Século X, somente em meados do Século XVIII, na Escócia, o ácido sulfúrico foi produzido e utilizado em escala industrial, como branqueador de linho. O processo então utilizado era baseado no princípio da câmara de chumbo que, a seguir, foi aperfeiçoado e utilizado em todo o mundo ao longo de várias décadas. (1)

Este processo caiu rapidamente em desuso ao final do século passado, substituído pelo processo de contato ou catalítico.

As causas que levaram a esta mudança foram a baixa concentração e qualidade do ácido obtido pelo processo da câmara de chumbo.

O processo de contato é caracterizado pelas seguintes principais etapas.



Na primeira etapa, o enxofre é queimado com ar seco, em excesso, para formar uma corrente com 8 a 10% de SO_2 . Na segunda, o SO_2 reage, na presença de catalisador, com o O_2 presente na corrente, produzindo SO_3 . Na última etapa o SO_3 reage com H_2O produzindo ácido sulfúrico.

Embora este processo utilizasse inicialmente um catalisador a base de platina, este foi rapidamente substituído, a partir do início desse século, por um catalisador a base de pentóxido de vanádio, devido basicamente ao seu menor custo e maior resistência ao envenenamento.

Embora o princípio básico do processo de contato não tenha experimentado alterações maiores, aprimoramentos importantes foram introduzidos nos últimos 20 anos.

A mais significativa destas alterações consistiu na separação da reação catalítica em dois estágios, com a remoção intermediária do SO_3 formado no primeiro estágio. Esta variante, que ficou conhecida como PROCESSO DE CONTATO DUPLA ou ABSORÇÃO DUPLA, permitiu uma expressiva elevação dos valores da conversão global de SO_2 a SO_3 , que de 97-98%, passou a 99.7%. Empregado na imensa maioria das novas instalações de ácido sulfúrico no mundo industrializado, o PROCESSO DE ABSORÇÃO DUPLA permite reduzir de 2000 ppm para menos de 300 ppm o teor de SO_2 nos gases efluentes, reduzindo sensivelmente a poluição resultante desta emissão e trazendo, paralelamente, uma economia superior a 2% no consumo de enxofre.

3. MATÉRIAS-PRIMAS

No Brasil, a principal matéria-prima utilizada atualmente na fabricação de ácido sulfúrico é o enxofre elementar, obtido em sua quase totalidade no exterior.

Gases provenientes de instalações piro-metalúrgicas assumem, entretanto, crescente importância, em consequência da instalação no país da indústria de não ferrosos - cobre, zinco e chumbo. Nesse particular, os projetos CARAÍBA METAIS e CARAJÁS, merecem destaque.

Outras matérias-primas, como pirita, gás sulfídrico, lamas ácidas decorrentes de sulfonações de hidrocarbonetos, gipsita e fosfogesso deverão, a médio prazo, participar de forma significativa na substituição do enxofre.

4. CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES

Conquanto exista uma semelhança fundamental entre os catalisadores de ácido sulfúrico disponíveis no mercado, estes diferem entre si em algumas características específicas, que são a seguir destacadas.

TEMPERATURA DE IGNIÇÃO

Denomina-se temperatura de ignição aquela na qual o catalisador adquire suas características ativas. Esta temperatura situa-se, normalmente, entre 380 e 440°C.

A utilização de catalisadores de baixa temperatura de ignição apresenta as seguintes vantagens operacionais:

- melhor conversão de SO_2 a SO_3 , devido ao fato de ser o equilíbrio da reação favorecido por temperaturas mais baixas;
- rápido retorno às condições de reação durante paradas de curta duração; e
- menor consumo de combustível e menor tempo de aquecimento do catalisador.

Como desvantagem deve ser destacada a menor resistência física das partículas, que se traduz em maior volume de perdas durante o peneiramento.

FORMA

As principais formas dos catalisadores de ácido sulfúrico são a cilíndrica (bastonetes), anel e esférica, com larga predominância para a primeira.

A forma tem importante influência na capacidade de retenção de poeira dos gases. Para um mesmo tamanho de partícula, a forma anel provoca uma perda de carga menor do que os outros tipos, devido à sua maior capacidade de difusão de poeira, que penetra mais facilmente no leito oferecendo, assim, menor resistência à passagem do gás.

Na Figura 2 ilustra-se esse fato, tomando-se como exemplo cilindros e anéis de mesmo diâmetro equivalente.

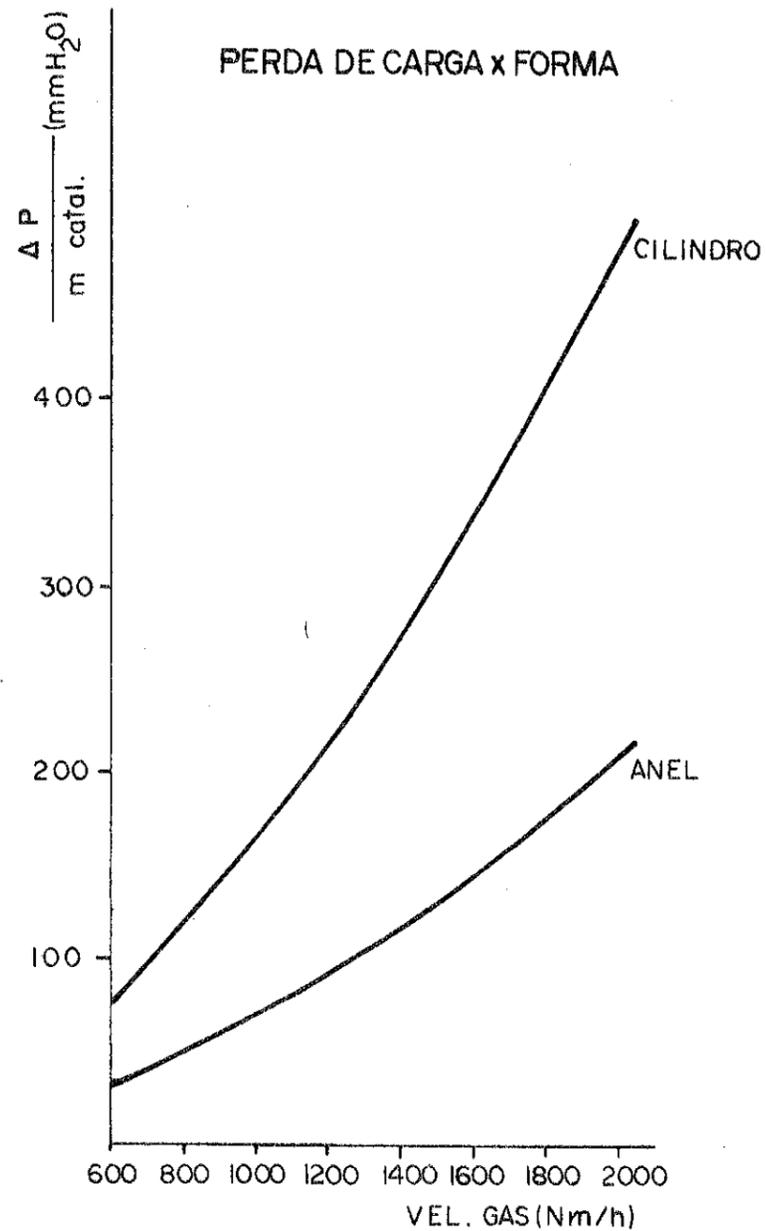


FIGURA Nº 2

Outra importante vantagem do catalisador com forma de anel está relacionada à sua maior superfície específica, o que lhe permite maior atividade por unidade de massa de catalisador.

TAMANHO

Em conformidade com os princípios da catálise, a atividade de um catalisador é inversamente proporcional à dimensão de suas partículas. Como a perda de carga e, em consequência, o consumo de energia, aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, torna-se necessário estabelecer um ponto ótimo que reflita um compromisso entre estes dois fatores.

Para os primeiros leitos, onde a carga de poeira é sensivelmente superior, a tendência observada pela indústria tem sido a de optar por partículas de maior diâmetro (de 6 a 8 mm).

Nos leitos inferiores, onde a eficiência de conversão assume maior importância, a indústria tem optado por partículas menores (de 4 a 5 mm).

Considerando um leito limpo, a utilização de um catalisador de 8 mm, quando comparado com um catalisador de 6 mm, permite uma redução da perda de carga de cerca de 30%. Este efeito, está evidenciado na Figura 3, que mostra a perda de carga do catalisador em função do diâmetro de suas partículas.

Especial atenção deve ser dada à seleção do tamanho das partículas em cada leito, para evitar que o problema de acúmulo de poeira simplesmente passe de um leito para o subsequente. Este problema ocorre frequentemente quando a dimensão das partículas nos diferentes leitos apresenta diferenças significativas.

ATIVIDADE

Na prática, maior atividade catalítica significa menor volume de catalisador, permitindo atingir-se as mesmas condições de conversão.

Outra forma de avaliar a atividade de um catalisador consiste em analisar a aproximação do equilíbrio obtida com o mesmo volume de catalisador a partir da mesma temperatura de entrada. Como a conversão da reação

PERDA DE CARGA X TAMANHO DO CATALISADOR

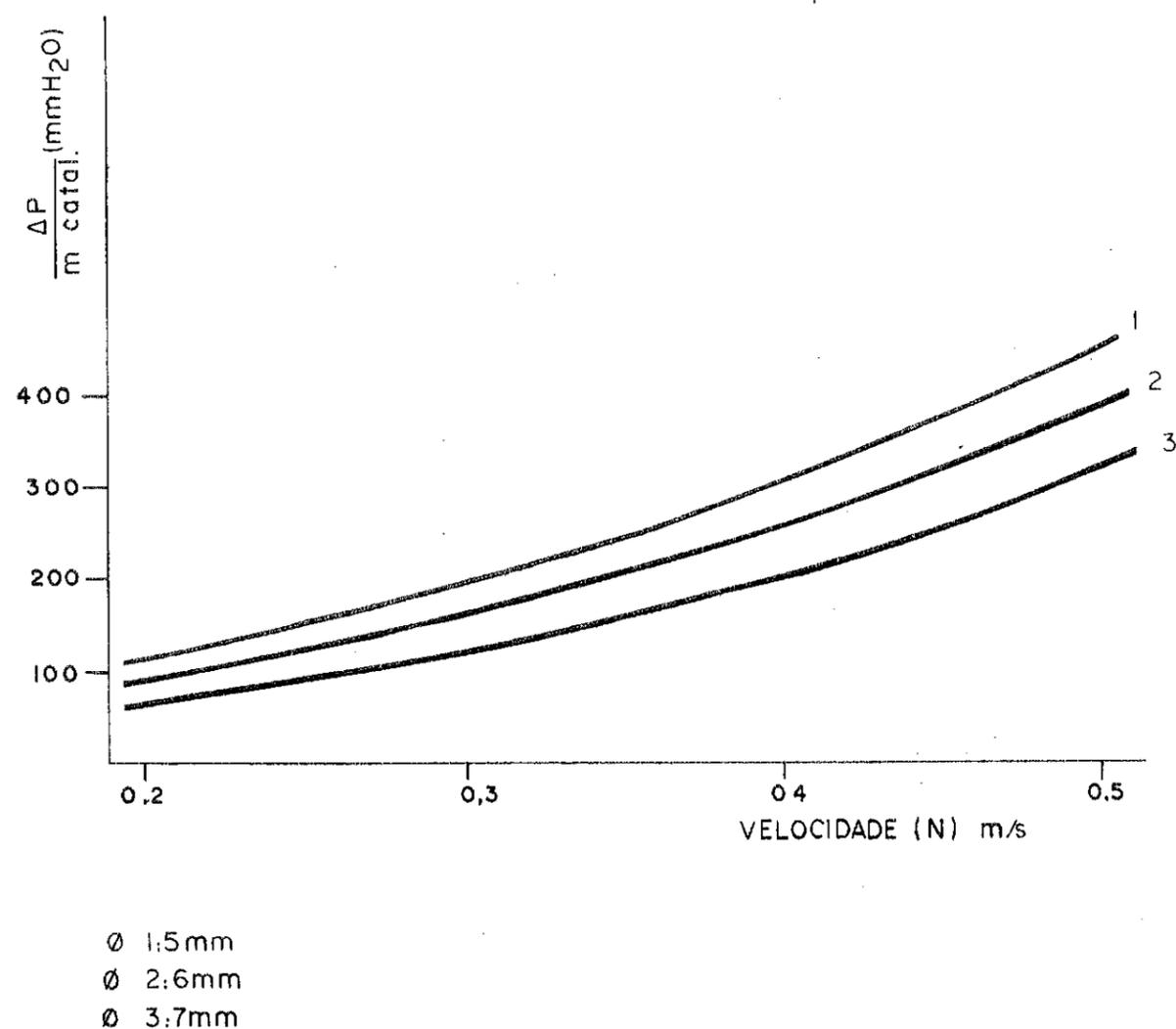


FIGURA Nº 3

está diretamente ligada à variação da temperatura entre a saída e a entrada do leito, quanto maior esta variação mais ativo é o catalisador. Normalmente, o volume de catalisador requerido para a produção diária de uma tonelada de ácido sulfúrico é de 160 e 190 litros, dependendo do esquema de processo, dupla ou simples absorção, respectivamente.

RESISTÊNCIA MECÂNICA

As unidades de ácido sulfúrico utilizam, na sua maioria, a prática de peneirar o catalisador de uma a duas vezes por ano. A frequência destes peneiramentos depende normalmente da folga admitida na especificação do compressor de ar e do teor de poeira dos gases.

Em algumas unidades, a frequência de peneiramento pode também ser afetada pela presença de impurezas no gás, como F e As₂O₃.

Como regra geral, o primeiro leito é peneirado todos os anos, o segundo a cada dois anos e o terceiro a cada três anos. As perdas por atrito variam normalmente entre 2 e 10% do volume peneirado.

TEMPERATURA MÁXIMA

O equilíbrio da reação de oxidação do dióxido a trióxido de enxofre é favorecido por baixas temperaturas, enquanto que a velocidade de reação é favorecida por temperaturas mais elevadas. Conquanto a maioria dos fabricantes especifique normalmente seus catalisadores para operar no primeiro leito na faixa 420 - 600°C, a temperatura máxima de operação recomendada pelos mesmos fabricantes é de 620°C. A justificativa para esta limitação é a tendência que o V₂O₅ apresenta à volatilização, que se acentua acima desta temperatura.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Todos os catalisadores são, constituídos, como citado anteriormente, por pentóxido de vanádio e compostos de metais alcalinos, fundamentalmente óxidos e sulfatos, sobre uma base de sílica.

Uma composição típica que pode ser observada na tabela 4.1.

TABELA 4.1. - COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA

COMPOSTO	VALOR (%)
V ₂ O ₅	6 - 9
K ₂ O	9 - 12
S (como sulfato)	20

A utilização de compostos de potássio nos catalisadores à base de vanádio remonta ao início do século, quando se descobriu, empiricamente, que esses compostos aumentavam consideravelmente a atividade do catalisador, se comparados com o óxido de vanádio puro. Em 1940, descobriu-se que esse fato pode ser explicado pela formação de sulfatos ou piro-sulfatos dos metais alcalinos presentes que, fundidos, dissolviam os óxidos de vanádio, aumentando assim a área de contato do catalisador que, na temperatura de operação, consistiria de um sistema de sais fundidos sobre uma base inativa porosa, e não exatamente um catalisador sólido.

Aparentemente, o teor de vanádio atua pouco na atividade inicial do catalisador, embora tenha influência na sua vida útil. Catalisadores nos quais o teor de vanádio varia de 3 a 10% foram estudados e sua eficiência não apresentou variação apreciável.

Normalmente, a base ou suporte dos catalisadores encontrados no mercado é sílica. Não há conclusões definitivas sobre a participação química desse suporte ou se o mesmo atua apenas fisicamente. Há evidências de sua atuação como um estabilizador físico. É interessante registrar que já foram preparados catalisadores a base de alumina e outros suportes, com resultados razoáveis. (2)

IMPUREZAS PARA O CATALISADOR

As impurezas existentes na corrente gasosa e provenientes da matéria-prima utilizada, independentemente de sua origem, impõem sérias restrições ao desempenho do catalisador. As impurezas mais críticas são os fluoretos, cloretos, selênio e arsênico. Além dos danos ao catalisador, alguns equipamentos e materiais são também afetados pela presença dessas impurezas.

Fluor e Cloro

- Provocam a volatilização de elemento ativo, V₂O₅, devido à formação de oxihalogenetos de vanádio, resultando em baixa eficiência de conversão;
- Atacam o suporte do catalisador, aumentando as perdas por atrito, diminuindo a atividade e, conseqüentemente, a eficiência da conversão;
- O fluor, sob a forma de HF, danifica os antiácidos das torres e acelera o processo de corrosão, tanto das peças de ferro fundido (circuito de ácido) como das peças de aço inoxidável;
- O cloro ataca e corroi as partes de aço inoxidável das bombas de ácido e dos eliminadores de névoa.

Selênio

- Entope as camadas de catalisador, provocando um aumento acentuado de perda de carga nos leitos.

Arsênico (As₂O₃)

- Provoca a volatilização de elemento ativo, V₂O₅, diminuindo a atividade do catalisador;
- Provoca entupimento em algumas linhas, devido à cristalização de As₂O₃. Como referência, são listados na tabela seguinte os principais contaminantes e seus respectivos teores máximos admitidos pelos fabricantes.

TABELA 4.2. - LIMITES DE IMPUREZAS

CONTAMINANTES	LIMITE (mg/Nm ³)
F	0,20
Cl	1,20
NO _x	0,60
As ₂ O ₃	1,20
Pb	1,20
Se	50,0
poeira	1,20
névoa de ácido	50,0

5. SELEÇÃO DE CATALISADOR

As principais características que influenciam a seleção de catalisador para unidades de ácido sulfúrico são o volume requerido, a perda de carga desejada, as perdas por peneiramento, as garantias oferecidas e o preço.

A combinação e os pesos de cada um desses critérios devem ser analisados caso a caso, em função das características específicas de cada unidade. Como referência a este tipo de seleção, é apresentado a seguir, um exemplo real extraído de análise técnico - econômica, realizada pela NATRON envolvendo projeto de implantação recente. Neste caso, referia-se a compra à carga inicial.

Após ter consultado diversos fabricantes a NATRON recebeu quatro propostas tecnicamente aceitáveis que são resumidas na tabela apresentada a seguir.

Observados os valores constantes dessa tabela a seleção do fabricante identificado como CATALISADOR 1 parece uma consequência natural.

TABELA 5.1. - AVALIAÇÃO DE CATALISADORES

CARACTERÍSTICAS	DADOS NATRON	DADOS FORNECIDOS PELOS FABRICANTES			
		CATAL. 1	CATAL. 2	CATAL. 3	CATAL. 4
VOLUME ESPECÍFICO (1/TMPD)	245	154	175	160	180
PERDA DE CARGA TOTAL (mm H ₂ O)	1136	609	696	620	460
DIMENSÕES DO CATALISADOR P/CADA LEITO (mm)	-	7/5/5/5	7/5/5/5	6/6/6/6	6/6/6/4
FORMA DO CATALISADOR	-	CILINDRICA	CILINDRICA	CILINDRICA	CILINDRICA
% V ₂ O ₅	-	6,7/7,1	6,7/7,1	6/7	6/8
TEMPERATURA DE IGNIÇÃO (°C)	-	380	380	390	420-430
TEMPERATURA MÁXIMA (°C)	-	630	630	640	600-640
LEITO Nº 1					
T ENTRADA (°C)	419	420	420	438	430
T SAÍDA (°C)	597	601	603	613	606
CONVERSÃO (%)	67,85	65,90	66,72	65,00	67,3
ΔP (mm H ₂ O)	310	117	121	140	80
ALTURA (mm)	700	442	454	462	447
VOLUME (%)	20,5	20,8	18,8	20,9	17,9
LEITO Nº 2					
T ENTRADA (°C)	439	438	438	438	440
T SAÍDA (°C)	534	508	510	516	503
CONVERSÃO (%)	84,87	91,10	92,67	90,00	91,2
ΔP (mm H ₂ O)	310	146	177	165	85
ALTURA (mm)	800	443	540	552	598
VOLUME (%)	23,5	20,9	22,13	25,0	24,0
LEITO Nº 3					
T ENTRADA (°C)	440	438	438	438	430
T SAÍDA (°C)	461	455	452	484	445
CONVERSÃO (%)	94,37	97,08	97,56	95,5	97,0
ΔP (mm H ₂ O)	310	169	194	200	95
ALTURA (mm)	900	552	633	643	598
VOLUME (%)	26,5	26,0	26,2	29,1	24,0
LEITO Nº 4					
T ENTRADA (°C)	439	438	438	438	410
T SAÍDA (°C)	449	447	446	448	420
CONVERSÃO (%)	99,45	99,86	99,87	99,70	99,70
ΔP (mm H ₂ O)	206	177	203	115	200
ALTURA (mm)	1000	683	788	552	923
VOLUME (%)	29,5	32,3	32,6	25,0	34,1
PREÇO UNITÁRIO (US/TMPD) CTF	-	248	282	384	342
GARANTIAS:					
CONVERSÃO:		1º E 2º ANOS: 99,70 3º E 4º ANOS: 99,60 5º ANO: 99,50	1º E 2º ANOS: 99,75 3º E 4º ANOS: 99,65 5º ANO: 99,55	1º ANO: 99,70	1º E 2º ANOS: 99,70 3º ANO: 99,50
PERDAS POR PENETRAMENTO:		3,5% 1º LEITO 2% DEMAIS	3,5% 1º LEITO 2% DEMAIS	10% 1º LEITO 5% DEMAIS	5% EM TODOS OS LEITOS

6. CUIDADOS OPERACIONAIS

Além dos cuidados necessários à adequada seleção de um fabricante de catalisador, especial atenção deve ser dedicada pelo usuário às operações de manuseio e utilização do catalisador.

CARREGAMENTO

Apesar da embalagem do catalisador prevenir danos (vem normalmente selada), recomenda-se guardá-la em locais secos e a prova de umidade. Embora não exista normalmente uma limitação ao tempo de armazenagem, não são recomendados períodos de estocagem superiores a seis meses.

Para cargas novas, não é normalmente necessário peneirar o catalisador. Antes do seu carregamento, todo o interior do reator deve ser limpo e conter as respectivas marcas de altura dos leitos.

Conquanto seja comum embalar o catalisador em tambores metálicos de 200 l, com proteção interna de um saco de polietileno, para impedir contato com a umidade, certos fabricantes oferecem também embalagens de 45 litros. Estas embalagens têm a grande vantagem de poder entrar no reator, evitando-se assim a necessidade de transferência para embalagens menores.

PRÉ-OPERAÇÃO

A preocupação maior da pré-operação do conversor é evitar o envio de umidade para seu interior durante o aquecimento da massa catalítica (até 120°C). Com este objetivo, o aquecimento inicial é feito com ar seco pré-aquecido, desde a temperatura ambiente e até que o último leito atinja a 150°C. Este aquecimento é realizado a uma velocidade de 10 °C por hora.

A partir de 150°C, não é mais necessário prevenir-se a presença de umidade, e o aquecimento continua sendo feito soprando-se diretamente os gases quentes oriundos do combustível queimado. Nesta fase, é recomendada uma velocidade de aquecimento de 25 a 30°C por hora. Assim que a temperatura dos primeiros leitos atinja a temperatura de ignição, pode-se enviar a corrente com SO₂ para o conversor.

PARADA

Durante a parada da unidade torna-se necessário proceder-se a um sopro de ar seco através da massa catalítica, para remover o SO₃ presente. Esta operação evita que o SO₃ reaja com a umidade do ar, formando ácido sulfúrico, que poderia danificar ao catalisador e acelerar o processo de corrosão dos equipamentos.

DESCARREGAMENTO E PENEIRAMENTO

Depois do SO₃ ter sido removido da massa catalítica e a temperatura do reator permitir a entrada dos operadores, dá-se início à operação de descarregamento.

Este descarregamento pode ser feito de forma manual ou pneumática, através de um sistema de aspiração a vácuo. Ao ser retirado do reator, o catalisador cai diretamente sobre o sistema de peneiramento (consistindo de peneira vibratória) que, além de separar o catalisador da poeira, separa também o catalisador do suporte do leito.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Duecker, W.W., and West, J. R. (Eds.), "Manufacture of Sulfuric Acid", p. 9, New York, Reinhold Publishing Corp., 1959
- (2) Duecker, W.W., and West, J. R. (Eds.), "Manufacture of Sulfuric Acid", p. 171, New York, Reinhold Publishing Corp., 1959

ESTUDO DA DESIDRATAÇÃO DOS CIS E TRANS 2-METILCICLOPENTANÓIS SOBRE CATALISADORES DE FOSFATO DE BORO

Shantappa Jewur
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO NORTE

John B. Moffat
UNIVERSIDADE DE WATERLOO

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores de fosfato de boro são conhecidos por decompor álcoois, originando alcenos e água (1). Os estudos a respeito das propriedades superficiais desses catalisadores, por espectroscopia de infravermelho de piridinas, piridinas substituídas (2), alcenos (3), troca isotópica com H₂, D₂ e HD (4-6) e descrição de temperatura programada (7), indicam que os catalisadores de fosfato de boro possuem sítios ácidos de Brønsted e também sítios ácidos de Lewis, além de muitos sítios básicos fracos. Esses estudos indicam também que os catalisadores com P/B 1 possuem maior número de sítios ácidos de Brønsted, enquanto aqueles com P/B 1 mostram uma predominância de sítios ácidos de Lewis. O fosfato de cádmio catalisa as reações de desidratação, bem como as de desidrogenação, do 2-butanol, e a seletividade da desidratação aumenta com o acréscimo do teor de fósforo no catalisador (8).

A reação de desidratação do 2-butanol e de 2-butanóis substituídos por metil e dimetil sobre catalisadores de fosfato de boro sugerem que a reação ocorre predominantemente através do mecanismo E₁ produzindo alcenos de Saytzeff, com uma pequena contribuição do mecanismo E₂ concertado, que produz alcenos de Hofmann. Uma comparação dos dados de acidez superficial com os resultados da atividade de desidratação indica que a contribuição do mecanismo E₂ concertado vem a ser perceptível (9, 10). Catalisadores ácidos são empregados na desidratação de álcoois através de um ou outro dos mecanismos acima citados quando a eliminação anti é pretendida, e catalisadores menos ácidos (ligeiramente básicos), por sua vez, são preferidos quando se pretende a desidratação principalmente através do mecanismo E₂ concertado com eliminação cis (11-13).

Relativamente poucos trabalhos foram feitos sobre a desidratação de álcoois cíclicos substituídos catalisada por superfície. Blanc e Pines (14) estudaram a desidratação de ciclo-hexanóis 2-substituídos sobre alumina e com catalisadores de alumina com sódio incorporado.

Achou-se ser a eliminação anti o modo predominante da desidratação. Ciclo-hexenos 1-substituídos foram o principal produto da desidratação de ciclo-hexanóis cis-2-substituídos, ao passo que ciclo-hexanóis trans-2-substituídos originaram-se da desidratação de ciclo-hexenos 3-substituídos. Os catalisadores preadsorvidos com piridina mostraram a formação de ciclo-hexenos 4- e 1-substituídos a partir de ciclo-hexanóis trans-2-substituídos, como os produtos primários da extrapolação à conversão zero. A participação de hidrogênio- e mecanismos E₁ foram propostos para a formação de ciclo-hexenos 4- e 1-substituídos.

Em continuação a nossos primeiros trabalhos (8-10), pensamos ser válido investigar a desidratação de ciclopentanóis isômeros 2-substituídos sobre catalisadores de fosfato de boro com valores de acidez variáveis.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 - O Reator de Pulso Microcatalítico.

A desidratação do cis-2-metilciclopentanol (C-2-MCPOL) e do trans-2-metilciclopentanol (T-2-MCPOL) foi efetuada em um reator de pulso microcatalítico. A característica básica do aparelho usado neste trabalho é a mesma do aparelho discutido anteriormente (9). O pulso de vapor do reagente é obtido por injeção de uma quantidade conhecida do reagente no fluxo de hélio pré-aquecido, em substituição à câmara de saturação e ao sistema "bypass" usado em nosso trabalho anterior (9). O fluxo regulado de hélio (180 ml/minuto) transporta o reagente através das 40 mg do catalisador de fosfato de boro mantido a 160°C, e os produtos da desidratação, juntamente com o reagente em excesso, atravessam um tubo de vidro colocado em nitrogênio líquido. A temperatura do tubo em U é então aumentada para 160°C, e o pulso dos produtos e do excesso de reagente é carregado por 18 pés X 1/4" dentro da coluna de 20% de Carbowax 20 M(TPA) sobre malha 60/80 de Chromosorb W(AW) e por 15 pés X 1/4" dentro da coluna de 25% de β-β'-oxidipropionitrila sobre malha 80/100 de Chromosorb P(NAW) conectadas em série. A coluna de Carbowax foi mantida a 145°C e a coluna de β-β'-oxidipropionitrila foi mantida a 70°C. Depois de registrar os picos dos metilciclopentenos, o metilciclopentanol é levado ao cromatógrafo sem passar pela segunda coluna. Dessa maneira, os metilciclopentenos são conduzidos através das duas colunas, enquanto o metilciclopentanol passa somente através da coluna de Carbowax antes de entrar no detector do cromatógrafo. O tempo de retenção para metilciclopentenos nas duas colunas é menor que o tempo de retenção para o metilciclopentanol na coluna de Carbowax. O fluxo do gás transportador com duas colunas em série foi de 23 ml/minuto, que aumentou para 48 ml/minuto depois que a segunda coluna foi evitada. Foi então possível medir a concentração tanto dos alcenos quanto dos álcoois.

2.2 - Catalisadores e Reagentes.

Diferentes amostras de fosfato de boro, com as razões molares (P/B) de fósforo e boro variando de 0,6 a 1,4, foram preparadas a partir dos ácidos bórico e fosfórico pelo método já descrito (9). No presente trabalho, foram empregadas amostras do catalisador com tamanhos de malha 100/200, tratadas a vácuo por 8 horas a uma temperatura de 400°C.

O C-2-MCPOL e o T-2-MCPOL usados neste trabalho, obtidos de Chemical Samples Co., Columbus, Ohio, estavam 99% puros. Para análise quantitativa e fins de identificação, 1-metilciclopenteno (1-MCP), de Aldrich Chemical Company, Inc., 3-metilciclopenteno (3-MCP), de Pfaltz & Bauer, Inc., e metilenociclopenteno, de Fluka AG & Bush SG foram usados como amostras autênticas.

2.3 - Determinação da Acidez Superficial.

As amostras do catalisador foram evacuadas a 200°C durante 3 horas para remover as impurezas adsorvidas na superfície, antes do equilíbrio dos catalisadores com 15 cm de pressão de amônia a temperatura ambiente por 12 horas. O sistema foi então evacuado a temperatura ambiente até não haver perda de massa adicional.

2.4 - Experimentos de Envenenamento com Hexametil-disilazano (HMDS).

Com um teor de pureza igual a 98%, 1,1,1,3,3,3-Hexametil-disilazano foi obtido de Aldrich Chemical Company, Inc. Uma injeção de 5 ml do HMDS dentro do reator foi feita antes da reação de desidratação, e a amônia, produzida durante a reação de superfície entre o HMDS e o catalisador, foi borbuhlada através de 20 ml de uma solução 0,0025 N de ácido clorídrico. O excesso de ácido clorídrico foi titrado contra uma solução 0,0013 N de hidróxido de sódio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os produtos da desidratação do C-2-MCPOL e do T-2-MCPOL são 1-MCP e 3-MCP. Metilenociclopentano e 4-MCP não são formados a partir de qualquer dos álcoois sobre nenhum catalisador. Os catalisadores de fosfato de boro que possuem um número maior de sítios ácidos exibiram altas atividades de desidratação específica como se vê nas figuras 1 a 4. O C-2-MCPOL foi encontrado como mais reativo que o T-2-MCPOL sob condições experimentais idênticas, sobre todos os catalisadores, com razões P/B variáveis (Fig. 1). A atividade específica do catalisador para a formação de 1-MCP e 3-MCP são apresentadas na figura 3. A composição percentual de 1-MCP ficou maior quando comparada ao 3-MCP para a desidratação do C-2-MCPOL do que para a desidratação do T-2-MCPOL sobre todos os catalisadores.

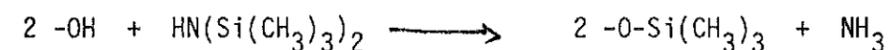
Catalisadores pré-envenenados com HMDS são menos ativos para as desidratações de C-2-MCPOL e do T-2-MCPOL, como vemos na figura 3. A composição percentual de 3-MCP é aumentada com o envenenamento sobre todos os catalisadores, exceto para P/B = 0,6. Na temperatura de reação (160°C), grande quantidade de metilciclopentanóis sofre decomposição (Fig. 5). A percentagem de carbonização daqueles ál

coois cresce com o aumento em P/B sobre catalisadores não-envenenados. Para os catalisadores envenenados, a percentagem de carbonização é consideravelmente diminuída para os catalisadores com maior quantidade de fósforo. A percentagem de carbonização é ligeiramente aumentada para P/B = 0,6 e P/B = 0,8 nos catalisadores envenenados se comparada aquela dos não-envenenados (Fig. 5).

A atividade de desidratação do C-2-MCPOL é maior que a do T-2-MCPOL. Esta observação está em acordo com os resultados da desidratação de cis e trans-2-álquilciclo-hexanóis nas reações catalisadas tanto em solução (15) como em fase de vapor (12). Em 1931, Vovon (15) achou que cis-2-álquilciclo-hexanóis desidratam mais facilmente que seus isômeros trans em solução. Price e Karabinos (16) mostraram também que cis-2-fenilciclo-hexanol reage mais rapidamente do que trans-2-fenilciclo-hexanol. Kochloefl et al (17), Blanc e Pines (18) observaram a reatividade maior do cis-2-metilciclo-hexanol, com relação ao trans-2-metilciclo-hexanol, durante a fase de vapor da desidratação sobre catalisadores de alumina. As constantes de velocidade de desidratação para o cis-2-metilciclo-hexanol sobre alumina foram encontradas maiores com mais baixos valores de energia de ativação, e vice-versa no caso do trans-2-metilciclo-hexanol (18).

É interessante notar que a percentagem de formação do 3-MCP a partir do T-2-MCPOL é menos sensível.

Mostrou-se ser a atividade de desidratação proporcional à acidez do catalisador (9, 10, 19). Os tipos de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted estão envolvidos na desidratação de álcoois catalisada por superfície, mas a extensão da sua participação nesse processo não está muito clara. Van Roosmalen et al (20) demonstraram que é possível bloquear os sítios ácidos fracos que existem sobre a superfície do catalisador na forma de grupos hidroxila por meio do HMDS. A interação do HMDS com os grupos hidroxila superficiais é mostrada abaixo:



Em nosso presente trabalho, a quantidade de amônia produzida é estimada conforme foi descrito antes e mostrada na figura 4. Estudos anteriores indicam que a percentagem de sítios ácidos de Brønsted é maior para os catalisadores com P/B maior que 1, e o número de sítios ácidos de Lewis aumenta com o decréscimo do valor de P/B. A quantidade de amônia liberada por metro quadrado é maior para catalisadores com P/B 1 (Fig. 4). As atividades de desidratação específica de C-2-MCPOL e de T-2-MCPOL foram suprimidas para uma maior extensão sobre todos os catalisadores. As moléculas de amônia liberadas durante o envenenamento com HMDS parecem ser aproximadamente proporcionais à acidez da superfície. É difícil verificar a validade do bloqueamento seletivo dos sítios ácidos de Brønsted usando HMDS por causa da incerteza quanto à quantidade de amônia fortemente ligada à superfície logo após a sua formação sobre o catalisador.

Os catalisadores de fosfato de boro não-envenenados de alto teor de fósforo carbonizam os metilciclopentanóis em uma maior extensão, provavelmente por causa do número maior de sítios ácidos de Brønsted. O bloqueamento seletivo desses sítios por HMDS os faz inativos tanto para a carbonização quanto para a reação de desidratação. Portanto, a carbonização dos álcoois é minimizada sobre catalisadores envenenados com HMDS.

A cuidadosa observação dos resultados das atividades de desidratação, da distribuição de produto e do relacionamento diretamente proporcional entre os valores de acidez superficial e as atividades de desidratação sugere que a formação de 1-MCP a partir do C-2-MCPOL acontece através de um íon carbônio intermediário com a eliminação anti do β -hidrogênio do átomo de carbono substituído por metil. A formação do 3-MCP não pôde ocorrer através da migração do grupo metil, durante o processo de desidratação, do C_2 para o C_3 , visto que sob as condições de reação o 1-MCP não isomerizou para 3-MCP nem através da migração do grupo CH_3 nem através da mudança da dupla ligação de C_1-C_2 para C_2-C_3 . Com base nessas observações, é provável que o 3-MCP tenha se formado através da eliminação concertada E_2 por abstração de β' -hidrogênio por um sítio básico. A maior acidez do β' -hidrogênio, comparada à do β -hidrogênio que é atacado pelo átomo de carbono substituído por metil, favorece a eliminação E_2 .

No caso do T-2-MCPOL, a reatividade da molécula é consideravelmente reduzida porque o grupo OH e o β -hidrogênio estão situados em planos diferentes. Além disso, o β -hidrogênio no carbono C_2 está em posição cis em relação ao grupo hidroxila, motivo pelo qual a eliminação anti não é possível. Dessa forma a eliminação trans-planar do OH e do β -hidrogênio não pode acontecer. Portanto, a desidratação do T-2-MCPOL para formar 1-MCP pode ser efetuada através de um diferente estado intermediário de transição.

A formação do 3-MCP a partir do T-2-MCPOL pode ainda processar-se através do mecanismo E_2 concertado.

O apoio financeiro dado pelo CNPq-Brasil e pelo NSERC-Canadá são aqui agradecidamente reconhecidos.

BIBLIOGRAFIA

1. J. B. Moffat, "Phosphates as Catalysts" - Topics in Phosphorus Chemistry, Grayson, M. and Griffith, E. J. (Eds.), vol. 10, p. 285. John Wiley & Sons (1980).
2. Miyata, H. and Moffat, J. B., J. Catal. 62, 357 (1980).
3. Moffat, J. B. and Miyata, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. accepted for publication.
4. Moffat, J. B. and Scott, L. G., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 75, 503 (1979).
5. Moffat, J. B. and Scott, L. G., J. Catal. 49, 356 (1977).
6. Moffat, J. B. and Scott, L. G., J. Catal. 45, 310 (1976).
7. Moffat, J. B., Chao, E. and Nott, B., J. Colloid Interface Sci. 67, 240 (1978).
8. Moffat, J. B. and Jewur, S. S., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 76, 746 (1980).
9. Jewur, S. S. and Moffat, J. B., J. Catal. 57, 167 (1979).
10. Jewur, S. S. and Moffat, J. B., J. Chem. Soc. Chem. Comm. 801 (1978).
11. Knözinger, H. in "The Chemistry of the Hydroxyl Groups", S. Patai, Ed., p. 64 Wiley-Interscience, New York, 1971.
12. Pines, H. and Manassers, J., Advan. Catal. 16, 49 (1966).
13. Noller, H. and Kladnig, W., Catal. Rev.-Sci. Eng. 13, 149 (1976).
14. Blanc, J. E. and Pines, H., J. Org. Chem. 33, 2035 (1968).
15. Vavon, G. and Barbier, M., Bull. Soc. Chim. France (4) 49, 567, 937 (1931).
16. Price, C. C. and Karabinos, J. V., J. Am. Chem. Soc. 62, 1159 (1940).
17. Kochloefl, K., Kraus, M., Chou, C. S., Beranek, L. and Bazant, V., Collection Czech. Chem. Commun. 27, 1199 (1962).
18. Blanc, J. E. and Pines, H., J. Org. Chem. 33, 2035 (1968).
19. Tada, A. and Mizushima, K., Nippon Kayaku Kaishi, 278 (1972).
20. Van Roosmalen, M., Hartmann, C. G., and Moe, J. C., J. Catal. 66, 112 (1980).

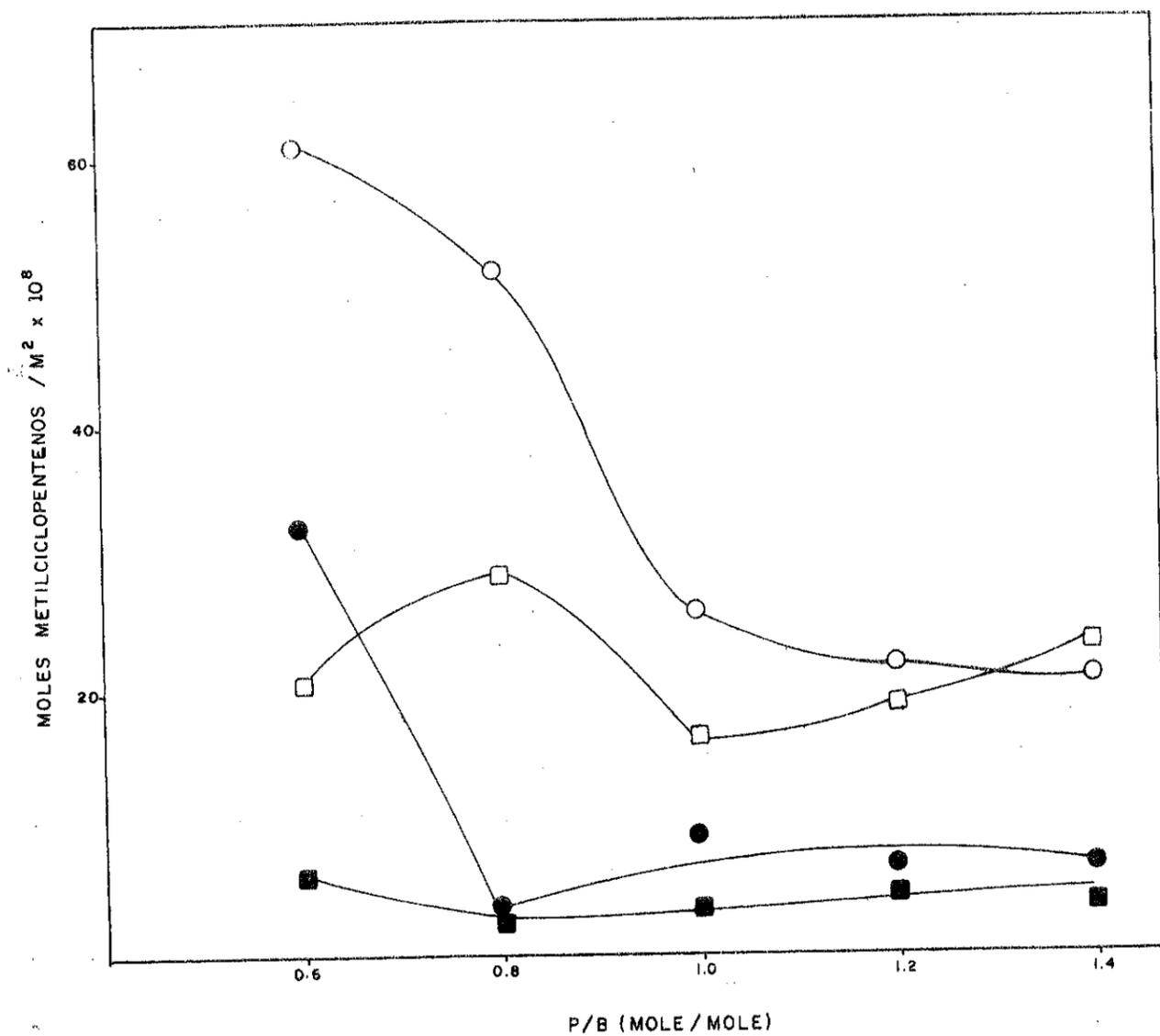


Fig. 1 - Atividades específicas de desidratação de C-2-MCPOL e T-2-MCPOL sobre catalisadores de fosfato de boro com envenenamento pelo HMDS (●, ■) e sem envenenamento (○, □)

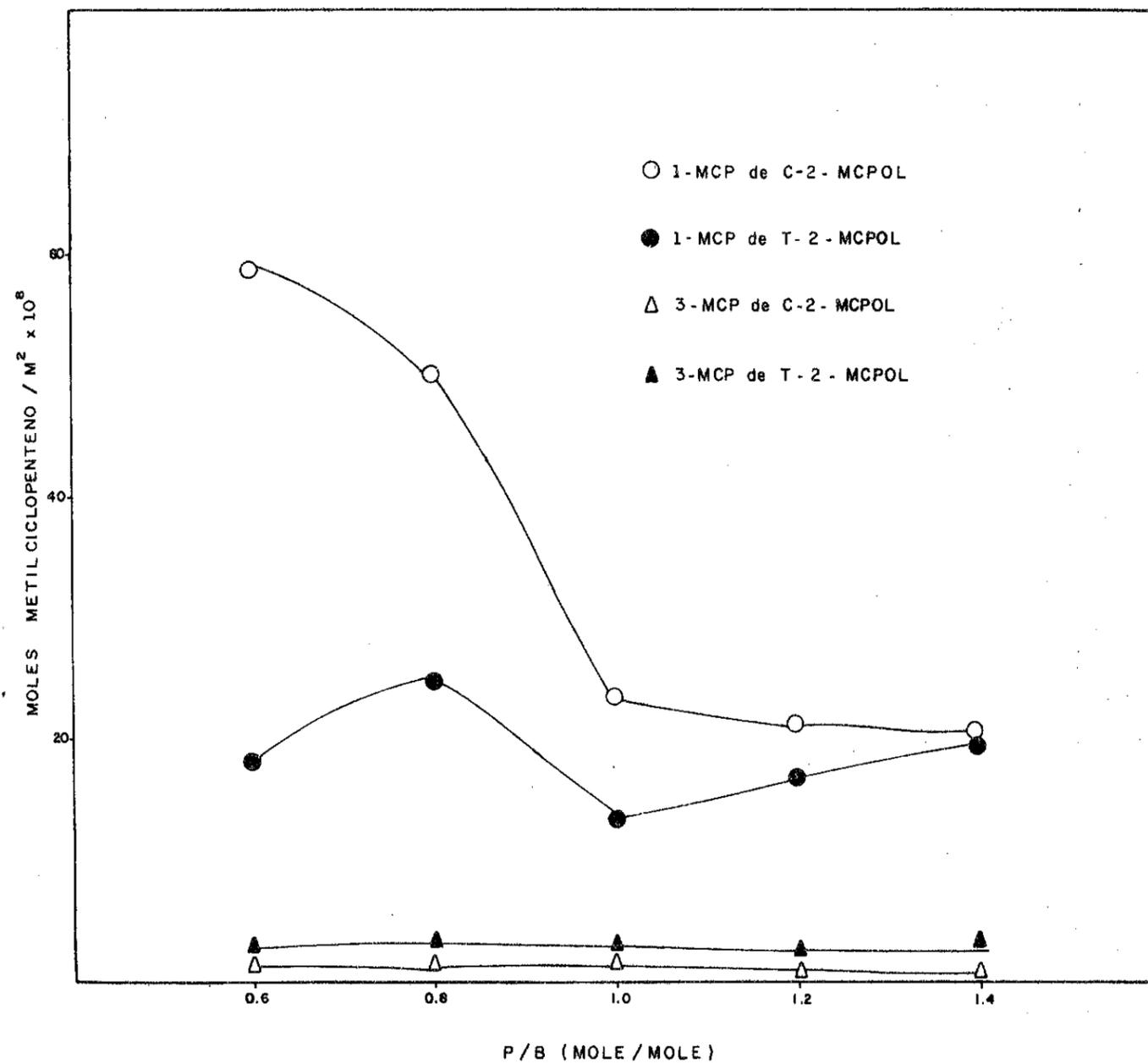


Fig. 2 - Atividades específicas de desidratação de C-2-MCPOL e T-2-MCPOL para formação de 1-MCP e 3-MCP sobre catalisadores de fosfato de boro sem envenenamento

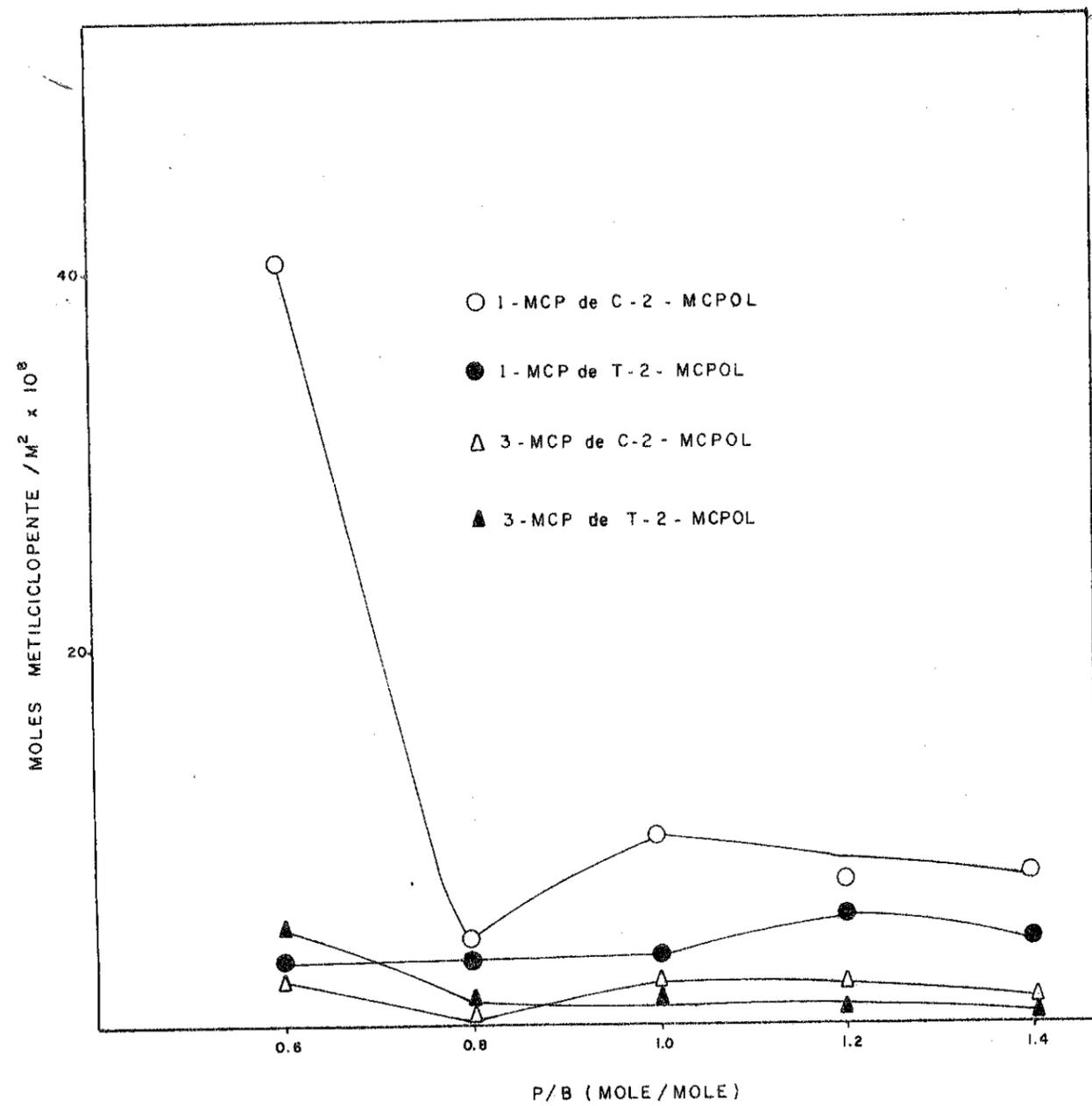


Fig. 3 - Atividades específicas de desidratção de C-2-MCPOL e T-2-MCPOL para formação de 1-MCP e 3-MCP sobre catalisadores de fosfato de boro com envenenamento pelo HMDS.

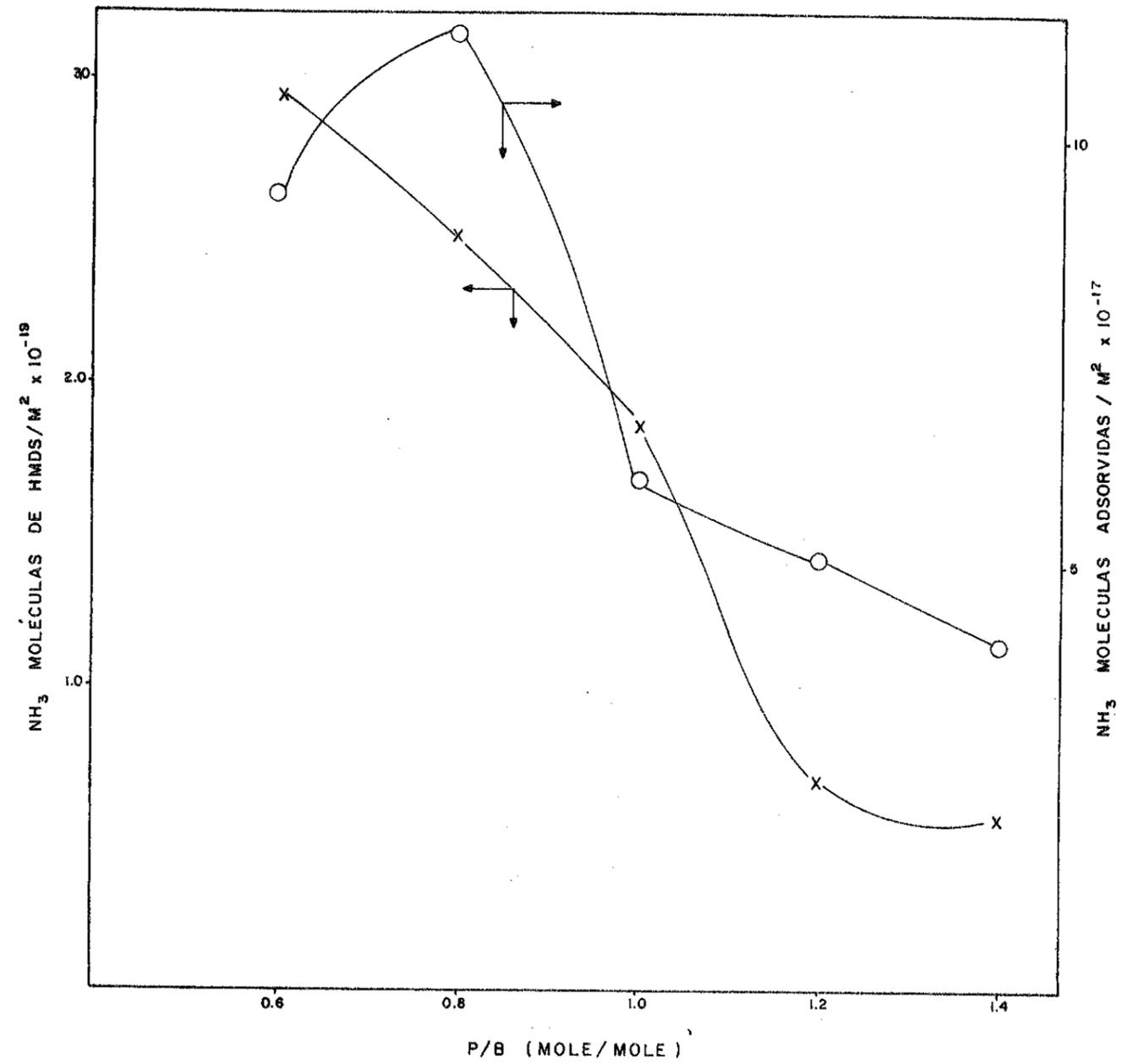


Fig. 4 - Acidez superficial dos catalisadores de fosfato de boro pela medida de adsorção irreversível de amônia, O, e amônia liberada, X, durante envenenamento.

HIDROGENACION DE ARENOS SOBRE NUEVOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO

D.J.M. Marinas Rubio
 D.C. Jimenez Sanchidrian
 D.M.A. Aramendia Lopidana
 D.V. Borau Bolos
 FACULTAD DE CIENCIAS
 UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

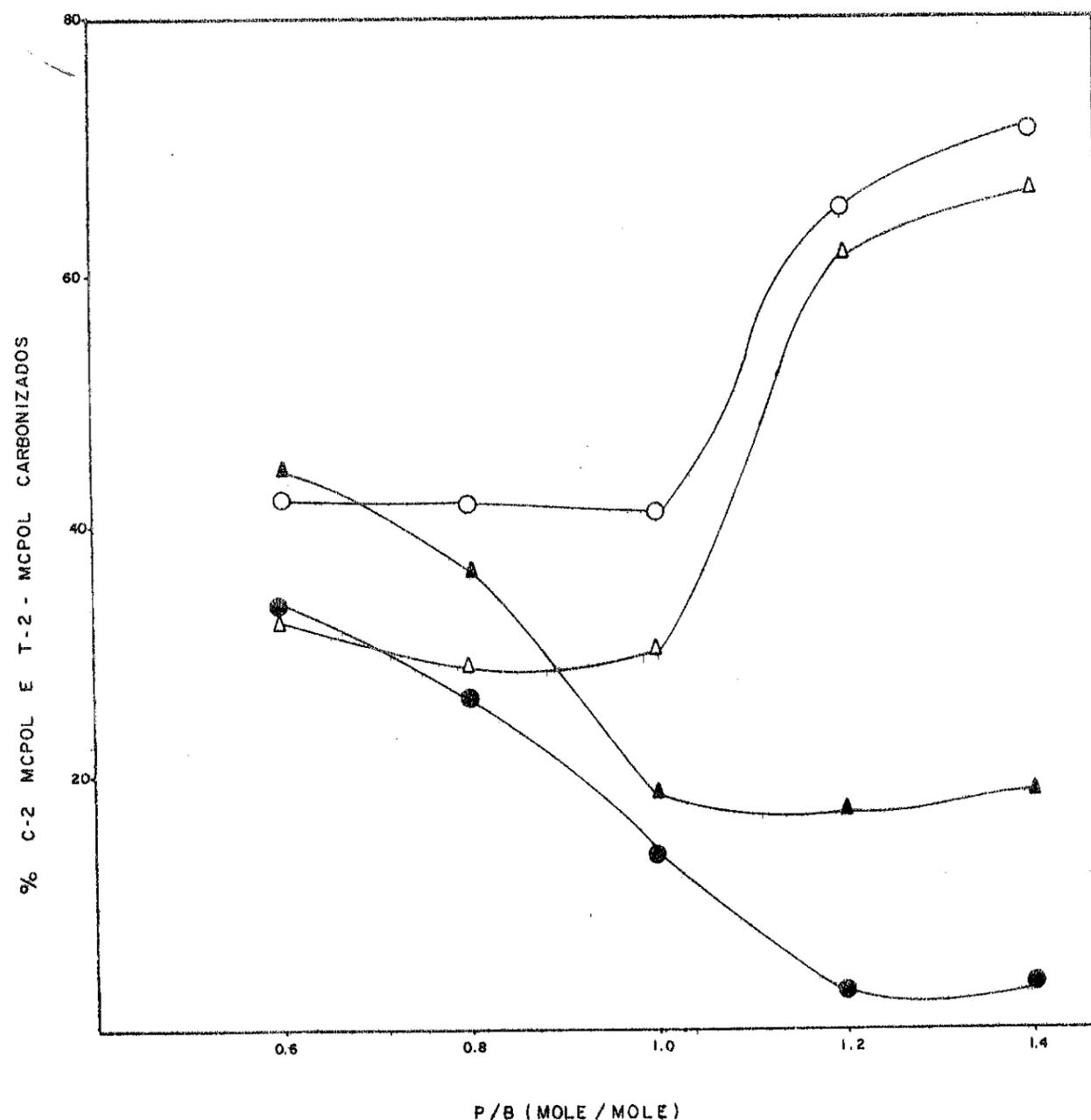


Fig. 5 - Percentual de carbonização de C-2 MCPOL e T-2 - MCPOL com envenenamento de catalisadores de fosfato de boro pelo HMDS (○, △) e sem envenenamento (●, ▲)

I. INTRODUCCION

Los ortofosfatos de aluminio han encontrado aplicación como catalizadores de diferentes procesos orgánicos: deshidratación, isomerización, craqueo, etc. (1) Desde hace años nuestro Equipo de Investigación viene utilizando a los ortofosfatos de aluminio y sistemas AlPO_4 y $\text{AlPO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores de Friedel y Crafts en su acepción más amplia. Recientemente hemos publicado una revisión al respecto (2), que compendia algunas de las aplicaciones de los ortofosfatos de aluminio en síntesis orgánicas.

En los últimos años hemos comenzado a utilizar a los ortofosfatos de aluminio gelificados y sistemas afines como soportes de metales (Pd, Pt, Ni y Rh) con el fin de lograr catalizadores de reducción. Estos metales soportados ya han sido empleados como catalizadores de reducción de nitrocompuestos aromáticos, por transferencia de hidrógeno, utilizando diferentes dadores de hidrógeno, (3-4) y de sistemas olefínicos de diferentes naturalezas con hidrógeno a baja presión (5-7).

En el presente trabajo damos cuenta de los resultados obtenidos en la hidrogenación de diferentes arenos utilizando como catalizadores sistemas de platino depositados sobre $\text{SiO}_2 - \text{AlPO}_4$ (80/20, en peso), en un reactor de pulsos:

II. PARTE EXPERIMENTAL.

II.I.- Catalizador empleado.

Las reacciones se han llevado a cabo con un catalizador de platino al 0'5%, en peso, depositado sobre un soporte de $\text{SiO}_2 - \text{AlPO}_4$ de composición 80/20, en peso, denominado E que presenta una superficie específica de 327 m/g. El sistema metálico se ha obtenido por impregnación de una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico 3'85. 10 M. evaporando el disolvente a temperatura ambiente y un vacío de 30 Torr. El catalizador se ha reducido previamente a su utilización en el mismo lecho catalítico con un flujo de hidrógeno de 100 ml/min. Tras la reducción se mantuvo permanentemente en la atmósfera de hidrógeno,

hasta su posterior uso, pasando a través del lecho de hidrógeno con un caudal de 25 ml/min.

La superficie metálica del catalizador determinada por microscopía electrónica de transmisión es de 65 m²/g. de metal.

II.II. Dispositivo experimental.

Las reacciones de reducción se han llevado a cabo en un reactor de pulsos que, de forma esquemática, se representa en la Fig. 1. Consta de un sistema de reacción y un sistema de análisis. El primero está formado por un reactor de 8 centímetros de longitud y un 1/4" de diámetro donde se coloca el catalizador y que va introducido en un horno controlado por un regulador de temperatura; la incorporación de un manómetro permite registrar la presión en el interior del reactor.

El sistema de análisis está constituido por un cromatógrafo "Hewlett-Packard 5830A" provisto de detector de conductividad técnica y un registrador-calculador. Las llaves A y B intercaladas entre el reactor y el cromatógrafo permiten conducir la corriente gaseosa hacia el exterior durante la reducción del catalizador o al cromatógrafo donde son analizados los gases producidos en el transcurso de la reacción.

II.III. Análisis de productos.

Los productos de reacción se han caracterizado por sus tiempos de retención en C.G., inyectando patrones de alta pureza en las mismas condiciones de reacción. Para confirmar la estructura de los productos de reacción se recurrió a la espectrometría de masas en un sistema cromatógrafo-espectrómetro de masas "Hewlett-Packard, mod. 5992", inyectando los productos colectados después de 50 reacciones a la salida del detector.

Se han caracterizado ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano como únicos productos de reducción de benceno, tolueno y etilbenceno, respectivamente.

Tanto los reactivos como los patrones cromatográficos empleados han sido de la firma Merck, de pureza cromatográfica.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

Para la obtención de datos cinéticos hemos aplicado a nuestro sistema el modelo cinético de la ley de la potencia, desarrollado por Merrill en (8) y aplicado con éxito por Sica y Vallés (9) a la hidrogenación de benceno con un catalizador de níquel, en fase gaseosa. La concordancia de resultados es buena si se compara con los obtenidos al aplicar el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (20).

Previamente a la obtención de datos cinéticos se realizaron ensayos de reducción para comprobar la ausencia de participación catalítica de todos los elementos del reactor y del propio soporte, así como la ausencia de fenómenos de difusión intraparticular, interparticular y en la capa límite. Las condiciones cromatográficas

se optimizaron hasta conseguir una buena resolución con funciones de pulso triangular.

La ecuación general de velocidad propuesta para la hidrogenación del areno es la siguiente:

$$V = K P_{H_2}^m (C_{Ar})^n = K' (C_{Ar})^n$$

donde K es la constante aparente de velocidad de reacción, P es el término de presión de hidrógeno y C_{Ar} es la concentración del areno en la fase gaseosa; m y n son los órdenes de reacción respecto del hidrógeno y del areno, respectivamente.

Para la aplicación del modelo cinético de la ley de la potencia se ha seguido un procedimiento gráfico, representando el valor experimental de la conversión frente a $K' = C_0^{n-1} V/Q$, donde C₀ es la concentración del reactante en la fase gaseosa; V es el volumen del reactor y Q es la velocidad de flujo.

La constante de velocidad de reacción aparente, K', se obtiene de la expresión $k' = K'/K$, donde K es un parámetro adimensional denominado número de Damköhler. En la fig. 2 se muestra la variación de K con la conversión y orden de reacción. (9).

En la fig. 3 se muestra el ajuste de nuestros resultados a la curva predicha para n = 0.3, en la reducción de benceno. El mismo resultado se ha encontrado en el caso de tolueno y etilbenceno, siendo el valor de n = 0.3 el que suministra un mejor ajuste de nuestros resultados a las curvas previstas. Parece ser, por tanto, que para los tres arenos ensayados el orden de reacción es el mismo.

El valor de k'_m (constante aparente de velocidad de reacción por gramo de catalizador) se obtiene, finalmente, a partir de k'. En la tabla I aparecen algunos parámetros representativos de los cálculos realizados para la obtención de k'_m, empleando diferentes valores de K, para n = 0.3.

El orden de reacción respecto del hidrógeno, m, se ha calculado a partir de la siguiente expresión

$$k' = k \cdot P_{H_2}^m$$

De la representación de ln k' frente a ln P_{H₂} pueden obtenerse los parámetros m y k. En la fig. 4 se dan los valores de m obtenidos para el hidrógeno en la reducción de benceno. Operando de manera similar se han obtenido los órdenes de reacción para el hidrógeno en la reducción de tolueno y etilbenceno. En este caso, los órdenes encontrados respecto al hidrógeno (1.6 y 1.8 para el tolueno y etilbenceno, respectivamente) indican una variación según la naturaleza del areno a reducir. Sin embargo estos órdenes de reacción permanecen constantes en el intervalo de temperaturas estudiado.

A la vista de los resultados obtenidos podemos decir que nuestro sistema se describe bien por el modelo cinético de la ley de la potencia, pues los resultados obtenidos son similares a los encontrados en la bibliografía. Taylor y Staffin (11) obtienen un

TABLA I

Determinación de la constante aparente de velocidad en la reducción de benceno.
Catalizador : Pt 0,5 E 200 S. Orden de reacción : $n = 0,3$. $T = 140$ °C. Flujo de $H_2 = 21,7$ cc/min

TAMAÑO DEL PULSO (Al)	CONVERSION		X	K	K' = K/K' · 10 ³	k _m
	C ₀ · 10 ⁵ (C) ⁿ⁻¹ · V/Q	%M				
2,0	1,25	224,17	0,61	0,51	2,27	
1,8	1,12	241,30	0,63	0,52	2,15	
1,6	1,00	262,08	0,68	0,58	2,21	
1,4	0,87	287,74	0,72	0,62	2,15	
1,2	0,75	320,54	0,82	0,75	2,33	
1,0	0,62	364,17	0,86	0,82	2,25	
0,9	0,56	392,04	0,88	0,87	2,21	
0,8	0,50	425,73	0,93	0,98	2,30	
0,7	0,44	467,44	0,96	1,10	2,35	
0,6	0,37	520,70	0,98	1,20	2,30	
0,5	0,31	591,98	1,00	1,30	2,19	

4,48 · 10⁻²

orden de reacción para el hidrógeno de 1'6 y de 0'3 para el benceno, trabajando con un catalizador de níquel, en un intervalo de temperaturas comparable al nuestro. Sin embargo, dichos autores observan que ambos órdenes de reacción se incrementan paulatinamente con la temperatura. En nuestro caso, no hemos observado este incremento como puede comprobarse a la vista de la fig. 4. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores como Sica y Vallés(9) que llegan a unos órdenes de 1'25 y 0'3, respectivamente, para el hidrógeno y el benceno, órdenes que se mantienen constantes en el intervalo de temperaturas estudiados. De la misma forma Germain y col.(12), en la hidrogenación de benceno sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina, llegan a un orden próximo a la unidad para el hidrógeno y de 0'3 para el benceno, permaneciendo estos valores constantes a pesar de que se varíe la temperatura.

Para el cálculo de la energía de activación aparente se ha operado con k_m. La representación de Arrhenius para el tolueno aparece en la fig. 5 y en la tabla II se dan los valores obtenidos para los tres hidrocarburos alquilaromáticos estudiados.

TABLA II

Energía de activación aparente para la reducción de alquilaromáticos con un catalizador de Pt/SiO₂-AlPO₄, al 0'5% en peso.

	E _a (Kcal./mol)
Benceno	2'2
Tolueno	1'3
Etilbenceno	1'8

Nuestros valores de E_a son pequeños, si se comparan con los aportados por otros autores (9-13) y que oscilan entre siete y diez Kcal/mol. Esto parece indicar que nuestro sistema metálico es un catalizador muy activo en el intervalo de temperaturas ensayado. De forma semejante a la seguida por nosotros, Merrill y Sinfelt (13-14) obtienen datos cinéticos en la hidrogenación de benceno, a partir del tramo de curvas de mayor pendiente(fig. 6). En nuestro caso no ha sido posible trabajar a menos temperatura, pues ello lleva aparejado problemas de vaporización de la muestra y de análisis cromatográfico.

Para comprobar la influencia de la temperatura de reducción en la actividad catalítica del sistema, se realizaron experiencias de hidrogenación con el catalizador reducido a distintas temperaturas durante una hora.

En la tabla III se compara la actividad del catalizador a conversión constante, según la temperatura de reducción.

TABLA III

Conversión al correspondiente cicloalcano, en función de la temperatura de reducción del catalizador.

Moles inyectados = $6 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$. Temperatura de reacción = 120° C

Reactivo	CONVERSION (X)		
	TEMPERATURA DE REDUCCION (°C)		
	200	300	350
Benceno	29	7	0
Tolueno	33	9	0
Etilbenceno	39	11	0

Puede observarse que, en todos los casos, la actividad catalítica decae sensiblemente cuando se aumenta la temperatura de reducción. Sin embargo a cada temperatura dicha actividad no varía con el tiempo de reducción del catalizador.

IV. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- C. Jimenez, J.M. Marinas, J.V. Sinisterra y V. Borau, An. Quim. 73, 561 (1977)
- 2.- M.A. Aramendia, J.M. Campelo, S. Esteban, C. Jimenez, J.M. Marinas y J.V. Sinisterra, Rev. Instituto Mexicano del Petroleo, XII, 61 (1980)
- 3.- M.A. Aramendia, M.S. Climent, C. Jimenez y J.M. Marinas, React. Kinet. Catal. Lett., 14, 489 (1980)
- 4.- M.A. Aramendia, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba(España), (1981)
- 5.- V. Borau, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba(España) (1981)
- 6.- D. Luna, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba (España) (1981)
- 7.- J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas y A. García, Afinidad, en prensa.
- 8.- K. Makar, R.P. Merrill, J. Catal. 21, 546, (1972)
- 9.- A.M. Sica, E.M. Vallés and C.E. Gigola. J.Catal. 51, 115 (1978)
- 10.- A.M. Sica, E.M. Vallés and C.E. Gigola. Rev. Lat. Am. Inc. Quim. y Quim. Apl. 4, 109 (1974)
- 11.- W.F. Taylor and H.K. Staffin, J. Phys Chem. 71, 3314 (1967)
- 12.- J.E. Germain, R. Maurel, Y. Bourgeois and R.J. Sinn, Chem. Phys. 60, 1219 (1973)
- 13.- W.A. Blanton, C.H. Byers, R.P. Merrill, Ind. Eng. Chem. Fund. Vol. 7, nº 4, 615 (1968)
- 14.- J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem. 68, 232 (1964)

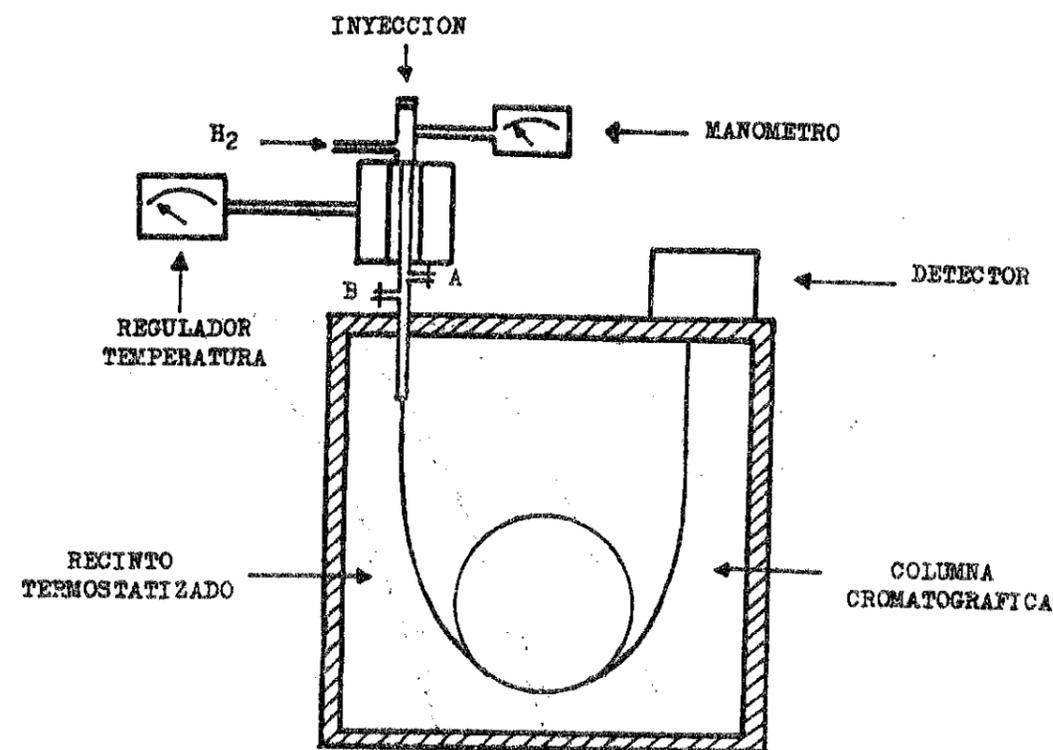


Fig.1. Sistema de reacción y análisis de productos.

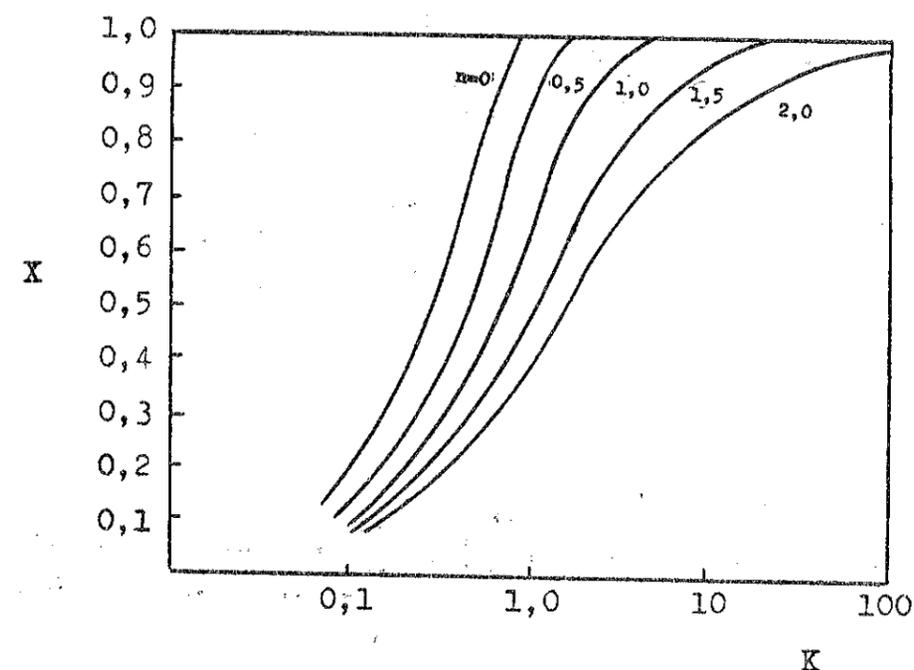


Fig. 2. Grado de conversión (X frente a K) para pulsos triangulares. Ley de potencia.

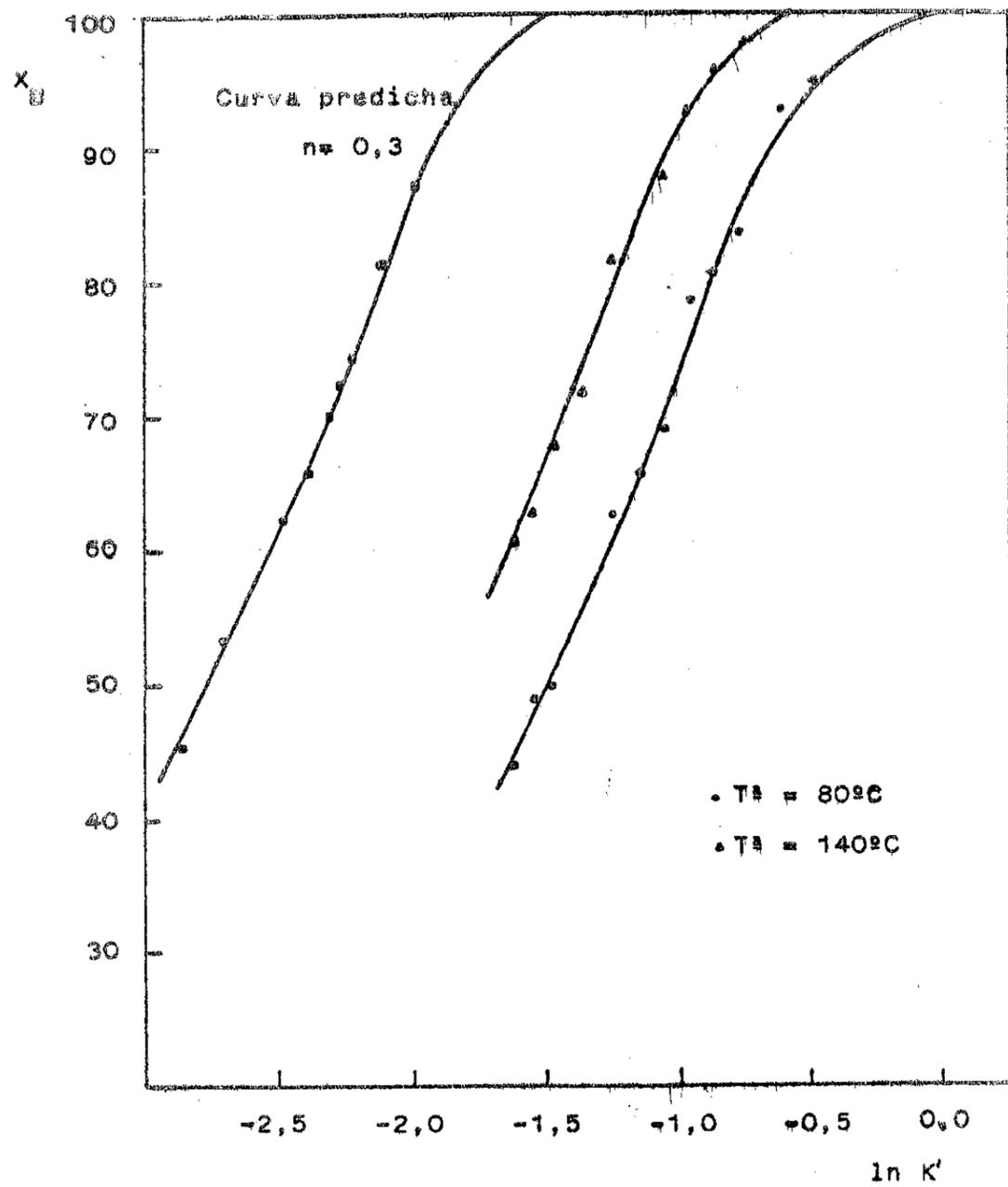


Fig. 3. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la hidrogenación de benceno, a la ley de la potencia. X_B = conversión. Flujo de H_2 = 21,7 cc/min.

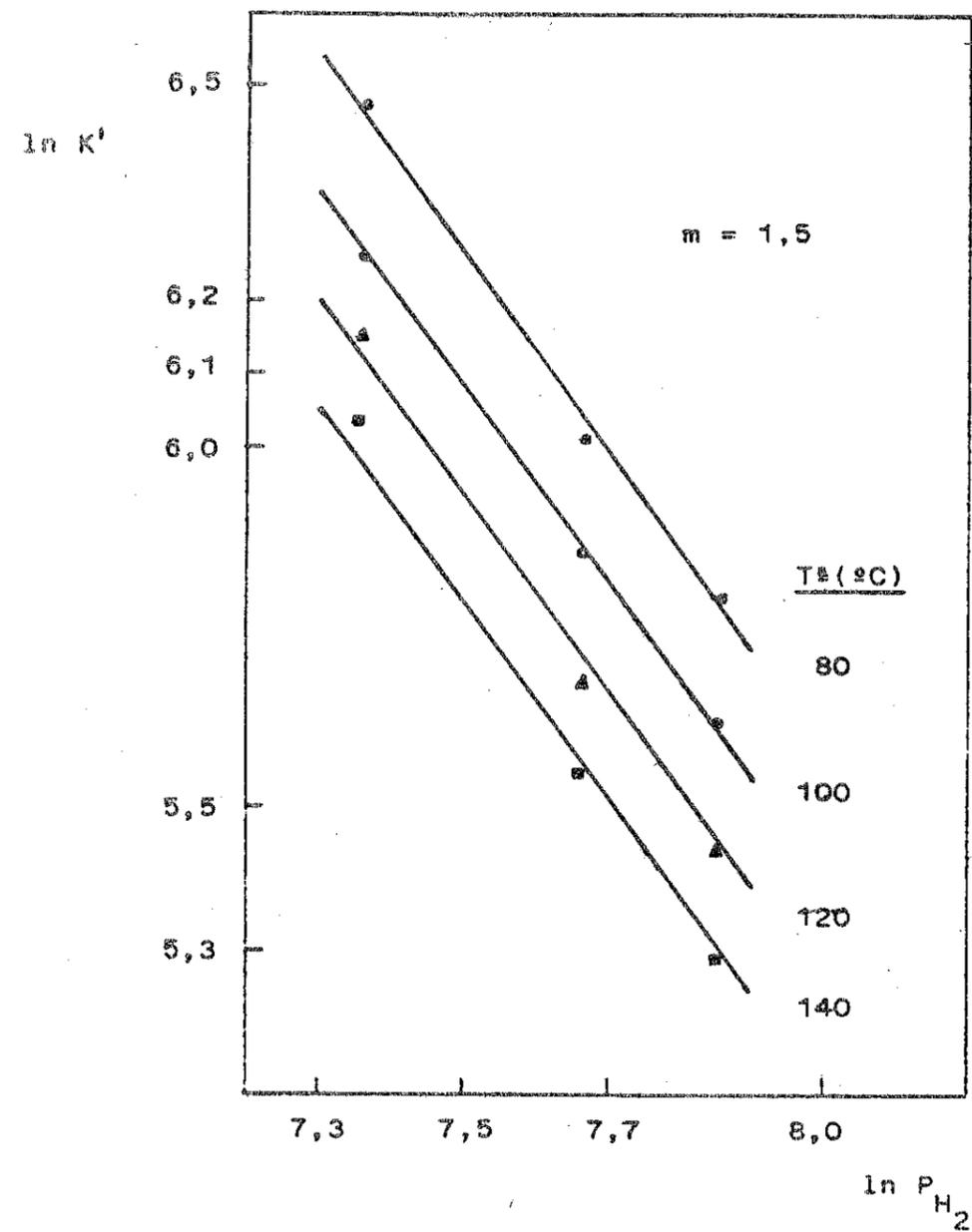


FIG. 4. Orden de reacción respecto del hidrógeno, según la temperatura de reacción. Alimentación = Benceno.

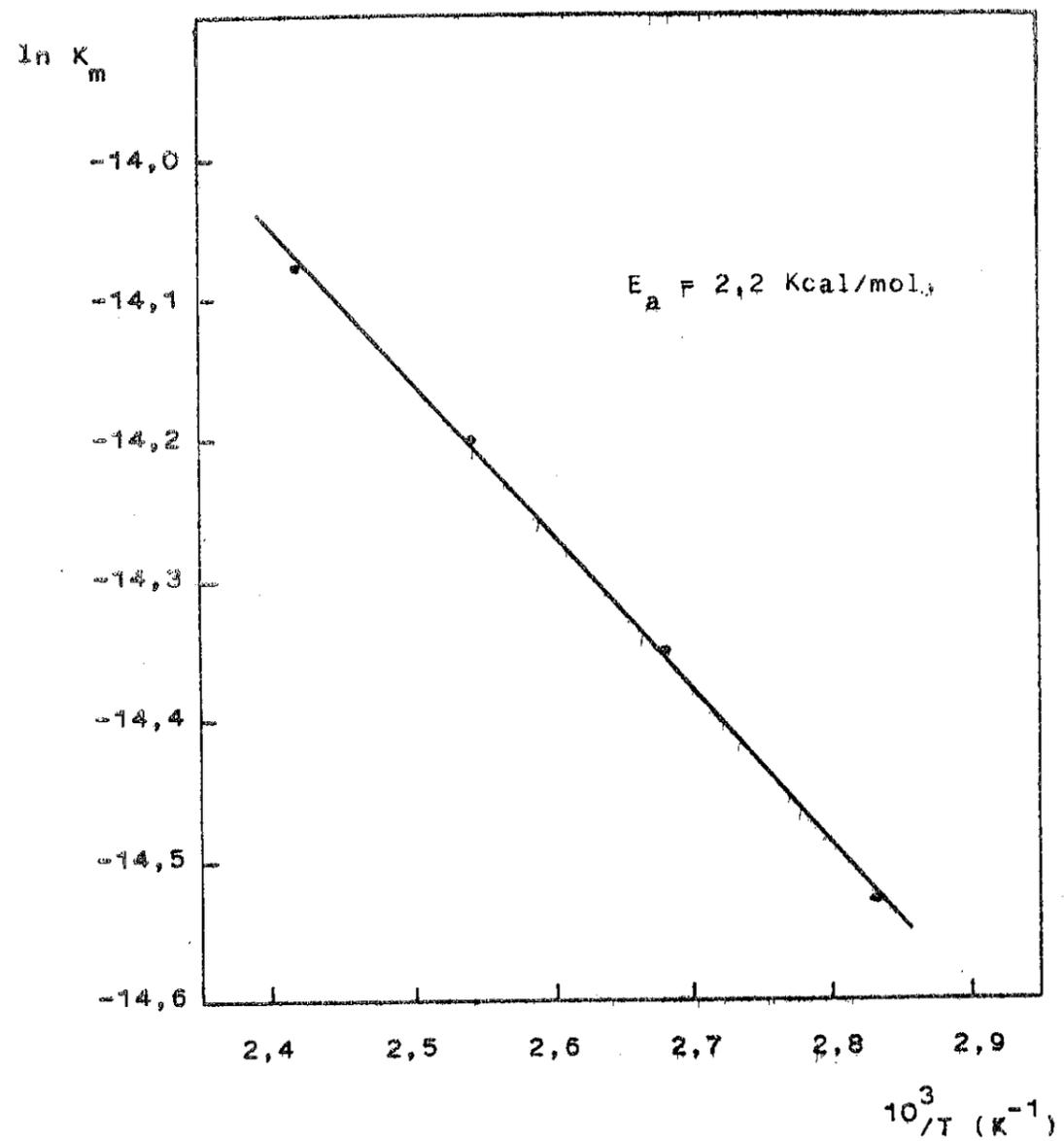


Fig. 5. Representación de Arrhenius para la hidrogenación de benceno.

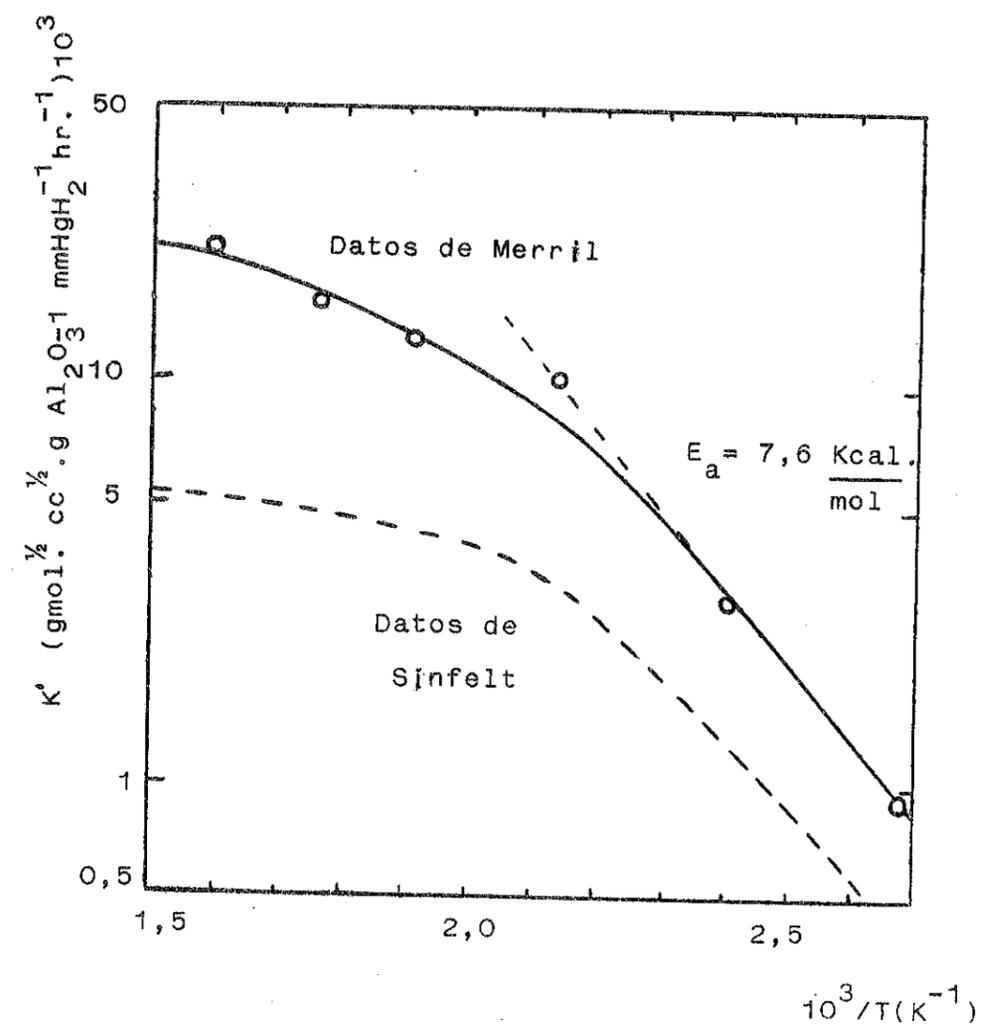


Fig. 6. Representación de Arrhenius para una cinética de orden $n=0,5$. Hidrogenación de benceno.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE SÍNTESE DA AMÔNIA

Mário de Jesus Mendes
 Veeravanallur S. Sandaram
 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS -
 UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

A seleção de um catalisador para um determinado processo catalítico é em geral um processo demorado e ainda de natureza essencialmente empírica. Para abreviar este processo recorrem-se hoje não só às diferentes Teorias da Catalise mas também a Métodos Estatísticos de Planejamento de Experiências.

A Figura 1 dá uma idéia das diferentes etapas do processo de seleção de um catalisador (1).

Para se poder controlar convenientemente o processo de seleção do catalisador é necessário que as características deste possam ser definidas com suficiente precisão a cada etapa do processo. A Tabela 1 mostra as propriedades físicas e físico-químicas que é necessário determinar para caracterizar um catalisador.

Neste trabalho são descritas algumas das técnicas usadas para preparar e caracterizar um catalisador de síntese da amônia, a partir de magnetita brasileira, procurando por evidência os aspectos complementares destas técnicas.

2. O CATALISADOR E SUA PREPARAÇÃO

O catalisador de síntese da amônia é preparado por fusão de um óxido de ferro (de preferência magnetita) em presença de promotores adequados.

A Tabela 2 mostra uma composição típica do catalisador de síntese da amônia.

Os métodos de preparação do catalisador são conhecidos e encontram-se descritos na literatura (2).

Pequenas quantidades de catalisadores (cerca de 5 g) foram preparados no laboratório por fusão de uma mistura de magnetita e promotores num forno de arco. A magnetita usada foi obtida da Firma Lavador Capivari S/A, Tubarão, SC, e tinha uma percentagem média de 98,47 % em Fe_3O_4 .

Para a preparação de maiores quantidades de catalisadores (cerca de 500 g) foi construído um forno de resistência, seguindo uma sugestão apresentada na literatura (3). Este forno apresenta contudo um problema de funcionamento devido à dificuldade em conseguir inicialmente uma corrente através do leito de magnetita suficientemente forte para conseguir o aquecimento da amostra e o consequente aumento da condutividade desta.

Um fator de grande importância na preparação do catalisador de síntese da amônia é a taxa de resfriamento da massa obtida por fusão no cadinho (4). Normalmente o catalisador fundido é vazado em moldes apropriados, para obter partículas de tamanho e forma apropriados. Este processo, aliado às condições ambientais, determina a taxa de resfriamento do catalisador. No nosso caso o resfriamento foi feito naturalmente, em condições mais ou menos controladas, embora no futuro se pretenda dar mais atenção a este problema.

3. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE DO CATALISADOR

A massa específica aparente do catalisador e o volume de poros são duas propriedades interligadas do catalisador, de acordo com a expressão :

$$\rho = \frac{\rho_a}{1 - \epsilon} \quad (1)$$

ρ = massa específica do material do catalisador

ρ_a = massa específica aparente

ϵ = porosidade (volume de poros por unidade de volume do catalisador).

Em princípio a porosidade é uma função bastante sensível do método de preparação do catalisador e em particular da taxa de resfriamento.

Para medir a porosidade do catalisador foi construído - um Picnômetro de Hélio - Slide 1 - , de acordo com dados retirados da literatura (5). Embora a taxa de resfriamento afete não apenas a porosidade do catalisador mas também a sua estrutura (4) espera-se obter uma correlação entre e e a atividade catalítica do catalisador, através da técnica de preparação, o que constituiria um método extremamente simples de avaliação prévia do catalisador.

4. ANÁLISE DE RAIOS - X

O método de difração de Raios-X é um instrumento valioso para o estudo da estrutura cristalina de sólidos, e em particular do catalisador de síntese da amônia (4,6). No nosso caso tanto a magnetita empregada na preparação do catalisador como este foram investigados por este método, usando um difratômetro de Raios-X Philips , com uma fonte de radiação Fe - $K\alpha$ filtrada.

O diagrama de difração da magnetita apresenta todas as linhas características deste material. Na Tabela 3 são comparadas os valores das distâncias interplanares, obtidas para a magnetita do Ural, que se pode tomar como padrão (6). O parâmetro da rede da magnetita brasileira tem o valor de $8,398 \text{ \AA}$, enquanto que o da magnetita do Ural vale $8,394 \text{ \AA}$. Esta diferença evidencia a presença de impurezas, quer em solução na rede, quer segregadas. Tais impurezas podem ser, como veremos, detetadas pelo método de ESCA.

Na Tabela 4 são igualmente comparados os espectros de difração de Raios - X do catalisador preparado e de um catalisador industrial de síntese da amônia (6). A semelhança entre os dois espectros evidencia a analogia entre as estruturas dos dois catalisadores.

A análise dos espectros de Raios - X de catalisadores de síntese da amônia feita por Pernicone e al. (6) evidencia as potencialidades deste método. Infelizmente o estudo que serviu de base ao presente trabalho ainda não está suficientemente avançado para permitir uma comparação com os resultados desses autores. Em particular, não foi ainda possível comparar as estruturas do catalisador nas suas formas oxidada e reduzida, dadas as dificuldades associadas à estabilização do catalisador reduzido.

5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química a superfície da magnetita usada e do catalisador preparado foi determinada usando um espectroscópio Mc Pherson ESCA-36.

Através da técnica ESCA ("Espectroscopia de Elétrons para Análise Química") mede-se a distribuição de energia dos elétrons emitidos por uma amostra excitada por irradiação com um feixe de Raios -X , como por exemplo o obtido com uma fonte de Al - $K\alpha$ (7). Os espectros obtidos são discretos, e a cada linha do espectro pode ser associado um nível bem definido de energia, característico de um determinado elemento químico.

Com esta técnica é possível determinar não só os elementos presente à superfície da amostra mas também os respectivos estados químicos.

A Figura 2 mostra o espectro ESCA obtido com a amostra de magnetita, para energias de ligação de 0 a 1000 eV. Para comparação mostra-se na mesma Figura o espectro correspondente ao ferro puro. Os picos correspondentes a diferentes elementos estão devidamente identificados.

Por comparação dos espectros das amostras de magnetita e ferro puro verificou-se que os picos correspondentes ao ferro na magnetita apresentam um deslocamento de energia, devido ao fato do ferro se encontrar num estado de oxidação diferente.

A análise da Figura 3 permite concluir, pela posição dos picos correspondentes ao Si, ao Fe e ao Mg , que estes elementos estão presentes na magnetita sob a forma de óxidos (8).

Das intensidades dos picos, usando as seções eficazes dos correspondentes elementos, estima-se a concentração do Si e do Mg na magnetita em 1 % e 2 % respectivamente.

A Figura 4 mostra o espectro ESCA para o catalisador preparado e a Figura 5 o mesmo espectro para um catalisador industrial de síntese da amônia. A análise dos dois espectros revela uma maior percentagem de Si e Al no catalisador industrial. Contudo, como mostra a Figura 6, em ambos os catalisadores o estado químico do ferro é sensivelmente o mesmo.

A técnica ESCA revela-se pois não só um instrumento eficaz para a análise química superficial de ligas metálicas mas também como fonte de dados complementares dos resultados de

difração de Raios - X, no que respeita ao estado químico dos elementos, e portanto à sua possível distribuição na rede cristalina.

6. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Tanto a magnetita usada como o catalisador preparado foram analisados pelo método da Espectroscopia Mössbauer, usando fonte de Fe^{57} .

É sabido que a magnetita tem uma estrutura de espinela inversa. A Figura 7 mostra o espectro de Mössbauer da magnetita usada. Por comparação com espectros da literatura (9) é possível concluir que se trata de uma magnetita não estequiométrica.

O espectro Mössbauer do catalisador preparado é dado na Figura 8. Este espectro difere essencialmente do da magnetita pela presença de duas linhas de grande intensidade, marcadas com C. É nossa opinião que esses dois picos são devidos à presença de um composto de Fe com Al_2O_3 , provavelmente sob a forma de precipitados no seio da matriz do óxido de ferro. Outros autores (4,10) observaram espectros semelhantes para catalisadores não reduzidos de ferro com promotores, embora a interpretação desta observação ainda não seja unanimemente aceita. Os estudos respeitantes a este efeito estão ainda em desenvolvimento.

7. ATIVIDADE CATALÍTICA

A atividade catalítica e a seletividade são as duas propriedades de um catalisador de maior importância para o engenheiro químico, pois são elas que em última análise vão determinar não só o projeto do reator químico mas também a estrutura do processo catalítico e a sua viabilidade técnico-econômica. A atividade catalítica é expressa em termos de taxa de conversão, enquanto que a seletividade é em termos de rendimento.

Na seleção prévia de catalisadores a atividade catalítica e a seletividade são normalmente avaliadas por meio de testes cinéticos comparativos, em condições de pressão, temperatura e composição pré-fixadas de acordo com técnicas de planejamento de experiências. Na fase final de seleção do catali-

sador torna-se necessário exprimir quantitativamente a sua atividade catalítica, por meio de uma equação da taxa adequada.

Ao montar a instalação para a análise cinética de catalisadores é necessário ter em consideração vários fatores, tais como :

- O nível de pressão ao qual vão ter lugar os testes;
- A faixa de temperatura dos testes ;
- O tipo de análise dos dados cinéticos a realizar (reator integral ou diferencial, de escoamento pistão ou de mistura perfeita , etc.).

No presente trabalho optou-se por um reator tipo integral, projetado para trabalhar a pressões de até 120 atm e a temperaturas de cerca $500^{\circ}C$ (Figura 9).

Afim de facilitar a análise dos dados cinéticos procurou-se conseguir uma isothermicidade tão perfeita quanto possível da zona de reação, o que determinou uma construção especial do reator, com os gases de entrada circulando numa camisa que envolve a zona de reação. Ensaios prévios realizados a diferentes pressões (30,60 e 90 atm), a velocidades superficiais da ordem de $10.000 \text{ l. (1 cat)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e a temperaturas da ordem de $450^{\circ}C$ mostram uma variação de temperatura na zona de reação de cerca de $4^{\circ}C$. Este resultado, embora satisfatório, deverá ser melhorado, modificando o sistema de aquecimento zonal do reator.

De posse de resultados experimentais sob a forma de conversão em função de velocidade superficial, a equação da taxa poderá ser determinada por técnicas de otimização.(11).

BIBLIOGRAFIA

- (1) - G. Emig, Chem. - Ing. Tech., 49 (11), 865 (1977)
- (2) - A.V. Slack, G. Russell James, (edit.) "Ammonia", Parte III, Marcel Dekker, Inc., New York (1977)
- (3) - A.T. Larson, C.N. Richardson, Ind. Eng. Chem, 17 (9), 971 (1925)
- (4) - N. Pernicone, U. Guacci, M. Cuchetto, F. Traena, Catalysts for Ammonia Synthesis", 5º Simp^o Ibero - Americano de Catalise, Rio de Janeiro (1978)
- (5) - R.J. Kokes, Anal. Chem., 32 (3), 446 (1960)
- (6) - A. Nielsen, "An investigation on promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia", 3 ed., Jul.Gjellerups - Forlag, Dinamarca (1967)
- (7) - D.M. Hercules, Anal. Chem., 42, 20 A (1970)
- (8) - G.C. Allen, M. J. Curtiss, A.J. Hooper, P.M. Tacker, J. Chem. Soc., 14, 1523 (1974)
- (9) - J.M. Daniels, A. Rosencwaig, J. Phys. Chem. Solids., 30, 1961 (1969)
- (10) - Dr. Y. L. Laws, comunicação privada.
- (11) - Mendes, M.J., Rodrigues, M.T.M., "Otimização de Parâmetros Cinéticos em Reatores Integrais", 1º Seminário de Catálise, Rio de Janeiro (1981).

TABELA 1 - Caracterização de um catalisador

1. Propriedades físicas:

- Área superficial específica
- Volume de poros
- Distribuição de tamanho de poros
- Tamanho e forma das partículas
- Massa específica real e aparente
- Resistência mecânica
- Estabilidade térmica

2. Propriedades físico-químicas

- Composição química
- Estrutura
- Atividade catalítica
- Seletividade

TABELA 2 - Composição típica de um catalisador de síntese da amônia

	% em peso
Fe ₃ O ₄ -----	94,8
K ₂ O -----	1,0
Al ₂ O ₃ -----	2,0
Ca O -----	1,5
Mg O -----	0,2
Si O -----	0,5

TABELA 3 - Análise da magnetita por Difração de Raios-X

Índices	Distância interplanar d , Å	
	Magnetita brasileira	Magnetita do Ural
111	4,834	4,830
220	2,971	2,962
311	2,534	2,526
222	2,428	2,417
400	2,108	2,096
422	1,714	1,712
511	1,615	1,613
440	1,484	1,482
620	1,327	1,326
533	1,281	1,278
622	1,266	1,264
444	1,212	1,210
642	1,123	1,122
731	1,093	1,093
800	1,050	1,049

TABELA 4 - Análise do catalisador por difração de Raios-X

Índices	Distância interplanar d , Å	
	Catalisador preparado	Catalisador KMII (6)
111	4,888	4,847
220	2,965	2,966
	2,943	
311	2,535	2,528
	2,480	2,475
222	2,428	2,418
	2,149	2,147
400	2,098	2,098
422	1,712	1,713
511	1,614	1,615
	1,517	1,517
440	1,484	1,484

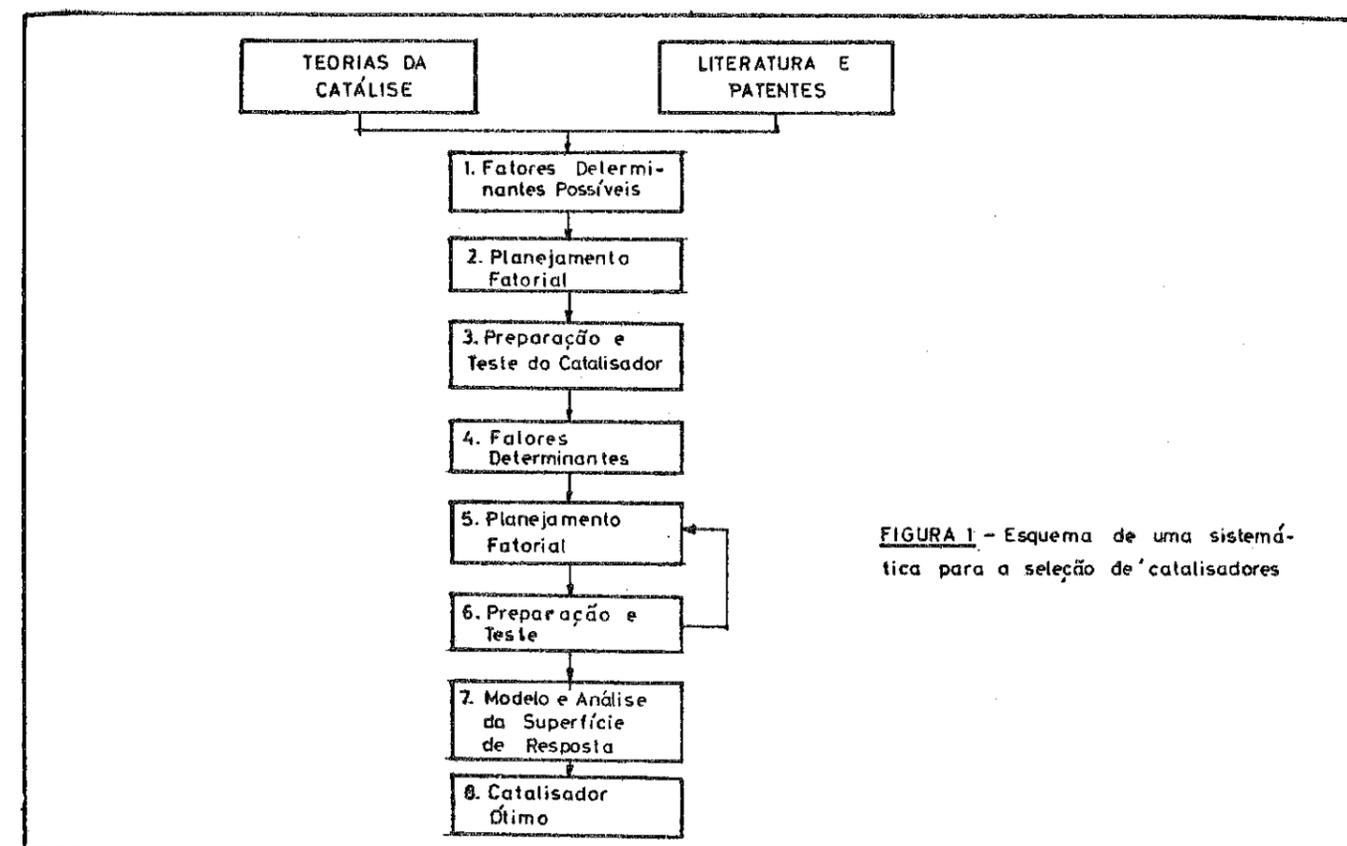


FIGURA 1 - Esquema de uma sistemática para a seleção de catalisadores

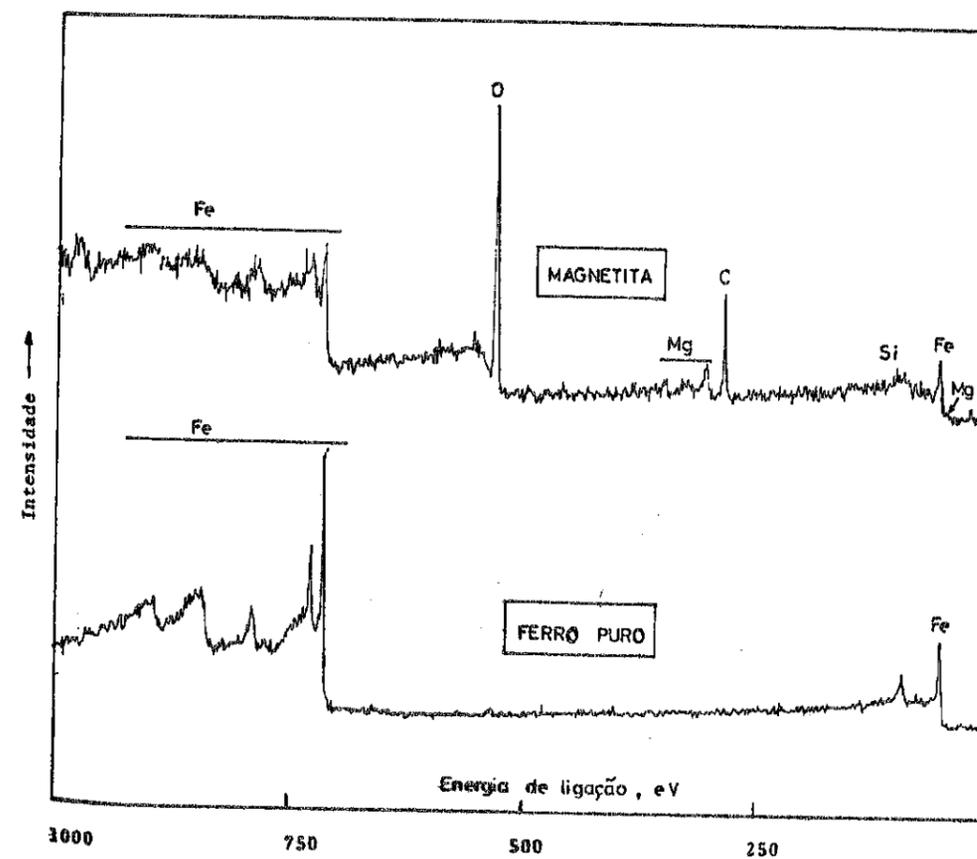


FIGURA 2 - Espectro ESCA

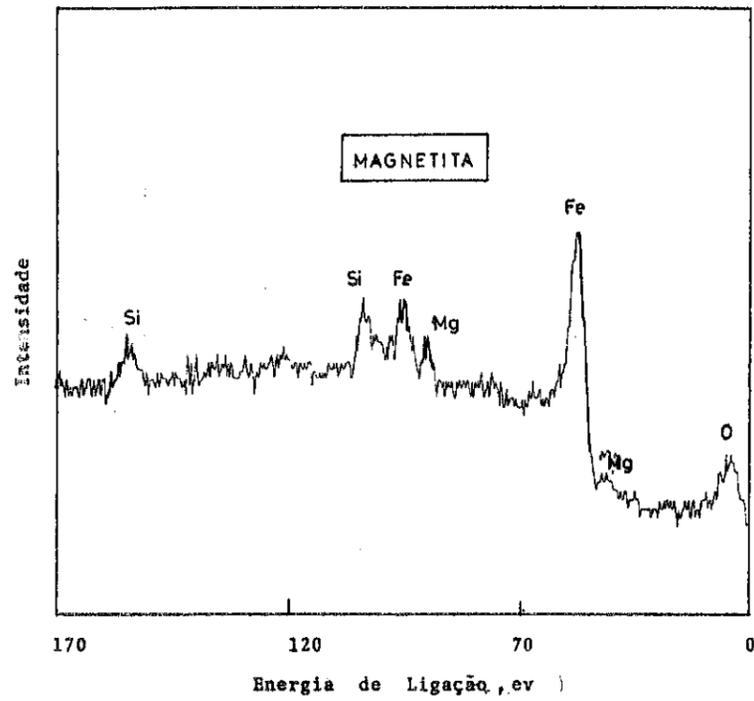


FIGURA 3 - Espectro ESCA

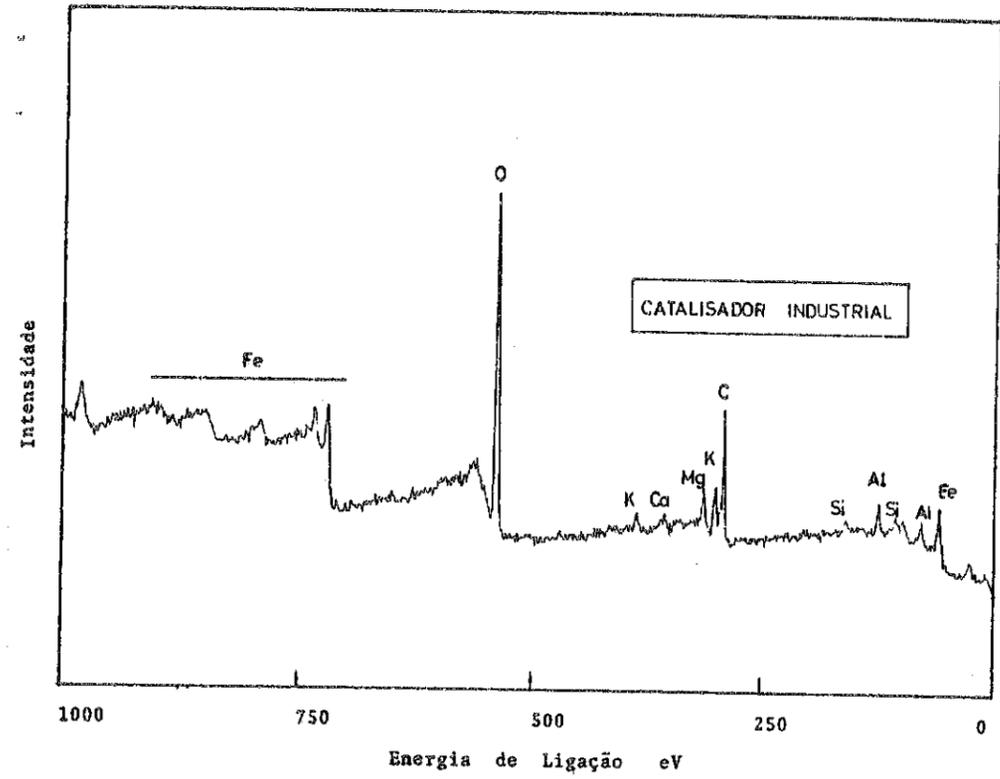


FIGURA 5 - Espectro ESCA

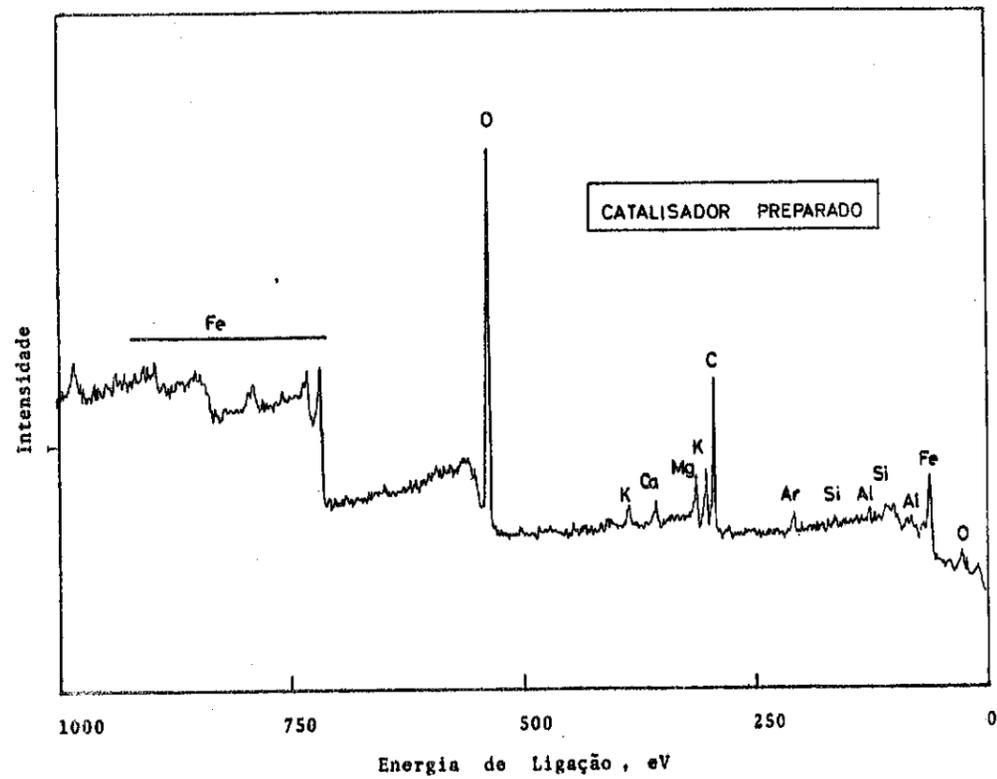
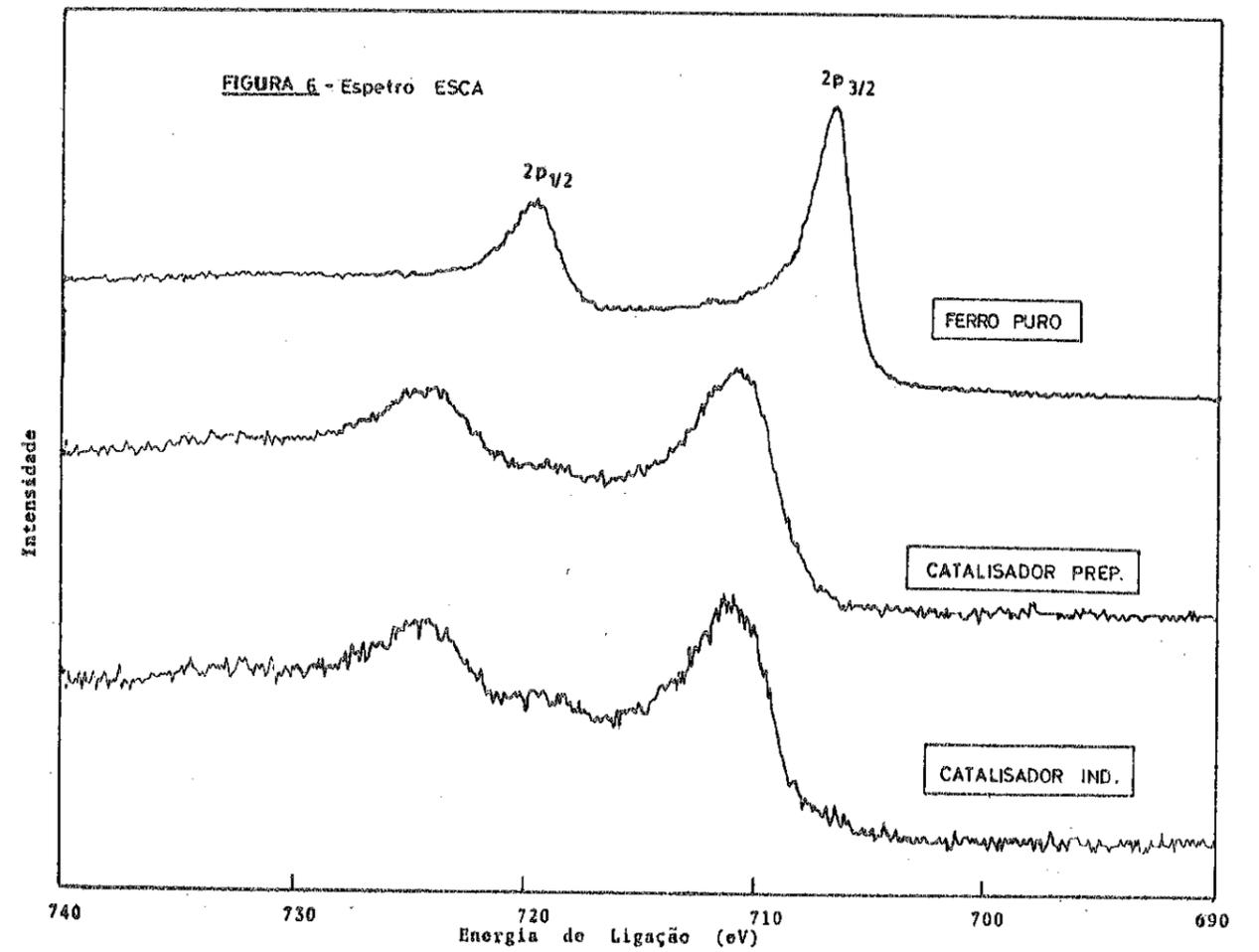


FIGURA 4 - Espectro ESCA



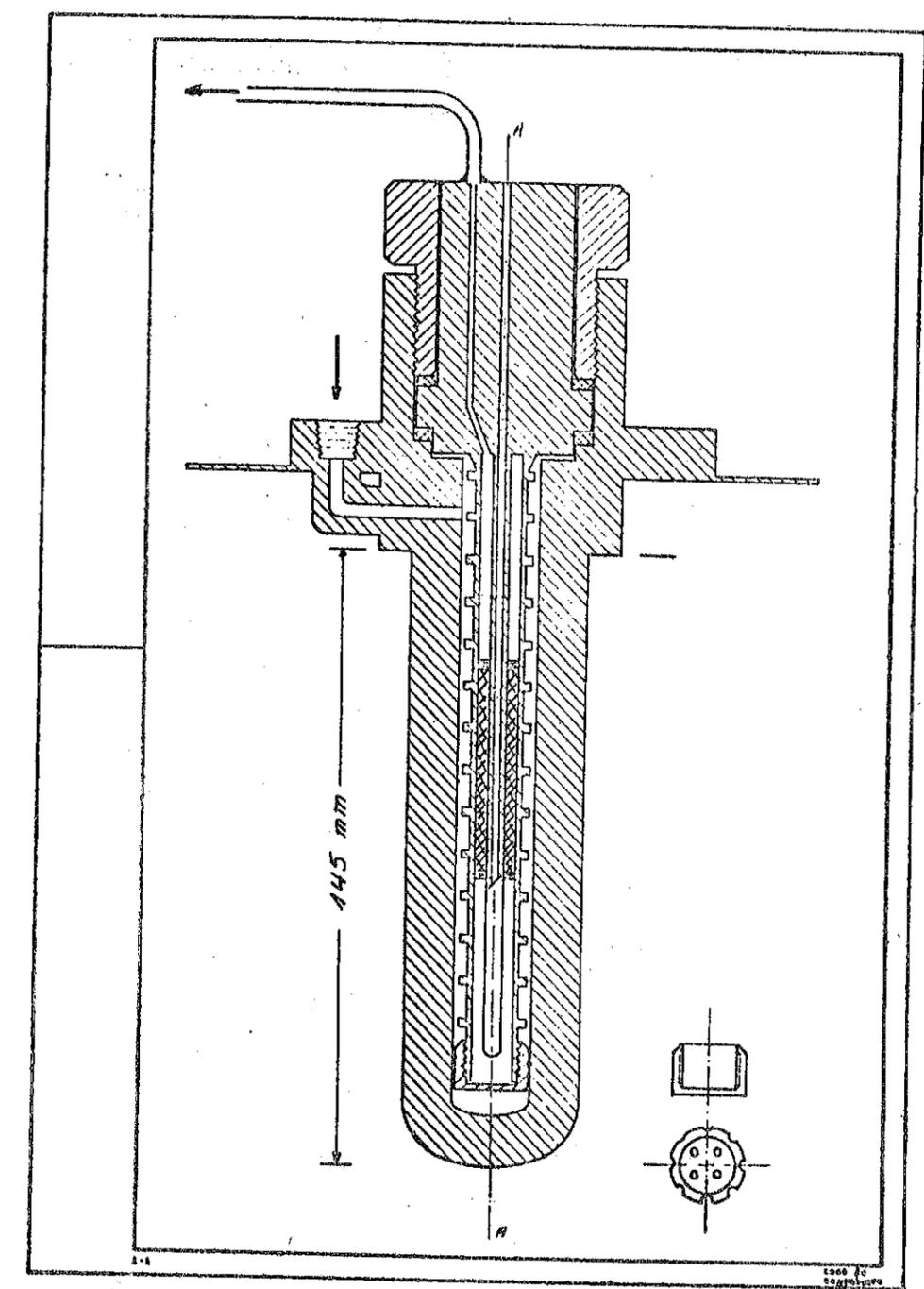
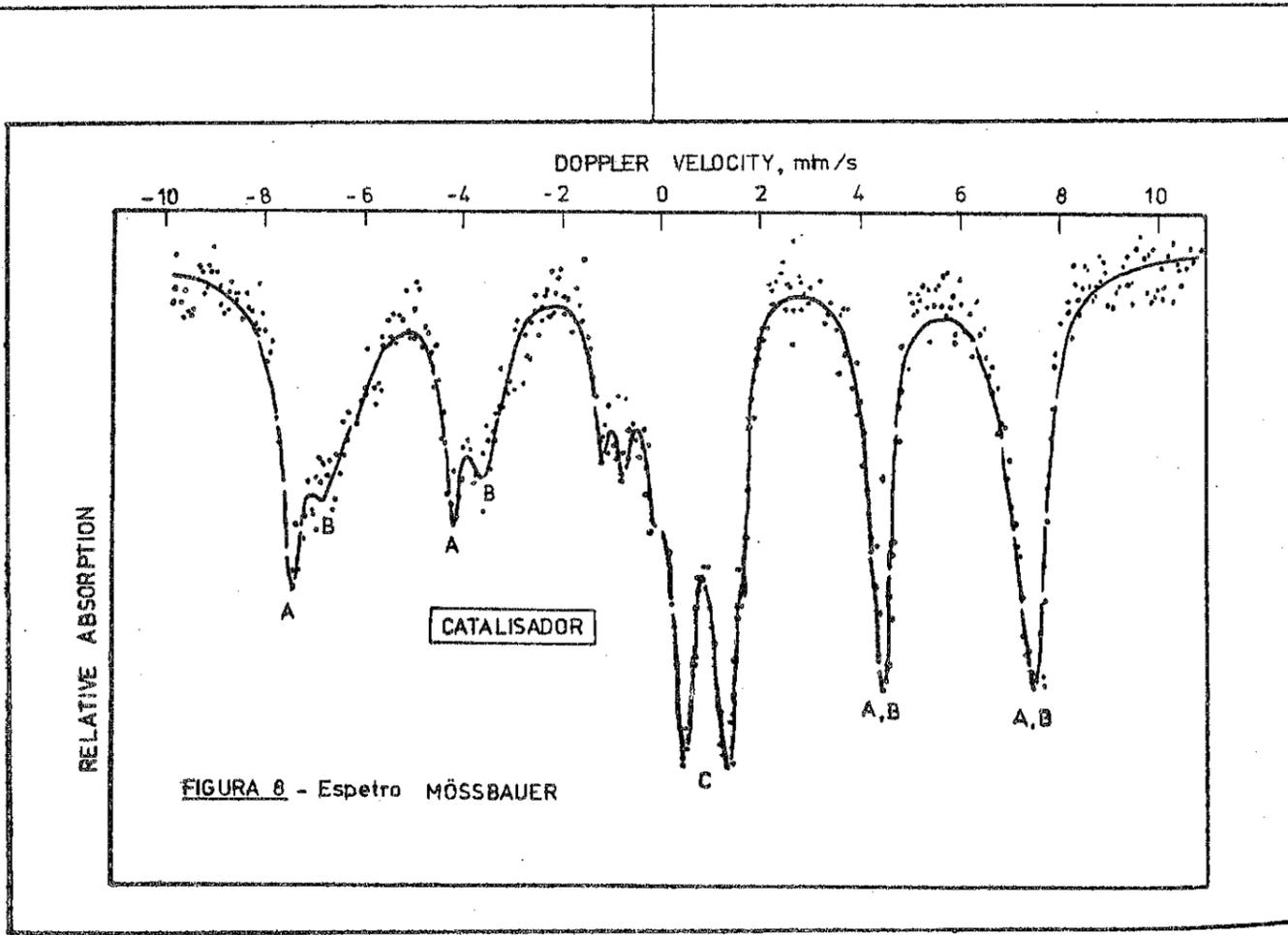
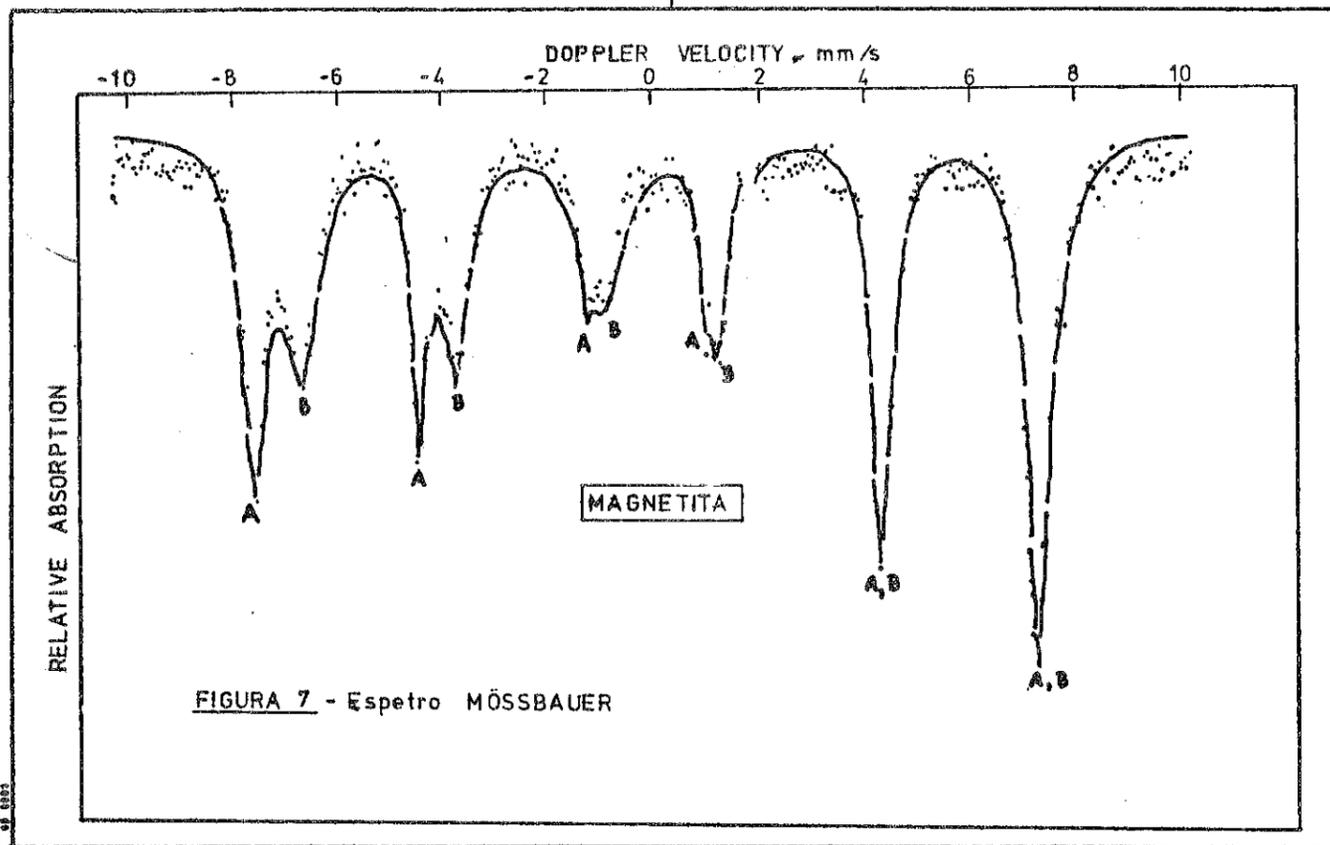


FIGURA 9 - Reator para os testes cinéticos do catalisador de síntese de amônia

OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM REATORES INTEGRAIS

Mário de Jesus Mendes

Maria Teresa M. Rodrigues

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS -
UNICAMP1. Introdução

Uma das etapas básicas do desenvolvimento industrial de catalisadores é a determinação da respectiva atividade catalítica em termos de uma equação da taxa, indispensável para o projeto industrial do reator.

Associados com a determinação da equação da taxa para uma reação de catálise heterogênea aparecem normalmente dois tipos de problemas: a) Problemas experimentais, relacionados com o tipo de reator a usar nos testes cinéticos e com a fixação das condições experimentais; b) Problemas de análise dos dados cinéticos, relacionados com o método a usar para extrair dos dados experimentais a informação desejada.

Os dois tipos de problemas citados estão intimamente relacionados entre si, na medida em que, para além da simples determinação da equação da taxa, a análise cinética implica, frequentemente, uma discriminação entre diversos modelos cinéticos para a reação, exigindo um planejamento prévio das experiências que tenha em consideração não só o método experimental mas a metodologia de análise dos resultados.

1.1. Fatores experimentais

A fim de permitir a discriminação entre modelos e garantir a significância dos resultados obtidos é necessário, ao realizar testes cinéticos para reações de catálise heterogênea envolvendo uma fase fluida, ter em consideração diversos fatores experimentais (1,2).

Por motivos construtivos, o tipo de reator mais usado em testes cinéticos, para as reações da classe considerada, é o reator tubular sem reciclo. Contudo, para não dificultar em extremo a tarefa da análise dos resultados experimentais, é necessário impor ao funciona-

mento do reator várias restrições, a saber: a) Escoamento pistão; b) Operação isotérmica; c) Ausência de limitações de transporte inter ou intrafases. Estas condições, embora suscetíveis de serem realizadas satisfatoriamente na grande maioria dos casos, constituem por si só uma limitação ao uso de reatores tubulares integrais, sobretudo quando se trata de reações acompanhadas de elevados efeitos térmicos.

As dificuldades apontadas podem ser contornadas recorrendo a outros tipos de reatores, em particular ao reator tubular com reciclo e ao reator de cesta rotatória.

1.2. Análise cinética

Os dados cinéticos experimentais podem ser analisados de dois modos: a) Por métodos diferenciais de análise cinética, baseados na determinação da taxa da reação propriamente dita; b) Por métodos integrais de análise cinética, baseados em dados de conversão integral. A Figura 1 ilustra estes dois métodos fundamentais de análise cinética.

Os reatores tubulares pistão são normalmente operados em regime integral, isto é, com conversão relativamente elevada. A equação de balanço de massa para este tipo de reator é bem conhecida:

$$\frac{dx}{d(W/F_0)} = r(x, P, T) \quad (1)$$

ou, sob forma integral

$$\frac{W}{F_0} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r} \quad (2)$$

W é a massa de catalisador usada, F_0 a vazão molar do componente de referência, x a fração de conversão desse componente, e r a equação da taxa. Como parâmetros operacionais figuram na equação da taxa a pressão total p e a temperatura T ; x_1 e x_2 são, respectivamente, os valores da conversão à entrada e à saída do reator.

1.2.1. Métodos diferenciais

Os métodos diferenciais de análise cinética baseiam-se na determinação da taxa da reação por diferenciação das curvas experimentais $x(W/F_0)$, a temperatura constante. Para valores de p e T constantes, e para uma mesma composição inicial, a equação da taxa será apenas uma função de x e dos parâmetros cinéticos. Se representarmos por \vec{k} o vetor dos parâmetros cinéticos.

$$\vec{k}^T = (k_1, k_2, \dots, k_n)$$

poderemos escrever a equação da taxa então sob a forma

$$r = r(x, \vec{k}) \quad (3)$$

A análise cinética reduz-se então à determinação dos valores ótimos de \vec{k} , em geral por um método de otimização não linear (1,3). O critério de otimização mais frequentemente usado em análise cinética é o critério dos mínimos quadrados. A estimação dos parâmetros cinéticos é então feita, neste caso, por minimização da função

$$S = \sum_i \left[r_{i,\text{exp}} - r(x_i, \vec{k}) \right]^2 \quad (4)$$

Uma variante destes métodos usa os valores iniciais da taxa, ou seja, os valores da taxa extrapolados para as condições à entrada do reator (1,4). Este método das taxas iniciais tem sido utilizado essencialmente como método rápido de discriminação entre modelos cinéticos rivais.

O principal inconveniente dos métodos diferenciais consiste na dificuldade associada à diferenciação de dados discretos, operação numérica que, como é sábio, é acompanhada de uma amplificação dos erros experimentais. Por isso mesmo, estes métodos são mais vantajosamente empregados em ligação com aqueles tipos de reator que fornecem diretamente o valor da taxa da reação, em particular os reatores de mistura perfeita.

1.2.2. Métodos integrais

Os métodos integrais, como o próprio nome indica, usam dados de conversão integral como base para a estimação dos parâmetros cinéticos.

Se a equação (2) for suscetível de uma integração analítica, nós obtemos o tempo espacial (W/F_0) em função da conversão. A pressão p e temperatura T constantes, e para uma mesma composição inicial da mistura, a integração da equação (2) conduz à função

$$W/F_0 = f(x, \vec{k}) \quad (5)$$

e a estimação dos parâmetros cinéticos será feita por minimização da função

$$S = \sum_i \left[(W/F_0)_{i,\text{exp}} - f(x_i, \vec{k}) \right]^2 \quad (6)$$

Este método, embora frequentemente usado, sofre contudo de um inconveniente óbvio, a saber, que W/F_0 é na realidade a variável independente nos testes cinéticos, ou seja a de menor erro experimental, pelo que a otimização deve ser, de preferência, baseada nos valores experimentais da conversão.

Quando se procura estimar os parâmetros cinéticos da equação da taxa usando valores da conversão integral, x , a não ser naqueles casos restritos em que é possível, por integração de (2), relacionar analiticamente a variável x com o tempo espacial W/F_0 , é-se imediatamente conduzido a métodos de estimação bastante sofisticados (3).

O método de otimização mais frequentemente usado para a estimação de parâmetros cinéticos a partir de valores integrais da conversão é o método da quase-linearização (3,5). Neste método parte-se da equação diferencial de balanço de massa para o reator tubular, sob a forma

$$\frac{dx}{d\tau} = r(x, \vec{k}) \quad (7)$$

onde $\tau = (W/F_0)$. A equação (7) é complementada pelas n -equações diferenciais

$$\frac{dk_i}{d\tau} = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (8)$$

que traduzem a constância dos parâmetros cinéticos k_i .

O sistema de equações diferenciais ordinárias formado pelas equações (7) e (8), após linearização dos termos não lineares, é integrado pelo método da sobreposição, mostrando-se que, nestas condições, o método conduz a um critério de otimização linear nos parâmetros (3,5).

Apesar de conceptualmente simples, o método da quase-linearização é relativamente difícil na sua aplicação, e o seu uso frequentemente prejudicado por problemas de convergência (6).

2. Método proposto

Seja a equação diferencial de balanço de massa no reator tubular pistão, em regime isotérmico:

$$\frac{dx}{d\tau} = r(x, p, T, \vec{k}) \quad (9)$$

com a condição inicial

$$x = x_0, \quad \tau = 0 \quad (10)$$

A solução da equação diferencial (9), com a condição inicial (10), será:

$$x = g(\tau, p, T, \vec{k}) \quad (11)$$

Como os testes cinéticos são formados por grupos de experiências a p e T constantes (embora p e T variem normalmente de grupo para grupo de experiências), nós obtemos, como resultados experimentais, um conjunto de pares de valores (x_j, τ_j) , e a otimização dos parâmetros pode, em princípio, ser feito por minimização da soma dos quadrados dos desvios

$$S = \sum_j \left[x_j - g(\tau_j, \vec{k}) \right]^2 \quad (12)$$

Esta minimização de uma soma de quadrados de desvios pode ser feita por diversos métodos de otimização não-linear, convenientemente descritos na literatura (7), como o método de Gauss-Newton ou o método de Marquardt. Estes métodos exigem contudo o conhecimento das derivadas 1ª ordem:

$$u_i = \frac{\partial g(\tau, \vec{k})}{\partial k_i} \quad (13)$$

Como os parâmetros cinéticos k_i são supostos serem independentes de τ , dependendo apenas da temperatura, para experiências a temperatura constante ter-se-á, a partir de (9):

$$\frac{\partial}{\partial k_i} \left(\frac{dx}{d\tau} \right) = \frac{\partial}{\partial k_i} r(x, p, T, \vec{k})$$

ou, permutando os operadores no membro da esquerda:

$$\frac{du_i}{d\tau} = h_i(x, u_i, p, T, \vec{k}), \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

onde

$$h_i = \frac{\partial r}{\partial k_i}$$

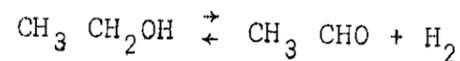
Por outro lado, a partir de (10) obtém-se:

$$y_i = 0, \quad \tau = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (15)$$

O sistema das $n + 1$ equações diferenciais ordinárias não lineares formado pelas equações (9) e (14), juntamente com o conjunto de condições iniciais (10) e (15), fornece, por integração, os valores de $g(\tau, \vec{k})$ e das derivadas $u_i(\tau, \vec{k})$, necessárias para a aplicação dos métodos citados de otimização.

3. Exemplo de aplicação e discussão

A aplicação do método proposto acima será ilustrada com o estudo cinético da desidrogenação do etanol feito por Franckaerts (8). Trata-se de um processo catalítico, onde a reação



é catalisada por Cu com promotores de Co e Cr, precipitados sobre agbesto.

O modelo cinético proposto pelos autores conduz à seguinte equação da taxa:

$$r = \frac{k K_A \left[P_A - \frac{P_R P_S}{K} \right]}{\left[1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S + K_w P_w \right]^2} \quad (16)$$

onde:

k = constante da taxa

P_A, P_R, P_S, P_w = pressões parciais respectivamente do etanol, acetaldeído, hidrogênio e vapor de água

K = constante de equilíbrio da reação

K_A, K_R, K_S, K_w = constantes de equilíbrio de adsorção do etanol, acetaldeído, hidrogênio e vapor de água, respectivamente.

Trata-se como se vê, de uma equação derivada de um modelo de Langmuir-Hinshelwood (H-W), onde a reação reversível à superfície é a etapa determinante.

O tratamento aqui feito limitar-se-á ao caso de alimentação "pura" (azeótropo binário etanol-água, com 13,5 mol % de água), à pressão total de 1 atm, devido à inexistência de dados para outras condições experimentais. Nestas condições a estequiometria da reação mostra que terá sempre $P_R = P_S$, pelo que a otimização dos parâmetros apenas poderá fornecer o valor da soma $K' = K_R + K_S$. Por outro lado, o termo em K_w , correspondente a absorção da água, será desprezado, por motivos discutidos pelos autores. Sendo assim, a equação da taxa toma forma:

$$r = \frac{k K_A \left[P_A - \frac{P_R^2}{K} \right]}{\left[1 + K_A P_A + K' P_R \right]^2} \quad (17)$$

Como se vê, existem 3 parâmetros cinéticos a determinar, a saber, k, K_A e K' .

Exprimindo as pressões parciais em termos da fração de conversão do etanol, x , ter-se-á, para as condições de alimentação apontadas e para $p = 1$ atm:

$$P_A = \frac{1-x}{1,155+x}; \quad P_R = \frac{x}{1,155+x} \quad (18)$$

e a equação (17) reduz-se a:

$$r = \frac{k K_A \left[0,865 (1-x) (1+0,865 x) - (0,865 x)^2 / K \right]}{\left[(1 + 0,865 x) + 0,865 (1-x) K_A + 0,865 x K' \right]^2} \quad (19)$$

A equação (9) toma então a forma:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k K_A \left[0,865 (1-x) (1+0,865 x) - (0,865 x)^2 / K \right]}{\left[(1 + 0,865 x) + 0,865 (1-x) K_A + 0,865 x K' \right]^2} \quad (20)$$

com a condição inicial:

$$x = 0 \text{ para } \tau = 0 \quad (21)$$

As outras 3 equações diferenciais, correspondentes às equações (14), obtem-se por diferenciação de (20), tendo em consideração que x é uma função implícita de k , K_A e K' .

Da referência (8) foram extraídos dados de conversão integral, x , para diferentes valores do tempo espacial, τ , a diferentes temperaturas - Tabela 1. Estes dados foram usados para construir a função objetivo (12). A otimização foi feita usando o método de Marquardt, e determinando os valores teóricos de x , $g(\tau_j, \vec{k})$, e das derivadas u_i por integração do sistema de equações diferenciais ordinárias obtido pelo método de Runge-Kutta, para cada iteração.

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados obtidos para k e K_A , em comparação com os valores determinados pelos métodos diferenciais (8).

Tabela 1 - Dados experimentais de conversão (8)

$\tau = \frac{W}{F_0}$	Grau de conversão, x				
	$T = 225^\circ\text{C}$	$T = 235^\circ\text{C}$	$T = 250^\circ\text{C}$	$T = 265^\circ\text{C}$	$T = 275^\circ\text{C}$
0,2	0,035	0,045	0,065	0,095	0,120
0,4	0,0625	0,0775	0,1125	0,1575	0,1975
0,6	0,0825	0,110	0,1525	0,2125	0,2625
0,88	0,111	0,1425	0,2025	0,2825	0,3375
1,60	0,155	0,195	0,270	0,3650	0,455

A Figura 4 mostra uma comparação entre os dados experimentais do grau de conversão e os valores calculados por integração da equação (20) usando os valores ótimos dos parâmetros.

A análise aqui feita não permite uma comparação absoluta, no que diz respeito aos resultados obtidos, com o trabalho de Franckaerts

pois os dados experimentais usados representam apenas uma fração dos dados obtidos pelo autor. Esta análise permite contudo chegar a algumas conclusões acerca do método proposto, a saber:

- O método é de aplicação fácil;
- Os resultados obtidos são coerentes;
- Não foram observados problemas de convergência.

Neste contexto é interessante observar que Peterson e Lapidus (9), numa análise dos resultados de Franckaerts, com um método de otimização não-linear não especificado, concluíram que, usando apenas valores de conversão obtidos a uma única pressão, não é possível estimar o parâmetro K_A , o que é desmentido pelos resultados aqui obtidos.

Referências citadas

- (1) Froment, G.F., A.I. Ch. E. Journal, 21 (6), 1041-57 (1975).
- (2) Dorais wamy, L.K., Tajbl, D.G., Cat. Rev. - Sci. Eng., 10 (2), 177-219 (1974).
- (3) Seinfeld, J.H., Ind. Eng. Chem., 62 (1), 32-42 (1970).
- (4) Mathur, G.P., Thodos, G., Chem. Eng. Sci., 21, 1911-1200 (1966).
- (5) Lee, E.S., Ind. Eng. Chem. Fundam., 7 (1), 152-8 (1968).
- (6) Emig, G., Köppner, M., "Vergleichender Untersuchung von Methoden zur Bestimmung von Parametern in Differentialgleichungen", Computer Application in Process Development, Preprints, Erlangen (1974).
- (7) Hoffmann, U., Hofmann, H., "Einführung in die Optimierung", Verlag Chemie (1971)
- (8) Franckaerts, J., Froment, G.F., Chem. Eng. Sci., 19, 807-18 (1964).
- (9) Peterson, T.I., Lapidus, L., Chem. Eng. Sci., 21, 655-64 (1966).

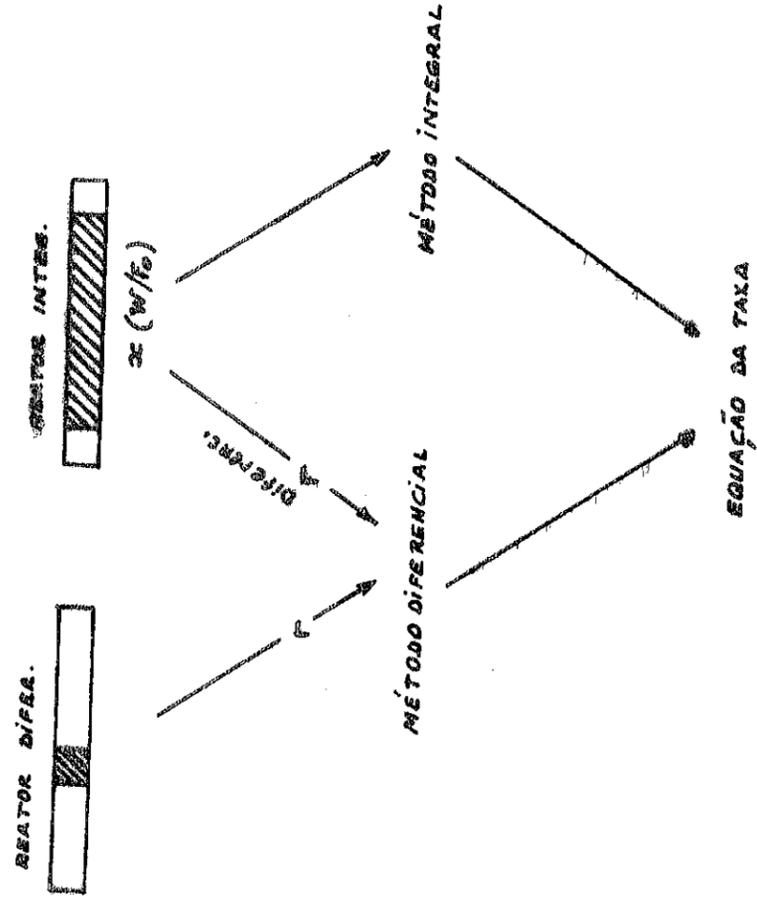


FIGURA 1 - Relação entre os métodos diferencial e integral de análise cinética e reatores do tipo diferencial e integral (1)

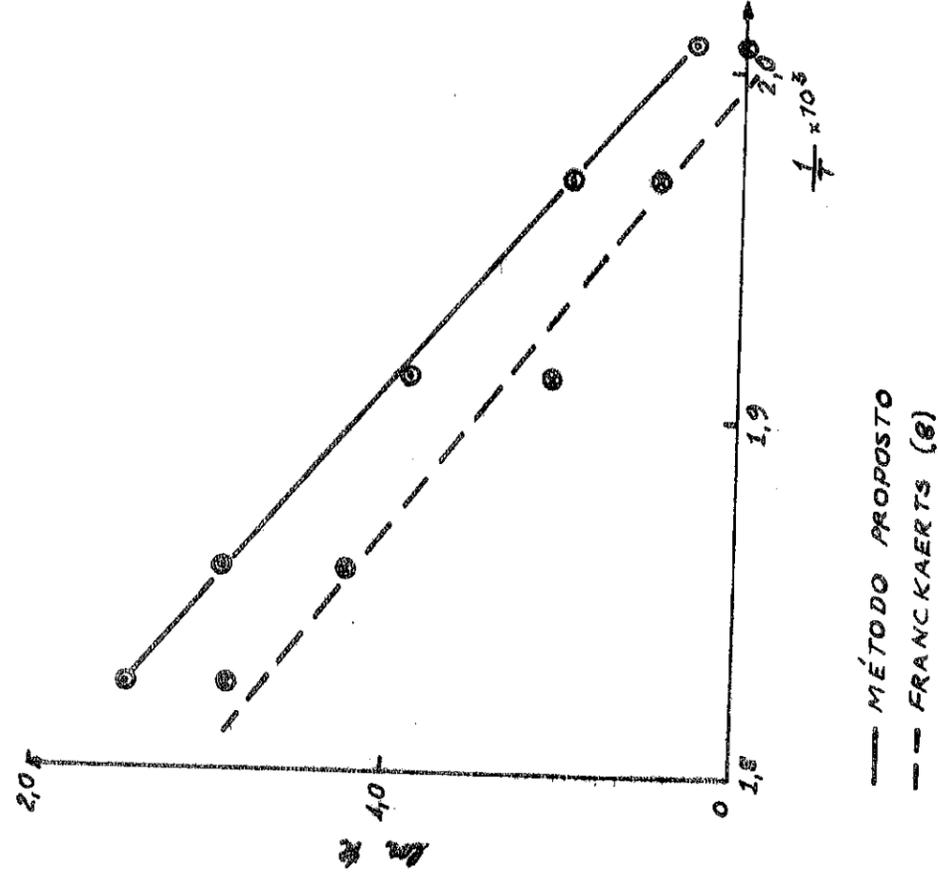


FIGURA 2 - Valores ótimos de K

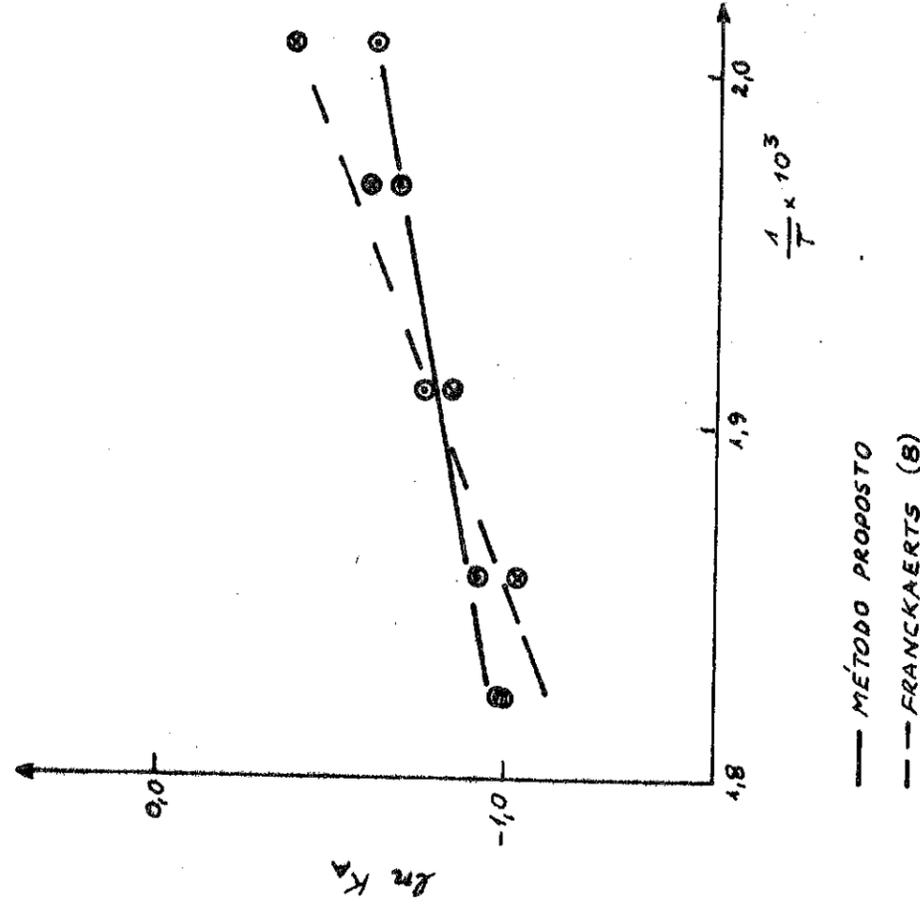


FIGURA 3 - Valores ótimos de K_A

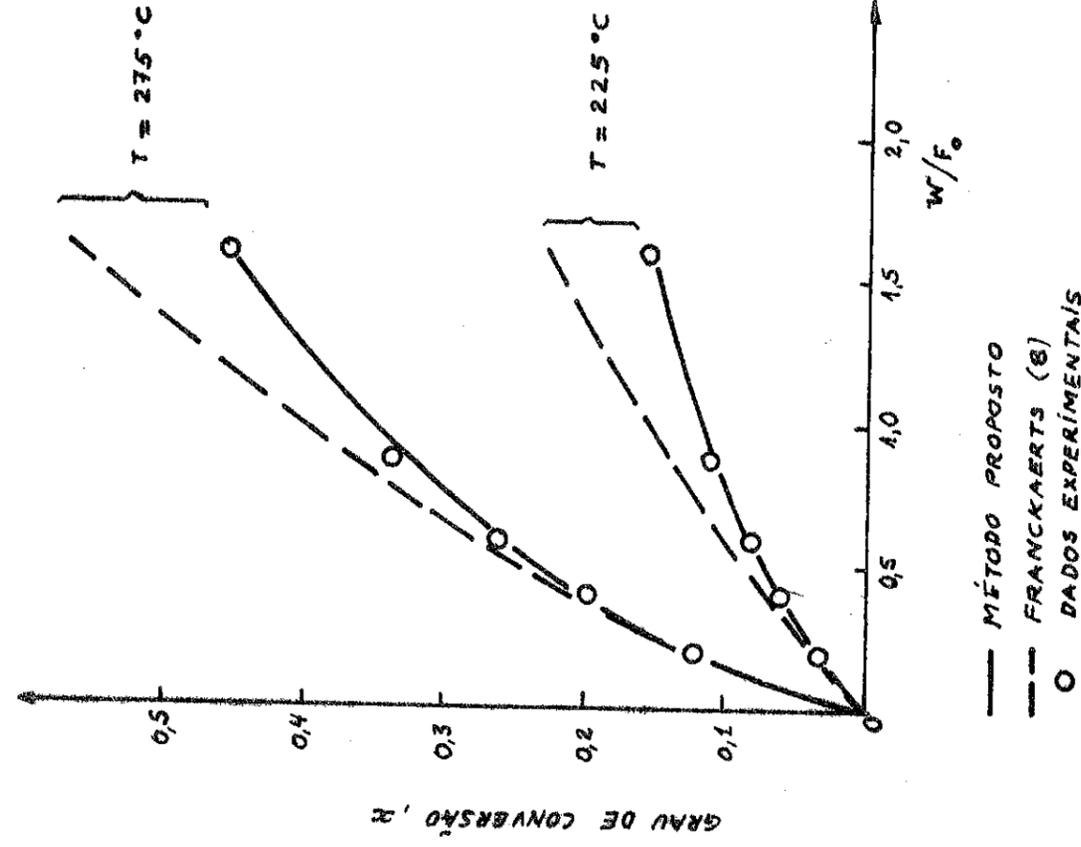


FIGURA 4 - Comparação entre dados experimentais e valores calculados

REAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO DO CICLOHEXANO SOBRE IR E IR-SN DEPOSITADOS SOBRE ALUMINA E SÍLICA

David dos Santos Cunha
 Lucia Maria Pires de Moraes Carmo
 Yiu Lau Lam
 Roger Frety
 INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

1. Introdução

O catalisador mais empregado nos processos de reformação tem sido baseado sobre a Pt/Al_2O_3 . No início da década de 1970 iniciou-se o desenvolvimento dos denominados catalisadores bimetálicos(1). Os primeiros catalisadores bimetálicos/ utilizados para a reforma da nafta foram $Pt-Re/Al_2O_3$, $Pt-Sn/Al_2O_3$ e $Pt-Ir/Al_2O_3$, que permitiram aumentar o tempo de vida dos catalisadores, guardar o mesmo nível de atividade em condições mais econômicas (pressão de H_2 menor) e aumentar a seletividade das transformações, principalmente a seletividade em aromáticos(2).

Os excelentes resultados obtidos nessa área ainda não são totalmente interpretados pelas pesquisas fundamentais. Melhor resistência ao envenenamento, melhor dispersão da fase metálica, melhor atividade intrínseca da fase bimetálica (líquida - gas) por efeito eletrônico e limitações dos processos de síntese das fases ativas são algumas das características já observadas sobre esse novo tipo de catalisador(3,4).

De maneira simples, pode-se dividir os catalisadores bimetálicos em duas famílias distintas: na primeira, ambos os metais são ativos para a mesma reação e na segunda, um metal é ativo enquanto o outro metal é quase inativo para a mesma reação.

Embora o irídio-estanho suportado, um sistema da segunda família, ainda não tenha sido descrito na literatura, alguns catalisadores bimetálicos como $Pt-Sn/Al_2O_3$, $Ni-Sn/SiO_2$ e $Pd-Sn/SiO_2$ (5,6) já são estudados. Aqui, dependendo da reação e do suporte em questão, o papel do estanho varia

No caso de $Ni-Sn/SiO_2$ (5), a adição de estanho sobre Ni/SiO_2 promove a atividade de desidrogenação do ciclohexano e dos compostos polares tais como ciclohexanona e 2-propanol, / provavelmente resultado do enfraquecimento da adsorção dos compostos polares da superfície, diminuindo o forte auto-envenenamento do catalisador.

No caso de $Pt-Sn/Al_2O_3$ (6), a atividade de hidrogenação do benzeno decresce quando o estanho é adicionado. Ao contrário, a atividade de ciclização do n-heptano é uma função / complexa da temperatura da reação e da preparação do catalisador. Qualitativamente, pode-se considerar que o estanho envenena os sítios ácidos fortes do suporte e parte da platina, / diminuindo fortemente a atividade, em temperatura moderada ($\leq 400^\circ C$). Entretanto, à temperatura mais elevada ($\geq 500^\circ C$) os sítios ácidos fracos tornam-se ativos. Devido ao aumento da resistência à desativação, o estanho pode promover a atividade em condições industriais.

Observa-se que o irídio é um elemento ativo em várias reações de reforma de hidrocarbonetos, sendo mais ativo em hidrogenólise que a Pt, o Pd e o Ni(1) e possui aplicação especial na quebra de ligações N-N, na decomposição de N_2H_4 (7). Com este trabalho, pretende-se estudar o efeito do estanho sobre o irídio, através de um teste catalítico de transformação/ de ciclohexano, aproveitando que esta reação produz vários produtos de hidrogenólise e de desidrogenação, implicando que vários tipos de sítios ativos estão atuando na mesma condição experimental.

2. Preparação e caracterização dos catalisadores

2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de irídio, estanho e irídio-estanho foram preparados por impregnação em excesso de solução sobre / os suportes (Al_2O_3 , γ e SiO_2). O solvente foi evaporado a pressão reduzida em um evaporador rotativo.

Os sais utilizados foram: $IrCl_4 \cdot 2H_2O$ e $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Para os catalisadores monometálicos a quantidade de irídio foi de 0,104g por grama de suporte e para o estanho foi de 0,100g por grama de suporte. Para os bimetálicos foram utilizados os mesmos sais, sendo a quantidade de irídio de 0,052g por grama de suporte e de estanho 0,050 g por grama de suporte.

2.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização foi feita por difração de Raio-X e por adsorção seletiva de hidrogênio. Os diagramas de difração de Raio-X, tanto para os catalisadores monometálicos / quanto para os bimetálicos, não mostraram as raias dos metais. Já a adsorção seletiva do hidrogênio mostrou que a adição/de estanho sobre o catalisador de irídio ocasionou uma diminuição da dispersão aparente do irídio (TABELA I).

TABELA I - Especificação dos catalisadores de Ir e Ir-Sn suportados.

Catalisador	Teor de metal Ir:Sn % por grama de suporte	Dispersão apa- rente $D = \frac{QH \times 2}{n_{Ir}}$	Área do suporte m^2/g
Ir/Al ₂ O ₃ _η	10,4:0	0,43	300
Ir/SiO ₂	10,4:0	0,34	200
Ir-Sn/Al ₂ O ₃ _η	5,2:5,0	0,27	300
Ir-Sn/Al ₂ O ₃ _γ	5,2:5,0	0,11	300
Sn/Al ₂ O ₃ _η	0:10,0	-	300
Sn/Al ₂ O ₃ _γ	0:10,0	-	300
Sn/SiO ₂	0:10,0	-	200

n_{Ir} = nº total de átomos de irídio na amostra.

3. Teste Catalítico

A aparelhagem para o teste catalítico consistiu de um sistema de purificação de hidrogênio, dois saturadores, um reator e um cromatógrafo (fig 1.)

Para cada teste catalítico, a massa do catalisador, de aproximadamente 50mg diluída em aproximadamente 150mg de material inerte, foi colocada no reator de fluxo contínuo, de vidro, com diâmetro interno de 0,8cm e 25cm de comprimento. Esferas de vidro foram colocados acima do leito do catalisador, com a finalidade de formar uma zona de pré-aquecimento de 10-15cm.

Em cada teste, o catalisador foi tratado com fluxo de H₂ de 3,6dm³/h durante 1/2h, à temperatura ambiente (298-305K); em seguida foi feito um pré-aquecimento a 373K durante 1/2h e então foi reduzido por 2 1/2h e 673K. O catalisador foi isolado em hidrogênio, até a fixação da temperatura reacional (0,5 - 1h). Durante esse tempo, o hidrogênio foi levado a passar pelos saturadores, onde foi saturado com ciclohexano (pressão de vapor do ciclohexano de 11 KP_a); uma correção no fluxo de hidrogênio foi feito para que voltasse a ser novamente 3,6 dm³/h.

Mantendo-se, então, a temperatura do catalisador constante, a mistura foi desviada para passar sobre o catalisador; uma nova correção do fluxo de hidrogênio se fez necessária para que retornasse a 3,6 dm³/h. O tempo inicial da reação foi marcado. Várias medidas foram feitas para cada temperatura, para obtenção de um valor médio de percentagem de conversão.

A temperatura de reação foi controlada por um variac e após cada decréscimo na temperatura, aguardou-se cerca de trinta minutos para a estabilização da nova temperatura. As atividades foram registradas na faixa de temperatura de 480-680K.

Após cada teste catalítico, o catalisador foi novamente reduzido por 2 1/2h a 673K com fluxo de H₂ de 3,6dm³/h. Foi feito, então, o teste de desativação em função do tempo de trabalho. O procedimento foi essencialmente o mesmo, a única mudança foi a não variação da temperatura de reação. As atividades foram registradas, à temperatura de aproximadamente 565K.

A detecção dos produtos da reação foi feita por um cromatógrafo Perkin-Elmer 900, com coluna de Chromosorb W80/100 impregada com 25% de Dinonil ftalato e com o gás de arraste hidrogênio com fluxo de 1,8 dm³/h.

3.1. Identificação dos produtos gasosos.

Os quatro primeiros produtos gasosos obtidos da transformação do ciclohexano foram identificados através da reação de hidrogenólise do n-pentano, cujos produtos são (CH₄+C₂H₆), C₃H₈, C₄H₁₀ e C₅H₁₂. A tabela II mostra que os tempos de retenção relativos (TRR) dos quatro primeiros produtos são iguais aos tempos de retenção relativos da hidrogenólise do n-pentano.

TABELA II - Tempo de retenção relativo (TRR) para o Ir/Al₂O_{3η} e para o Ir-Sn/Al₂O_{3η}.

TRR=1 para o ciclohexano $TRR = \frac{T.R.X.}{T.R. \text{ do ciclohexano}}$		TRR = 1 para o n-pentano $TRR = \frac{T.R.X.}{T.R. \text{ n-pentano}}$		Designação dos compostos
(TRR) Transformação do ciclohexano	(TRR) Mistura n-hexano+ciclohexano+benzeno	(TRR) Transformação do ciclohexano	(TRR) Transformação do n-pentano	
1- 0,06	-	1- 0,26	0,27	1-Metano+Etano
2- 0,07	-	2- 0,33	0,32	2-Propano
3- 0,11	-	3- 0,50	0,50	3-n-Butano
4- 0,22	-	4- 1,00	1,00	4-n-Pentano
5- 0,50	0,50	5- 2,30	-	5-n-Hexano
6- 1,00	1,00	6- 4,50	-	6-Ciclohexano
7- 1,55	1,55	7- 7,0	-	7-Benzeno

Deste modo, os quatro primeiros são (CH₄+C₂H₆), C₃H₈, C₄H₁₀ e C₅H₁₂. O metano e o etano saem juntos devido ao tipo de coluna, que não é capaz de separá-los à temperatura de 40°C.

Os três últimos produtos gasosos obtidos da transformação do ciclohexano foram identificados através da comparação entre os seus tempos de retenção relativos e os da mistura de n-hexano, ciclohexano e do benzeno. Na tabela II pode ser visto que os tempos de retenção relativos são iguais. Portanto, os três últimos produtos gasosos são n-hexano, ciclohexano e benzeno.

4. Resultados do teste catalítico

Os catalisadores de irídio suportados, com 10,4% de irídio por peso do suporte, exibiram as reações de hidrogenólise e de desidrogenação. A reação de hidrogenólise apresentou uma desativação (fig.2) enquanto que a reação de desidrogenação apresentou o fenômeno de ativação (fig.3) em função do tempo de trabalho.

Através da fig.4 é observado que a atividade de hidrogenólise do catalisador de Ir suportados sobre SiO₂ é maior que a atividade de hidrogenólise do catalisador de Ir suportado sobre Al₂O_{3η}. Isto indica que a dispersão do irídio é maior sobre Al₂O_{3η} do que sobre SiO₂ e o tamanho das partículas de irídio é maior sobre SiO₂ do que sobre Al₂O_{3η}. A figura 4

mostra também que o catalisador de Ir suportado sobre Al₂O_{3η} apresenta uma atividade de desidrogenação maior que a do catalisador de Ir suportado sobre SiO₂.

Para os catalisadores de Ir-Sn suportados, com 5,2% de Ir e 5,0% de Sn por peso do suporte, a reação de hidrogenólise foi suprimida e a única reação foi a de desidrogenação, exibindo ainda um fenômeno de desativação em função do tempo de trabalho, como pode ser visto na fig.3.

Uma comparação entre as atividades específicas do Ir puro e do Ir-Sn, a uma mesma temperatura, mostrou que o irídio puro é mais ativo que o Ir-Sn; esses valores são encontrados na tabela IIIa.

TABELA IIIa - Atividade específica e a frequência da reação aparente dos catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados a 526K para a reação de desidrogenação.

	V _{Ir}	V _{Ir-Sn}	$x = \frac{V_{Ir}}{V_{Ir-Sn}}$	N _{Ir}	N _{Ir-Sn}	$x = \frac{N_{Ir}}{N_{Ir-Sn}}$
Al ₂ O _{3η}	8,67	1,6	5,4	3,8x10 ⁻²	2,2x10 ⁻²	1,73
Al ₂ O _{3γ}	8,00	2,00	4,0	-	6,0x10 ⁻²	
SiO ₂	7,54	0,02	377,0	0,040		

$$V = \frac{\text{n}^\circ \text{ de } \mu \text{ moles de ciclohexano transformado em benzeno}}{\text{g}_{\text{cat}} \times \text{seg}}$$

$$N = \frac{\text{n}^\circ \text{ de } \mu \text{ moles de ciclohexano transformado em benzeno}}{\text{n}^\circ \text{ sítio} \times \text{seg}}$$

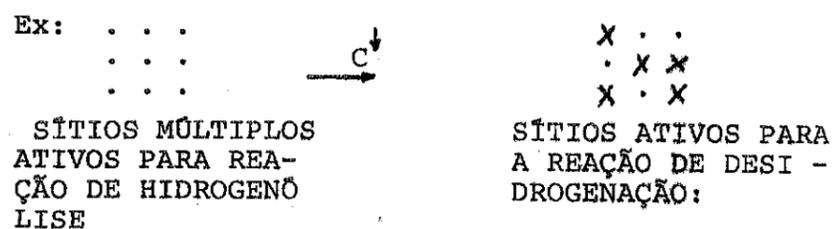
Para os catalisadores de Sn suportados com 10% de Sn por peso de suporte, não ocorreram as reações de hidrogenólise e de desidrogenação, portanto o estanho é inativo.

5. Discussão

Para explicar a influência do estanho sobre a atividade dos catalisadores de irídio suportados, fez-se algumas medidas da conversão do ciclohexano. Neste experimento, testou-se os catalisadores de irídio suportados livres de estanho e os modificados pelo estanho.

Nos catalisadores de irídio suportados livres de estanho, foram observadas as reações de hidrogenólise e de desidrogenação. Como pode ser visto nas figuras 2 e 3 a reação de hidrogenólise sofre desativação em função do tempo de trabalho e a reação de desidrogenação sofre um aumento da atividade em função do tempo de trabalho.

Estes resultados podem ser interpretados pelo fato de que a reação de hidrogenólise requer sítios compostos de vários átomos (mais do que dois átomos) (8) e a reação de desidrogenação requer sítios formados por um átomo isolado. Portanto, a desativação ocorre para a reação de hidrogenólise devido a deposição de carbono sobre os átomos de irídio pertencentes ao conjunto de átomos ativos. Esta deposição faz com que os sítios múltiplos passem a não ter mais atividade para a reação de hidrogenólise e os átomos restantes destes sítios múltiplos passarão a ser ativos para a reação de desidrogenação, aumentando assim a atividade em função do tempo de trabalho.



Nos catalisadores de irídio-estanho suportados, a adição de estanho modifica drasticamente a seletividade do metal ativo. A reação de hidrogenólise é suprimida e somente a reação de desidrogenação ocorre, como pode ser visto na tabela IIIb.

TABELA IIIb - Atividade específica dos catalisadores monometálicos (Ir) e bimetálicos (Ir-Sn) suportados.

Tempo (minuto)	Suporte	Temperatura K	Catalisador Ir:Sn % por g de suporte	$V_{\phi H}$	V_6	V_5	V_4	V_3	V_{1+2}
37,0	Al ₂ O ₃ η	517,0	10,4:0	3,37	3,33	0,48	0,32	0,27	0,98
29,0	Al ₂ O ₃ η	550,0	5,2:5,0	5,71	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃ η	673,0	0:10,0	-	-	-	-	-	-
43,0	Al ₂ O ₃ γ	518,0	10,4:0	3,93	4,88	0,75	0,58	0,40	1,38
38,0	Al ₂ O ₃ γ	564,0	5,2:5,0	10,04	-	-	-	-	-
	Al ₃ O ₃ γ	673,0	0,10,0	-	-	-	-	-	-
30,0	SiO ₂	517,0	10,4:0	3,29	3,02	1,08	1,09	0,80	2,59
37,0	SiO ₂	665,0	5,2:5,0	3,74	-	-	-	-	-
	SiO ₂	673,0	0:10,0	-	-	-	-	-	-

$V_n = n \mu$ moles de ciclohexano transformado em hidrocarboneto $C_n H_{2n+2}$ e benzeno / $g_{cat} \times seg.$

Pode-se explicar esta mudança drástica da seletividade através do efeito de diluição, que é a diluição do metal ativo (Ir) pelo metal inativo (Sn)⁽¹¹⁾. Deste modo, os sítios múltiplos são suprimidos e somente a reação de desidrogenação para benzeno irá ocorrer.

Outro efeito que o Sn possui os catalisadores de irídio suportados é o efeito ligante que é a interação eletrônica entre os metais. Este efeito pode ser observado através da variação da energia de ativação aparente: a energia de ativação aparente do bimetálico, para a reação de desidrogenação, corresponde à metade da energia de ativação aparente dos monometálicos (Tabela IV)

Tabela IV - Energia de ativação aparente dos catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados sobre SiO₂, Al₂O₃ η e Al₂O₃ γ .

Suporte	Catalisador Ir:Sn % por g de suporte	$E_{\phi H}$ KJ mol ⁻¹	$E_{C_6 H_{14}}$ KJ mol ⁻¹	$E_{C_5 H_{12}}$ KJ mol ⁻¹	$E_{C_4 H_{10}}$ KJ mol ⁻¹	$E_{C_3 H_8}$ KJ mol ⁻¹	$E_{CH_4 + C_2 H_6}$ KJ mol ⁻¹
Al ₂ O ₃ η	10,4:0	208,0	61,0	86,0	144,0	129,0	129,0
Al ₂ O ₃ η	5,2:5,0	125,0	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ η	0:10,0	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ γ	10,4:0	216,0	50,0	102,0	95,0	110,0	93,0
Al ₂ O ₃ γ	5,2:5,0	110,0	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ γ	0:10,0	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	10,4:0	235,0	23,0	80,0	76,0	117,0	101,0
SiO ₂	5,2:5,0	121,0	-	-	-	-	-
SiO ₂	0:10,0	-	-	-	-	-	-

De acordo com Sinfelt(9) a etapa determinante da velocidade de desidrogenação do ciclohexano é a dessorção do benzeno. Portanto, os catalisadores que contêm estanho conduzem a uma mais fácil dessorção do benzeno, através do enfraquecimento da ligação pelo efeito ligante que o estanho possui sobre o metal ativo (Ir).

Embora as observações acima levaram a uma descrição consistente do comportamento do Ir-Sn suportado sobre sílica e alumina, outras informações serão necessárias para uma melhor compreensão, quantificação e aplicação desse sistema: por exemplo, a otimização da razão atômica Ir-Sn, a análise do estado do estanho através de método químico, como adsorção seletiva(10), ou de método físico,

como o efeito de Mössbauer do Sn e finalmente a aplicação de outro tipo de reação, tal como a decomposição de N_2H_4 , onde o irídio é o metal mais importante nessa aplicação(7).

Em conclusão:

Os efeitos que o estanho apresentou sobre o irídio foram o de ligante e o de diluição. O efeito ligante foi observado através da diminuição da energia de ativação aparente da reação de desidrogenação e o efeito de diluição foi observado pela supressão da reação de hidrogenólise.

Portanto, a reação de transformação do ciclohexano mostrou que o estanho interage com o irídio, havendo formação de ligas na superfície dos suportes.

Bibliografia

- 1) (a) Sinfelt, J.H, Alche Journal, 673 (1973)
(b) Van der Plank, P.G.Sachtler, W.M.H, J.Catal, 12, 35 (1968)
- 2) J.F.Le Page "Catalyse de Contact", p. 613-618, Technip(1978)
- 3) R.L.Moss, in Catalysis, vol 1, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, 1977, pag. 37.
- 4) H.Charcosset, Revue de L'Institut Français du Pétrole, 1979, vol XXXIV, nº 2.
- 5) M.Masai, K.Mori, H.Muramoto, T.Fujiwara e S.Ohnaka, J.Catal. 38, 128-134 (1975)
- 6) R.Bacaud, F.Bussiere, F.Figueras e J.P.Mathieu, pg 509 a 518, "Preparation of Catalysts" edited by B. Delmon, P.A.Jacobs e G.Poncelet, 1976. Elsevier S.P. Company, Amsterdam Printed in the Netherlands.
- 7) R.Maurel, J.C.Menezu e I.Barruault, J.Chim.Phys., 70, 9 (1973)
- 8) Boudart, M., "Proceedings The 6th International, Congress on Catalysis London, 1976" vol 1, pp 1.
- 9) Sinfelt, J.H.Carter, J.L., e Yates, D.J.C., J.Catal. 24, 283 (1972)
- 10) David dos Santos Cunha, a ser apresentado no 2º Congresso Brasileiro de Vácuo julho, 1981, Campinas.
- 11) Sachtler, W.M.H, Catal Rev.-Sci - Eng. 14(2), 193-210 (1976) "Chemisorption Complexes on Alloy Surfaces".

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Aparelhagem de teste catalítico

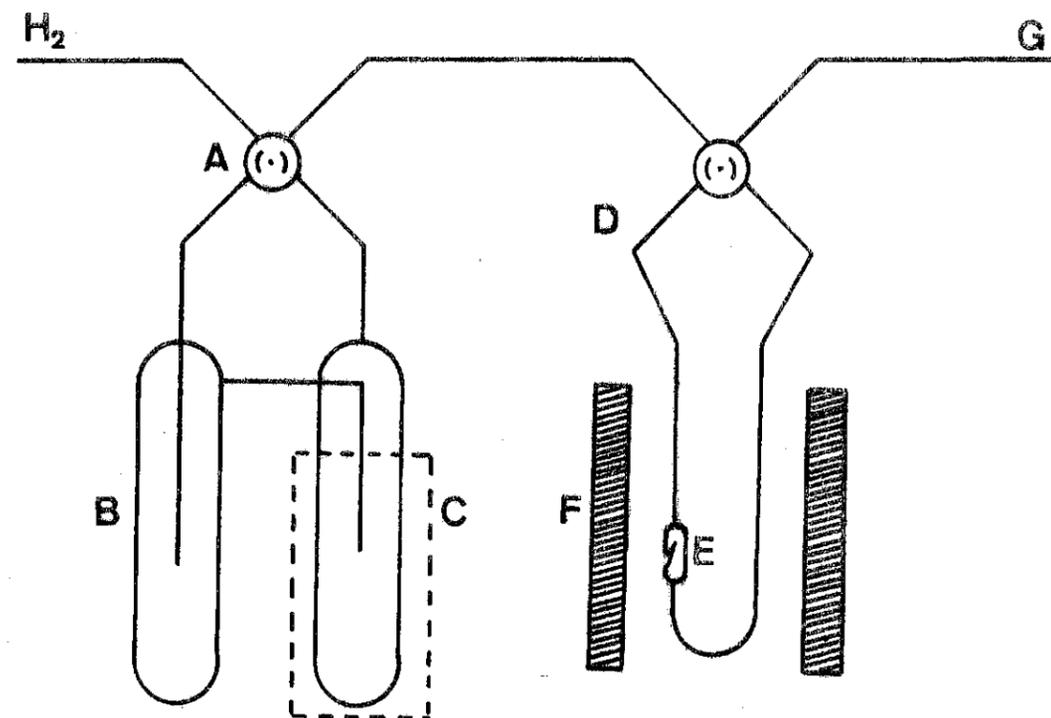
FIGURA 2 - Curva da reação de hidrogenólise
Amostra: 10,4% Ir/ $Al_2O_3\gamma$ à 564K

FIGURA 3 - Curva da reação de desidrogenação
Amostra: 10,4% Ir/ $Al_2O_3\gamma$ à 564K
5,2% Ir-5,0% Sn/ $Al_2O_3\gamma$ à 613K

FIGURA 4 - Histograma da seletividade relativa
Amostra: 10,4% Ir/ SiO_2 à 496K
10,4% Ir/ $Al_2O_3\eta$ à 496K

FIGURA 5 - Energia de ativação aparente

FIGURA 6 - Energia de ativação aparente



A - TORNEIRA DE 4 VIAS.

B - SATURADOR.

C - CONDENSADOR.

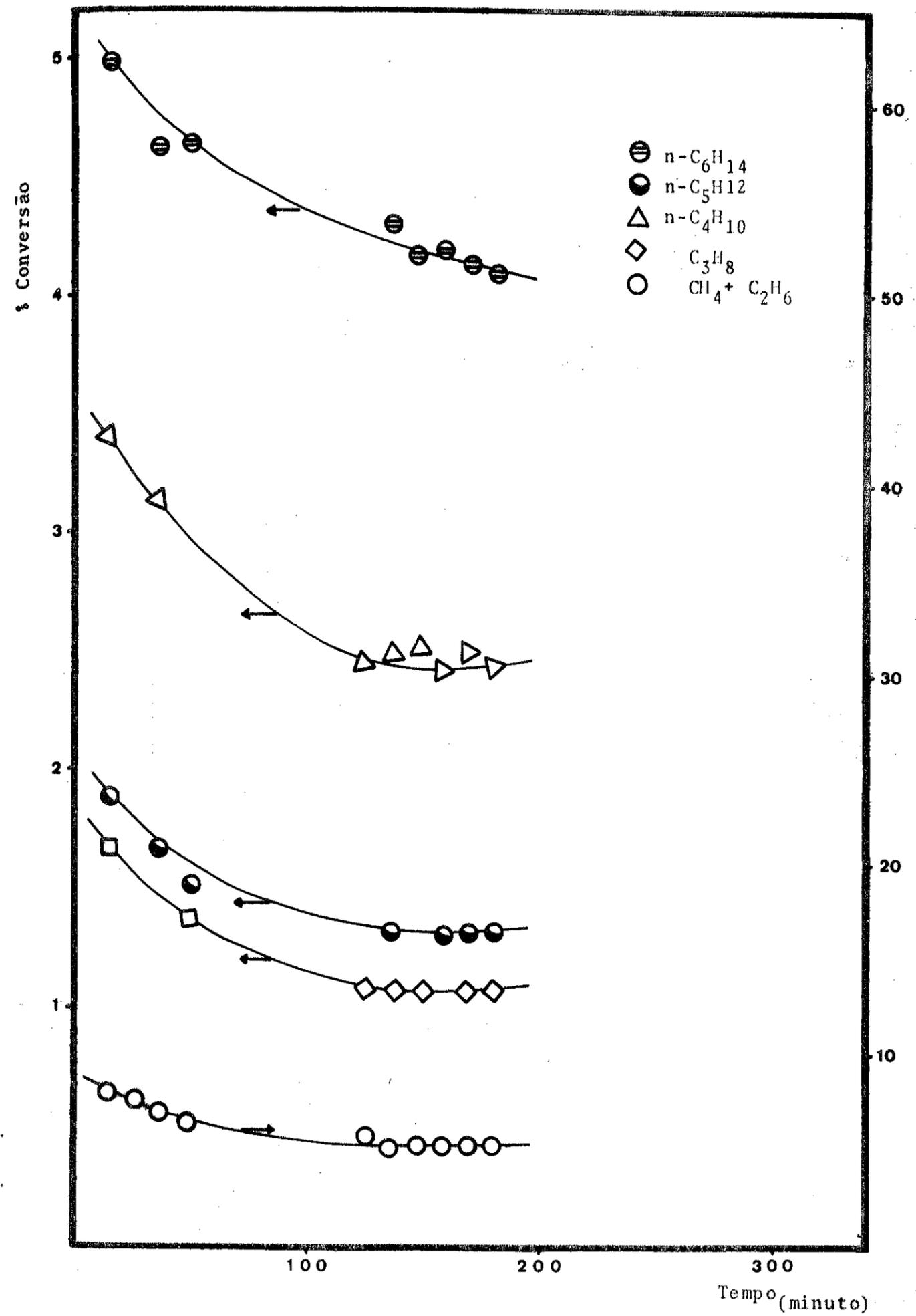
D - REATOR.

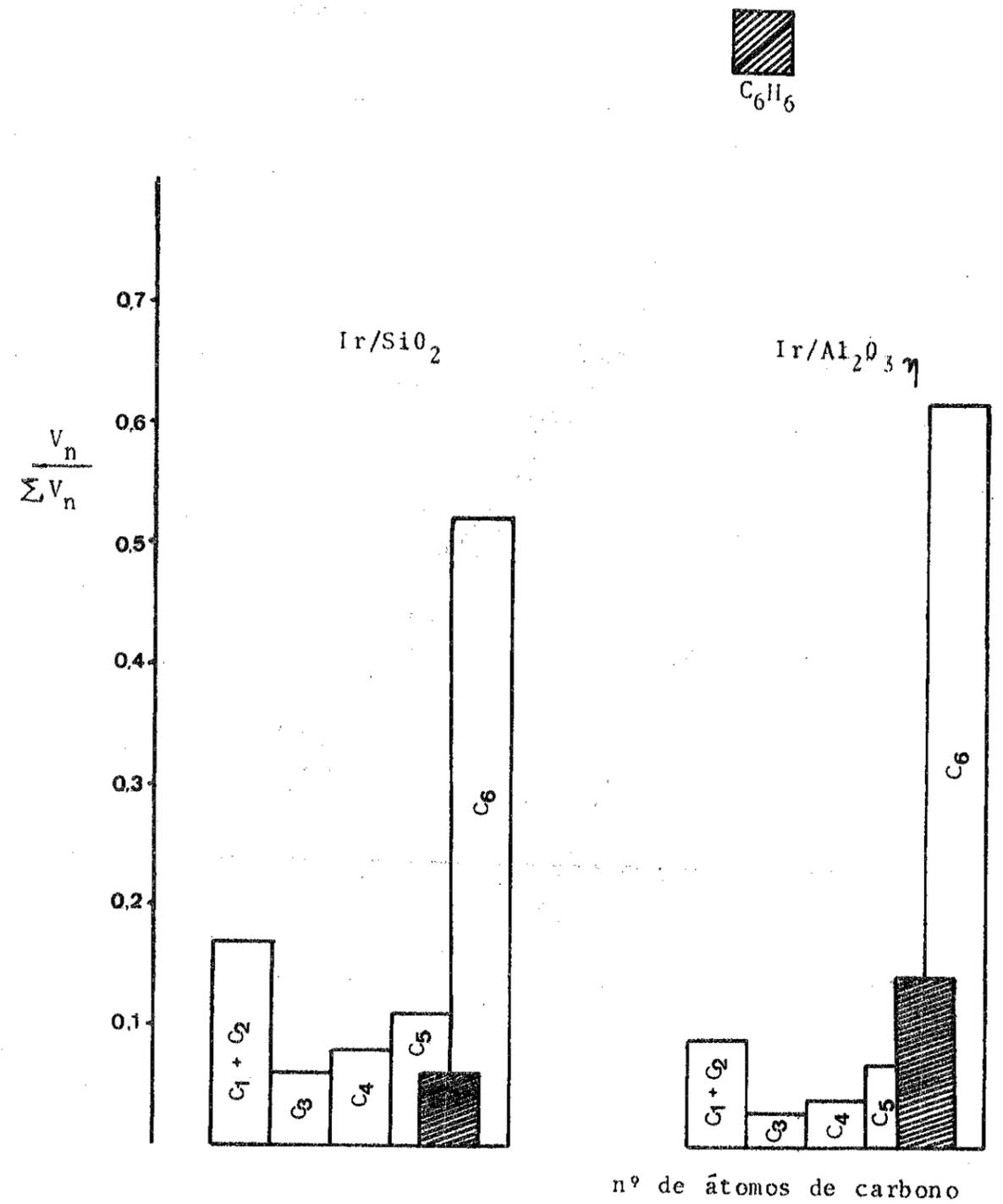
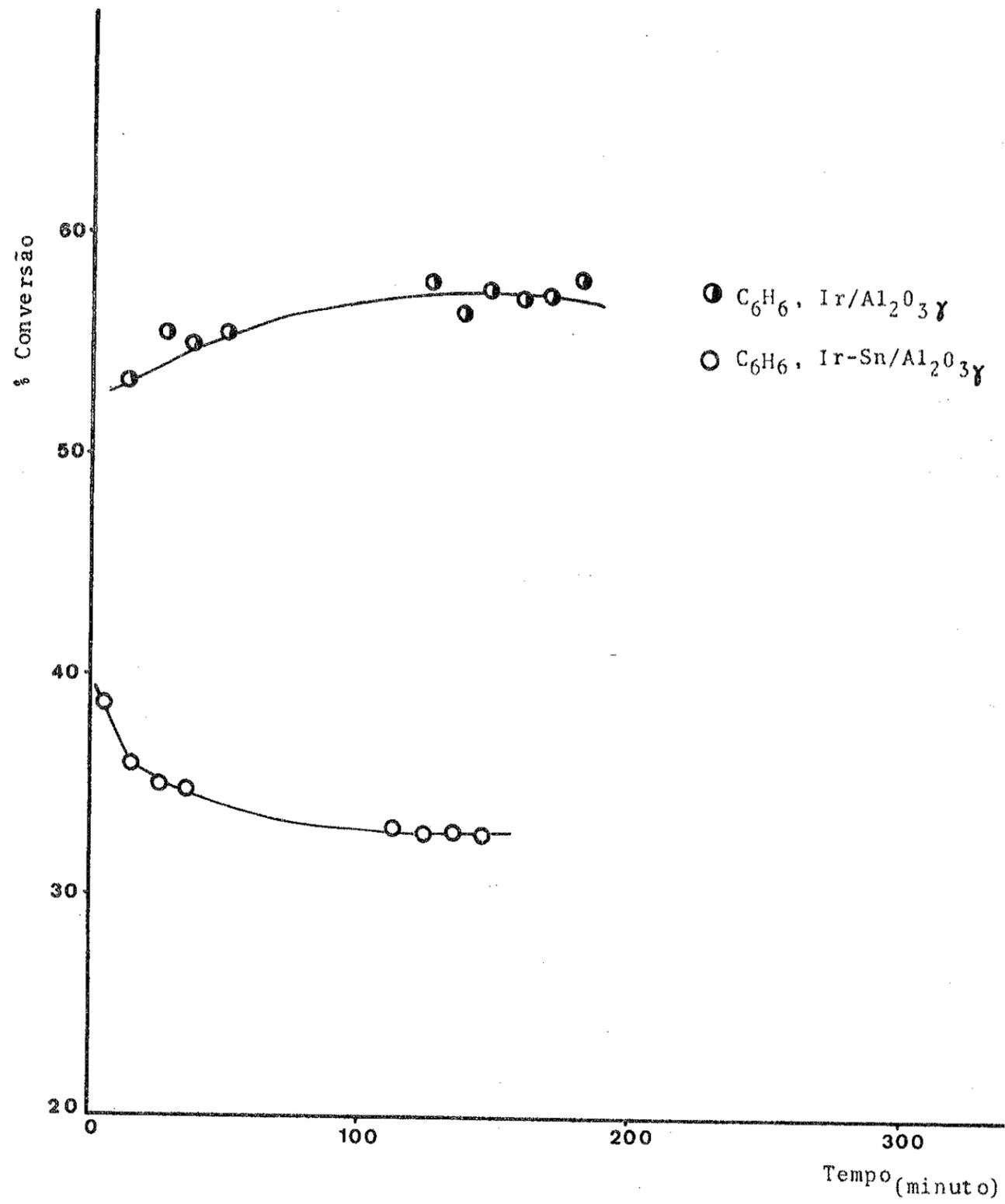
E - CATALISADOR.

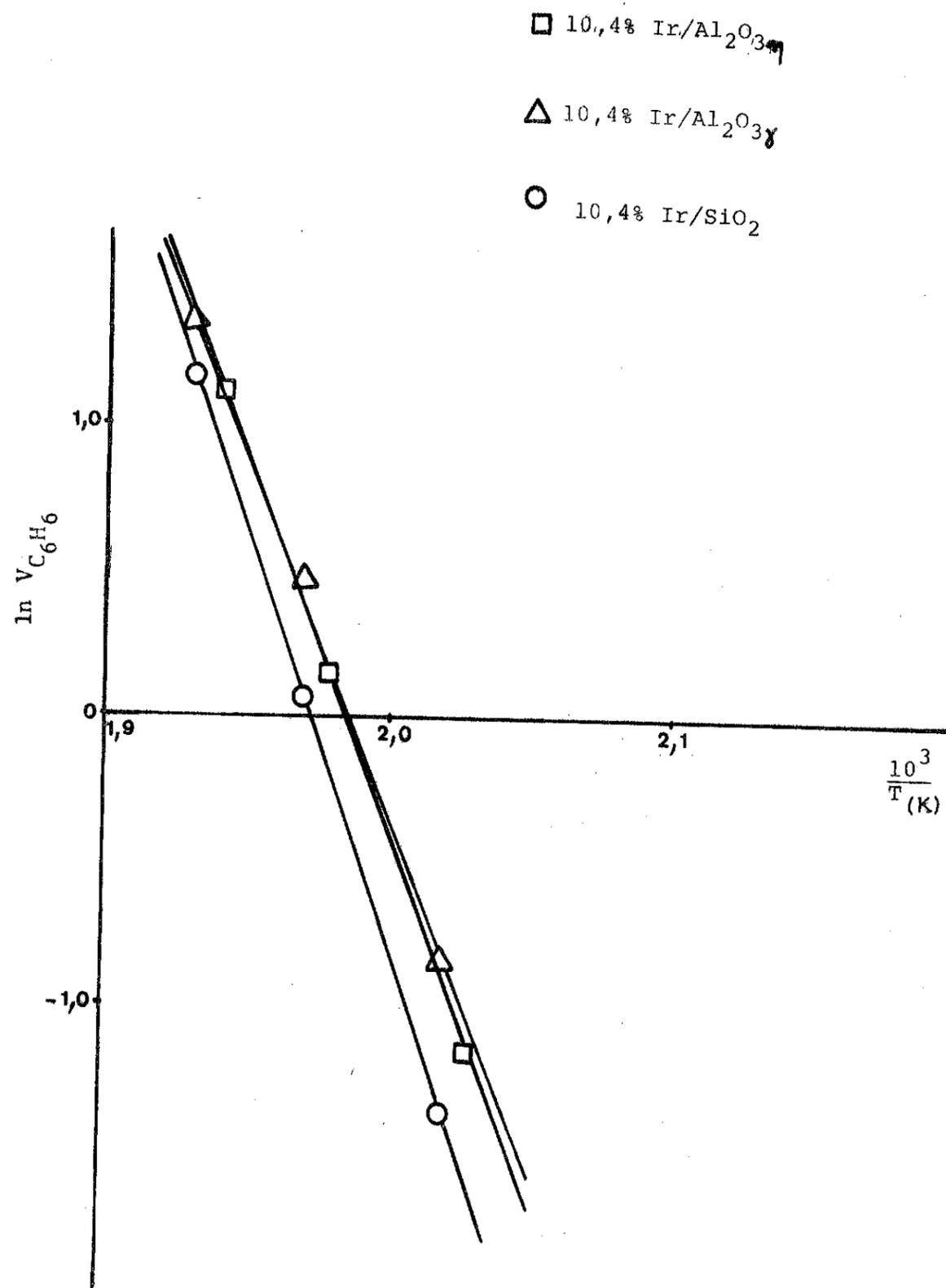
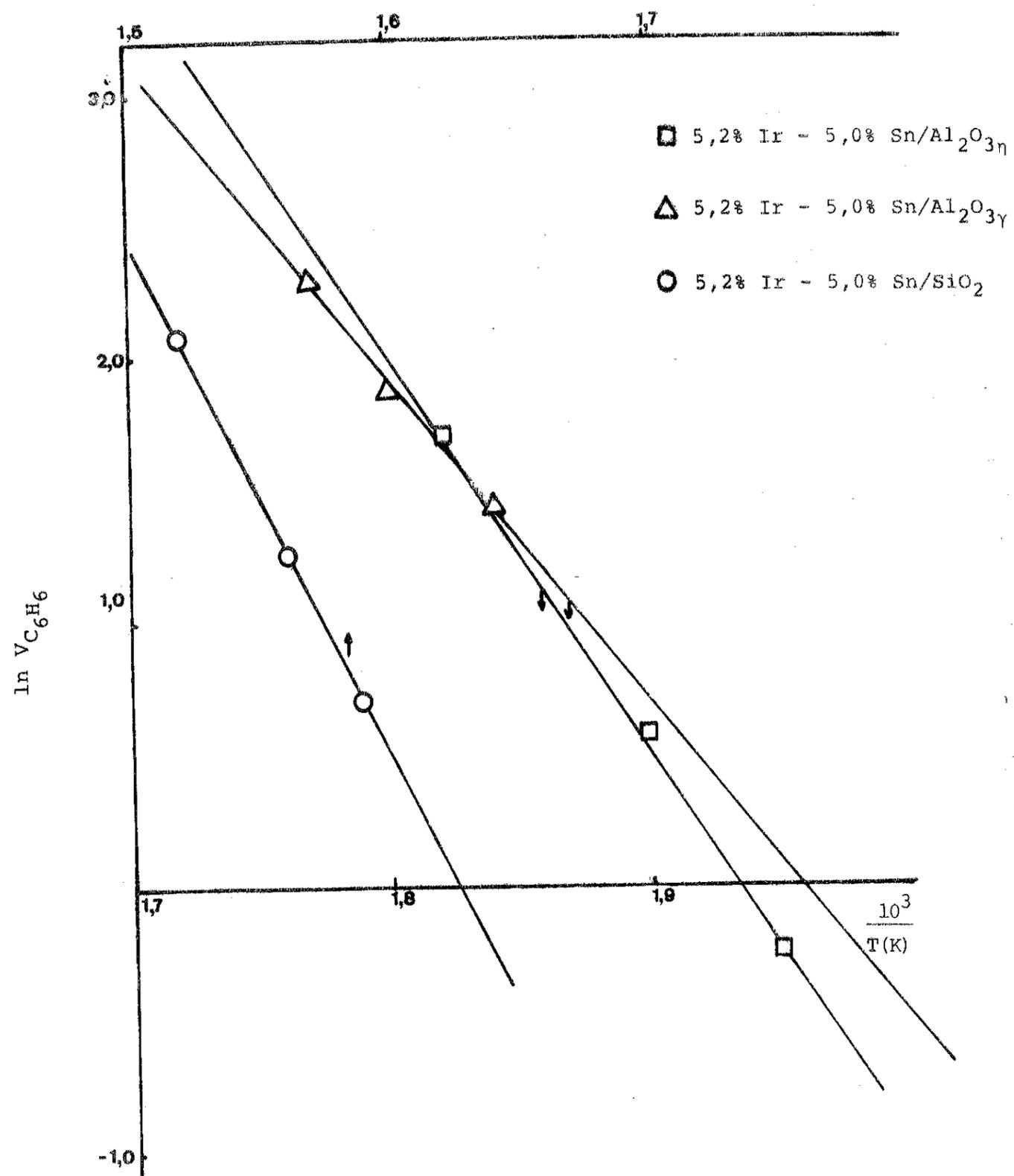
F - FORNO.

G - CROMATÓGRAFO.

H₂ - HIDROGÊNIO DO PURIFICADOR.







IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMA EM MICROESFERAS DE VIDRO

Gisella Maria Zanin
 Roberto Diógenes Trintim
 Flávio Faria de Moraes
 DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
 FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

1. INTRODUÇÃO

As enzimas são catalisadores muito mais ativos e seletivos do que os catalisadores inorgânicos convencionalmente utilizados nas aplicações de engenharia.¹ Sua solubilidade no substrato prejudica seu uso contínuo e restringe suas aplicações a processos em batelada, isto porque, com as atuais técnicas de separação disponíveis não se consegue isolar, eficientemente, a enzima do substrato.

Uma característica importante que distingue as enzimas dos catalisadores comuns é sua acentuada sensibilidade a certos parâmetros, tais como, temperatura e pH. Elas atuam eficientemente em pequenas faixas de temperatura e pH, e fora destas sua atividade decresce rapidamente. Na maioria dos casos elas apresentam um ponto ótimo.²

A aplicação de enzimas em processos industriais de grande escala é limitada pelo seu alto custo e instabilidade. Das diversas enzimas conhecidas, somente algumas hidrolases tem sido utilizadas industrialmente.³

Através de meios químicos e físicos e sem a perda de sua atividade catalítica as enzimas podem ser colocadas na forma imobilizada, isto é, formas insolúveis no substrato ou isoladas do meio de reação. Estes preparados podem ser continuamente admitidos no processo e os produtos finais estão livres da enzima.

O termo enzima imobilizada refere-se ao processo de modificação da molécula restringindo seus movimentos e mantendo-a dentro de um espaço limitado.⁴

As principais vantagens da utilização de enzimas imobilizadas são: (i) a enzima não é desperdiçada no meio da reação pois fica presa ao suporte; (ii) minimização dos custos de produção pela eliminação das etapas de purificação do produto em relação a enzima; (iii) permite o emprego de tipos de reatores que podem operar em regime contínuo; (iv) redução dos volumes de reação pois permite maior concentração na atividade enzimática por volume de reagente; (v) maior estabilidade quanto à temperatura, pH e concentração do substrato nas condições de operação;^{5,6} (vi) melhor condição de controle do processo, resultando em alto rendimento e ampla faixa de aplicação.⁷

A enzima pode ser imobilizada sobre suportes orgânicos e inorgânicos, sendo que estes últimos tem sido os mais utilizados por apresentarem: (i) maior resistência mecânica a variações de pressão, viscosidade, salinidade; (ii) maior resistência ao ataque microbiológico; (iii) maior estabilidade estrutural, pois variações de pH, temperatura e mudança de solvente não modificam o preparado; (iv) insolubilidade em soluções aquosas; (v) baixo ou nenhum efeito tóxico; (vi) boas propriedades inertes.^{8,9,10} Os suportes inorgânicos podem ser obtidos em diversas configurações, tamanho de poro e diâmetro de partícula, o que permite sua aplicação nos diversos tipos de reatores químicos e bioquímicos.

As enzimas imobilizadas encontram aplicações nos mais diversos campos como na indústria, na medicina, e nas determinações analíticas. Dentro dos usos industriais, podemos citar: (i) obtenção de xaropes de glicose, através da conversão do amido pela Amiloglicosidase; (ii) obtenção de frutose pela Glucose-isomerase; (iii) conversão de resíduos celulósicos em glicose pelas Celulases; (iv) produção de queijo pela Renina e Pepsina; (v) processamento de sucos de fruta pela Pectina esterase; (vi) produção de aminoácidos pela Aminoacylase; (vii) redução da lactose do leite pela β -Galactosidase. Na medicina, encontra aplicação na remoção de viroses, hidrólise de glucuromides na urina, remoção de uréia do sangue, preparação de metabolitos; produção de aminoácidos e de penicilina sintética. Nas análises clínicas, podemos citar: (i) determinação de glicose pela Glucose-Oxidase; (ii) determinação de ácido úrico na urina; e (iii) determinação de uréia no sangue.⁸

Messing¹¹ fez uma revisão sobre a adsorção de enzimas sobre partículas de vidro, alumina e óxido de titânio, bem como sobre o acoplamento de enzimas em derivados silanizados de vidro, cerâmica e metais. Outros pesquisadores fixaram enzimas em deri-

vados silanizados de partículas magnéticas de óxido de ferro, areia, hornblenda e óxido de titânio.¹² Messing,¹¹ também descreveu a imobilização de urease sobre óxido de titânio por meio de uma ponte de sais de estanho, possivelmente, este método está relacionado com o processo de ligação com metais de transição, preferivelmente sais de Titânio IV. Este método foi aplicado com sucesso para celulose, porém, nas aplicações com suportes inorgânicos tem apresentado resultados variáveis.¹²

A enzima Amiloglicosidase tem sido imobilizada com sucesso pelos métodos sumarizados por Wiseman.⁸

Cardoso e Emery,¹² encontraram melhores resultados quando trataram partículas de vidro não porosas com EDTA, seguindo-se refluxo com solução ácida de $TiCl_4$ e posteriormente tratando estas partículas com ácido 5-aminosalicílico.

O objetivo do presente trabalho é o estudo da imobilização da enzima sacarificante do amido em microesferas de vidro pelo processo de ligação com metais de transição, utilizando-se o método de Cardoso e Emery,¹² com adaptações em função da disponibilidade de materiais no mercado nacional. Para efeito de otimização do procedimento de imobilização alterações nos tempos de tratamento das várias etapas do método de Cardoso e Emery foram introduzidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. Materiais

A enzima Amiloglicosidase (Alcolase Glico 50 L, enzima comercial), foi obtida do laboratório da Bioferm - Pesquisa e Desenvolvimento (Montes Claros - MG).

As microesferas de vidro foram obtidas da Potters Industrial Ltda. e Blastibrás Tratamento de Metais Ltda., tipo AC, com granulometria entre 149 - 250 microns, peso específico entre 2,3 - 2,5 e 3% de chumbo na sua composição. Utilizou-se tricloreto de titânio em HCl a 15%, reagente Riedel p.a. Para a determinação de glicose foi utilizado o artigo 3393 da Merck (Merckotest). A E Albumina Padrão foi adquirida da Bioclin (Quibasa - Bioquímica Básica). O amido solúvel p.a. Merck foi obtido da Quimitra Comércio e Indústria Química S.A.

Todos os demais reagentes utilizados são p.a.

O fotôcolorímetro utilizado é o modelo C-27 da Procyon, com os seguintes comprimentos de onda: 420, 475, 530, 630 e 680 nm.

2.2. Métodos

2.2.1. Métodos Analíticos

A atividade da Amiloglicosidase foi determinada pela glicose formada na hidrólise de uma solução de amido a 1,6% p/v, tamponado com solução de acetato de sódio 0,02 M e pH 4,5.

A glicose formada foi determinada pelo método GOD-PAP (Glicose-Oxidase),^{13,14} sendo a absorção lida a 530 nm. Uma unidade de atividade é a quantidade de enzima que libera 1 (um) μ mol de glicose por minuto nas condições de ensaio.

O teor de proteína da enzima foi determinado pelo método de Lowry et al,¹⁵ que utiliza o reagente de Folin-Ciocalteu, e a absorção foi lida a 630 nm.

Os testes de hidrólise com enzima solúvel e enzima imobilizada foram conduzidos em um bequer de 250 ml, com agitação, e mantidos a temperatura constante por imersão num banho-maria.

2.2.2. Método de Imobilização

a. Método de Cardoso e Emery¹²

No estudo da imobilização da Amiloglicosidase, Cardoso e Emery utilizaram: (i) lead glass ballotini; (ii) solução a 15% de tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) em HCl; (iii) Enzima Agidex 3000; (iv) reator tipo cesta (basket).

As partículas de suporte, antes da imobilização da enzima eram submetidas aos seguintes tratamentos: (1) remoção de parte do chumbo por uma solução de EDTA a 4%, pH 10 (dez), a 100 °C durante 48 horas. A razão volume de solução/peso de partículas foi 4:1; (2) as partículas foram colocadas numa solução 1:1 de $H_2SO_4 : H_2O$ a temperatura ambiente, durante 5 dias; (3) após serem lavadas com água as partículas foram refluxadas com solução de $TiCl_4$ a 15% em HCl, durante 5 horas; (4) suspensão das partículas em uma solução a 4% de ácido tânico, a 45 °C durante 2 horas; (5) lavagem com solução tampão de acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5; (6) fixação da enzima com razão solução/suporte = 2:1 de 0° - 4 °C durante 4 horas; (7) ciclo de lavagem com agitação: (i) solução tampão de acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5, durante 30 minutos; (ii) solução tampão de acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5 em NaCl 1 N (um normal), durante 30 minutos; (iii) solução de uréia 6 M durante 60 minutos; (iv) solução tampão de acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5.

Na reprodução do método de Cardoso e Emery na etapa 3, utilizou-se solução de $TiCl_3$ a 15% em HCl, por esta ser mais fa-

cilmente encontrada no mercado nacional, uma vez que o $TiCl_4$ é considerado material bélico estratégico usado para cortina de fumaça. Antes da fixação da enzima o preparado foi submetido ao ciclo de lavagem descrito na etapa (7), e após a imobilização o complexo suporte-enzima foi lavado com água, e guardado a $4^\circ C$ em solução tampão acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5.

b. Modificações Introduzidas no Método de Cardoso e Emery

A Tabela 1 apresenta as alterações feitas em cada etapa do método original, sendo que em cada teste utilizou-se 50 g de microesferas. O ciclo de lavagem a que foram submetidas as microesferas após o tratamento com solução de ácido tânico, compreendeu as seguintes etapas: (i) solução tampão de acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5, 30 minutos de agitação intensa; (ii) solução tampão acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5 em NaCl 1 N (um normal), 30 minutos de agitação intensa; (iii) solução de uréia 6 M, 60 minutos de agitação intensa; (iv) solução tampão acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5, 30 minutos de agitação intensa. A razão volume de solução/peso de partículas secas utilizadas foi 3:1.

Após a etapa de fixação o complexo suporte-enzima foi lavado com água e guardado a $4^\circ C$ em solução tampão acetato de sódio 0,02 M, pH 4,5.

c. Determinação da Quantidade de Enzima Fixada

A quantidade de enzima fixada nas microesferas de vidro, nos diferentes métodos de imobilização, definidos na Tabela 1, foi determinada dosando-se a concentração de proteína, com o método de Lowry,¹⁵ na solução diluída de Amiloglicosidase antes e depois da fixação (etapa 7) e, assumindo-se que a diferença da concentração corresponde à quantidade de enzima fixada.

2.2.3. Caracterização da Enzima

A fim de se caracterizar a enzima utilizada nos ensaios determinou-se a atividade contra temperatura, e o teor de proteína da enzima, dosados de acordo com o item 2.2.1. Os testes foram conduzidos em pH 4,5 e temperaturas entre 30 e $70^\circ C$.

2.2.4. Sacarificação do Amido

a. Conversão na Sacarificação com Enzima na Fase Líquida

A sacarificação de 200 ml de solução de amido 1,6% p/v, tamponada com solução de acetato de sódio pH 4,5, foi conduzida a $45^\circ C$, com agitação constante durante 180 minutos. Utilizou-se quantidades variáveis de enzima Amiloglicosidase, diluída 1:500. A conversão do amido em glicose foi determinada nas amostras re-

Tabela 1. Modificações Introduzidas no Método de Cardoso e Emery

Etapas do Método	Método de Cardoso e Emery	Modificação nº 1	Modificação nº 2	Modificação nº 3	Modificação nº 4	Modificação nº 5	Modificação nº 6	Modificação nº 7
1. Mesh e diâmetro das partículas	65-0,210 mm	65-0,210 mm	65-0,210 mm	65-0,210 mm	65-0,210 mm	65-0,210 mm	80-0,177 mm	65-0,210 mm
2. Solução de EDTA a 4%, pH 10, 200 ml em refluxo	48 h	48 h	24 h	48 h	36 h	48 h	72 h	36 h
3. Solução de H_2SO_4 em H_2O , 1:1, 100 ml, repouso à temp. ambiente	5 dias	5 dias	1 (um) dia	6 dias	3 dias	5 dias	6 dias	3 dias
4. Solução de $TiCl_3$ a 15% em HCl, 100 ml, em refluxo	5 h	5 h	5 h refluxo 9 h repouso temperatura ambiente	5 h Solução de $TiCl_3$ já utilizada	5 h			
5. Solução de Ácido tânico a 4%, $45^\circ C$, com agitação, 100 ml	2 h	2 h	4 h agita - ção e 16 h repouso à temp. amb.	2 h	4 h	2 h	2 h	2 h
6. Ciclo de lavagem	normal (a)	normal (a)	normal (a)	normal (a)	normal (a)	normal (a)	normal (a)	normal (a)
7. Fixação - solução de enzima diluída 1:500, 100 ml, com agitação $0 - 4^\circ C$	2 h	2 h	2 h agita - ção e 18 h repouso a $4^\circ C$	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h

normal (a) = como descrito no item 2.2.2.b.

tiradas em intervalos de tempo regulares, e dosadas de acordo com o método apresentado no item 2.2.1. .

2.2.5. Conversão na Sacarificação com a Enzima Imobilizada

Os testes foram conduzidos com 200 ml de solução de amido a 1,6% p/v, tamponada com solução de acetato de sódio pH 4,5; a 45 °C, com agitação constante durante 180 minutos. Em cada ensaio utilizou-se 50 g de complexo suporte-enzima. A taxa de conversão foi determinada com auxílio das amostras retiradas em intervalos de tempo regulares. O teor de glicose obtida e a quantidade de enzima fixada foram determinados pelos métodos apresentados no item 2.2.1. .

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização da Enzima

A Figura 1 apresenta a atividade contra temperatura em pH 4,5; para a enzima Amiloglicosidase usada apresentando uma atividade ótima de 1560 (unidades/ml) a 60 °C.

O teor de proteína da enzima é igual a 74 (mg/ml), a atividade a 45 °C é 1190 (unidades/ml) e a atividade específica é 16 (unidades/mg proteína).

Os ensaios de caracterização da enzima foram conduzidos como descrito no item 2.2.3. .

3.2. Retenção de Enzima nas Microesferas

A Tabela 2 apresenta a quantidade de enzima que ficou imobilizada nas microesferas de vidro nas amostras preparadas segundo o método de Cardoso e Emery e segundo as modificações introduzidas no mesmo, como apresentado no item 2.2.2. . A determinação da quantidade de enzima fixada foi conduzida de acordo com o item 2.2.2.c. .

Tabela 2 - Retenção de Enzima nas Microesferas de Vidro

Teste	Quantidade de Enzima Retida (mg proteína/g sólido seco)							
	Método Cardoso e Emery	Modificação nº 1	Modificação nº 2	Modificação nº 3	Modificação nº 4	Modificação nº 5	Modificação nº 6	Modificação nº 7
1	22,46	17,98	8,89	18,87	16,17	30,55	20,60	21,56
2	17,95	16,25	20,75	---	---	20,67	---	49,42
3	---	17,25	---	---	---	---	---	---
4	---	39,53	---	---	---	---	---	---

3.3. Sacarificação

3.3.1. Conversão na Sacarificação com a Enzima na Fase Líquida

A Figura 2 mostra a conversão de amido em glicose, como função do tempo e da concentração de enzima, na fase líquida. Os ensaios de conversão com a enzima foram conduzidos como descrito no item 2.2.4.a. .

A Tabela 3 apresenta a concentração de enzima em mg de proteína por ml de solução de amido e a conversão máxima de amido em glicose para um tempo de 180 minutos de sacarificação.

3.3.2. Conversão na Sacarificação com a Enzima Imobilizada

A Figura 3 apresenta as conversões de amido em glicose, obtidas com a enzima Amiloglicosidase imobilizada em microesferas de vidro, segundo o método de Cardoso e Emery e segundo as modificações introduzidas, de acordo com o item 2.2.2. . Os testes de conversão foram conduzidos como descrito no item 2.2.4.b.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos testes de sacarificação para os casos de enzima em fase líquida e imobilizada. Estão tabulados: (i) a quantidade total de enzima em mg/ml durante os testes de sacarificação em fase líquida e a quantidade equivalente de enzima em mg/ml, no caso da enzima imobilizada, definida como a quantidade total de enzima presente nas microesferas de vidro por volume de solução de amido; (ii) a conversão de amido em glicose para 180 minutos de sacarificação; (iii) a conversão específica por mg de enzima, definida como o valor da conversão de amido em glicose dividido pela quantidade em mg de enzima, presente em solução no caso da sacarificação em fase líquida, e presente nas microesferas de vidro no caso da enzima imobilizada.

4. DISCUSSÃO

Na sacarificação do amido com a enzima tanto na fase líquida como imobilizada, trabalhou-se com pH 4,5 e temperatura de 45 °C apesar de que neste ponto, a enzima apresenta uma atividade inferior a ótima, ver Figura 1. Porém, estas condições foram escolhidas por serem as condições de ensaio do método de Cardoso e Emery,¹² que foi utilizado como base de comparação.

A análise da Figura 2 e da Tabela 3 mostra que a conversão de amido em glicose, com a enzima na fase líquida, cres-

Tabela 3. Comparação da Conversão de Amido em Glicose da Enzima em Fase Líquida e Imobilizada para 180 minutos de Sacarificação

ENZIMA NA FASE LÍQUIDA				
Teste	Quantidade de Enzima (mg/ml)	Conversão de Amido em Glicose (%)	Conversão Específica/mg de enzima	
1	0,19	2,0	10,5	
2	0,37	4,3	11,6	
3	0,73	10,2	14,0	
4	1,45	21,6	14,9	
ENZIMA IMOBILIZADA				
Método	Teste	Quantidade Equivalente de Enzima (mg/ml)	Conversão de Amido em Glicose (%)	Conversão Específica/mg de enzima
Cardoso e Emery	1	4,49	4,0	0,89
	2	5,62	17,0	3,02
Modificação nº 1	1	4,50	1,9	0,42
	2	4,06	1,2	0,30
	3	4,31	7,8	1,81
	4	9,88	10,3	1,04
Modificação nº 2	1	2,22	1,8	0,81
	2	5,19	6,6	1,27
Modificação nº 3	1	4,72	14,9	3,16
Modificação nº 4	1	4,04	6,9	1,71
Modificação nº 5	1	6,52	4,5	0,69
	2	7,64	5,2	1,47
Modificação nº 6	1	5,17	10,3	1,99
Modificação nº 7	1	5,39	13,6	2,52
	2	12,36	17,7	1,43

ce com o aumento da concentração de enzima no meio de reação, como era de se esperar, no entanto, o aumento da conversão não é linear com o aumento da concentração de enzima como demonstra, na Tabela 3, a coluna de conversão específica por mg de enzima, para um tempo de reação de 180 minutos.

No caso da enzima imobilizada verifica-se, pela Figura 3 e Tabela 3, que os testes de sacarificação produziram resultados bastante diferentes para os vários ensaios de uma determinada modificação do método de Cardoso e Emery, apesar de que, estes foram realizados com o máximo rigor e critério, bem como as preparações do complexo suporte-enzima para cada ensaio que foram conduzidas paralelamente e supostamente sob as mesmas condições. Não foi possível detectar-se, claramente, a origem da dificuldade na reprodutibilidade dos resultados, acreditando-se que, a atividade da enzima imobilizada seja fortemente sensível a pequenas variações, não intencionais, ocorridas na preparação. Nos ensaios cujos resultados são apresentados na Tabela 3, a hipótese que se acredita mais viável, para explicar a não reprodutibilidade dos testes de sacarificação é a diferença de agitação, na etapa de lavagem das microesferas de vidro, introduzida por agitadores de modelos diferentes utilizados nas preparações do complexo suporte-enzima conduzidos em paralelo. Com o intuito de se eliminar estas discrepâncias atualmente, utiliza-se um reator tipo cesta a partir da etapa de tratamento com ácido tânico, ver Tabela 1.

Apesar da dificuldade acima mencionada comprometer a análise dos resultados obtidos, as melhores condições de preparação da enzima imobilizada, encontradas até o momento, correspondem, como se observa na Tabela 3, à modificação nº 7 que, num dos seus testes, apresentou uma conversão de amido em glicose ligeiramente superior à melhor conversão obtida pelo método de Cardoso e Emery, com a vantagem de um tempo de preparação consideravelmente menor do que aquele necessário ao método original, ver Tabela 1; além de que, a conversão específica por mg de enzima, como apresentado na última coluna da Tabela 3, demonstra que a atividade da enzima imobilizada, neste caso, é superior aquela obtida com o método original.

Comparando-se a conversão específica da enzima em fase líquida com a imobilizada, observa-se que, mesmo com a melhor

conversão específica obtida com a enzima imobilizada, esta é ainda várias vezes inferior à obtida em fase líquida, sugerindo que a fixação da enzima no suporte diminui a disponibilidade de sítios ativos. A consequência desta redução de atividade é que será necessário, no caso da enzima imobilizada, o emprego de uma quantidade várias vezes maior, ordem de 10 (dez) se compararmos o teste 4 em fase líquida com o teste 2 da modificação nº 7, para atingir-se a mesma conversão que será alcançada em fase líquida. Isto, obviamente, encareceria o processo de sacarificação de amido via enzima imobilizada, pois a enzima é insumo de elevado custo no processo, no entanto, a enzima imobilizada pode ser empregada continuamente por um período de tempo, chamado vida útil, que em processos semelhantes varia de 10 a 30 dias. Embora a atividade da enzima imobilizada decresça durante seu uso, o número de moles de substrato convertido, durante toda a vida útil da enzima imobilizada, acaba sendo maior do que aqueles obtidos com a única batelada que seria convertida no caso da enzima em fase líquida, fazendo com que o processo com enzimas imobilizadas ainda seja mais econômico.

Baseando-se nos argumentos acima utilizados é possível concluir que a modificação nº 3, que tem uma conversão específica apenas 5 vezes menor do que o teste 4 em fase líquida, poderá conduzir a um processo mais econômico do que a modificação nº 7, porém, neste trabalho, não se determinou a vida útil da enzima imobilizada, nem o decréscimo da atividade durante seu uso contínuo, por isso, não se pode concluir ainda sobre a economicidade do processo.

5. CONCLUSÕES

1. Foi possível reproduzir-se o método de Cardoso e Emery, de imobilização de enzima em microesferas de vidro, com os materiais disponíveis no mercado nacional.
2. Com uma das modificações propostas, foi possível obter-se uma conversão ligeiramente superior à alcançada pela enzima imobilizada produzida pelo método de Cardoso e Emery, com a vantagem adicional do tempo de preparação ser consideravelmente menor, além de, demonstrar uma conversão específica superior à do método original.
3. A conversão específica, no caso da enzima imobilizada, foi de

5 a 10 (dez) vezes inferior à da enzima na fase líquida.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do DEQ/UEM e da Bioferm/Bioobrás, que deram o devido suporte para a execução deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Herring, W. M.; Laurence, R. L.; and Kittrell, J. R. - *Biotechnology and Bioengineering*, 1972, 14, 975.
2. Karanth, N. G.; and Bailey, J. E. - *Biotechnology and Bioengineering*, 1978, 20, 1817.
3. Smiley, K. L. - *Biotechnology and Bioengineering*, 1971, 13, 309.
4. Filbert, A. M.; and Pitcher Jr., W. P. - *Process Biochemistry*, 1976, September, 3-8.
5. Marconi, W. - *Scienza e Tecnologia degli Alimenti*, 1974, nº 2, 71.
6. Cerletti, P. - *Scienza e Tecnologia degli Alimenti*, 1974, nº 6, 325.
7. Emery, A. N.; Hougen, J. S.; Novais, J. M.; and Lyon, T. P. - *The Chemical Engineer*, 1972, February, 71.
8. Wiseman, A. - *Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology 2*, Ellis Horwood Limited, Chicester, 1978.
9. Messing, R. A. - *Process Biochemistry*, 1974, November, 26.
10. Weetall, H. H. - *Research/Development*, 1971, 22, 118.
11. Messing, R. A. - *Immobilised Enzymes for Industrial Reactors*, Academic Press, New York, 1975.
12. Cardoso, J. P.; Chaplin, M. F.; Emery, A. N.; Kennedy, J. F.; and Revel-Chion, L. P. - *Journal Appl. Chem. Biotechnol.*, 1978, 28, 775.
13. Barham, D.; and Trinder, P. - *Analyst*, 1972, 97, 142.
14. Teuscher, A.; and Richterich, R. - *Schweiz. med. Wschr*, 1971, 101, 345 e 390.
15. Colowick, S.; and Kaplan, N. O. - *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York, 1957, vol. 3, 447.

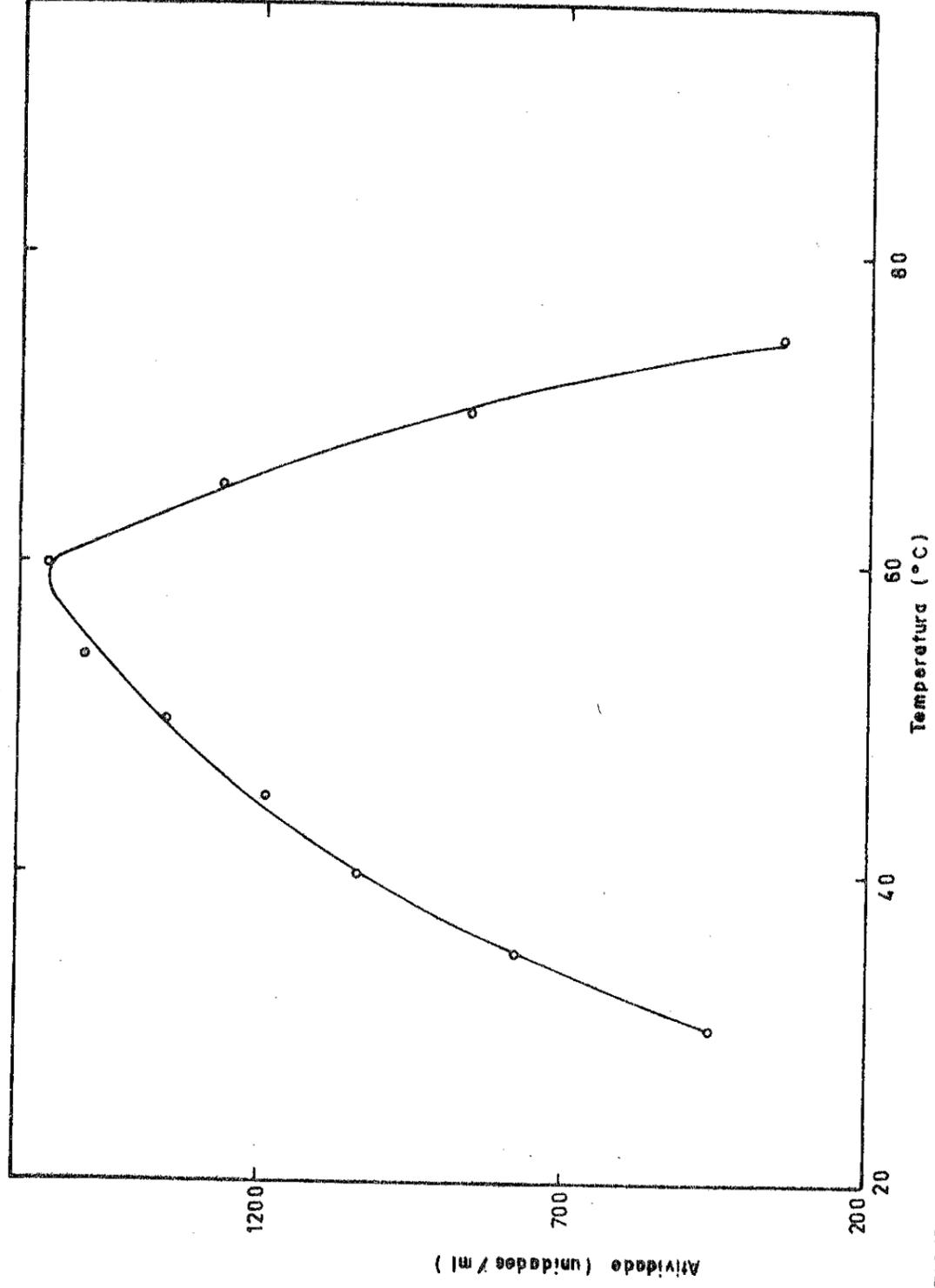


FIGURA 1 - Atividade contra temperatura (°C) em pH 4.5; para e emilglicosidase

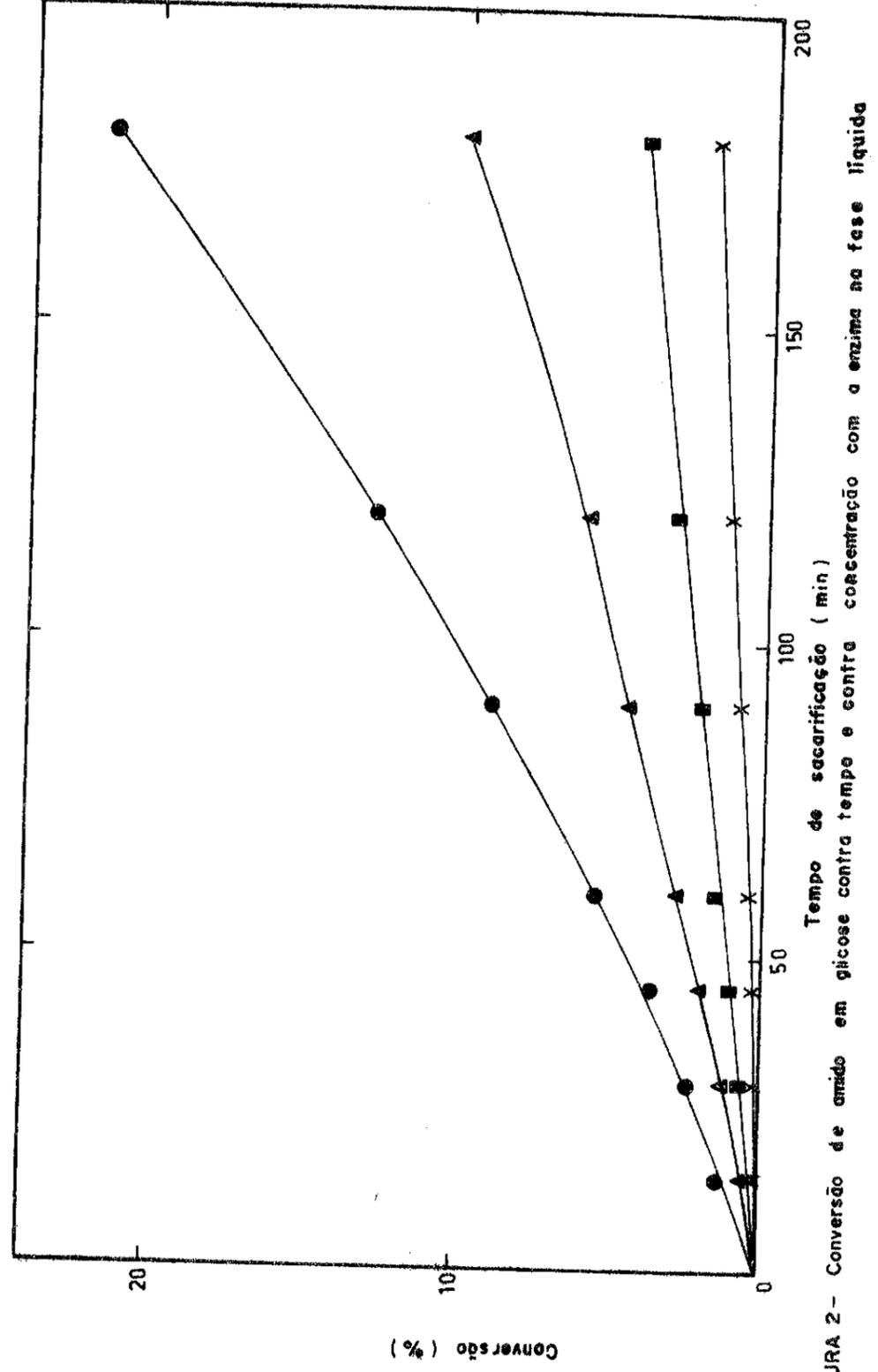


FIGURA 2 - Conversão de amido em glicose contra tempo e contra concentração com o enzima na fase líquida

● - 1.45 mg Proteína / ml Solução ■ - 0.37 mg Proteína / ml Solução
 ▲ - 0.73 mg Proteína / ml Solução X - 0.19 mg Proteína / ml Solução

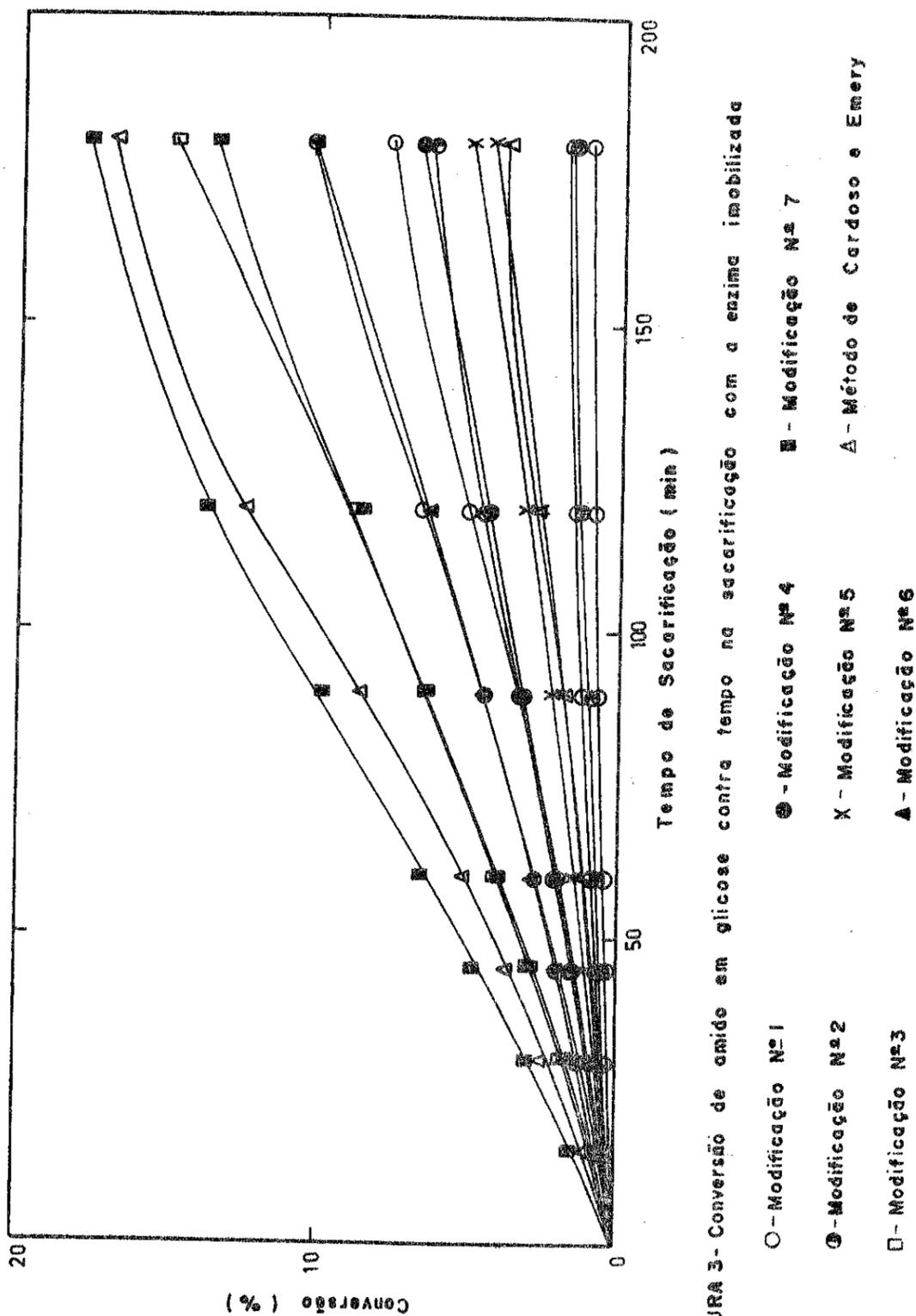


FIGURA 3 - Conversão de amido em glicose contra tempo na sacarificação com a enzima imobilizada

○ - Modificação Nº 1

◐ - Modificação Nº 2

◑ - Modificação Nº 3

● - Modificação Nº 4

× - Modificação Nº 5

△ - Modificação Nº 6

■ - Modificação Nº 7

△ - Método de Cardoso e Emery

PHENYLENEDIOXYDIACETAMIDES AS CATALYSTS IN PHASE TRANSFER CATALYSIS

Whei Oh. Lin

Lucia Maria Pires de Moraes Carmo

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Introduction:

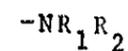
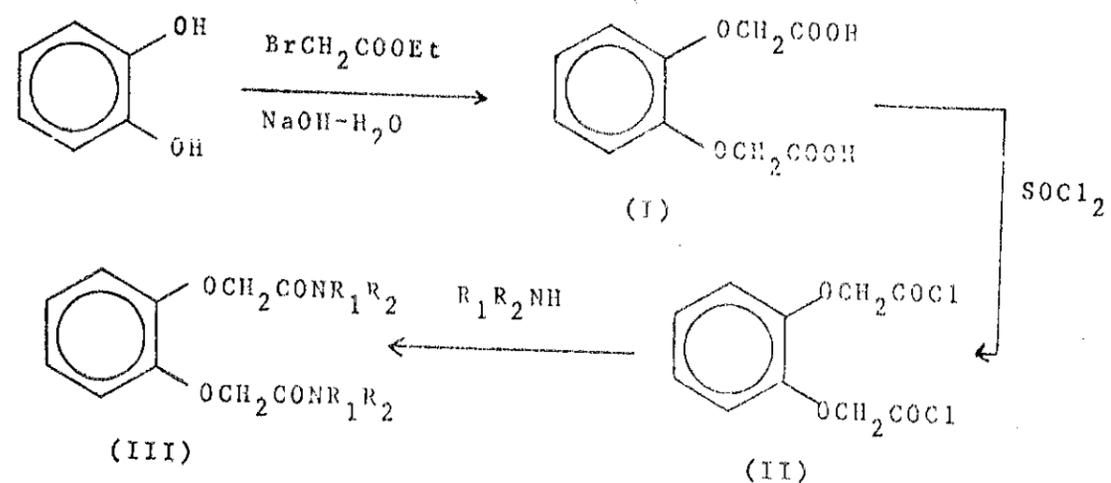
Naturally occurring macrocyclic and acyclic ionophores are involved in the selective transport of essential metal cations across biological membranes.^{2a,b} Synthetic ionophores are of interest in that they provide model systems which can be varied greatly in structure. They can solubilize metal cations in lipid-like solvents and are useful in applications such as cation analysis, catalysis, organic synthesis and the study of the mechanisms of ion transport across membranes.

Previously, an acyclic 1,2-ethyleneoxydiacetamide system was found to show selective Group IIA cation complexation.^{2c} It was also reported that aromatic and acyclic analogues of this system display a wider range of selective binding properties in ion sensitive electrodes.^{3a} We would like to report the synthesis of a series of phenylene-dioxydiacetamides together with the studies of their complexation properties using picrate extraction, atomic absorption and UV spectroscopy.

Results and Discussion:

Phenylene dioxydiacetic acid (I) is known to be

prepared from catechol and chloroacetic acid^{3c}. It was also reported that the yield of this acid could be very much improved by the reaction of catechol with chloroacetonitrile followed by a hydrolysis on the nitrile group^{3a}. Reaction of catechol with ethyl bromoacetate in the presence of excess base (10% excess) in water gave the desired acid in good yield. Carrying out the same reaction in the presence of 20% or more excess base the yield of the acid (I) decreased sharply. It is probably that in low excess base reaction an alkylation between phenylenedioide and ethylbromoacetate followed by a hydrolysis on ester group happened while the concentration of excess base increases a hydrolysis on the ester group of the starting material-ethyl bromoacetate is competing with the real alkylation reaction. Once the ethyl bromoacetate is hydrolyzed to bromoacetic acid the activity of it as alkylation reagent decreases sharply. The reaction of acid chloride (II) with the amines in question gives the amides (III).



- | | | |
|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| a. $-\text{NH}_2$ | g. $-\text{NEt}_2$ | l. $-\text{NMeCONHMe}$ |
| b. $-\text{NHEt}$ | h. $-\text{NEtC}_6\text{H}_5$ | m. $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ |
| c. $-\text{NHBu-n}$ | i. $-\text{N}$ | n. $-\text{NH}$ |
| d. $-\text{NHBu-t}$ | j. $-\text{N}$ | o. $-\text{NHCMe=CHCOOMe}$ |
| e. $-\text{NH}$ | k. $-\text{NHCH}_2\text{CH(OMe)}_2$ | p. $-\text{NH}$ |
| f. $-\text{NH}$ | | |

Qualitative UV studies

The complexation of various cations with ligands (III) was studied in methanol, a solvent for which there is much data on the complexation of crown ethers and other molecules.^{4,5} The single broad absorption of (III) at around 270nm change to either a doublet or higher absorbance upon its complexation with various cations, a situation reminiscent of the behavior of dibenzo-18-crown-6 and other catechol derived crown ethers.^{5a} A qualitative estimate of the extent of complexation of III with various salt is obtained by the method of Pedersen.^{5a} The UV spectrum of (III) is taken in the presence of a large (usually fifty-fold) excess of the salt so as to maximize the possibility of complexation. Although different anions are used, both our data and crown ether work⁵ suggest that anion difference are negligible as long as the salt is soluble in methanol and does not itself absorb in 270nm region. Table I shows the cations which form complexes. Changing the substituent on nitrogen atom of ligand (III) from ethyl group in (IIIb) to phenyl group in (IIIm) or naphthyl group in (III n) or $-\text{C}=\text{CHCOOEt}$ in (III o) or o-acetylphenyl group in (III p) the potency of its ability to complex metal cations disappears. It is clear that the basicity of nitrogen in ligand (III) is decreased

Acknowledgement

We would like to thank Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support.

References

1. Taken in part from the master's thesis of Antonio Paulo Altoé; Instituto Militar de Engenharia, 1978
2. a. P.B.Chock and E.O.Titus, Progress in Inorg. Chem. Vol. 18, pp. 287-382. Wiley, New York (1973)
b. V.Prelog. Pure Appl. Chem. 25, 197 (1971)
c. W.Simon, Structure and Bonding, Vol.16; pp.113-160, Springer Verlag, New York (1973).
3. a. D.Ammann, R.Bissig, M.Güggi, E.Pretsch, W.Simon, I.J.Borowitz and L.Weiss, Helv. Chim. Acta 58, 1535 (1975)
b. I.J.Borowitz, W.O.Lin, T.C.Wun, R.Bittman, L. Weiss, V. Diakiv and G.B.Borowitz, Tetrahedron 33, 1697 (1977).
c. R.B.Frohlich, Chem. Ber. 40, 2780 (1907).
4. H.K.Frensdorff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 600 (1971)
5. C.J.Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2495 (1967).
b. C.J.Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 391 (1970).
c. H.K.Frensdorff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4684 (1971)
6. D.H.Haynes and B.C.Pressman, J.Memb. Biol., 18, 1 (1974).
M.Bourgoin, K.H.Wong, J.Y.Hui and J. Schmid, J. Amer. Chem. Soc. 97, 3462 (1975).
7. G.Eisenman, S.Ciani and C.Szabo, J.Memb. Biol. 1, 294 (1969).

1º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

MÉTODO SIMPLIFICADO PARA OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS HIDROGENADOS

José Ribamar Segundo dos Anjos
José Carlos Ribeiro de Albuquerque
Yiu Lau Lam
Roger Frety
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

1. Introdução

Várias experiências foram feitas na tentativa de obter e maximizar produtos em formas de hidrocarbonetos, a partir de óleos vegetais além de outras matérias. Dentre estas/ as catalíticas, parecem ser mais promissoras que as térmicas, pois os rendimentos citados na literatura são razoáveis e os progressos realizados em catálise nos últimos anos mostram / sensíveis melhorias. Restringir-se a abordar as experiên - cias mais relacionadas com este trabalho.

KOBAYASHI(1,2) destilou óleos vegetais adicionados a argila japonesa em uma retorta de (Fe) a temperaturas da or dem de 700°C, conseguindo obter líquidos próximos ao petróleo natural. Os óleos estudados foram os de soja, copra e estearina. Notou que este último produziu melhores rendimentos em produtos similares à gasolina.

MAILHE(3,4,5) vaporizou óleos vegetais sobre vã rios catalisadores a temperaturas de 540 a 650°C e obteve lí quidos e gases. Os líquidos depois de neutralizados, hidrog e nados e destilados foram identificados como misturas de hidro carbonetos. Por outro lado, a análise dos gases mostrou a seguinte composição: CO₂, CO e hidrocarbonetos tipos C_nH_{2n} e C_nH_{2n+2}. Convém salientar que MAILHE notou em seu trabalho que era interessante se fazer uma prévia hidrólise do óleo an tes do craqueamento.

ARANDA(6) fracionou e hidrogenou em autoclave cera de abelha usando como catalisador ferro e obteve um líquido/ do qual 50% era hidrocarbonetos similares a gasolina.

KOO e CHENG(7) vaporizou óleos vegetais sobre NaOH e CaO, a temperaturas de aproximadamente 500°C a velocidades diferentes. Para as velocidades menores obteve melhores rendimentos em produtos que destilavam abaixo de 200°C.

Das informações obtidas ficou evidente que vários / tipos de catalisadores foram usados: sólidos ácidos, sólidos básicos e tipos multi-funcionais. Vários tipos de óleos crus ou pré-tratados foram também utilizados. Afim de confirmar a influência da natureza do óleo sobre a quantidade e a natureza dos produtos, utilizou-se um método simplificado para comparar o efeito de um catalisador ácido (Al_2O_3) sobre diferentes óleos vegetais.

2. Parte experimental

2.1 Processo catalítico

Os óleos vegetais foram vaporizados a pressão atmosférica e temperatura de aproximadamente 300°C no aparelho esquematizado na figura-(1), o qual permite o arraste dos vapores dos óleos por gases diversos, além da ativação e reativação dos catalisadores.

Os vapores do óleo passam sobre um leito de catalisador previamente aquecido e mantido a temperatura de 400°C, a fração condensável resultante da transformação é recolhida em um balão tarado e os gases gerados vão direto a um sistema / que, além de permitir a medida do seu volume e fluxo, permite a retirada de amostras para análise cromatográfica.

Todos os processos foram realizados com 4 gramas de catalisador ($Al_2O_3-\eta$ ou $Al_2O_3-\chi$) e 10 gramas de óleo.

2.2 Materiais

Foram utilizados: óleo de soja (SOMAR); óleo de Babaçu (DUCASTRO); óleo de Pinhão Bravo (extraído e purificado no IME) N-hexano P.A. fornecido pelo Reagen; N-tetradecano P.A. fornecido pela Petrobrás; ácido oléico P.A. fornecido por Allied Chemical; ácido esteárico P.A. fornecido por J.D. Riedel-E. Dehaen A.G.; $Al_2O_3-\chi$ em extrudados, fornecida por Exxon Research & Eng. Co. com diâmetro médio de 1,5mm, superfície de $300m^2/g$ e comprimento de 4-10mm e $Al_2O_3-\eta$ em esferas, fornecida pela Rhone Poulenc com volume poroso de $0,85-0,90cm^3/g$, superfície específica de $200-250m^2/g$, teor em Na_2O de 500 ppm e diâmetro das esferas de 2-4mm.

2.3 Pré-hidrogenação do óleo

Os óleos foram hidrogenados num reator agitado a 140°C sob pressão de 4 atm. de hidrogênio, em presença do catalisador Ni/SiO₂ (HARSHAW-DM-3). O aparelho permite determinar a quantidade de gás consumido e estimar o índice de iodo do produto final.

2.4 Análise dos produtos

Para a caracterização dos produtos dos craqueamentos, foi usada a espectrometria de infravermelho, com a qual se acompanhou a evolução das principais bandas do óleo cru e das funções provenientes dos possíveis produtos da sua decomposição. Numa primeira análise foi enfatizada a faixa $1600 - 1800 cm^{-1}$ (grupos carbonilas). Paralelamente as faixas $1100 - 1300 cm^{-1}$ (ésteres) e $700 - 1220 cm^{-1}$ (insaturações) foram também consideradas. Dois aparelhos foram usados: um de rotina Perkin-Elmer - 727 e nos casos interessantes um espectrômetro Perkin-Elmer - 180. As amostras líquidas foram preparadas em forma de filme capilar numa célula de NaCl ou NaBr.

Além da espectroscopia de I.V., utilizou-se também a cromatografia para analisar as amostras de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, como mostra a tabela - I.

Tipo de análise	gás $C_1 - C_3$ e CO_2	líquido
coluna	poropak Q 1/8" x 2m a 50°C	15%stap em cromosorb com programação de temperatura
cromatógrafo	Varian-920	Varian-1400
gás de arraste	hidrogênio	hidrogênio
detector	condutividade têrmica	condutividade têrmica
calibração interna	Ar e CO_2	N-hexano e N-tetradecano
meio de identifica- ção	tempo de retenção	tempo de retenção

Tabela-I: Análise dos produtos do craqueamento por cromatografia.

3. Resultados e discussões

3.1 Craqueamento térmico

A tabela-II apresenta alguns rendimentos ponderais em produtos gasosos e líquidos a partir de 10 gramas de óleo e 4 gramas de catalisadores. O resultado do simples craqueamento térmico a 400°C é também indicado, a fim de comparação. A figura-(2) apresenta o espectro de I.V. do óleo cru e as figuras-(3-6) mostram espectros dos produtos obtidos.

Catalisado	Índice de iodo	%prod.liq.	%prod.gas.	I.V.
-	120	65	24	fig.(3)
Al ₂ O ₃ -η	120	57	30	fig.(4)
Al ₂ O ₃ -η	60	50	38	fig.(5)
Al ₂ O ₃ -η	10	41	49	fig.(6)

Tabela-II: Craqueamento do óleo de soja a 400°C com vários graus de hidrogenação.

Durante a vaporização a 300°C, o óleo começa a sua degradação e polimerização. A 400°C, sobre as esferas de vidro, um craqueamento térmico se desenvolve, figura-(3). Nessas condições, 35% do óleo inicial perde-se entre os resíduos sólidos do balão de pré-aquecimento e os gases.

O simples craqueamento térmico, a 400°C já modifica sensivelmente o óleo, com diminuição das bandas "éster" e o alargamento visível das bandas carbonilas. Estas modificações estão ligadas, sem dúvida, à quebra parcial da ligação de carbono - oxigênio da cadeia (- C^o - O - C -), dando a aparição de ácidos, cetonas, aldeídos, etc.

3.2 Influência do grau de hidrogenação

As figuras-(4), (5) e (6) mostram que a intensidade das carbonilas cae com a diminuição do índice de iodo do óleo. Os resultados com o óleo mais saturado, mostram que apesar do rendimento ter caído, eles são essencialmente hidrocarbonetos.

Numa tentativa de comparação dos hidrocarbonetos / líquidos, foram realizadas uma lavagem com NaOH(1N) e uma extração por lavagem com bissulfito de sódio, o hidróxido de sódio eliminaria os ácidos(5) enquanto que a extração suprimiria os aldeídos e cetonas.

Índice de Iodo	% Produtos líquidos	
	total	depois do tratamento
10	41	41
60	50	32,5
120	57	28,5

Tabela-III: Separação química dos produtos obtidos a partir do craqueamento do óleo de soja com vários graus de hidrogenação.

A tabela-III mostra os rendimentos totais em peso das misturas de hidrocarbonetos obtidas a partir do tratamento químico. Nesta tabela observa-se uma pequena tendência ao aumento da mistura de hidrocarbonetos com uma diminuição/ do índice de iodo.

Convém ainda salientar que os óleos com menores graus de insaturação depois de craqueados fornecem misturas / de hidrocarbonetos com pesos moleculares médios maiores (figuras-(7) e (8)).

Estes fatos estão ligados às observações de KOBAYASHI, que indicou maiores rendimentos em "gasolina vegetal" / ao craquear a estearina, em comparação com óleos menos saturados.

3.3 Generalização do processo

Tendo-se em vista os resultados obtidos na Seção anterior, amostras de óleo de Babaçu e óleo de Pinhão Bravo foram hidrogenadas até índice de iodo-10 e submetidas ao mesmo processo.

Tipo de óleo	%produtos líquidos	%produtos gasosos
Babaçu	43	49
Sója	41	49
Pinhão Bravo	40	50

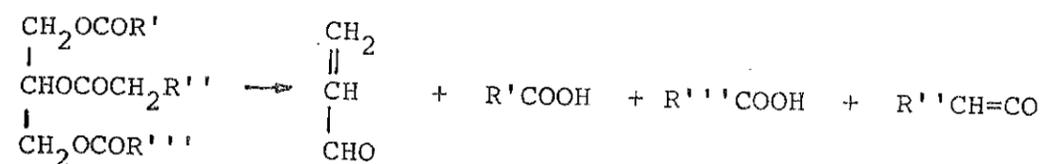
Tabela-IV: Craqueamento catalítico de vários tipos de óleos vegetais a índice de iodo-10 sobre Al₂O₃-η a 400°C.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos do óleo de soja. As análises de I.V. mostraram produtos isentos de compostos carbonílicos e os rendimentos foram na faixa de 40% em peso do óleo inicial.

3.4 Compostos modelos

Durante os seus trabalhos, MAILHE mostrou que são os ácidos carboxílicos os precursores dos hidrocarbonetos.

Fato semelhante foi citado por CHIA-CHU e SHEN-WU WAN(8), ao observar que o craqueamento de óleos vegetais se inicia a partir da seguinte reação:



onde R', R'' e R''' são radicais $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}$ (exceto no caso do óleo de mamona).

Então, a fim de melhor avaliar a influência do índice de iodo na formação dos hidrocarbonetos, compostos modelos, ácido oléico e ácido esteárico também foram submetidos ao processo.

A tabela-V mostra os resultados dos rendimentos e a análise parcial dos gases.

Composto	%prod. liq.	%resíduo	%prod. gas. (fração relativa em mol)				
			CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
C ₁₇ H ₃₅ COOH	25	5	2,77	1,00	1,48	1,01	1,13
C ₁₇ H ₃₃ COOH	26	7	2,10	1,00	1,57	1,32	1,21

Tabela-V: Craqueamento catalítico de compostos modelos sobre Al₂O₃-γ a 300°C.

Sendo os ácidos muito mais voláteis e reativos do que os óleos vegetais em questão, a reação foi feita a 300°C. Mesmo assim, o rendimento líquido caiu até cerca de 25%. Pode-se observar na tabela-V vários aspectos relacionados com a diferença entre os dois ácidos:

O ácido oléico, com sua insaturação, apresenta um grau de polimerização maior, fato este observado no aumento da quantidade de resíduo.

Devido a baixa temperatura da reação, o grupo C = O ainda permanece no espectro de I.V. dos produtos líquidos. Entretanto, pode-se notar que a intensidade da banda (C = O) é menor nos produtos do ácido esteárico.

Outras informações podem ser obtidas na avaliação parcial do gás do craqueamento. A análise completa está sendo elaborada e inclui CH₄, CO e outros gases mais pesados. A tabela-V mostrou que, utilizando-se C₂H₆ como ponto

de referência o ácido esteárico produziu mais CO₂ e menos produtos C₃ do que o ácido oléico. Essa observação confirma que a saturação do grupo (>C=C<) diminui a reatividade / da cadeia dos ácidos carboxílicos fazendo com que o grupo (-COOH) assumira uma maior importância no processo.

4. Conclusões

A pré-hidrogenação do óleo vegetal mostra ser o índice de iodo um dos fatores de grande influência na formação de hidrocarbonetos a partir do craqueamento catalítico de óleos vegetais.

O craqueamento catalítico de óleos vegetais pré-hidrogenados, apesar de apresentar rendimentos globais menores que o do óleo cru, permite obter quantidades razoáveis de hidrocarbonetos sem a necessidade de outros tratamentos.

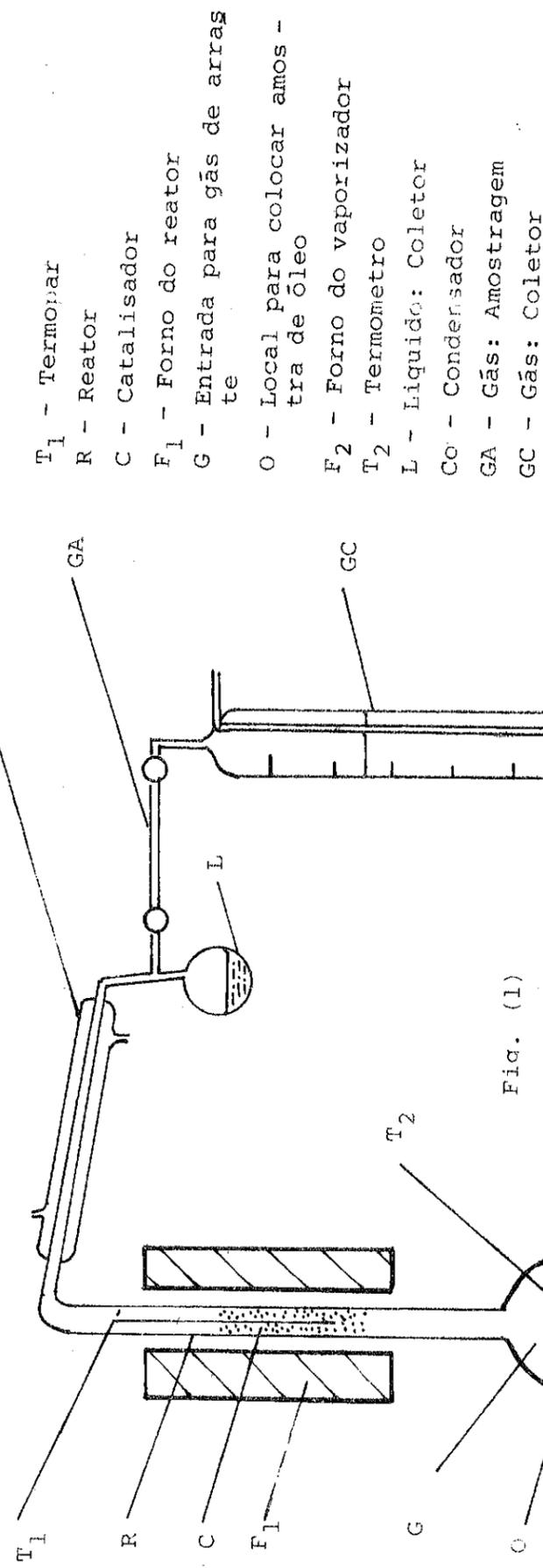
Por outro lado os hidrocarbonetos obtidos a partir de óleos pré-hidrogenados possuem um menor grau de insaturação e pesos moleculares médios maiores, quando comparados aos hidrocarbonetos provenientes do óleo cru.

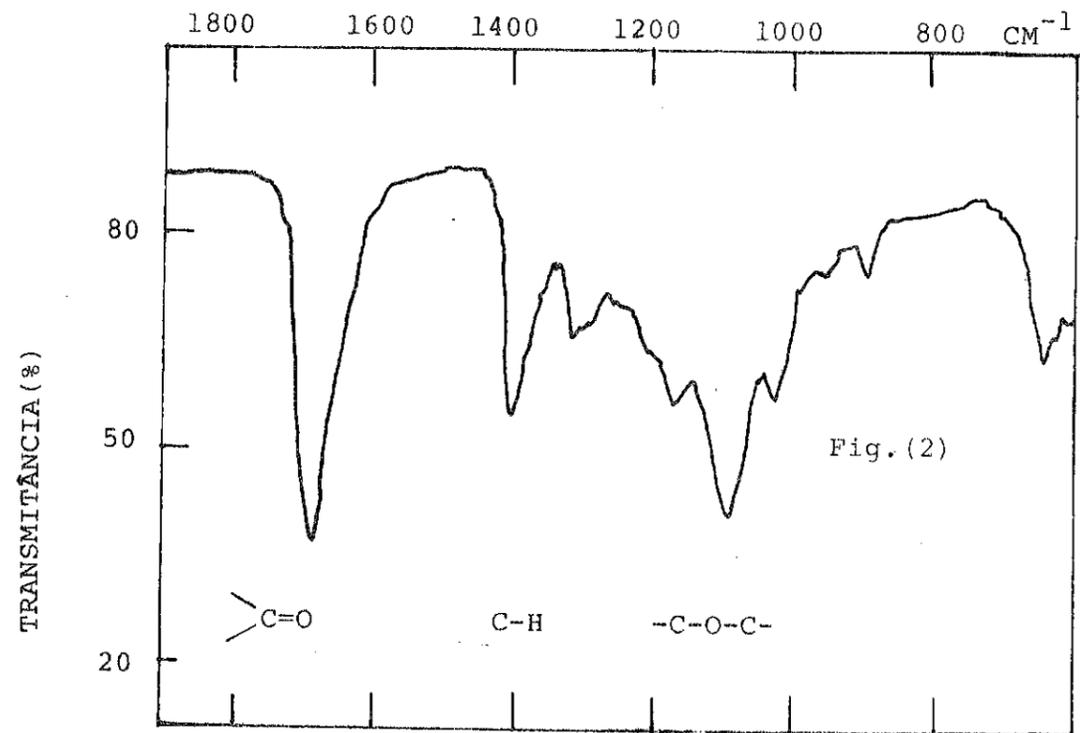
5. Referências

- 1 - K. KOBAYASHI, J. Chem. Ind. (JAPAN), 24, 1 (1921).
- 2 - K. KOBAYASHI, J. Chem. Ind. (JAPAN), 24, 1421 (1921).
- 3 - A. MAILHE, Bull. Soc. Chim., 31, 249 (1922).
- 4 - A. MAILHE, J. Usines Gaz, 47, 65 (1923).
- 5 - A. MAILHE, J. Usines Gaz, 47, 321 (1923).
- 6 - V.G. ARANDA, Ion, 2, 197 (1942).
- 7 - E.C. KOO & SHIU-MING CHENG, Chinese Industry, 1, 231 (1936).
- 8 - CHIA-CHU CHANG & SHEN-WU WAN, Ind. Eng. Chem., 39, 1543 (1947).

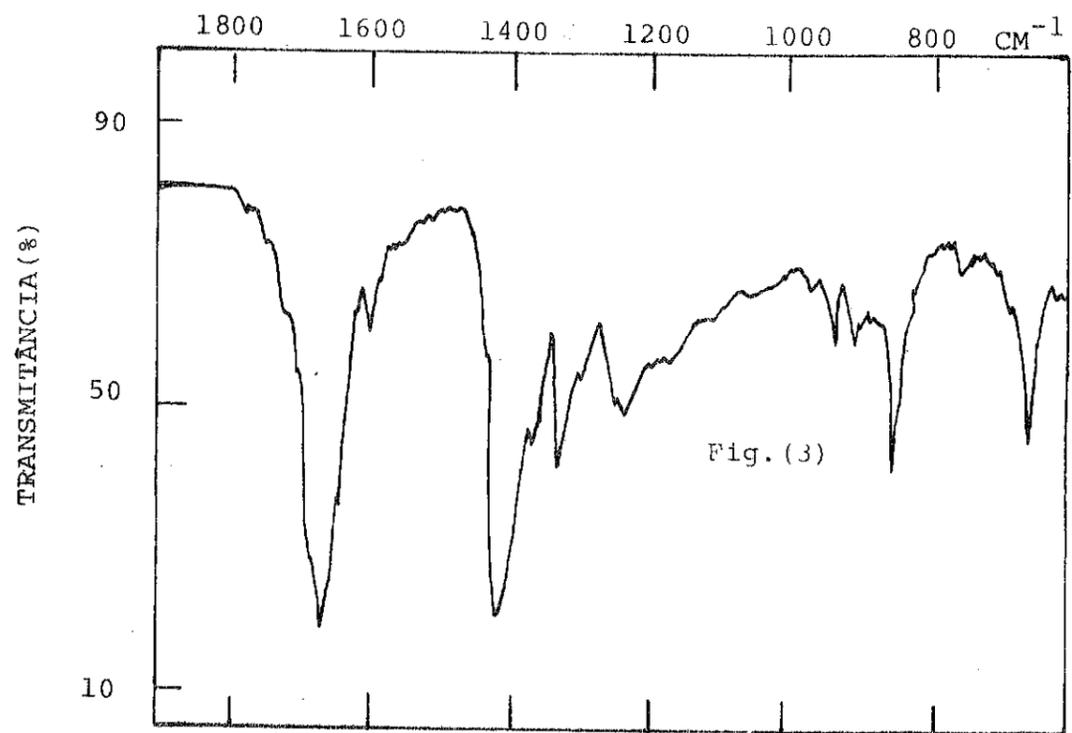
LISTA DE FIGURAS

- Figura-(1): Diagrama do aparelho para craqueamento catalítico
- Figura-(2): Espectro de I.V. do óleo de soja cru
- Figura-(3): Espectro de I.V. dos produtos líquidos a partir do craqueamento térmico do óleo de soja cru a 400°C.
- Figura-(4): Espectro de I.V. dos produtos líquidos obtidos a partir do craqueamento do óleo de soja com índice de iodo-120 sobre Al₂O₃-η a 400°C.
- Figura-(5): Espectro de I.V. dos produtos líquidos obtidos a partir do craqueamento do óleo de soja com índice de iodo-60 sobre Al₂O₃-η a 400°C.
- Figura-(6): Espectro de I.V. dos produtos líquidos obtidos a partir do craqueamento do óleo de soja com índice de iodo-10 sobre Al₂O₃-η a 400°C.
- Figura-(7): Cromatograma simplificado da mistura de hidrocarbonetos proveniente do craqueamento do óleo de soja com índice de iodo-10 sobre Al₂O₃-η a 400°C.
- Figura-(8): Cromatograma simplificado da mistura de hidrocarbonetos proveniente do craqueamento do óleo de soja com índice de iodo-60 sobre Al₂O₃-η a 400°C.

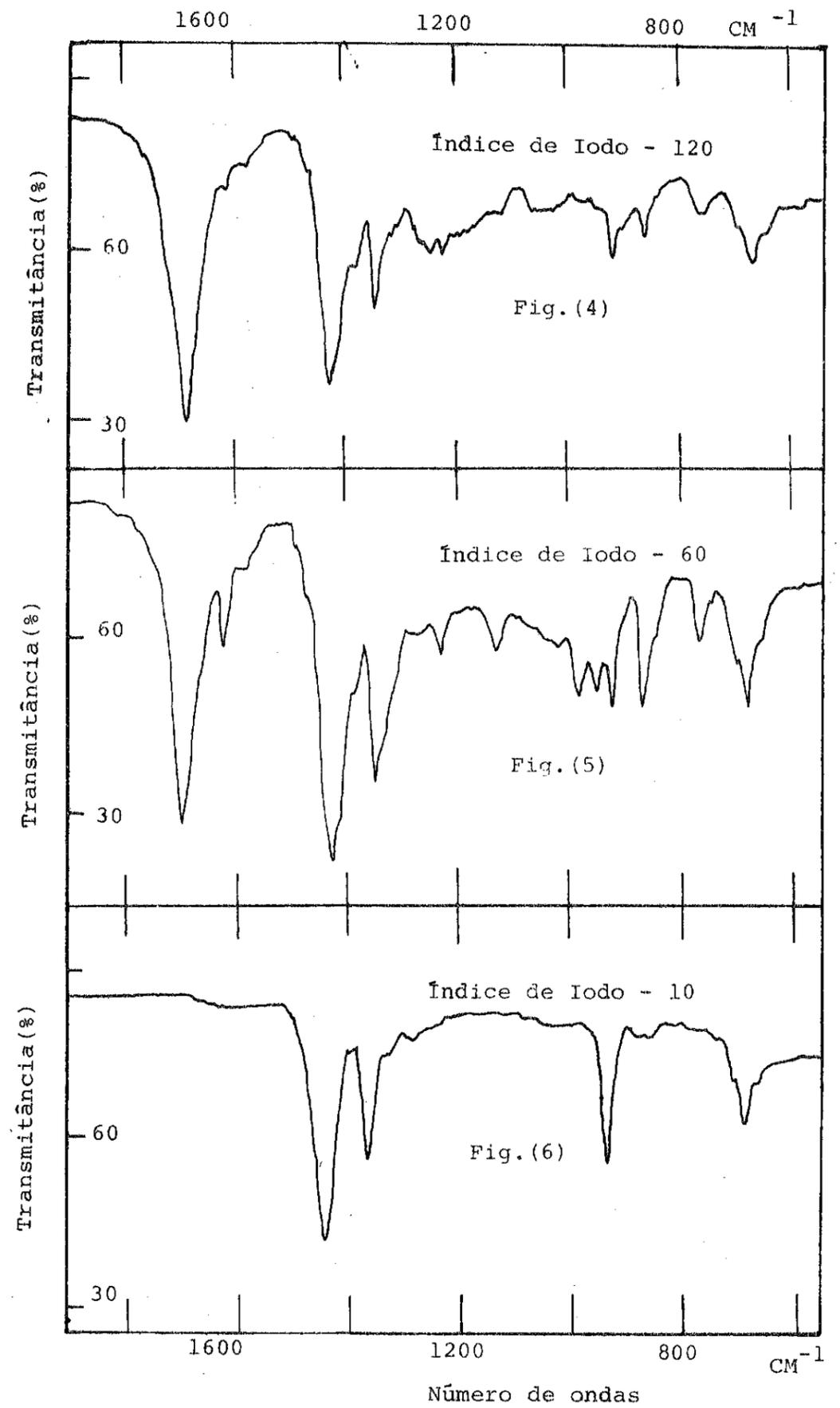




Número de ondas



Número de ondas



ADSORÇÃO DE METANO EM MATERIAIS ADSORVENTES

Valdai Ide

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

Martin Schmal

Consultor do IPT-COPPE/UFRJ

Intensidade (unidade arb.)

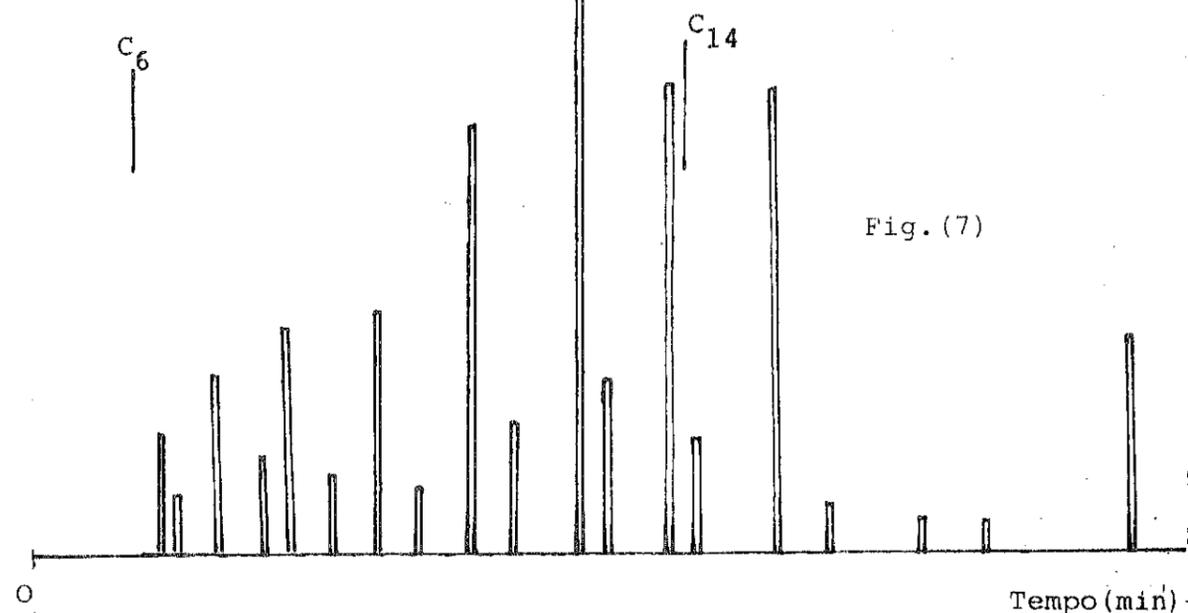


Fig. (7)

Intensidade (unidade arb.)

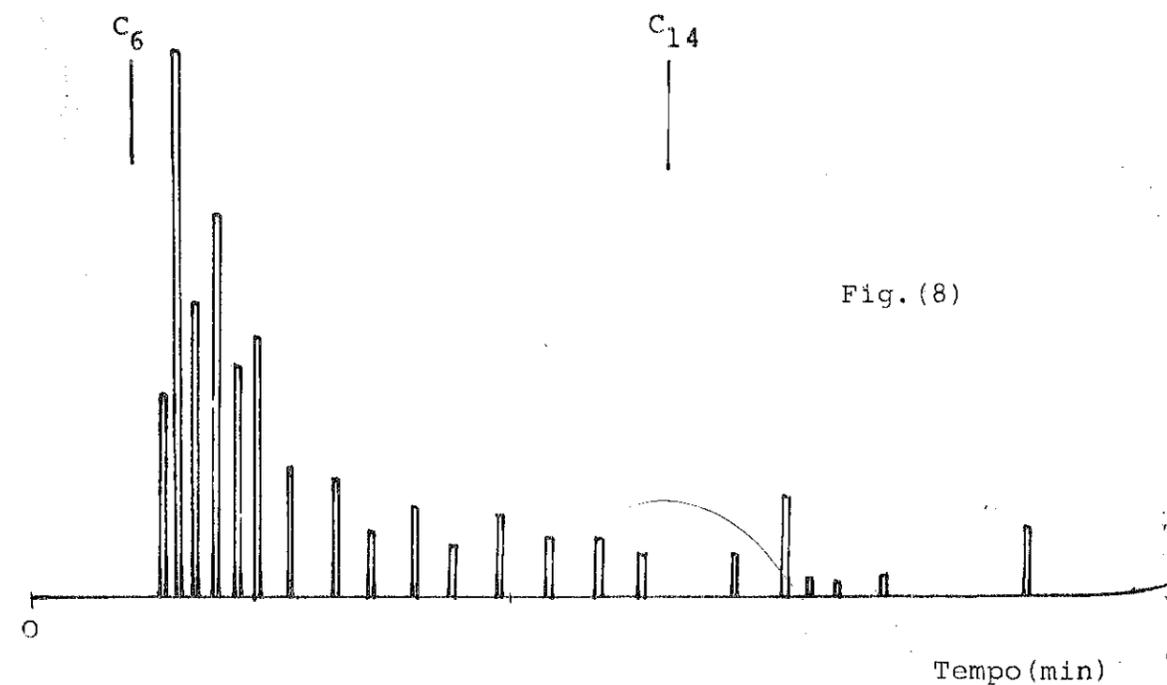


Fig. (8)

1. INTRODUÇÃO

O metano é um dos combustíveis gasosos mais importantes e a sua utilização para combustível em máquinas ou veículos ainda não é praticável devido à dificuldade de armazenamento do metano.

Esta armazenagem requer um volume muito grande a condições ambientes. Sob condições de pressão mais elevada poder-se-ia diminuir o volume, porém há o grande perigo de explosão durante o transporte do metano. Se este gás fosse armazenado na forma líquida à pressão atmosférica, deveríamos manter a temperatura abaixo de -102°C . Porém, esta técnica não é recomendável. Baseando-se nestas considerações que Munson e Clifton propuseram um estudo de armazenamento de gás metano em materiais de grande superfície específica, empregando o método gravimétrico. Foi verificado que os zeólitos e outros suportes naturais apresentam grande capacidade de armazenamento do metano.

Estes autores fizeram um estudo comparativo da capacidade de adsorção de diferentes materiais.

No presente trabalho, pretende-se estudar a adsorção do metano à temperatura ambiente, sobre materiais de diferentes capacidades de armazenamento, bem como a influência da temperatura, pressão e tempo de contacto sobre as taxas de adsorção e desorção de metano. É objetivo ainda preparar zeólitos, caracterizá-los e testar a sua capacidade de armazenamento, bem como utilizar outros materiais naturais como carvão ativado, etc.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foi construído um reator de batelada de 71,3 ml de capacidade e diâmetro interno de 20,9 mm capaz de suportar pressões de até 100 atm e temperatura de 500°C. Uma amostra de cerca de 57 g de material é colocada no reator junto com um tubo central para a melhor distribuição dos gases ao longo do leito da massa de material adsorvente. Fecha-se o sistema e pesa-se. Logo após, é conectado ao sistema de gás e colocado num forno, conforme esquema da figura 1. Inicialmente aquece-se o sistema a uma temperatura de cerca de 400 - 460°C, durante cerca de 4 horas, com vácuo de cerca de 10^{-4} mm Hg, a fim de eliminar a água e demais impurezas do material suporte. A seguir, resfria-se o sistema à temperatura ambiente e determina-se o volume de vazios introduzindo nitrogênio a determinadas pressões durante um período de 3 horas. Pesa-se novamente o sistema e determina-se o volume de nitrogênio nas condições ambientes (CNPT). O nitrogênio é então retirado com o auxílio da bomba à vácuo por cerca de 3 horas, introduzindo-se, em seguida, o gás metano nas mesmas condições de pressão e tempo. Pesa-se novamente o conjunto e calcula-se o volume do metano adsorvido.

3. CATALISADORES

Foram utilizados 3 materiais adsorventes de grande superfície específica, que são os seguintes:

- zeólito de sódio A comercial 4A^o da "Union Carbide".
- zeólito de sódio A preparado em Laboratório.
- carvão ativado 10/20 mesh fornecido pela "Aticarbo ICC ativo".

Os zeólitos de sódio 4A^o, pertencentes ao grupo I são aluminosilicatos cristalinos, tridimensionais, caracterizados pela estrutura tetraédrica de SiO₄ e AlO₄. Os tetraedros são interligados pelos átomos de oxigênio, de tal modo que a proporção de átomos de oxigênio e o total de átomos de alumínio + silício é igual a 2, ou a razão entre O/(Al + Si) = 2.

Foram preparadas sete amostras de zeólito de sódio A, conforme tabela 1, partindo-se de silicato de sódio neutro, contendo 8,8% de Na₂O e 29% de SiO₂ e aluminato de sódio NaAlO₂ contendo 29,8% de H₂O, 31,5% de Al₂O₃ e 31% de Na₂O. Nestas preparações foram variadas algumas condições, principalmente de tempo, temperatura e nucleação. Além disso, fez-se inicialmente uma aná-

lise das matérias primas por espectrografia de emissão e espectrografia de Raio-X fluorescentes, revelando a presença de elementos químicos preponderantes, Si, Na e Al e alguns traços tais como Fe, Al, S, Ca, Ni, Cu, Cl, Zn, Ti, K, Si e Ga.

Foram feitas difrações por Raio-X e os resultados indicaram tratar-se de minerais do grupo dos zeólitos, cuja fórmula química é a seguinte: Na₉(AlO₂)₉(SiO₂)₁₅.27H₂O

A razão entre o número de oxigênio e alumínio + silício é igual a 2, tratando-se, portanto, de um zeólito de sódio tipo A.

A tabela 1 mostra o resumo das condições para as sete preparações e os resultados obtidos por difração de Raio-X. Conclui-se que a 7^a amostra é a que apresentou a melhor cristalização.

As fotos 1 e 2 mostram a forma dos cristais obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de 6.000 vezes de aumento.

O zeólito y, pertencente ao grupo 4, apresenta a unidade celular típica de Na(AlO₂)(SiO₂)_{2,4}.nH₂O.

A razão entre o número de átomos de sódio e o número de átomos de alumínio é igual a 1.

A razão entre o número de átomos de silício e o número de átomos de alumínio está entre 1,5 a 3,0, e finalmente, a razão entre as moléculas de óxido silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (AlO₂) está entre 2,0 a 2,4.

Foram preparadas sete amostras de zeólitos y, segundo as patentes 3227660 e 313007.

Entre essas preparações obtivemos minerais do grupo dos zeólitos, espécie Philipsita, cuja composição química é Na(AlO₂)_{1,6/2,6}(SiO₂)_{2,1/2,8}H₂O, caracterizada por difração de Raio-X, e Analcima, cuja composição química é Na(AlO₂)₂(SiO₂)₂.2H₂O, também caracterizada por difração de Raio-X.

Como podemos verificar a razão entre os átomos destes minerais se enquadram na mesma razão dos átomos de zeólito y anteriormente indicada.

4. RESULTADOS

A figura 8 mostra a isoterma de adsorção do metano no zeólito de sódio 4A^o comercial e para comparação colocou-se o volume de metano armazenado no reator sem material adsorvente em função da pressão e temperatura ambiente. Esta figura mostra claramente o aumento da capacidade de armazenamento do metano em materiais adsorventes de grande superfície específica que por sua

vez depende da pressão de armazenamento. Esta capacidade de armazenamento depende do material utilizado.

Clifton admite que o volume de vazios pode ser dividido em três regiões: o volume ocupado pelo zeólito da super estrutura, o volume dos microporos da super estrutura onde se dá a adsorção e o volume de vazios fora da super estrutura (macroporos). A adsorção verdadeira é aquela que se dá nos microporos da super estrutura e apresenta dificuldades práticas de determinação desse volume. Para a determinação deste volume utilizamos a mesma técnica de Clifton, ou seja, utilizamos um gás que não penetrasse nos poros das moléculas do zeólito. Em nosso caso foi utilizado o gás nitrogênio e assim determinamos o volume de vazios.

As figuras 2, 3 e 4 mostram o volume de metano e nitrogênio, nas CNPT, adsorvidos nos zeólitos de sódio 4A^o comercial, zeólito de sódio A nº 7 e carvão ativado, a diferentes pressões, respectivamente.

Comparando-se os valores obtidos, verifica-se que o zeólito de sódio 4A^o comercial possui maior poder de adsorção do que o zeólito de sódio A nº 7 e carvão ativado, como podemos observar, por exemplo, à pressão de 50 Bar, em que o zeólito de sódio comercial 4A^o adsorve 13,76% a mais do que o zeólito de sódio A nº 7.

As figuras 5, 6 e 7 mostram a quantidade de metano, em grama, adsorvida pelos zeólitos de sódio 4A^o comercial, o zeólito de sódio A nº 7 e carvão ativado, respectivamente em função da pressão, em Bar.

Segundo Munson e Clifton, à pressão de 14 Bar, o zeólito de sódio A utilizado por eles adsorveu 2,55 g de metano, enquanto que o zeólito de sódio 4A^o comercial, utilizado em nosso laboratório adsorveu 2,45 g de metano, usando-se aproximadamente a mesma quantidade de amostra.

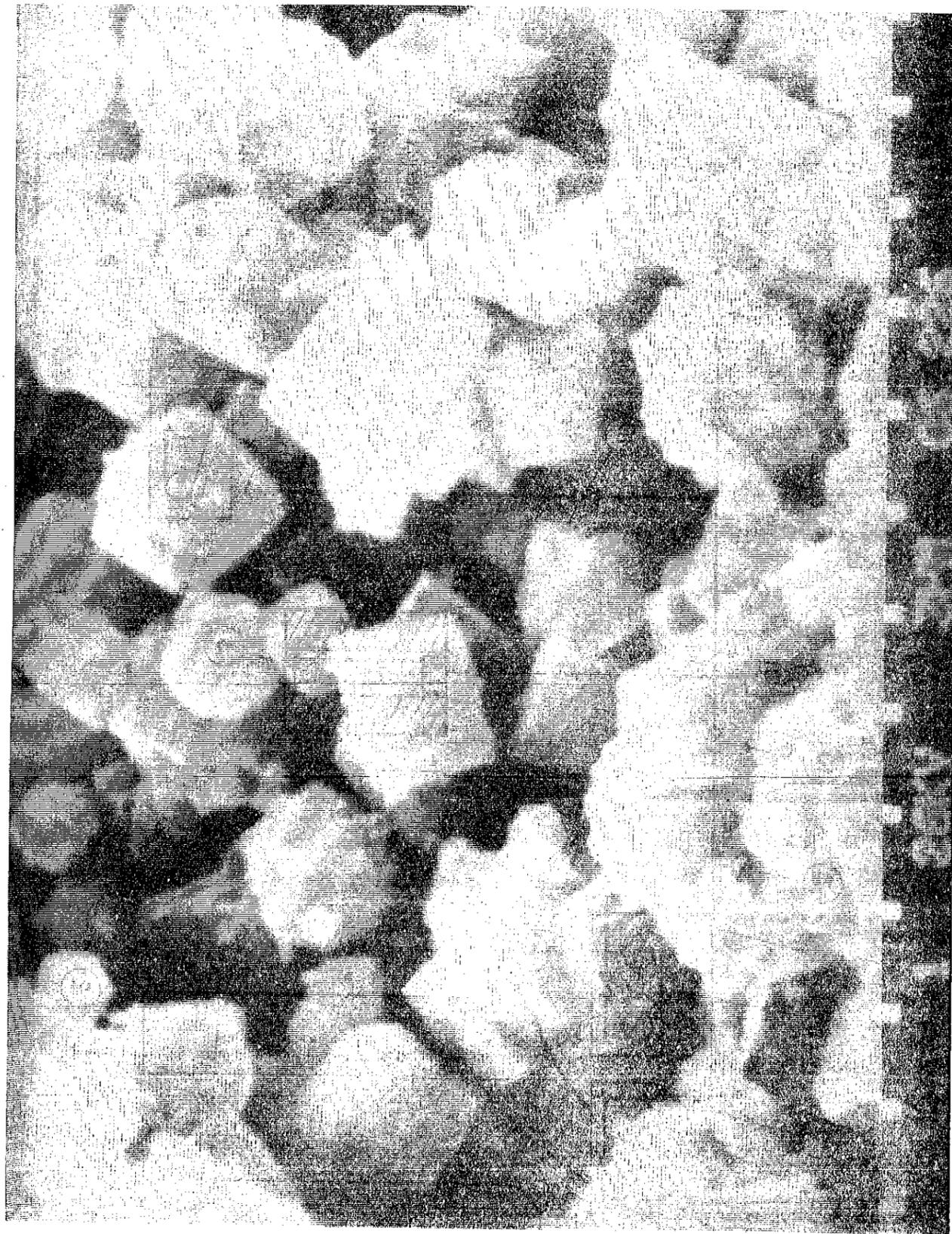
A figura 9 mostra a quantidade de metano adsorvido, em litros, nas condições normais de pressão e temperatura dos materiais ensaiados, zeólitos de sódio 4A^o comercial, zeólito de sódio A nº 7 e carvão ativado, respectivamente, indicando as diferenças entre estes três materiais.

TABELA 1

Zeólitos Condições de preparação	nº 1		nº 2		nº 3		nº 4		nº 5		nº 6		nº 7.	
	Agitação	Tempo de cristalização (h)	Agitador com borbulhamento de ar	Tempo de cristalização (h)	Comum									
Temperatura de cristalização (°C)	13	80	3	90	5	90	7	90	8	90	9	90	7	98
Tipo de estufa	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum
Tempo de secagem (h)	65	80	24	70	8	80	23	100	72	60	48	60	24	100
Temperatura de secagem (°C)	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1
Germe de cristalização (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caracterização por difração de raio X	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O	Cristalino Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O

Observações:

1. Foi acrescentado na fase de cristalização 1% de zeólito de sódio 4A^o comercial, como germe de cristalização, fornecido pela firma "Union Carbide".
2. Não é possível calcular o rendimento do processo porque não conhecemos a pureza do material silicato de sódio neutro.



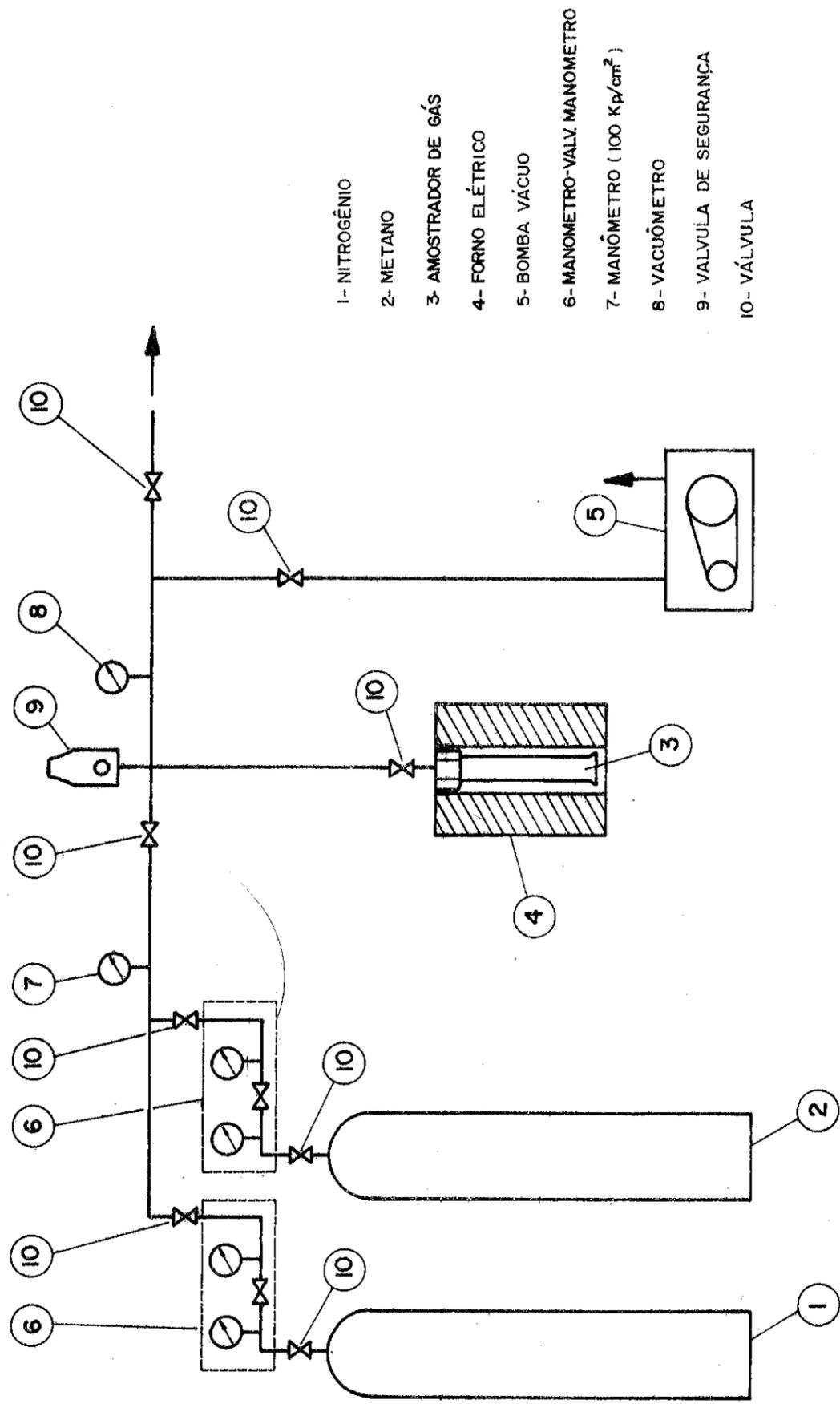


Figura 1 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL

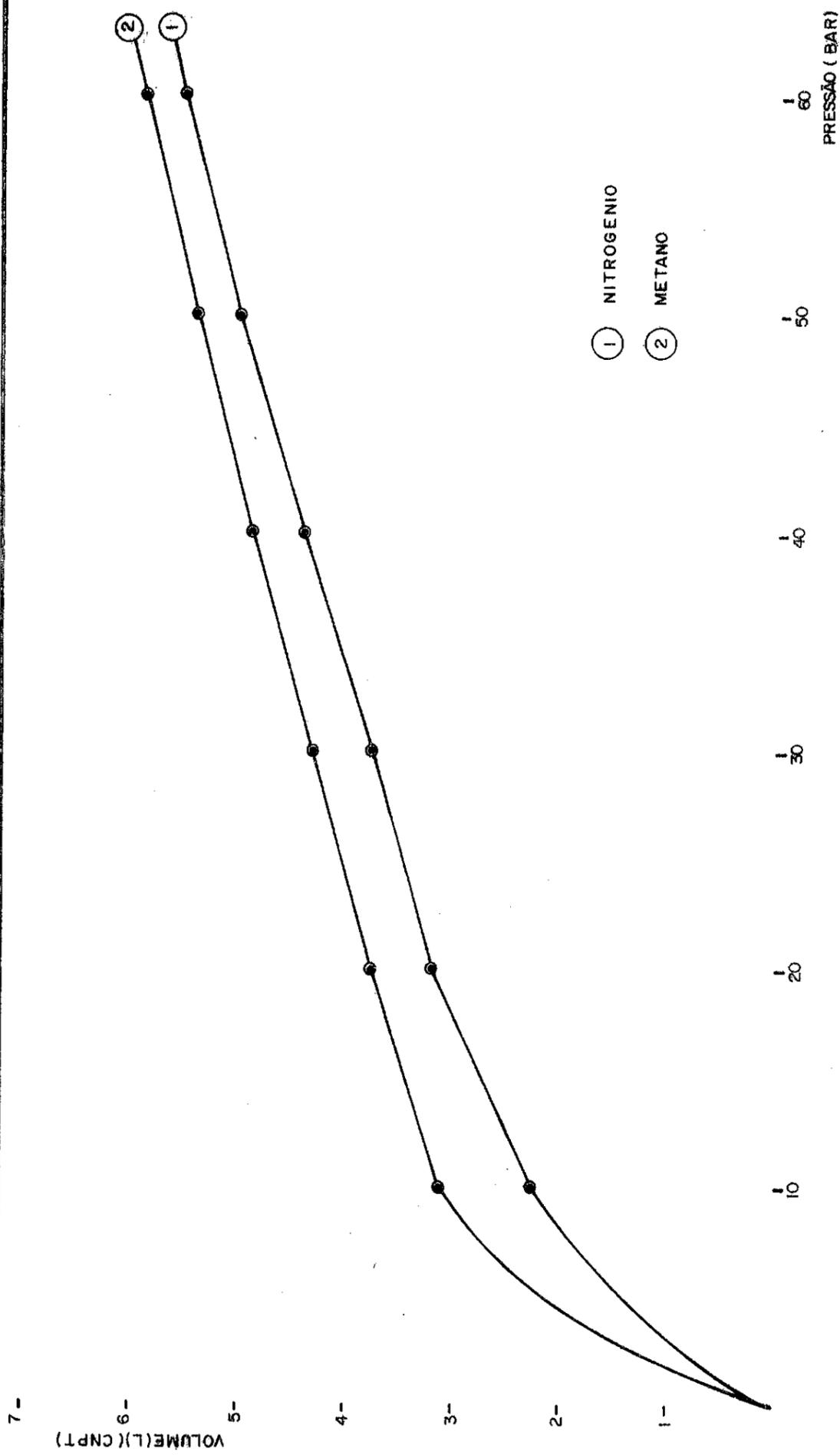


Figura 2 - ZEÓLITO DE SÓDIO 4A COMERCIAL.

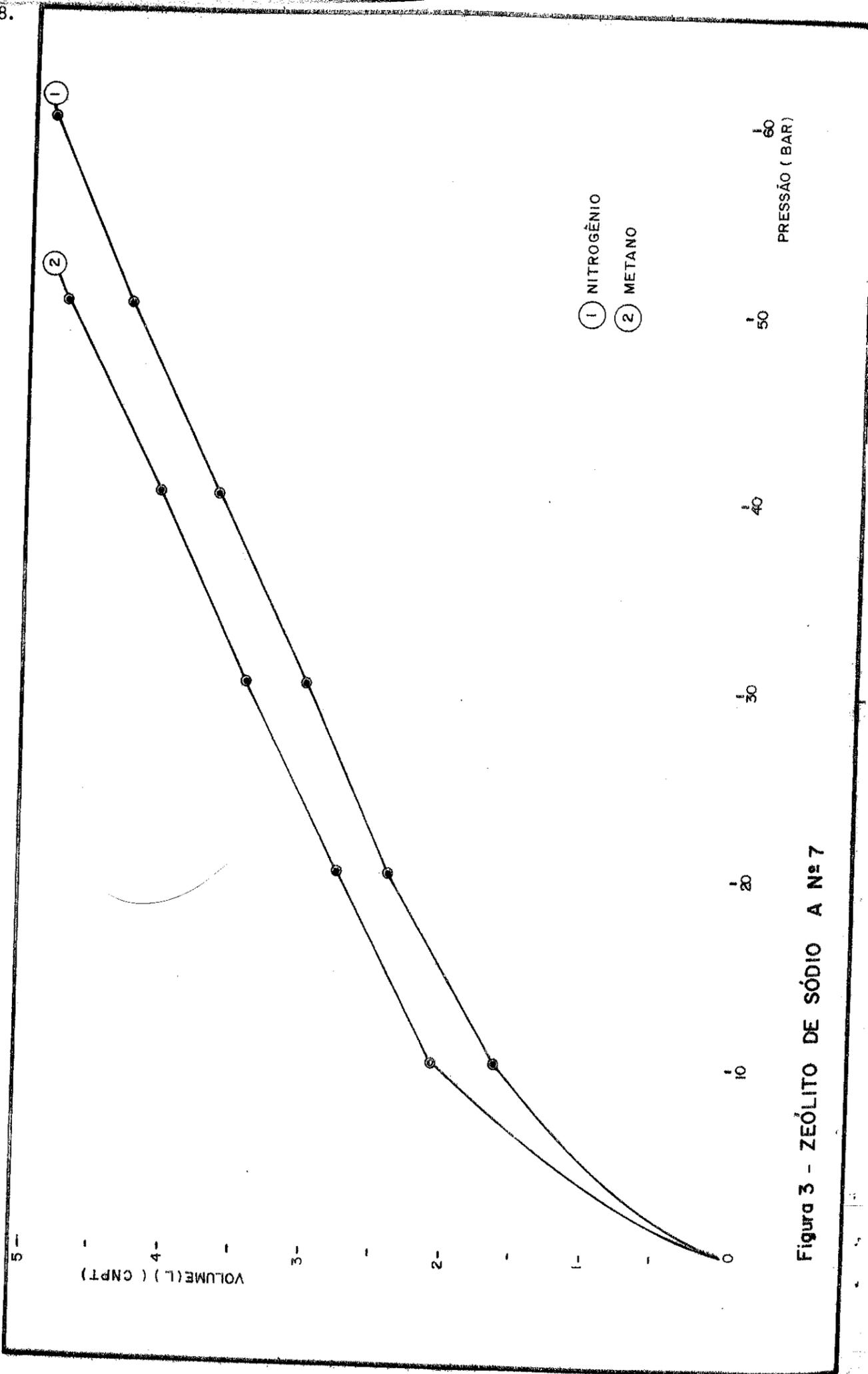


Figura 3 - ZEÓLITO DE SÓDIO A Nº 7

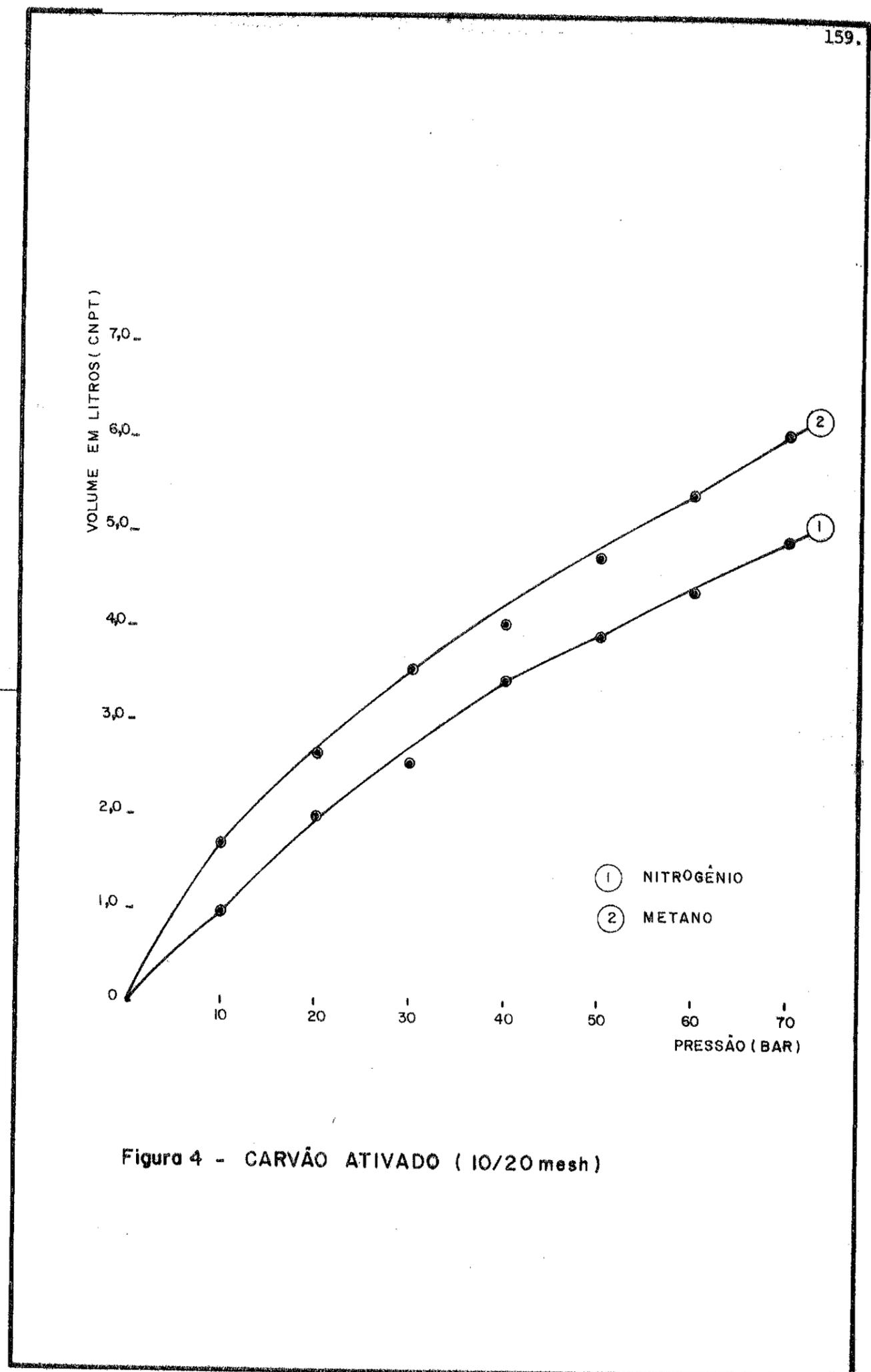


Figura 4 - CARVÃO ATIVADO (10/20 mesh)

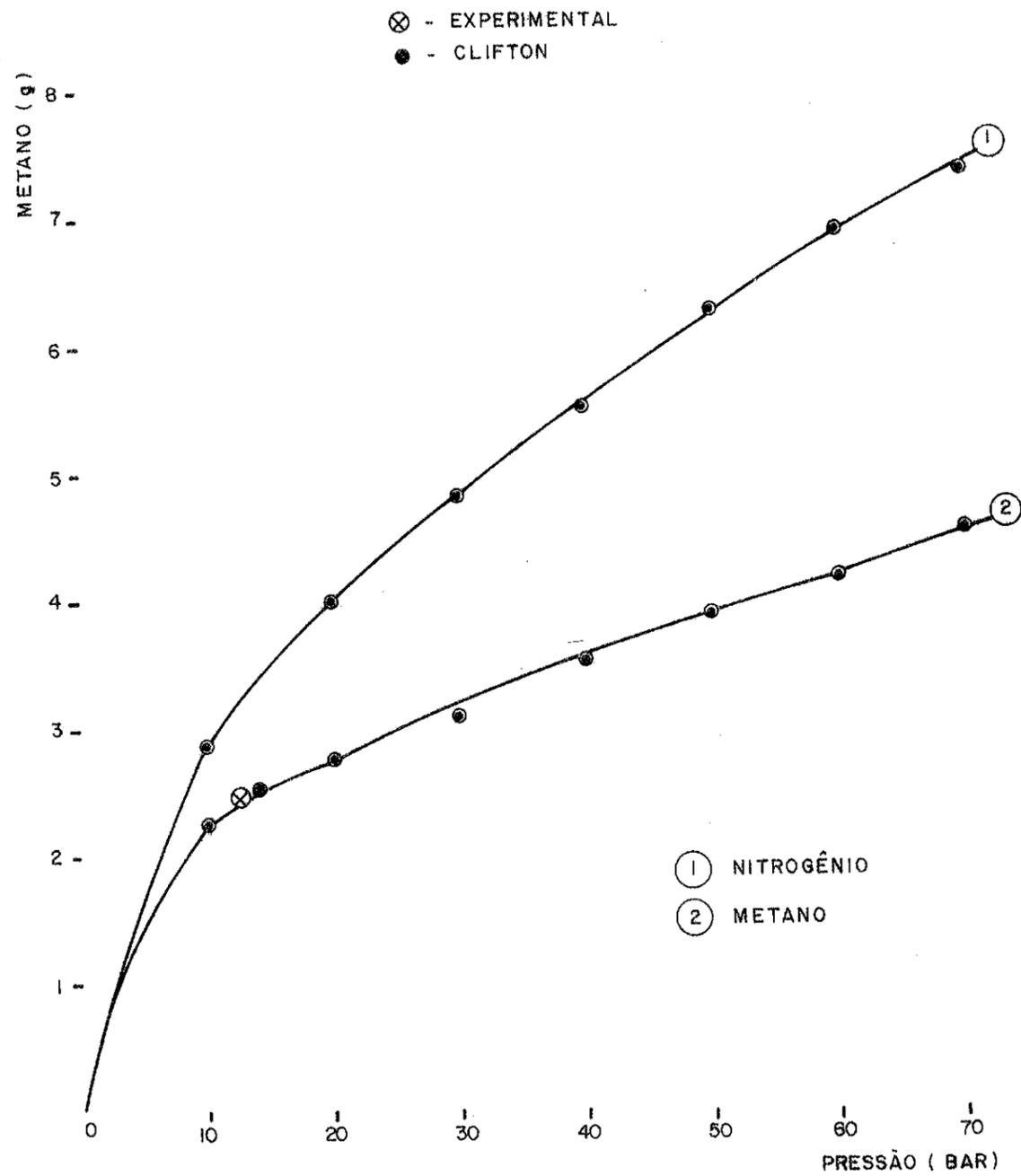


Figura 5 - ADSORÇÃO DE METANO EM ZEÓLITO DE SÓDIO 4A COMERCIAL.

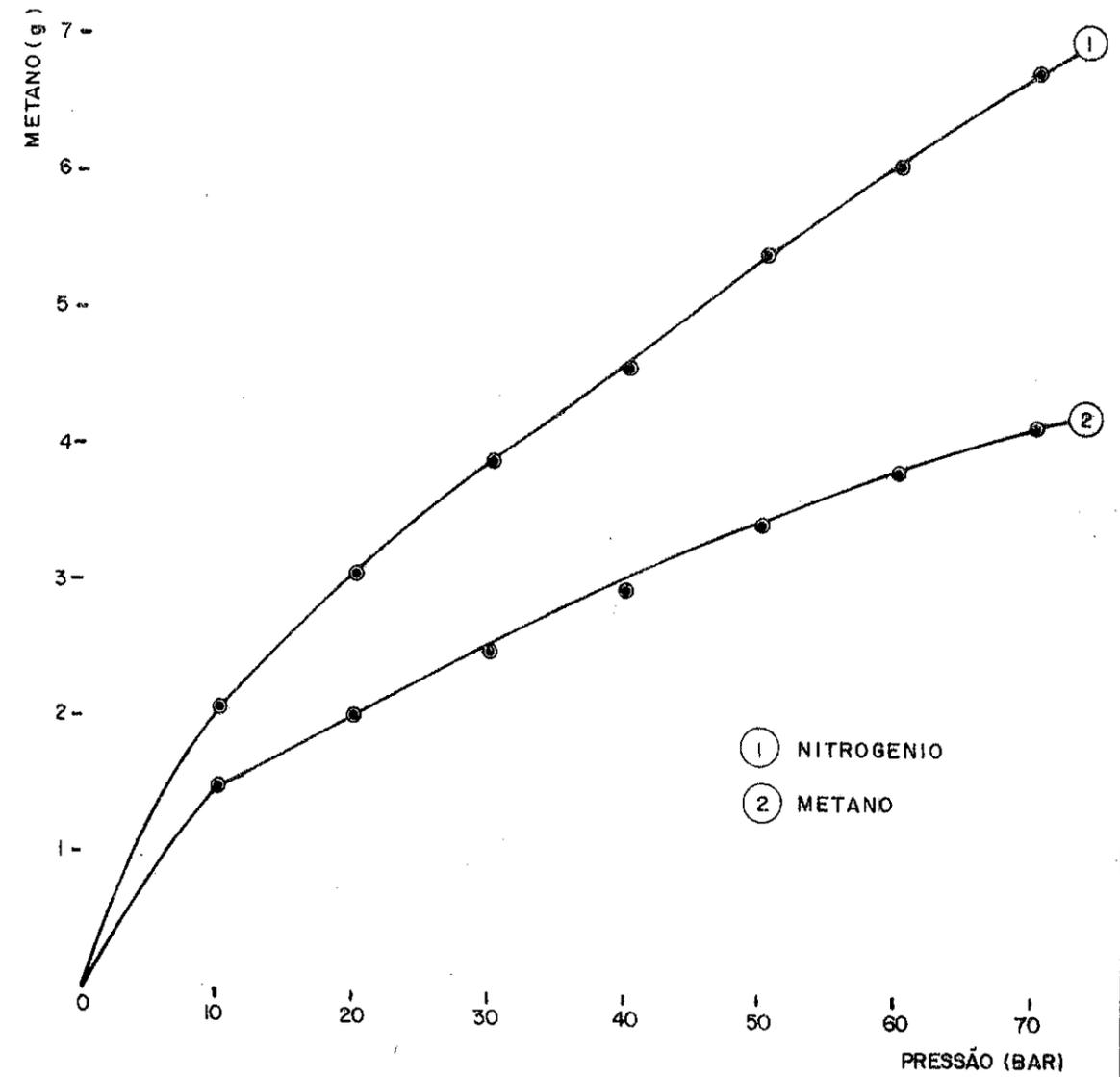


Figura 6 - ADSORÇÃO DE METANO EM ZEÓLITO DE SODIO A Nº7

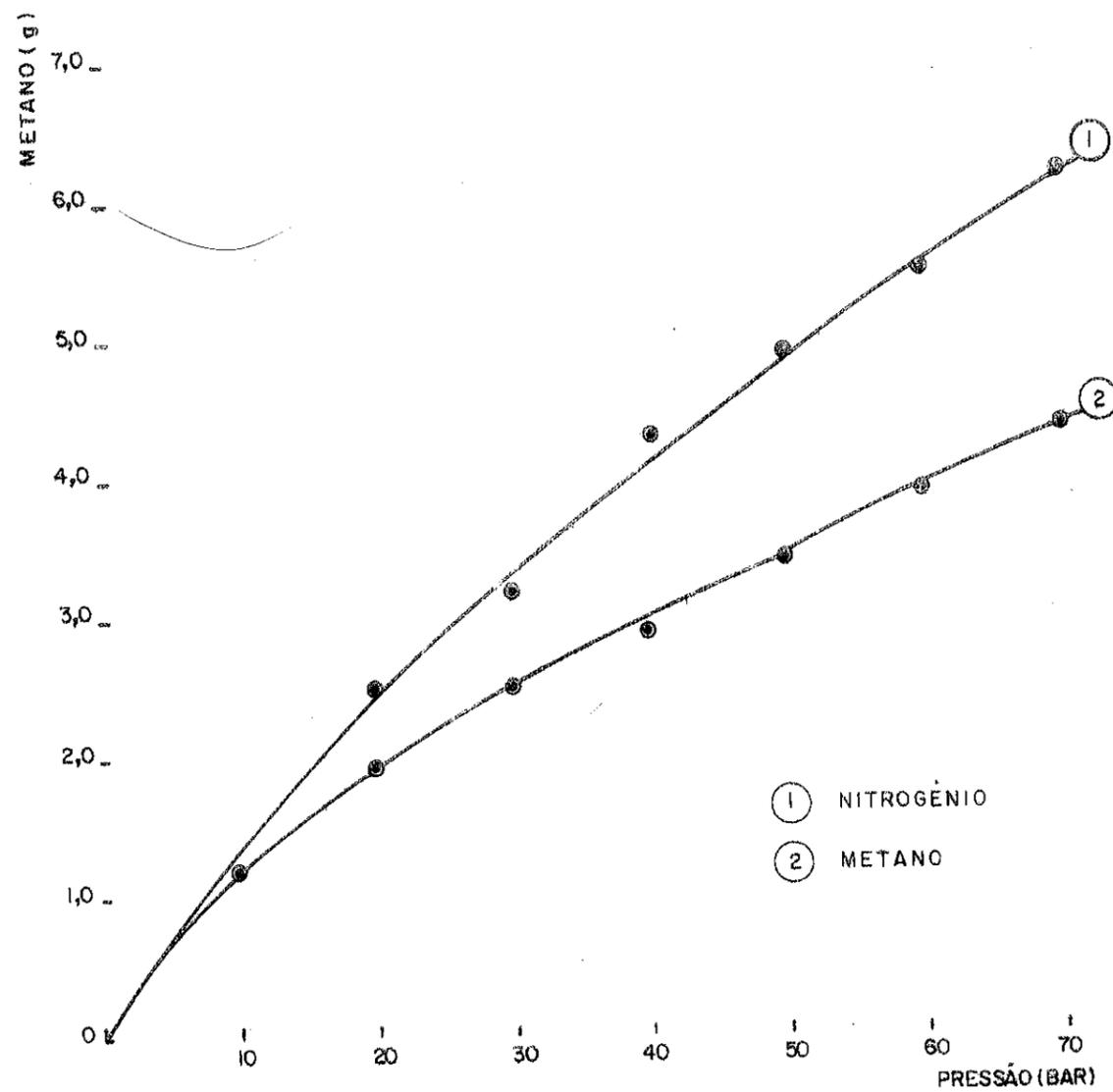


Figura 7 - CARVÃO ATIVADO (10/20 mesh)

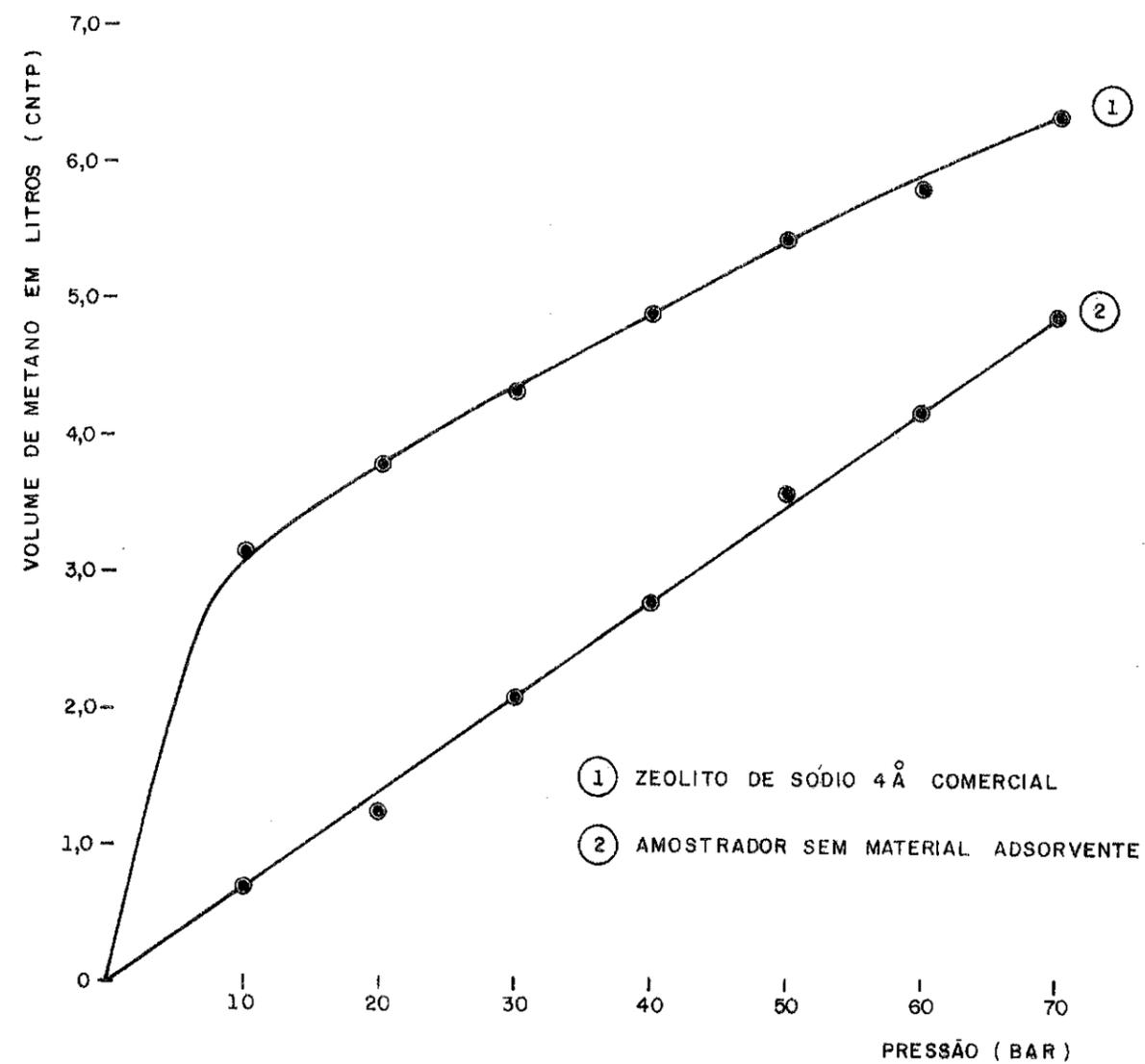
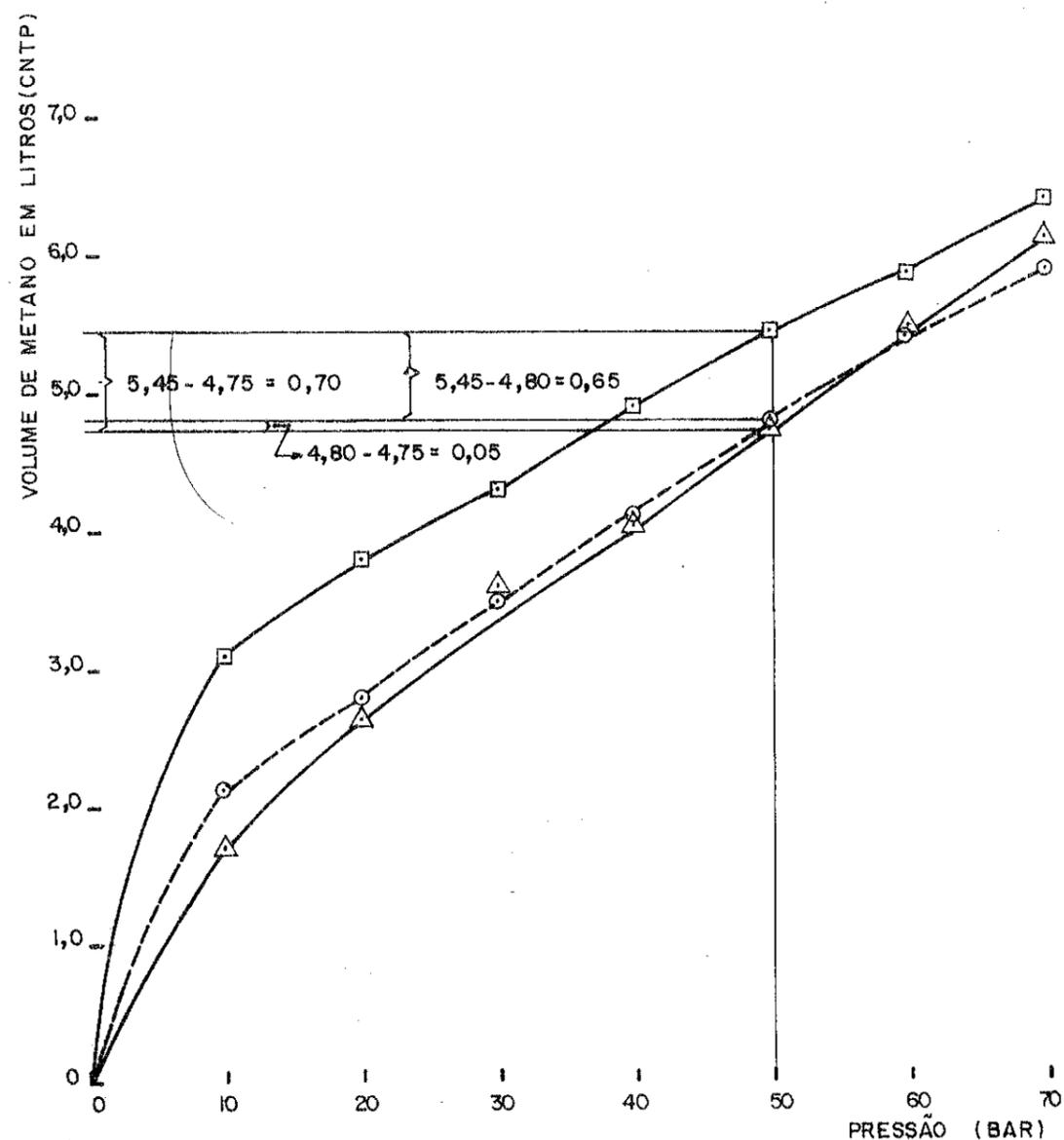


FIGURA 8

**LEGENDA**

- ZEOLITO DE Na 4A COMERCIAL
 ○ ZEOLITO DE Na A Nº 7
 △ CARVÃO ATIVADO

PESO DA AMOSTRA	VOLUME DO REATOR	DIFERENÇAS
57,80 g		□ - △ = 0,70
28,29 g	71,3 ml	□ - ○ = 0,65
22,42 g		○ - △ = 0,05

Figura 9

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALUMINAS PARA DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL

Renata Ghiringhello Sakamoto

Walter Antonio Gomes

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

Tsunekichi Yamabe

Massamitsu Niizuma

Consultores - INSTITUTO DE PESQUISAS
TECNOLÓGICAS/JICA

1. PREPARAÇÃO E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E ALUMINAS

1.1 Introdução

A desidratação catalítica do etanol que já foi usada há mais de 20 anos no país volta a ser pesquisada devido a recente crise de petróleo. Torna-se necessária a produção dos catalisadores pois isto vai interferir na economia do processo.

Como catalisadores dessa reação utiliza-se a alumina que é preparada pela calcinação do hidróxido de alumínio que contém, dependendo da temperatura de calcinação, 0 - 0,5 mol de água por mol de alumina.

São conhecidas 3 espécies de hidróxidos de alumínio ou tri-hidróxidos ou orto-hidróxidos de alumínio, de fórmula $Al(OH)_3$ ou $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ e duas espécies mono-hidratadas ou meta-hidróxidos de alumínio: $AlOOH$ ou $Al_2O_3 \cdot H_2O$ que são formas cristalinas. Temos ainda hidróxidos de alumínio amorfo e a boemita gel que tem baixa cristalinidade.

A tabela 1.1 mostra o nome e a composição dos hidróxidos de alumínio:

TABELA 1.1. - Nome e composição dos hidróxidos de alumínio

NOME MINERAL	COMPOSIÇÃO	ESTRUTURA
Gibbsite ou hidrargelita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Cristalina
Bayerita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Cristalina
Nordstrandita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Cristalina
Boemita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Cristalina
Boemita gel	$Al_2O_3 \cdot 1,5-2.H_2O$	baixa cristalinidade
Diásporo	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Cristalina
Hidróxido de alumínio amorfo	-	Amorfo

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é obtida como produto de combustão do alumínio ou pela calcinação de hidróxido de alumínio ou sais de alumínio derivados de ácidos voláteis. É um pó branco insolúvel em água. É encontrado na natureza como corundum ($Al_2O_3-\alpha$) é opaco e muito duro (aproximadamente 9 na escala de Mohs).

Partindo-se dos hidróxidos de alumínio teremos por calcinação diversas formas intermediárias que nós chamamos às vezes de alumina de transição, antes de obtermos a forma estável α .

As preparações dos catalisadores se tornam complexas por obtermos várias espécies de hidróxidos de alumínio e suas misturas, dependendo dos materiais iniciais, métodos e condições de preparação resultando com os tratamentos térmicos em α alumina, aluminas de transição ou suas misturas.

1.2 Objetivos

Parte 1

O objetivo deste trabalho é selecionar alguns métodos para a preparação de hidróxido de alumínio que apresente um dos únicos tipos de estrutura: boemita, boemita gel, gibbsite e hidróxido amorfo. As preparações serão efetuadas primeiro em escala de bequers (aproximadamente 10g de alumina). Os métodos de preparação que derem melhores resultados serão repetidos em escala de bancada (aproximadamente 250 g de alumina) e os produtos obtidos serão tratados para serem usados como catalisadores na desidratação do etanol.

Parte 2

Efetuar a avaliação dos catalisadores preparados em microreatores quanto à atividade e seletividade como uma pré-seleção para trabalhos posteriores.

1.3 Parte experimental

1.3.1 Preparações em escala de bēquer (10g de alumina)

As preparações dos hidróxidos de alumínio foram baseadas no método de precipitação que é o método mais comum para a preparação de catalisadores por ser o menos trabalhoso, usando-se como matérias-primas, sais de alumínio ou aluminatos alcalinos.

Preparamos diversas espécies de hidróxidos de alumínio. Como podemos observar na tabela 1.2.

Preparamos a bayerita pelo método do envelhecimento do gel (método 1/1) (1) e uma outra amostra de Bayerita onde introduzimos algumas modificações (método 1/2).

A Boemita gel foi preparada por diversos métodos (método 2/1, 3/1, 3/2, 4/1 e 4/2) (2,3,4). Com algumas modificações do método 2/1 obtivemos o hidróxido de alumínio amorfo (método 2/2).

Todas as amostras preparadas foram caracterizadas quanto às propriedades químicas e físico-químicas considerando-se também a filtrabilidade, facilidade de lavagens e outros aspectos conforme a tabela 1.2.

Discussão dos resultados das preparações em escala de bequers

- Influência do PH

Podemos observar que existe uma relação entre condições de precipitação e o tipo de hidróxido de alumínio obtido. O pH é um desses fatores, cada tipo de hidróxido precipita principalmente em determinado pH. (A temperatura também é um fator importante na precipitação; no nosso caso, todas as preparações foram efetuadas a temperatura ambiente).

- Filtração e lavagens

Em todos os casos não encontramos dificuldades na primeira filtração do precipitado.

Quando as impurezas (produtos iônicos) são removidos do precipitado pelas sucessivas lavagens algumas vezes tivemos problemas na filtração.

No caso da Bayerita e Gibsita que são substâncias cristalinas, não tivemos problemas na filtração. No entanto, a dificuldade apareceu durante as lavagens do gel amorfo e da Boemita gel, por causa disso, devemos ajustar o pH da solução para 8,5.

O gel amorfo só conseguimos lavar por centrifugação.

- Análises Químicas

Os hidróxidos de alumínio obtidos foram identificados / quanto a composição química por espectrofotometria de emissão raio-X fluorescente e análise quantitativa por absorção atômica de alguns elementos arbitrariamente selecionados (sódio e ferro).

- Difração de raio-X

Os difractogramas de raio-X dos hidróxidos de alumínio obtidos foram utilizados para a caracterização do tipo de hidróxido.

A figura 1.1 nos mostra os difractogramas correspondentes a cada tipo de hidróxido.

- Análise termo-gravimétrica e termo-diferencial

Estas análises foram usadas como um método auxiliar para identificação da difração do raio-X.

Pelos difractogramas do raio-X, podemos observar somente uma fase nos produtos obtidos, boemita, boemita gel, bayerita e gibsita; mas não podemos diferenciar a presença do gel amorfo pelos difractogramas.

Bayerita e Gibsita apresentaram um pequeno pico endotérmico a 130°C no termograma.

Isto nos faz supor que estes hidróxidos cristalinos têm uma pequena porcentagem de fase amorfa.

O pico a 300°C caracteriza os hidróxidos cristalinos, gibsita e bayerita; o pico a 450°C é atribuído à decomposição por desidratação da boemita gel, e o pico a 130°C é devido à retirada da água aderida a boemita gel.

A figura 1.2 nos mostra as curvas características de cada hidróxido.

Nossas amostras foram analisadas segundo todos esses aspectos, como pudemos observar pela tabela 1.2. A partir desses dados pudemos selecionar os métodos 1/2, 4/2, 4/3 e 5/1, que nos deram melhores resultados segundo:

- filtrabilidade
- rapidez das lavagens
- produtos não contaminados por outros hidróxidos
- facilidade de preparação.

* Devido ao alto teor de sódio da gibsita, após calcina-las, lavamos com solução de ácido acético.

1.3.2 Preparação em escala de bancada do Hidróxido de Alumínio e Alumina (200 g de alumina)

Efetuamos várias preparações segundo os métodos 1/2, 4/2, 4/3 e 5/1, em escala de bancada.

A tabela 1.3 nos mostra cinco preparações efetuadas em escala de bancada com as mesmas análises de caracterização feitas em escala de bequers além da calcinação, difração de raio-X e área superficial dos óxidos obtidos.

A calcinação é muito importante, pois dependendo da temperatura obteremos produtos diferentes a partir de um mesmo hidróxido.

A figura 1.4 nos mostra os difractogramas característicos das diferentes aluminas.

Pela figura 1.5 podemos observar que os dados de área superficial que obtivemos para cada tipo de alumina estão coerentes com os dados da literatura, exceto a χ Alumina.

Essas cinco amostras depois de empastilhadas foram avaliadas em micro-reatores.

TABELA 1.2.
ESCALA DE BEQUERS

MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	REAGENTES		pH FINAL	OBSERVAÇÃO	FILTRAÇÃO DO ppt	LAVAGEM	EMISSION DE RAIOS-X FLUO.	DIFRAÇÃO RAIOS-X	ANÁLISE QUANTITATIVA
	SOLUÇÃO	PRECIPITANTE							
1/1	NH ₄ OH	Al(SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Alcalino	Diluição a pós a precipitação	rápida	10x sol. NH ₄ OH + 2 x água	Al/Cr, Fe, Si // Ni, Mn, Cu, Ca, Mg, Ga, Zn Ti, P, Cl, K	Bayerita + Gibsita (pequena quant.)	Cr: 0,10% Fe: 0,50% Si: 0,10%
1/2	NH ₄ OH	Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Alcalino	Diluição a pós a precipitação	rápida	3x sol. NH ₄ OH 2 x água	Al/Cr, Fe, Si // Ga, Cu, Mg, Ca Ti, Cl	Bayerita	Cr: < 0,01% Fe: 0,03% Si: < 0,01%
2/1	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	NH ₄ OH	Levemente alcalino	-	rápida	4 x água	Al/Fe, Si, S Ti, Ca, K, Cu Mg	Boemita gel	-
2/2	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	NaOH	Levemente ácido	-	rápida	4 x água 2 últimas centrifug.	Al/Zn/Fe, Cu, Ga, Si, S P, Ca, K	Produto amorfo	Zn: 0,003% Na: 0,01%
3/1	(NH ₄) ₂ CO ₃	NaAlO ₂ + Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Levemente alcalino	-	rápida	2x sol. (NH ₄) ₂ CO ₃ 2x sol. NH ₄ OH 1 x água	Al/Zn, Fe // Si, Cu, Ga, S, Ca Ti, K	Boemita gel	Fe: 0,02% Zn: 0,11% Na: 0,02%
3/2	(NH ₄) ₂ CO ₃	NaAlO ₂ + Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Alcalino	-	rápida	2x (NH ₄) ₂ CO ₃ ebulição 2x NH ₄ OH	Al/Si, Cu, Fe, Ca Cr, Mg, Zn, Ga Ni, K	Boemita gel	
4/1	HCl	NaAlO ₂	Alcalino	Após filtração, secagem em estufa a 110°C	rápida	3x NH ₄ OH 2 x água	Al/Si, Ca, Fe Cu, Cr, Ga, Mg, Zn, Ni Ti, S, Cl, K	Boemita gel	
4/2	HNO ₃	NaAlO ₂	Alcalino	Após filtração, secagem em estufas a 110°C	rápida	2 x NH ₄ OH 1 x NH ₄ OH 2 x água muito lenta	Al/Si, Fe, Mn S, Ti, Ca, Cu, K, Cr, Ca, Mg e Na.	Boemita gel	

TABELA 1.2.

ESCALA DE BEQUERS (CONTINUAÇÃO)

MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	REAGENTES		pH FINAL	OBSERVAÇÃO	FILTRAÇÃO DO ppt	LAVAGEM	EMISSION DE RAIOS-X FLUO.	DIFRAÇÃO RAIOS-X	ANÁLISE QUANTITATIVA
	SOLUÇÃO	PRECIPITANTE							
4/3	HNO ₃ + HCl	NaAlO ₂	Alcalino	Após lavagem submetido a tratamento hidro-térmico	rápida	3 x NH ₄ OH 2 x água	Al/Fe, Zn, Ga, Si, Va, Ti Ca, Cl, K, Mg	Boemita	
5/1	NaAlO ₂	Semente Al(OH) ₃ "Riedel"	fortemente alcalino	Hidrólise por 48 h a 40-60°C	rápida	4 x sol HAC 1 x água	-	gibsita	Na=0,72% Fe= 0,007%

TABELA 1.3.
ESCALA DE BANCADA

PREPARAÇÃO	REAGENTES		pH	LAVAGENS	ANÁLISE ANTES DA CALCINAÇÃO			ANÁLISE APÓS A CALCINAÇÃO			OBSERVAÇÃO
	SOLUÇÃO	PRECIPITANTE			QUALITAT.	DIFRAÇÃO	QUANTIT.	QUANTIT.	DIFRAÇÃO	ÁREA SUPERF. m ² /g	
Gibbsita	Aluminato de Na + Al ³⁺ (merck)	Semente Al(OH) ₃ Friedel	Fortemente alcalino	4xsol. amonia 1 x H ₂	Gibbsita			Fe < 0,01% Na = 0,02%	X Alumina	136	
Bayerita	NH ₄ OH	Al(NO ₃) ₃	Alcalino	4xsol. amonia 1 x H ₂ O	Bayerita	Al/Si, Cu, Ni, Ti, Ca, Mg, K, Ga, Cr	Fe = 0,01% Na = 0,004% Zn = 0,002%		η Alumina	185	
Boemita	HNO ₃	NaAlO ₂ Al ₂ O ₃ (merck)	Ligeiramente alcalino	4xsol. amonia 1 x H ₂ O	Boemita gel	Al/Si, Ga, Mg, Cr.	Na = 0,003% Fe = 0,003%	Na = 0,008% Fe = 0,014%	γ Alumina	115	Submetidos a tratamento hidrotérmico
Boemita gel	HNO ₃	NaAlO ₂ Al ₂ O ₃ (merck)	Ligeiramente alcalino	4xsol. amonia 1 x H ₂ O	Boemita gel		Fe = 0,0086% Na = 0,013%	Fe = 0,010% Na = 0,027%	calcinada boemita gel	267	
Hidróxido de Alumínio Comercial				Após calcinação sol. NH ₄ HCO ₃ pH = 7,8-2x				Fe < 0,01% Na = 0,02%		177	

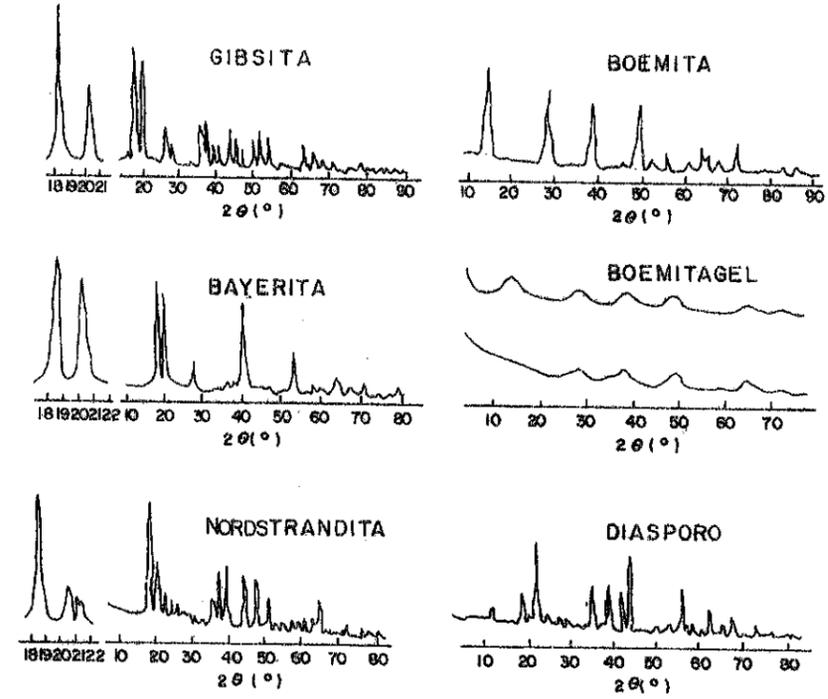


Figure 1.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO.

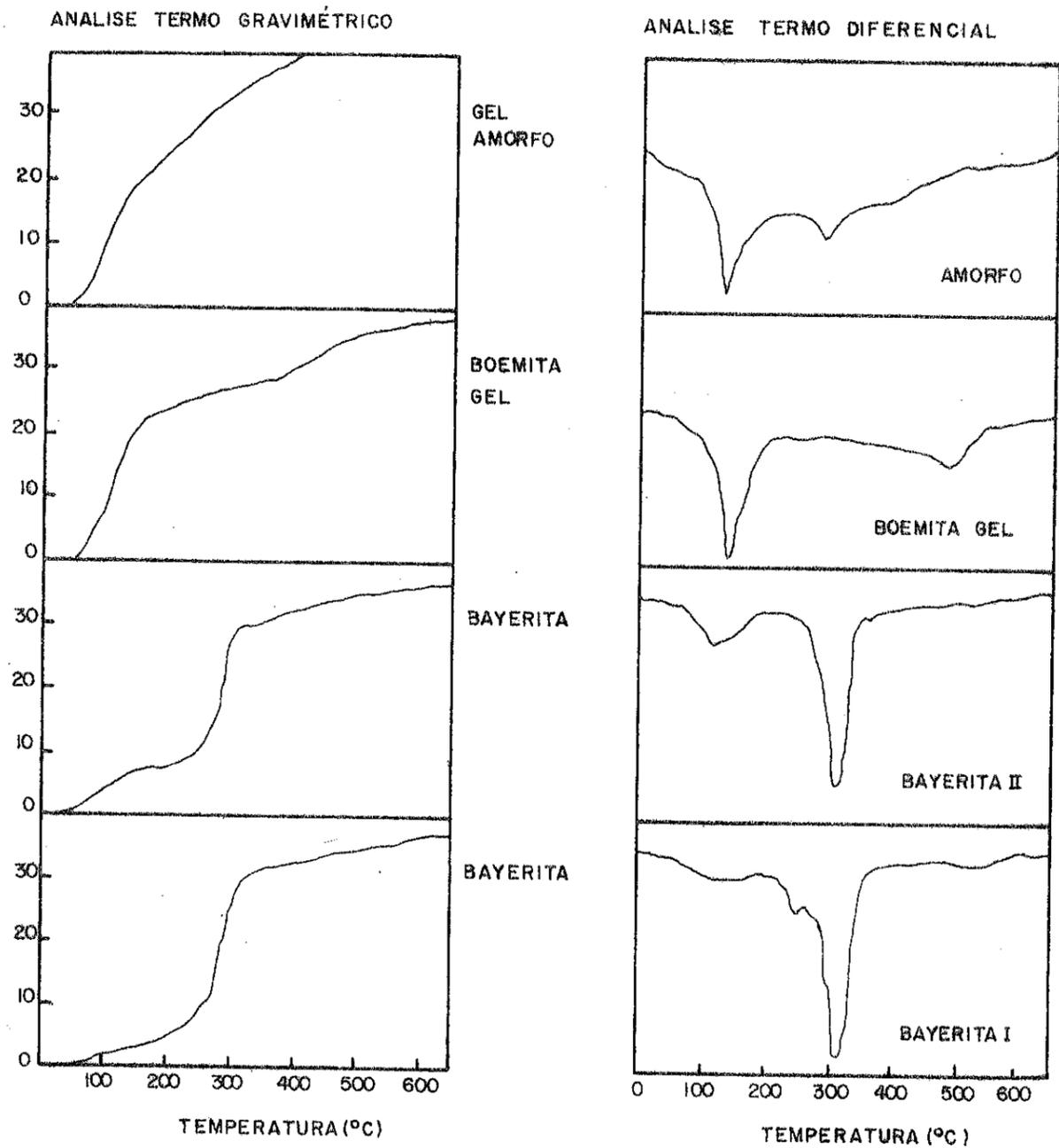


Figura 1.2- ANALISE TERMO DIFERENCIAL E TERMO GRAVIMÉTRICA.

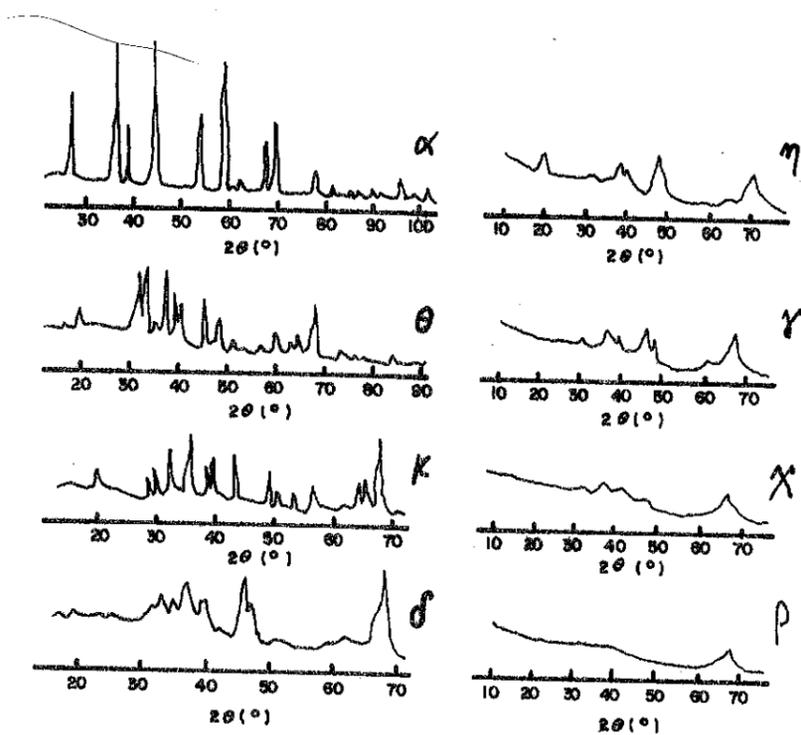


Figura 1.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS ALUMINAS

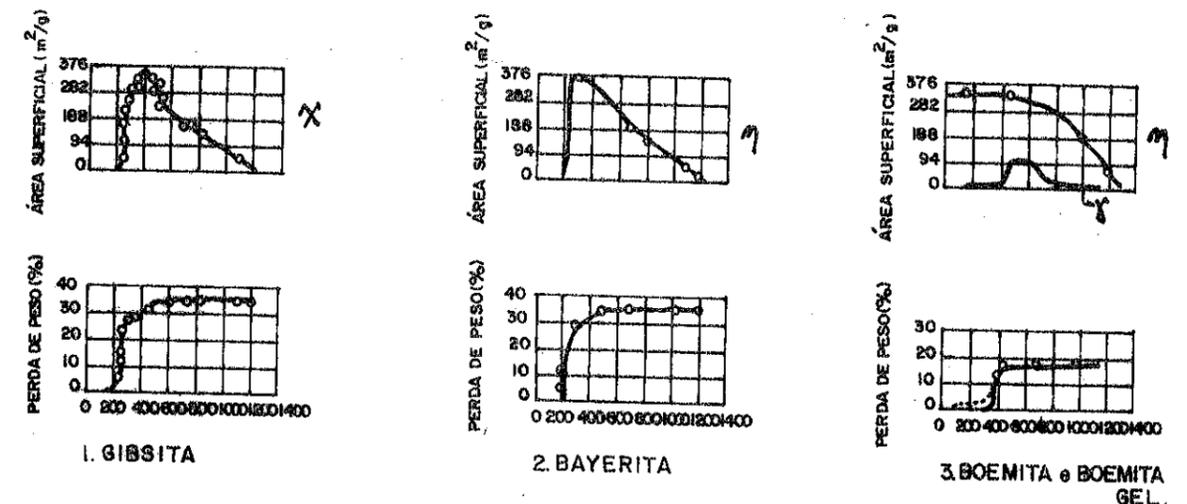


Figura 1.5- ÁREA SUPERFICIAL DAS ALUMINAS.

2. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES EM MICRO-REATOR

2.1 Equipamento da avaliação com o micro-reator

Os testes em micro-reatores permitem uma avaliação da eficiência dos catalisadores aproximando-se algo das condições de operação industrial.

O micro-reator e os elementos complementares do processo estão esquematizados na figura 2.1.

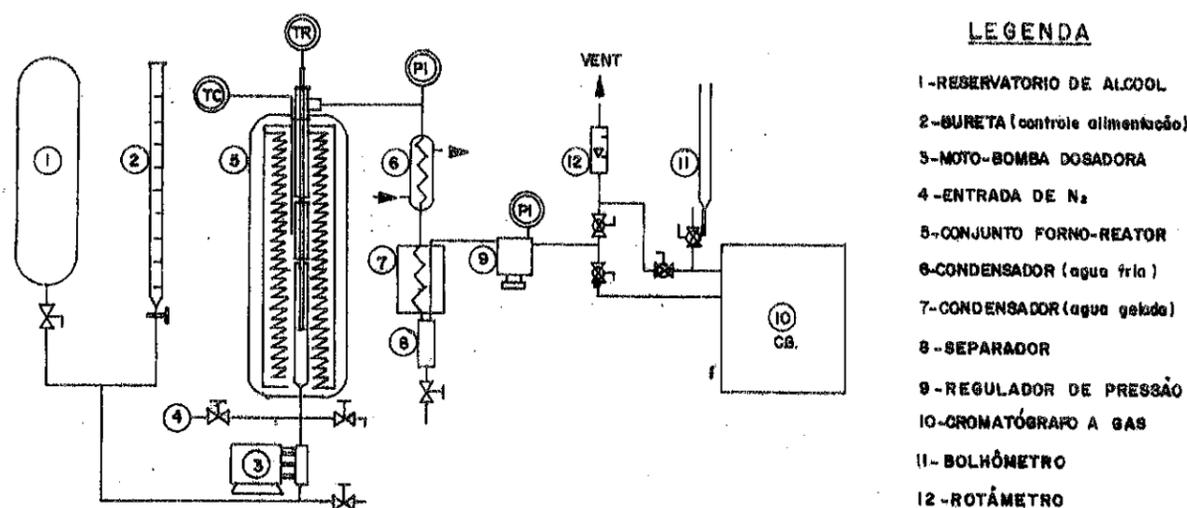


Figura 2.1 - ESQUEMA DO MICRO-REATOR E ELEMENTOS COMPLEMENTARES DO PROCESSO.

Esse equipamento foi montado para atender também a outros ensaios, por exemplo, para constituir o primeiro degrau da ampliação de escala, quando solicitado por clientes do IPT. Substituindo-se o reator por outro de maior capacidade, poderá dar resultados intermediários a essa primeira etapa e um outro processo piloto completo, existente desde 1978.

Os elementos percorridos pelos gases e a tubulação é de aço inoxidável 304, com conexões "hi-seal". Excetuando o separador (item 8, figura 2.1) e os manômetros que podem ser facilmente substituídos, pode-se trabalhar sob pressões de até 30 kgf/cm².

A pressão pode ser regulada a um dado nível e então é mantida constante pelo regulador de pressão ("back pressure regulator" item 9, Figura 2.1). A bomba dosadora permite uma regulação contínua de vazões desde aproximadamente zero até 120 ml/h. O micro-reator é tubular, de 1/2 polegada (diâmetro interno 10,7mm). É atravessado pelo poço coaxial como se vê na figura 2.1. Dentro deste, percorre o termopar que comanda um registrador de temperaturas. O leito catalítico, com 10,6 cm de altura, é ajustado em posição constante, com auxílio de calços contendo placas perfuradas, para distribuir os gases na entrada do leito fixo.

2.2 Descrição dos ensaios com o micro-reator

Cada ensaio consistiu de:

- a. Separação da fração de partículas trituradas entre peneiras, de 12 e 16 meshes Tyler (1,41 a 1,00 mm).
- b. Medida do volume aparente do catalisador (após vibração) para preencher o leito catalítico.
- c. Pesagem do volume medido.
- d. Enchimento do leito sob vibração, posicionando e prendendo os calços de fixação do leito.
- e. Aquecimento do forno do reator, sob corrente de N₂, estabilizando o perfil de temperaturas no leito catalítico a um nível pré-fixado, durante 1,5 horas aproximadamente.
- f. Introdução do fluxo do álcool com uma vazão pré-fixada. Esta vazão era confirmada, cronometrando um volume escoado na bureta (item 2, figura 2.1) 4 a 5 vezes.
- g. Medida da vazão dos gases formados após um mínimo de 30 minutos de constância de temperatura sob fluxo de álcool. Cada vazão de gases era determinada após 4 cronometragens no bolhometro (item 11, Figura 2.1).

h. Registro do perfil de temperatura do reator através do leito catalítico sob regime de reação (conforme figura 2.2).

i. Análise dos gases, fazendo-se duas injeções, no cromatógrafo (Cromatógrafo Varian mod. 3700, FID, coluna 1/8", aço inox, 2m; enchimento com VZ10, da Gasukuro Kogyo Co. Ltd.).

j. Descarga do líquido do separador, determinando a produção horária do líquido, sua densidade e pH.

l. Análise do líquido, com duas injeções (2µl cada) no cromatógrafo (usando-se o detector CT e colunas de 1/8", aço inox, 2m, enchimento com PORAPAK Q).

Para cada catalisador, inicialmente era fixada a vazão e variava-se a temperatura de referência T_R (tomada no final do leito catalítico), entre 350 e 430°C. Para os catalisadores que, na faixa de 350 a 390°C exibiam boa atividade, foi fixada a temperatura de referência em 350°C e variava-se a vazão de etanol.

2.3 Resultados dos testes em micro-reatores e conclusões

Os resultados de uma corrida típica estão na tabela 2.1 e, da avaliação global em micro-reatores, encontram-se nas figuras 2.2, 2.3.a, 2.3.b, 2.4.a e 2.4.b.

A figura 2.1 mostra o perfil de temperatura através do eixo do reator. Ela encerra os extremos da queda de temperatura, devido a reação endotérmica da transformação do etanol ao etileno e água e sub-produtos, que complementam a tabela 2.1. Permite assim compreender como se distribui a intensidade da reação através do leito catalítico, uma vez que os perfis de temperaturas sob fluxo de gás inerte é aproximadamente constante.

Se as temperaturas de entrada do leito catalítico para dois ou mais catalisadores diferentes forem iguais e também as do final, iguais entre si, pode-se concluir qual o catalisador de maior atividade, por exibir a menor temperatura de reação, uma vez que o perfil, sob um fluxo de gás inerte, é aproximadamente constante.

Preferimos analisar a atividade dos catalisadores através do rendimento em etileno (y_E), como segue:

$$y_E = \frac{n^\circ \text{ de moles de etanol convertidos a etileno} \times 100}{n^\circ \text{ de moles de etanol total na alimentação}}$$

Os valores para esta relação foram obtidos via análise cromatográfica e medidas de vazão e lançados na figura 2.3.a em função da temperatura T_R ou figura 2.4.a em função do tempo de contato ζ ($\zeta = 1/LHSV$) para uma temperatura T_R constante.

Analogamente um índice de seletividade foi tomado pelo rendimento y_B , em butenos (iso, cis, trans e normal) somado ao butadieno produzidos:

$$y_B = \frac{n^\circ \text{ de moles de etanol convertidos a buteno+butadienos} \times 100}{n^\circ \text{ de moles de etanol total na alimentação}}$$

$$= \frac{[(C_4^= + C_4^{==}) \times 2] \times 100}{(C_2H_5OH \text{ da alimentação})} \quad (\%) \text{ e esses valores lançados nas fi}$$

guras 2.3.b e 2.4.b.

A compreensão de y_B será completada analisando-se a composição dos produtos gasosos, conforme a tabela 2.1.

Os 5 catalisadores que preparamos em escala de bancada, encontram-se codificados nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4, segundo seus hidróxidos originais conforme segue:

G-001 - Bayerita

G-002 - Boemita

G-003 - Boemita gel

G-004 - Gibbsita

G-005 - Gibbsita (comercial)

A diferença entre estas duas gibsitais encontra-se na tabela 1.3.

TABELA 2.1. - RESULTADOS DE UMA CORRIDA TÍPICA DA AVALIAÇÃO DE CATALISADORES NO MICRO-REATOR

Catalisador: G - 003 (boemita gel)
 Granulometria: entre 1,41 mm e 1,00 mm (12 a 16 meshes-Tyler)
 Condições gerais: $T_R = 373^{\circ}\text{C}$, $P_R = 1,00 \text{ kg/cm}^2 \text{ MAN}$, $1/\text{LHSV} = 0,187 \text{ h}$
 Alimentação: 46,7 ml/h de álcool refinado (97,8% peso) de 0,788 mol/h etanol

PRODUTOS GASOSOS (0,679 mol/h)		SUB-PRODUTOS LÍQUIDOS (18,04g/h)	
Componentes	Quantidade (% mol)	Componentes	Quantidade
Etano	0,57	Água	76,61
Etileno	98,70	Acetaldeído	0,85
Propeno	0,03	Etanol	21,30
Butenos	0,64	Êter di etílico	1,24
Butadieno	0,06		

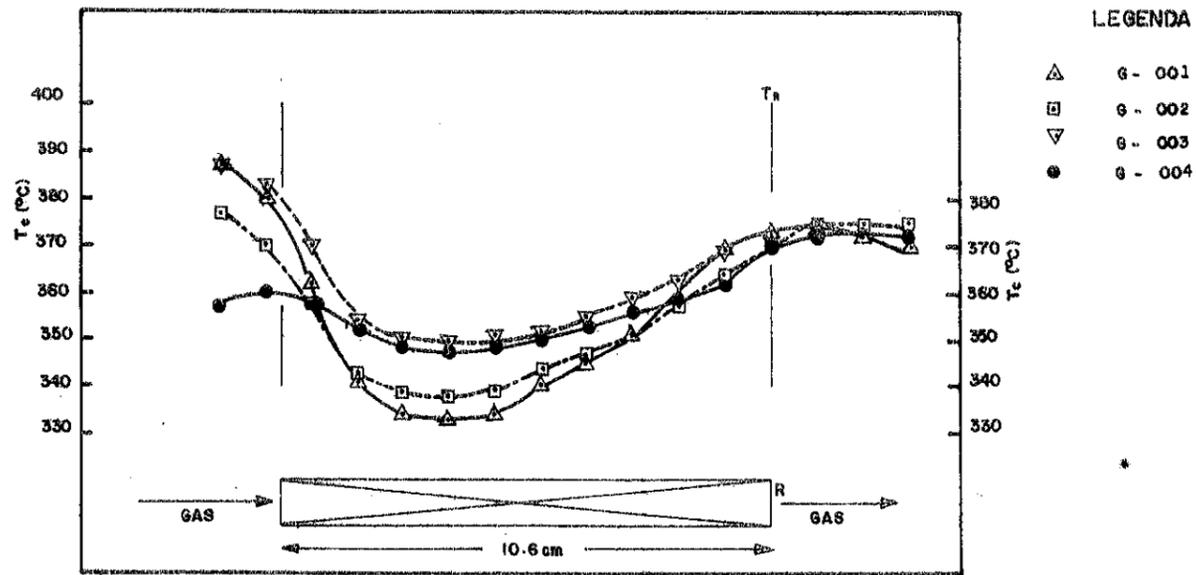


Figura 2.2 - PERFIS DE TEMPERATURA (T_c = TEMPERATURAS NO CENTRO DO REATOR, T_r TEMPERATURA DE REFERÊNCIA NO PONTO R e P_r = PRESSÃO MANOMÉTRICA EM R) $1/\text{LHSV} = 0,187 \pm 0,001$ (h), $P = 1,0$ (kg/cm² man.), 373 ± 370 (°C).

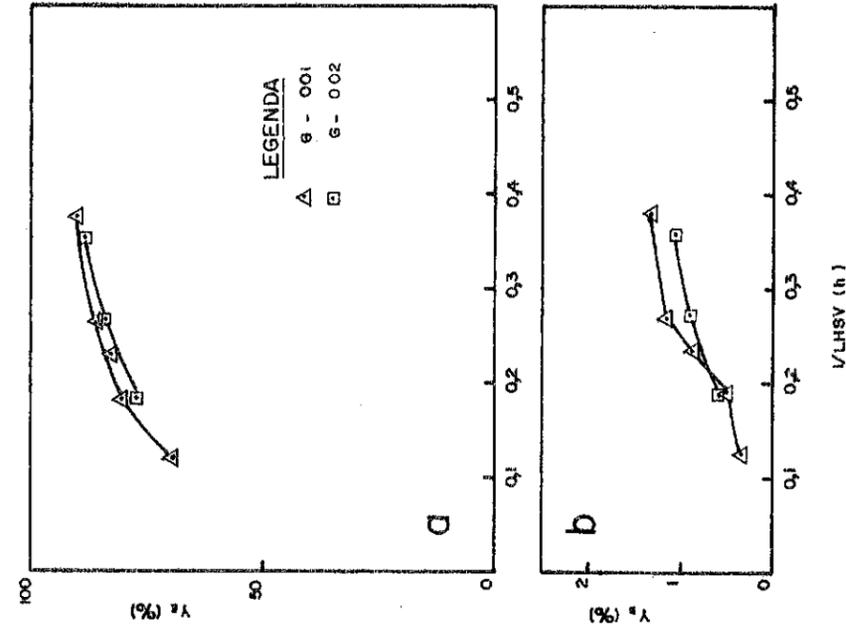


Figura 2.4 - Y_e e Y_b EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTACTO $\delta = 1/\text{LHSV}$ E TEMPERATURA DE REFERÊNCIA $T_r = 350,5 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ $P_r = 1,0$ (kg/cm² man.)

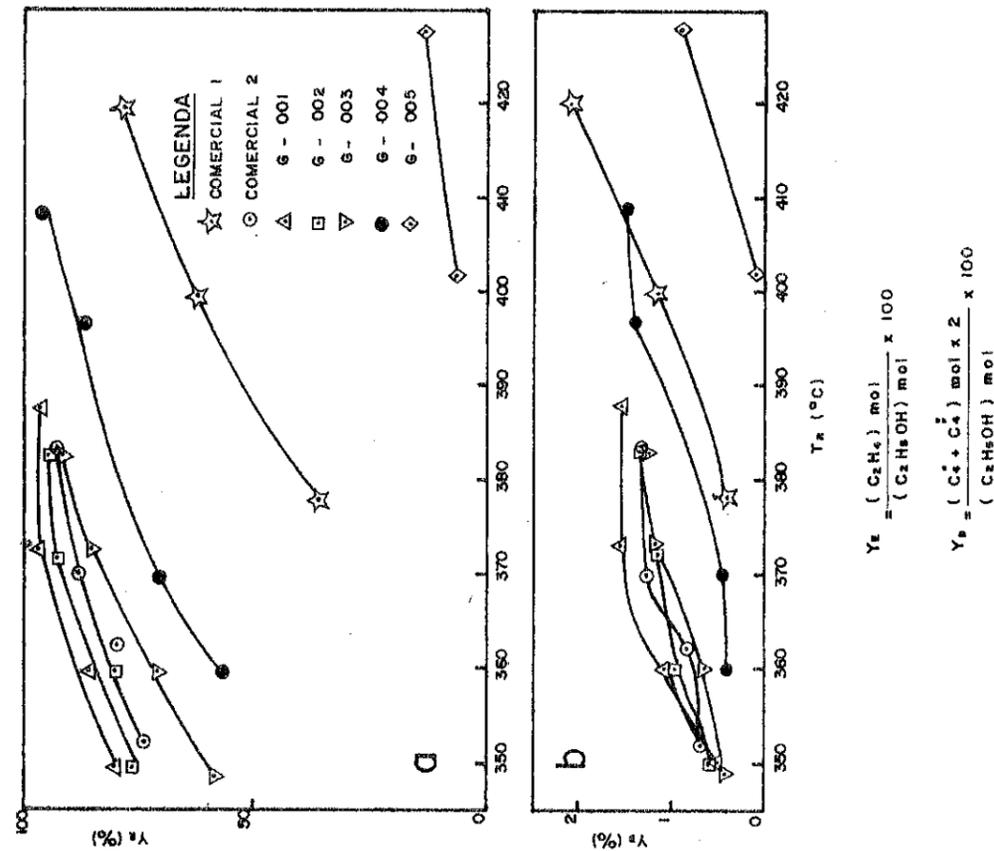


Figura 2.3 - Y_e e Y_b EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA T_r E TEMPO DE CONTACTO $\delta = 1/\text{LHSV} = 0,187 \pm 0,001$ (h), $P_r = 1,0$ (kg/cm² man.)

Como se vê na figura 2.3.a, o rendimento em etileno dá um índice efetivo da atividade dos catalisadores testados, desde que, para um tempo espacial pré-fixado, selecionemos uma faixa de temperaturas onde a conversão não tenha atingido seu valor máximo. As temperaturas entre 350 e 380°C atendem o presente trabalho. De modo similar, pode-se ver na figura 2.4.a, resultados equivalentes para tempo de contato entre 0,125 h a 0,400 h, à temperatura $T_R = 350^\circ\text{C}$.

Dois catalisadores comerciais para desidratação do etanol, designados, neste trabalho, por COMERCIAL 1 (*) e COMERCIAL 2 (*), foram testados também nas mesmas condições. Seus resultados encontram-se resumidos nas figuras 2.3 e 2.4 e constituem uma referência para os catalisadores que preparamos.

Comparando os resultados dos testes de avaliação em micro-reatores, quanto à atividade e seletividade a temperaturas a baixo de 400°C, observamos que 4 dentre os 5 catalisadores preparados em escala de bancada superam o catalisador COMERCIAL 1. Três destes (G-001, G-002 e G-003 - fig. 2.3) mostram-se algo promissores para um desenvolvimento posterior, uma vez que é desejável contar-se com um rendimento em etileno elevado, operando-se num nível de temperatura relativamente reduzido (para uma velocidade espacial fixada) e tendo-se a seletividade melhor possível. No caso destes três catalisadores, o rendimento y_B (butenos + butadienos) mostra a tendência em estabelecer-se ao nível de 1,5%, acompanhando o catalisador COMERCIAL 2, reconhecido no mercado como de elevada eficiência.

(*) A designação dos catalisadores comerciais foi assim efetuada por envolver informações confidenciais de terceiros, que gentilmente nos cederam as amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS :

1. The production of Alumina, C.F, B,S; - Ingl. Patente 867.186 (May 3, 19861)
2. Sato. T., Ozawa. F. and Terada Research Report Asahi glass Co. 16, 365 (1970)
3. S. Yamada, et al. J. of. Ind. Chemistry (Japan) 73 , 847 (1970)
4. Method of Preparing Catalytically Active Alumina, S.W., H.S., U.S, Patent Office 2.919.973 (January 5, 1960)
5. Russel, A., Cochran, N.C., Ind. and Eng. Chemistry, 42 1336 (July , 1950)
6. Sato, T and Ozawa F. Research Report Asahi Glass Co., 16, 379 (1970)
7. Ohweiler, O.A. - Química Inorgânica, p. 182 - Ed. Edgard Blücher Ltda. (1971)
8. Levenspiel, O. - "Engenharia das Reações Químicas" Vol. I, p. 78, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP, (1974)

DETERMINATION OF CATALYST SURFACE CONTAMINANTS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Clay Cornelius
UNITED CATALYSTS INC.,

A procedure is described for briquetting test specimens of formed catalysts that permits semiquantitative estimation of surface contamination. Basic wavelength-dispersive X-ray fluorescence (XRF) instrumentation is used to analyze the invaded surface to an approximate depth range of 5-250 μm . Analysis data is presented for contaminated rings, tablets, extrudates and spheres.

Surface contamination of a catalyst during use or manufacture can result in loss of activity, mechanical or physical failure and other difficulties which affect catalyst performance. Since heterogeneous catalytic activity is in many instances a surface phenomenon, any invasion of the surface by foreign elements may destroy or greatly inhibit the function of the catalyst. Among the sources of catalyst deactivation are poisoning by chemisorption of reactant impurities on the active surface, physical blockage of the pores through carryover of boiler treatment solids, or the masking of active sites with a minute film of iron oxide from rust slurries in piping systems. The traditional manner in which catalysts are analyzed. Conventionally, a catalyst is pulverized before analysis with its elemental concentration being reported on a bulk weight basis. Consequently, a

contaminant which is a major constituent of the surface matrix at a depth range of about 5-250 μm may be diluted during homogenization to such an extent that the dispersed basis concentration as reported will not indicate the surface contamination which may well exist. The result may be poor-to-marginal catalyst performance with neither the user nor the producer knowing cause.

In conventional X-ray fluorescence analysis (XRF) the test specimen finally X-rayed is a disk (tablet) compressed from the powder obtained from pulverizing the catalyst. The maximum effective depth of penetration of the primary X-ray beam is in the order of 250 μm . In view of this, it was reasoned that, since formed catalysts are already comprised of compressed or closely-bound powders, a test specimen for XRF analysis might be prepared from a formed catalyst without disturbing its surface matrix composition. A subsequent X-ray analysis could then be performed on that surface to a maximum depth of ~ 250 m which would give a semiquantitative determination of the elements present in that surface matrix layer, both foreign and formulated.

This article will describe a method of preparing test specimens which permits XRF analysis of catalyst surface layer $\sim 5-250$ μm in depth using the most basic X-ray instrumentation. A semiquantitative estimate can be made rapidly of the concentrations of pertinent surface elements.

The practical application of this method to plant process conditions has been very helpful to technical service engineers and others who deal with process problems. For instance, an ethylene plant catalyst lost activity after being returned to service from storage after turn-around. Conventional analysis of the homogenized catalyst showed no abnormalities. However, by use of the subject technique, 0.9% Fe was found on the surface of the surface-impregnated 0.3% Pd-on-Al₂O₃ catalyst. The user concurred with the producer's diagnosis and located the source of contamination. Unfortunately, a new charge of catalyst was required.

In another case, performance problems were experienced with the reformer catalysts in an ammonia plant. Among other contaminants, more than 5% SiO₂ was found at the catalyst surface, indicating boiler solids carryover. The homogenized catalyst on a bulk-weight basis analyzed only 0.18% SiO₂, which was lower than the 0.2% Maximum manufacturing specification for new catalyst.

This article, rather than showing the results of a designed experiment, will instead cover observations and data encountered in a catalyst-producer laboratory during numerous routine XRF analyses, not only of used catalysts submitted by technical service engineers, but also new production catalysts and experimental preparations being designed and tested by both research and evaluation groups.

It is assumed that the caliber of information provided by this basic XRF instrumentation is not competitive with that which may be available using the modern surface electron spectroscopy systems (Auger Electron Spectroscopy, AES, and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA). However, it may satisfy a need for routine analysis which is adequate for the purposes of many catalyst laboratories when weighed against the economics of AES and ESCA ownership and the aspects of standardization and interpretation involved in their use for catalyst analysis.

EXPERIMENTAL SECTION

Approximation of Effective Penetration Depth. The effective penetration depths, or critical depths, of the primary (impinging) X-ray beam were calculated for the significant compositional elements of four example catalysts: rings, tablets, extrudates and spheres. Assuming monochromatic primary radiation but disregarding its absorption influence, the total secondary radiation absorption of each catalyst matrix is given by

$$\mu_{\text{matrix}} = \sum (\mu_i w_i) \quad (1)$$

where μ_i and w_i are the individual mass absorption coefficients (in cm² g⁻¹) and weight fractions comprising the catalyst matrix. The catalyst matrix mass absorption coefficient, "Matrix μ ," (1,2) is used to approximate the path length given by

$$x = \frac{4.6 \times 10^4}{\mu \rho} \quad (2)$$

where x is the path length (in μm) of the secondary characteristic beam, μ is the matrix mass absorption coefficient (in cm² g⁻¹) and ρ is the density (3,4) of the test specimen (in g cm⁻³). The effective penetration depth, or critical depth, is then computed from

$$d = x \sin \Psi \quad (3)$$

where d is the effective penetration depth, or critical depth, (in μm), x is the path length and Ψ is the takeoff angle ($\approx 35^\circ$ on the spectrometer used).

The density of the test specimen was determined by weighing the briquet disk followed by measuring its volume dimensions using a dial caliper graduated in increments of 0.025mm (0.0001 in.).

Instruments and Apparatus. A Philips X-ray fluorescence system was employed for all work reported here. a type 52612 vacuum spectrometer equipped with an OEG.-50 Cr-anode target tube and helium purge fittings was used in conjunction with a 12045 B/3 full wave generator. The 12096 electronic circuit panel included a 11366 scintillation/proportional unit. The goniometer was fitted with special gears which permitted operation at a rate of 49 min⁻¹ 29 with a strip chart speed of 51 mm min⁻¹ (2.0 in. min⁻¹). a lithium fluoride analyzing crystal and a pentaerythritol crystal were used with standard model solid state detectors, scintillation and P-10 gas flow proportional, respectively, for the heavy and light elements. By closely attending the instrument a scan of elements of Z>1 can be performed in 20-25 min. A search for selected elements such as those generally associated with catalyst contamination can be accomplished in 10-15 min instrument time.

A puck and ring grinding system (8510, Spex Inc.) with a hardened steel container (8501, Spex) was used to pulverize samples. Fixed volumes of materials, some of which had been pre-fragmented, were ground for 10 min under the assumption that particle sizes would be adequately duplicated between two similar catalysts. The estimated range particle size attained was 44-75 μm (235-200 Mesh).

A hydraulic briquetting press (4500, Angstrom, Inc.) was employed in preparing test specimens. Material placed in a 32mm - diameter (1/ 1/4in.) aluminum specimen cap (3619, Spex, Inc.) was positioned in the mold on top of a manually-moveable piston which compressed the specimen against a fixed die at a selected pressure of 228 MPa (33,000 psi) resulting in a briquet with a smooth flat surface.

Standards. Calibration standards were obtained from regular production catalysts reserved for that purpose. These had undergone complete chemical analysis, generally by wet classical and atomic absorption methods. Some standards were derived from catalysts which had been "spiked" prior to X-ray analysis with NBS - traceable materials such as Portland cement and feldspar.

Calibration. Over a long period of time quantitative analyses of numerous catalysts for elements of interest were performed in the fixed count mode. These data were also tabulated in terms of peak height-versus-concentration at the attenuation level normally used for a scan of elements of Z 12. This permitted semiquantitative estimation of elemental concentrations less than 1%. Elements present at the 1-5% level were reported as "Minor Constituents" and those 5% as "Major Constituents". For example, for a particular catalyst at the attenuation most often used, a Ni K α peak-height of 25 mm (1.0 in.) might be equivalent to 0.006% Ni.

Test Specimen Preparation. all homogenized test specimens were prepared by dry grinding a fixed volume of each formed catalyst, some of which had been pre-fragmented, for 10 min followed by briquetting at 228 MPa (33,000 psi). A homogenized briquette ready for XRF analysis is observed in Figure A (1)

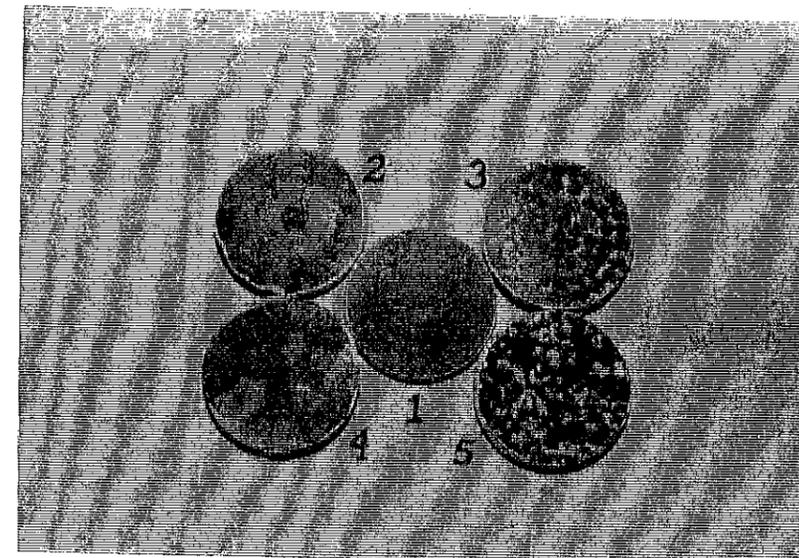


Figure A

All test specimens prepared for this were compressed at the above pressure.

From catalyst rings whose lengths as received were already approximated equal to the specimen cap-depth of 80 mm (5/16 in.), one ring was selected at random placed on end in the center of the aluminum specimen cap. Other rings were then split parallel to their vertical axes with a spatula and hammer with the resulting half-and quarter-sections being placed in the cap with flat surfaces up until the cap was full. All voids, including the center-ring hole, were filled with smaller sections, flat surfaces up, obtained by further subdividing other quarter-sections. The material was then compressed into the test specimen shown in Figure A (2) Since it was preferred that the ring-lengths before briquetting be approximately equal to the cap-depth of 80 mm (5/16 in.), longer rings were split perpendicularly to their vertical axes and placed in the cap with the undisturbed ends up. In the latter instance it was often impossible to obtain a sound center ring, in which case the cap was filled with closely-placed ring sections with their undisturbed surfaces up.

Cylindrical tablet samples with flat or convex top and bottom surfaces were placed on end in the specimen cap side-by-side until the cap was full. The material was then compressed at the specified pressure resulting in an XRF test specimen with a smooth flat surface as pictured in Figure A (3)

Again, since it was preferred that the cylindrical tablet-length before briquetting be approximately equal to the cap-depth of 80 mm (5/16 in.), it was necessary that shorter tablets be stacked on end in two layers. Longer tablets were split perpendicularly to their vertical axes with a spatula and hammer and placed in the cap with the undisturbed ends up.

Cap-depth lengths of extrudates were selected and placed ends-up in the cap. This was done using tweezers while holding the cap bottom at a 45° angle with the table-top. Those extrudates whose diameters were too small to handle in this manner were placed on their sides in horizontal layers until the cap was full. A finished extrudate test specimen is shown in Figure A (4)

Catalyst spheres were poured randomly into the aluminum cap until it was full, followed by compression of a briquet like that displayed in Figure A (5)

The time required to prepare a surface technique test specimen from either of rings, tablets, extrudates and spheres is much less than that needed to grind a sample to make a homogeneous XRF briquet.

Procedure. Four procedural examples are presented of the application of the subject surface technique to different types of catalyst forms such as rings, tablets, extrudates and spheres.

First, a used reformer catalyst comprised of compounded and formed rings having the chemical composition shown in Table I was briquetted, as received, for surface analysis using the test specimen preparation technique previously described. Then, another portion of the same used sample was pulverized followed by compression of a second briquet. In addition, a new, unused catalyst was treated in the same manner

after which all four resulting test specimens were scanned by XRF for elements of Z 12 at 50kV-28mA. Finally, the strip chart peaks were evaluated for each specimen's estimated composition based on previous-filed data on peak height-versus-concentration. The results are outlined in Table II.

The same scheme of analysis was repeated for both unused and surface-contaminated tablets, extrudates and spheres, respectively, of the following other catalyst types: low temperature shift CO conversion, hydrogenation and selective hydrogenation. Results of the XRF surface analyses are tabulated in Tables II, III, IV and V. Their respective nominal chemical compositions in unused state are shown in Table I.

XRF examinations of four tablets of each type were made only for explanatory purposes. Normal procedure is to analyze only the surface-mode specimen to determine if surface contamination has occurred.

RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained from the analysis of the reformer catalyst rings are given in Table II. With regard to the new catalyst homogenized and surface mode briquets it will be noted that there is no significant difference in concentrations between the respective elements present as impurities below the 1% level. Since the new catalyst was originally a mixture of powders which had been compressed into a ring, a subsequent pulverization and recompression of the resultant powder into a briquet did not change the new catalyst's elemental composition from that of its original ring form. If, for the purpose of uniformity in the XRF analysis, the rings were recompressed, as received, by the subject surface technique to present a flat surface reasonably comparable in both smoothness and density to that of the "homogenized" briquet, then it was expected

that duplicate intensities would be obtained on the two test specimens. The data shown for the new catalyst indicate that this is true. It was also presumed that, in the case of a new catalyst, when two test specimens are prepared in the prescribed manner, their respective elemental concentrations are reasonably equal at 5 m, 200 m or any other depth level below the surface. However, in XRF analysis the maximum effective penetration depth of the primary X-ray beam is finite, an effect which becomes important in the analysis of used catalysts. Consequently, this effect will be reviewed briefly before further examination of the data in Table II obtained on the used reformer catalyst.

As is generally and simply described, in X-ray fluorescence analyses (XRF) the test specimen surface is irradiated and penetrated by a primary X-ray beam, resulting in emission of a secondary (fluorescent) radiation. The intensity of the secondary radiation, measured at the characteristic wavelength for a particular element, is proportional to that element's concentration down to a finite depth below the surface of the test specimen. This distance below the surface, which is known as the effective penetration depth of the primary X-ray beam, is the effective depth of the specimen which can contribute to the measured fluorescent radiation at a specific wavelength. The effective penetration depth is dependent upon the maximum path length of the fluorescent radiation from a particular element which is in turn defined by the mass absorption coefficient of the matrix, " μ ", at that wavelength (1,5).

The effective penetration depth for the lower atomic number elements such as aluminum, and silicon is only of the order of 05-50 μ m (1) These elements are quite common to the formulation of catalysts in which they usually appear in major concentrations in admixture with minor-to-major concentrations of elements of much greater atomic number such as Ni,Co,Zn,Cu, Fe etc. Consequently, the maximum

effective penetration depth encountered in XRF analysis of these types of catalyst materials is of a much greater magnitude, For the surface analyses described in this article the approximate range of effective penetration depths was calculated in Table I to be 5-250 μ m, which was the estimated depth-range of the surface matrix layers being analyzed.

If, during use of a formed catalyst a contaminant was deposited on its surface, then after a test specimen was prepared by recompression in the manner prescribed for XRF surface analysis, the contaminant would become a part of the elemental composition of the surface matrix within the range of effective penetration depths of the primary X ray beam. In most instances the contaminant will be readily detected and its concentration estimated. If no contamination is present XRF scans ($Z > 12$) of both the surface- mode and homogenized briquettes will show no significant differences in their respective elemental concentrations.

Returning to the analysis data in Table II obtained in the used catalyst "surface" briquet it will be noted that the used reformer catalyst was contaminated at its surface with Si, Fe, K, S and Cl. These elements are common constituents of boiler feed treatment solids which obviously had been carried over onto the catalyst. Another of these common constituents, Na, which at $Z=11$ was below the detection limit of the instrument used, was probably present also in a high concentration. It will be noted that when the used catalyst was homogenized, the contaminant elements decreased in concentration, whereas the impurities did not. This shows that the contaminants were deposited on the surface and were not introduced during preparation and mixing of the catalyst's ingredients during manufacture. Such surface contamination may necessarily originate in the user's plant and for reason this surface analysis procedure is frequently used for preshment examinations of production catalysts.

While the analysis for four briquets was necessary for explanatory purposes, in actual practice only one briquet is prepared by the surface technique by analysis and comparison of intensity measurements obtained with those already on file for the new catalyst.

The cylindrical tablet data in Table III show that the used LTS catalyst is highly contaminated at the surface with Fe (>5%) The S at 0.12% is four times the maximum allowable concentration of 0.03% in new product of this notorious catalyst poison. Other contaminants are Si, Ni, Ca and Ti. Again, it will be noted that upon homogenization the concentration of contaminant elements in the used catalyst decreased. Some decreased to near the trace levels at which they normally appear as impurities in new product. Thus, the data again show that the contamination is at the catalyst surface.

In Table IV the extrusion analysis again major Fe pollution of the used catalyst surface. Although Fe is a commonly-found pollutant, numerous XRF surface analyses of various used catalysts have determined the contamination to be due to the presence, both singly or in some combination, of other elements such as K, S, Cl, Si, P, Ca, Ni, V, Zn, As and Pb.

The data outlined in Table V show that the used catalyst surface is contaminated with As as well as Fe. As here is considered to be the critical pollutant, although the Fe at four times the concentration of the active ingredient, Pd, could inhibit catalyst activity due to masking of active sites on the surface-impregnated substrate.

Another important consideration related to the XRF analysis was the average size of the surface matrix (1) after inclusion of the contaminant. It is conceivable that most contaminants deposited on the catalyst surface reside as film of finely-divided particles which are comparable in grain size to the original

component particles of the surface with which they intermingle. The deposition may be analogous to a dipping operation in which a catalyst substrate is impregnated with a solution of an active metal, or to the case of boiler solids carry-over whereby a liquid vehicle coats the catalyst surface uniformly with small particles. The result for X-ray penetration purposes is a new surface layer being presented to the primary beam which includes the contaminant and is still essentially homogeneous. Poisons resulting from chemisorption of reactant impurities on active surfaces would also be expected to produce an even more homogeneous layer for XRF analysis, after recompression using the described technique.

Applications. As earlier stated, this very basic XRF technique has been useful thus far in more than fifty cases to producer technical service engineers and user process engineers in determining the cause of catalyst deactivation, especially in situations where the loss of function is marginal. Another role is that of product examination by the catalyst producer whose manufacturing plant necessarily houses the many and various types of chemical compounds used in catalyst formulation. In this instance, where the active ingredient of one catalyst may become the poisoning agent to another it is necessary to be alert the possibility of surface contamination. It should also be of value in the evaluation phase of catalyst development where surface contamination may be encountered due to deposition of reactant impurities. In addition, in the area of development and evaluation of surface-impregnated catalysts, especially those which require deposition of small amounts of Pd or Pt on the surface of a carrier, the described technique is being used in conjunction with a microscope to estimate the depth-level of the layer of deposited Pt or Pd.

Application of this method to a used engine-exhaust catalyst such as Pt on a honeycomb form, for example, permitted estimation of the extent of major P contamination at the surface.

A concluding mention should also be made that the subject briquetting procedure can be used to mount test specimens for X-ray diffraction (XRD) studies of the surfaces of both new and used catalysts.

LITERATURE CITED

- (1) Jenkins, R.; De Vries, J.L. Practical X-ray Spectrometry, Springer-Verlag New York Inc., New York, N.Y., 1967, Chapters 1, 6, 8.
- (2) Jenkins, R.; Vries, J.L. Worked Examples in X-ray Analysis, Springer-Verlag New York Inc., New York, N.Y., 1970 74-79
- (3) Applications Report No. 153, "Useful Equations in X-ray Spectrometry", Philips Electronics Instruments, Mount Vernon, N.Y., 1969.
- (4) Birks, L.S., X-ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., 1959, Chapter 5.
- (5) Van Dyck, Peter M.; Van Grieken, Rene E. Anal. Chem. 1980, 52, 1859-1864.

Table I. Effective Penetration Depths^a for Various Catalysts

Catalyst	element (Ka line)	nom. conen, % (oxide)	effect. penetr. depth (m)
	Ni	25.0	209
reformer (rings)	Ca	8.0	51
	Al	52.0	9
<u>P = 1.91</u>	Ti	15.0	73
low temp shift conv. (tablets)	Cu	42.0	238
	Zn	49.0	260
<u>P = 2.63</u>	Al	10.0	4
hydrogenation (extrudates)	Co	50.0	170
	Si	23.0	9
	Ca	19.0	103
<u>P = 2.06</u>	Al	7.0	6
selective hydro genation (spheres)	Al	98.5	42
	Si	1.0	9
<u>P = 1.33</u>	Pd	0.5	-

^aCritical Depth, approximates from Philips equations (3) after calculation of mass absorption coefficients from examples of Jenkins and Deveries (1,2).

Table II. Surface Analysis of Rings (new and Used Reformer Catalyst)^a

Elemental concns. % ^b	used		new	
	surface	homogenized	surface	homogenized
Ni, Al, Ti	major	major	major	major
Ca	minor	minor	minor	minor
Si (SiO ₂)	(major)	(0.18)	(0.11)	(0.03)
Fe	0.4	0.08	0.09	0.07
K	0.9	0.07	0.03	0.02
S	0.4	0.05	0.02	0.02
Co	0.005	0.003	0.003	0.004
Zn	0.06	0.008	0.008	0.003
Cl	0.08	0.01	0.00	0.00

a

Test specimens prepared both by surface technique and after homogenization.

b

Major = 5%; Minor = 1-5%

Table III. Surface Analysis of Tablets (Low Temperature Shift Conversion Catalyst).

elemental concns. %, %	used		new	
	surface	homogenized	surface	homogenized
Cu, Zn, Al	major	major	major	major
Ni	0.1	0.03	0.004	0.004
Fe	major	1.0	0.04	0.04
Ca	0.15	0.02	0.02	0.02
S	0.12	0.03	0.02	0.02
Ti	0.14	0.02	0.02	0.02
K	0.05	0.00	0.00	0.00
Si (SiO ₂)	(0.5)	(0.03)	(0.03)	(0.03)

Table IV. Surface Analysis of Extrusions (hydrogenation Catalyst)

elemental concs %	used		new	
	surface	homogenized	surface	homogenized
Co, Si Al, Ca	major	major	major	major
Fe	major	0.56	0.17	0.17
Zr	0.008	0.01	0.04	0.03
Zn	0.009	0.002	0.03	0.005
Cu	0.005	0.002	0.02	0.005
Ti	0.18	0.18	0.23	0.21
K	0.4	0.4	0.3	0.3
Ni	0.04	0.005	0.08	0.07

Table V. Surface Analysis of Spheres (Selective Hydrogenation Catalyst)

elemental concns, %	used		new	
	surface	homogenized	surface	homogenized
Al	major	major	major	major
Pd	≤ 0.041	0.034	≤ 0.032	0.034
As	0.10	0.04	0.000	0.000
Fe	0.12	0.03	0.02	0.02
Ca	0.04	0.03	0.02	0.03
K	0.02	0.02	0.03	0.03
S	0.03	0.03	0.03	0.02
Zn	0.02	0.02	0.02	0.01

ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DO 2 ETIL-HEXEN-2-AL (EPA)

Martin Schmal
 Lidia Chaloub Dieguez
 COPPE/UFRJ
 Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar
 CIQUINE - CIA. QUÍMICA DO NORDESTE

1. INTRODUÇÃO

Um dos produtos mais importantes para a indústria de plastificantes é o 2 etil hexanol 1 e é obtido industrialmente por hidrogenação catalítica do aldeído 2 etil hexen-2-al. Nesta hidrogenação há a formação de produtos intermediários, principalmente o 2 etil hexanal. A hidrogenação seletiva destes produtos depende fundamentalmente do catalisador utilizado. A CIQUINE produz principalmente o 2 etil hexanol utilizando um catalisador específico a base de Níquel-Cromo com um rendimento de processo praticamente total. A operação da unidade é feita a altas pressões com grande excesso de hidrogênio e o tempo de vida útil do catalisador é de cerca de 6 meses. No entanto não há nenhuma referência bibliográfica sobre o estudo cinético da reação e o comportamento deste catalisador para a reação seletiva desta hidrogenação. Schmal e Sousa-Aguiar [1] fizeram um estudo da seletividade da reação para a formação do aldeído saturado utilizando catalisadores próprios a base de níquel metálico e suportados de diferentes origens além de metais duplos não suportados. Mostraram que a reação é do tipo série paralela e que os catalisadores de Níquel suportados em materiais ácidos apresentavam a melhor seletividade para a formação do 2 etil hexanal.

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento do catalisador Níquel-Cromo-Suportado Comercial na hidrogenação seletiva do EPA para a formação do 2 etil hexanol 1 e verificar a influência das variáveis de operação sobre o grau de seletividade desta reação.

2. EXPERIMENTAL

Construiu-se um reator de leito gotejante ("trickle bed") com capacidade de 1,4 kg de leito catalítico descendente, a partir de dados experimentais.

O leito catalítico tem 1m de altura, havendo na parte superior um leito de inerte a fim de preparar a melhor distribuição de escoamento na entrada do leito catalítico conforme figura 1. A mistura EPAL+ octanol* pre-aquecida e o hidrogênio pre-aquecido são misturados na entrada superior do reator, passando pelo leito catalítico em escoamento descendente, sendo recolhido num separador de alta pressão e em seguida num separador de baixa pressão. Após o regime estabelecido e em tempos superiores ao tempo de residência médio eram recolhidas amostras de líquidos e analisadas por cromatografia. Acompanhava-se ao mesmo tempo o perfil de temperatura ao longo do leito, pois trata-se de uma reação bastante exotérmica que é processada num leito catalítico praticamente adiabático. Variaram-se as temperaturas de entrada no leito catalítico de 110 a 130°C, as pressões entre 1 e 100 atm, as razões volumétricas do octanol e EPA e as razões molares de H₂/EPAL, medindo-se a composição dos produtos líquidos e calculando-se a conversão em relação ao EPA e o rendimento do processo.

O catalisador Ni-Cr-Comercial foi caracterizado quanto ao suporte, por raio X, quanto a composição dos metais Ni-Cr e traços de outros metais, quanto a superfície específica e volume de poros por BET. Estas análises foram feitas para o catalisador não ativado, o catalisador ativado e o catalisador usado. O catalisador usado foi retirado em diferentes amostragens ao longo do leito catalítico tomando-se o devido cuidado para que o mesmo não fosse desativado. A ativação do catalisador foi feita com H₂ a altas temperaturas e por um tempo de aproximadamente 20 horas.

Fez-se ainda a caracterização do EPA quanto aos compostos presentes utilizando-se a análise química, NMR e o infravermelho.

*Usa-se a nomenclatura vulgar industrial que denomina o 2 etil hexanol 1 de octanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma velocidade espacial de 1h^{-1} , razão molar H_2/EPAL de 2,5 e razão volumétrica octanol EPAL de 3,5 estudou-se inicialmente o efeito da temperatura de entrada sobre a conversão para uma determinada pressão. A conversão foi definida em relação a concentração inicial do EPAL na alimentação e as concentrações medidas durante a reação em diferentes amostras. Variaram-se as temperaturas de entrada de 110 a 130°C . A conversão final maior foi de 92% e praticamente independe da temperatura de entrada no leito catalítico. Isto pode ser explicado pelo acompanhamento do perfil de temperatura que varia ao longo do reator. Atinge-se uma temperatura máxima na parte inferior do leito catalítico e independentemente de temperatura de entrada a temperatura máxima foi próxima de 175°C . Consequentemente a conversão final é de 92% e independe da temperatura de entrada do leito catalítico, como mostram os resultados da figura 2. A figura 2 mostra ainda a influência da pressão para uma temperatura de entrada de 120°C mantendo-se os demais parâmetros constantes. Nota-se que um aumento da pressão favorece a reação no sentido de aumentar a conversão. Porém este aumento não é muito acentuado em relação a conversão obtida industrialmente a altas pressões.

A figura 3 mostra a influência das razões volumétricas do octanol/EPAL e razões molares de H_2/EPAL para uma temperatura de entrada de 120°C e a pressão de 5 atm. Nota-se que a influência da razão volumétrica é desprezível porém a influência da razão molar H_2/EPAL é bastante sensível devido ao maior excesso de hidrogênio.

Finalmente determinaram-se algumas características do catalisador. A mais importante é a superfície específica. Observou-se que a superfície específica inicialmente grande decresce ao longo do leito numa região próxima a de entrada, mantendo-se elevada no final do leito, onde evidentemente se dá a reação, devido aos picos de temperatura observados. Observou-se que nessa região de baixa superfície específica há formação razoável de carbono depositado, causado provavelmente pelas impurezas do reagente. No leito catalítico onde se processa a reação, a deposição de carbono é pequena e a sua superfície específica permanece elevada.

CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais obtidos podemos concluir que independentemente da temperatura de entrada obtém-se conversões elevadas que dependem da pressão e da razão molar H_2/EPA . Observa-se que também para pressões mais baixas a conversão é superior a 92%, portanto 7% inferior ao da conversão obtida industrialmente. Há conseqüentemente um menor consumo de hidrogênio.

Concluiu-se que devido a exotermicidade da reação o perfil de temperatura varia ao longo do leito catalítico atingindo valores máximos em torno de 175°C , que praticamente independe da temperatura de entrada no leito catalítico.

Concluiu-se que o catalisador Ni-Cr-Comercial é bastante ativo mesmo a pressões mais baixas. Mantém-se ativo durante longo tempo porém a sua superfície específica varia ao longo do leito. Decresce acentuadamente na região de entrada do leito catalítico porém mantém-se inalterado na maior parte do leito catalítico principalmente na região de temperatura máxima onde se dá preferencialmente a reação. Há deposição de coque principalmente na região de entrada do leito causada principalmente pelas impurezas do reagente e variações de temperatura na entrada do leito. A composição de metais do catalisador e a estrutura cristalina não se alteram após uso intensivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SCHMAL, M. e SOUSA-AGUIAR, E.F. - Anais do 7º Simpósio Iberoamericano de Catálise - Vol. pg. 1980, Argentina.

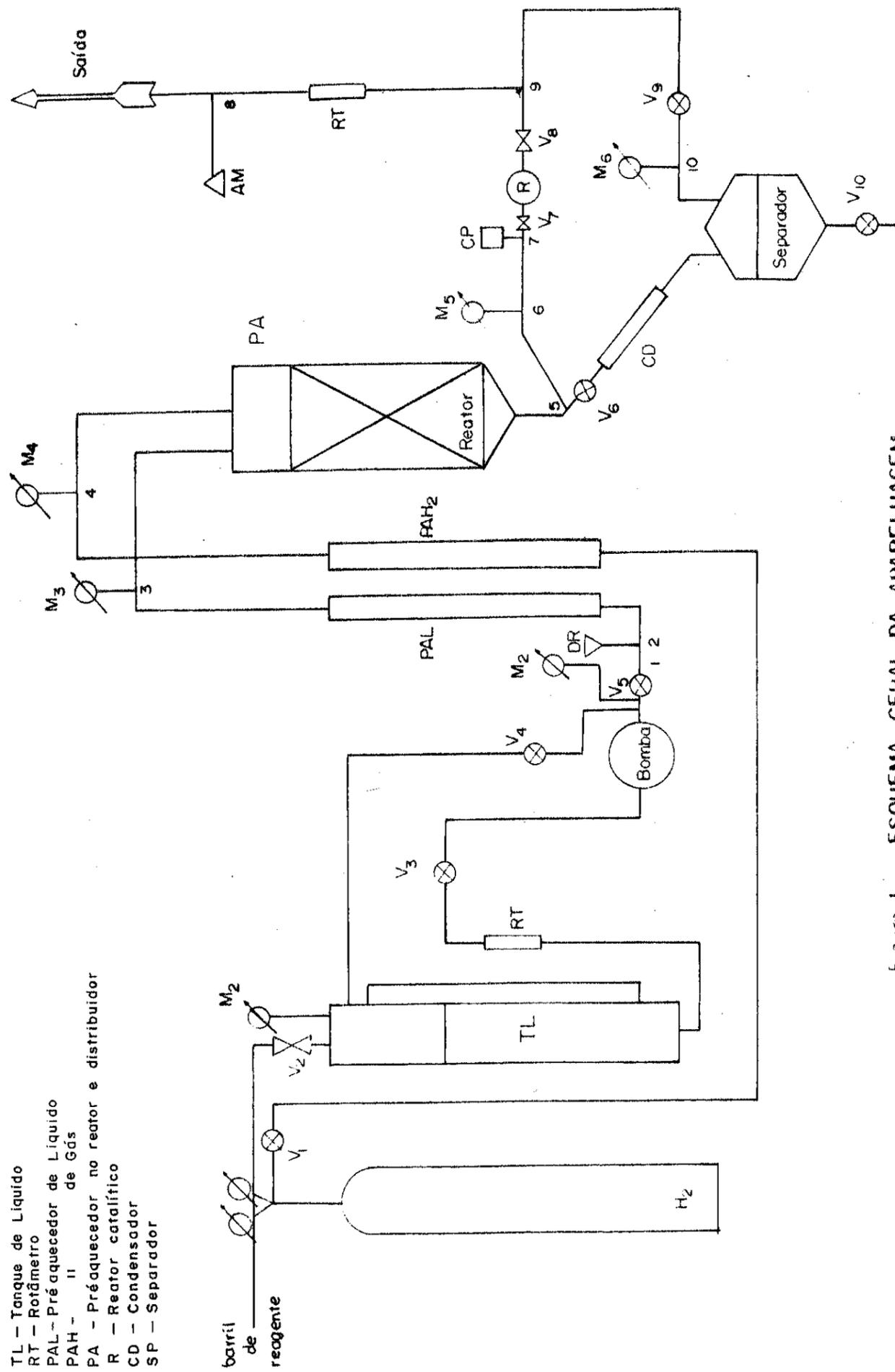


Figura 1 - ESQUEMA GERAL DA APARELHAGEM

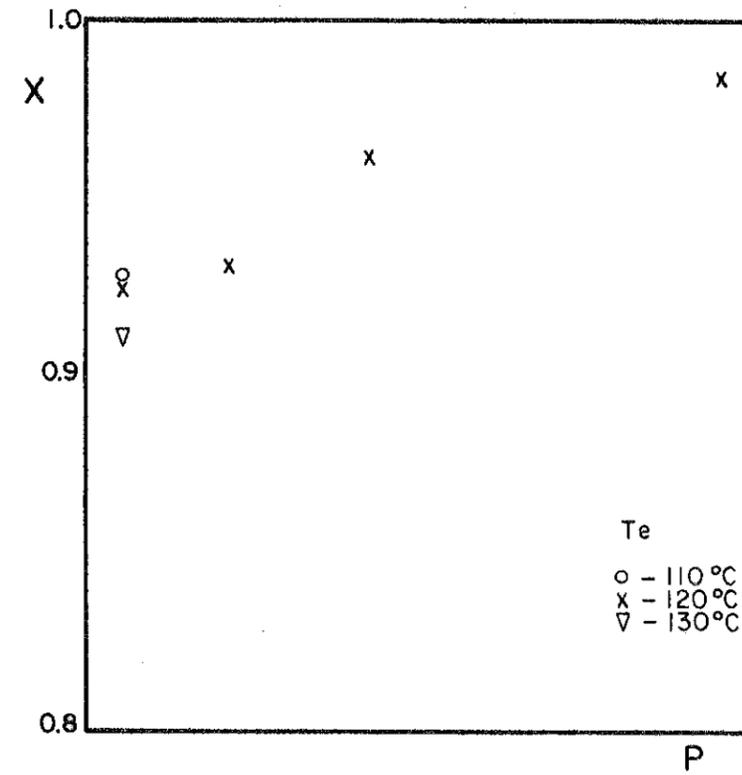


Fig. 2 - Influência da temperatura de entrada e da pressão

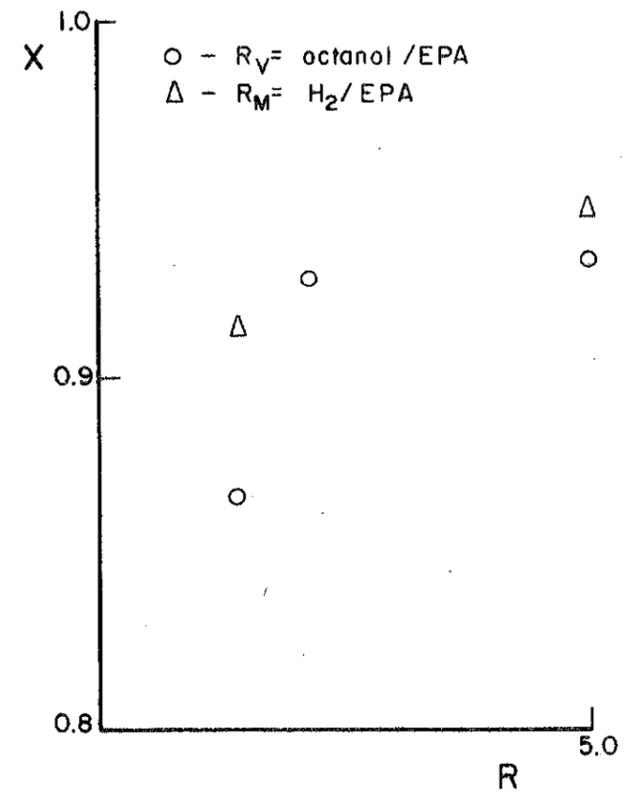


Fig. 3 - Influência das razões volumétricas e molares

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEOS DE XISTO

Waldir Pedro Martignoni
 Martin Schmal
 Maria Isabel Pais da Silva
 COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO

O nosso trabalho fundamentou-se na hidrodessnitrogenação do Óleo de Xisto, pelo fato desta operação se fazer necessária devido ao teor de nitrogênio presente e por ser este de difícil remoção.

A maior parte deste nitrogênio presente neste líquido está em compostos heterocíclicos, os quais são resistentes à HDN. Já compostos não heterocíclicos contendo nitrogênio estão presentes em pequenas concentrações, incluindo aminas alifáticas e nitrilas que são mais reativas para reações de HDN do que os referidos compostos heterocíclicos.

Snyder percebeu que em um óleo, a concentração de nitrogênio aumenta com o ponto de ebulição. Compostos nitrogenados heterocíclicos mono e bi-nucleados (Piridinas, quinolinas, pirrolas e indolas) predominam nas frações leves e os multinucleados maiores se concentram nas frações mais pesadas.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da pressão, temperatura, velocidade espacial, relação volumétrica H_2 /carga sobre a conversão e do tamanho de partícula do catalisador. Também é estudado o desempenho do catalisador quanto a capacidade do mesmo na remoção de nitrogênio.

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEOS DE XISTO

SINOPSE

Estudou-se a hidrogenação de uma fração de óleo de xisto (formação Irati, PFE 371°C) em reator de leito fluidizado, tendo como variáveis a pressão (50 a 85 atm), temperatura (450 e 475°C), velocidade espacial (0,60 a 180 g carga/g cat.h) e razão hidrogênio/carga ($3950 \text{ a } 7900 \frac{\text{vol } H_2}{\text{vol carga}} \Big|_{\text{CNPT}}$), sobre um catalisador comercial de $CoMo/Al_2O_3$ nas granulometrias de -100+150 e -150+200 mesh Tyler.

Para estas condições a conversão variou de 46 a 93%, sendo esta conversão bastante influenciada pelas condições de operação.

O catalisador apresentou-se bastante ativo para o hidrotratamento, desativando rapidamente devido a deposição de coque.

WALDIR PEDRO MARTIGNONI - Engº Químico pela UFPr., M.Sc. pela COPPE/UFRJ. Atualmente exercendo a função de Pesquisador na área de Reatores e Cinética Aplicada - COPPE/UFRJ.

MARTIN SCHMAL - Engº Químico pela PUCSP, M.Sc. pela COPPE/UFRJ, Dr.Ing. pela T.U. Berlin-RFA, exercendo a função de Professor Titular na COPPE/UFRJ e EQ a partir de 1970.

MARIA ISABEL PAIS DA SILVA - Engª Química pela Escola de Química da UFRJ, M.Sc. pela COPPE/UFRJ, sendo atualmente Professora Assistente da COPPE/UFRJ.

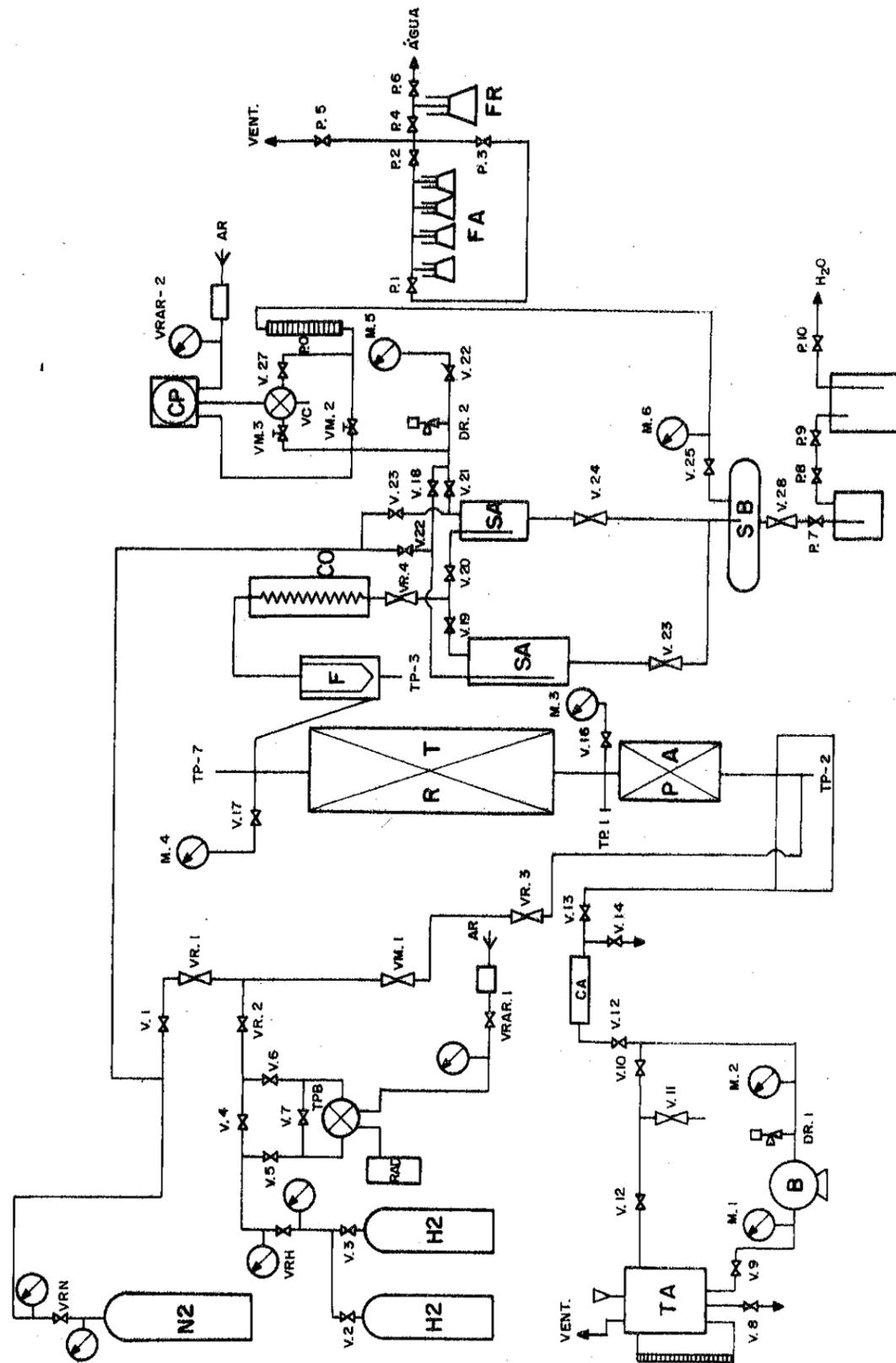


FIG. 1 - ESQUEMA DA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.

2. EXPERIMENTAL

Usou-se neste trabalho uma unidade de bancada projetada por Bragança⁽¹⁾ e readaptada por Silva⁽²⁾, cujo esquema apresentamos na figura 1 anexa. O reator de leito fluidizado com diâmetro interno de 4,50cm com capacidade para uma carga catalítica de 600g.

A carga usada no processo foi uma fração de óleo de xisto de ponto final de ebulição (PFE) de 371°C, óleo este obtido por pirólise de xisto originário de formação Irati, São Mateus do Sul, sob condições de temperatura de 482°C.

As suas propriedades foram determinadas e são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1

Propriedades da Carga⁽²⁾

Densidade	0,895 g/cm ³ , 25°C
	26,6 API
Viscosidade	4,40 Cp (25°C)
	4,91 Cs (25°C)
	42,2 SSU (25°C)
Destilação PEV*	
PIE** (58°C)	% vol
PIE - 175°C	18,4
175 - 200°C	24,8
200 - 298°C	43,2
298 - 331°C	61,6
331 - 334°C	91,7
Perdas	0,8
Resíduo	7,5
Peso Molecular Médio***	240 g/mol

* Ponto de Ebulição Verdadeiro

** Ponto Inicial de Ebulição

*** Avaliação por abaco - Maxwell - pg. 21

Análise Elementar²

	% Peso
S	1,04
N	0,58
C+O	88,39
H	10,02

Usou-se o catalisador Cobalto Molibdênio Comercial COMOX 471 de fabricação Laporte Industry Ltd., com as seguintes características:

. suporte	Al ₂ O ₃
. composição	COD 3,5% peso
	MoO ₃ 12,5% peso
	Al ₂ O ₃ 84,0% peso

densidade: 2,54 g/cm³, determinado por pignometria⁽¹⁾.

3. RESULTADOS

Determinou-se o teor de nitrogênio total, calculando-se a conversão da seguinte forma:

$$X_N = \frac{\% N_i - \% N_f}{\% N_i}$$

A conversão máxima (93%) foi atingida com catalisador C₃ a 450°C, 3950 vol H₂/vol carga | CNPT e $\frac{13g \text{ carga}}{g \text{ cat.h}}$.

A menor conversão (46%) foi atingida quando se trabalhou a 450°C, 50 atm, com o catalisador numa granulometria de -100+150 mesh Tyler, $1,80 \frac{g \text{ carga}}{g \text{ cat.h}}$ e

$$7900 \frac{\text{vol H}_2}{\text{vol carga}} | \text{CNPT}$$

Na figura 2 colocou-se o tempo espacial ($\tau \frac{g \text{ cat.h}}{g \text{ carga}}$) vs conversão, para diferentes pressões e temperaturas.

Nota-se que tanto a pressão quanto a temperatura influenciam sobre a taxa de remoção de nitrogênio.

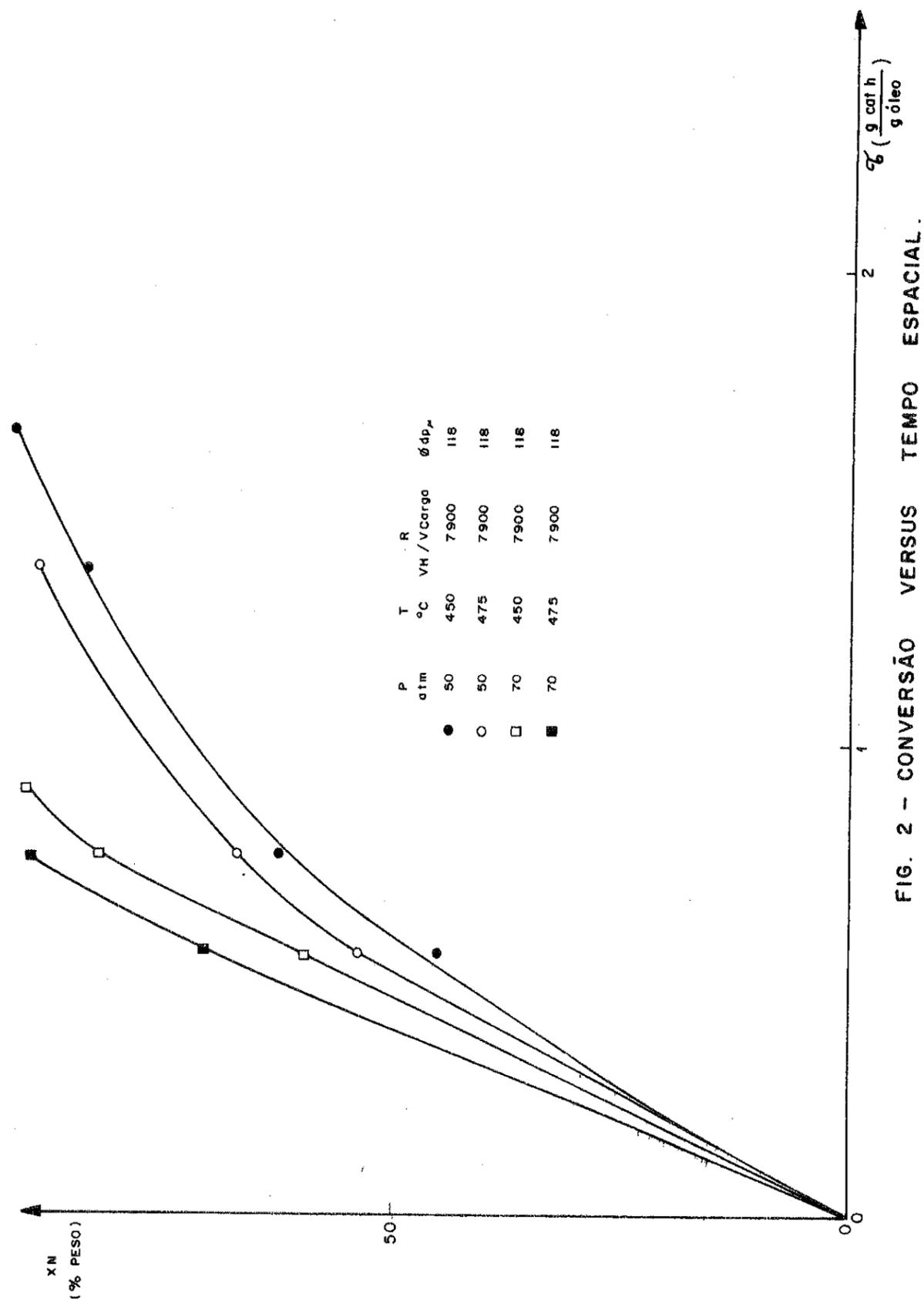


FIG. 2 - CONVERSÃO VERSUS TEMPO ESPACIAL.

O efeito da velocidade espacial sobre a remoção de nitrogênio, também pode ser visto na figura 2, onde verificamos que o aumento da velocidade espacial (diminuição do tempo espacial τ) implica numa diminuição não linear da conversão.

A figura 3 mostra a influência da razão volumétrica de H_2 /carga (R), sobre a remoção de nitrogênio. Fica evidenciado que a medida em que aumentamos a razão volumétrica de H_2 /carga a conversão diminui sensivelmente. A conversão passa de 93 a 68% quando aumentamos (R) de 3950 a 7900 $\frac{\text{vol } H_2}{\text{vol carga}} \Big|_{\text{CNPT}}$.

A figura 4 nos mostra a influência da pressão de operação sobre a conversão. Observa-se no entanto, que para catalisador com diâmetro de partícula na faixa granulométrica de -150+200 mesh Tyler, a temperatura de 450°C, razão volumétrica H_2 /carga de 5000 $\frac{\text{vol } H_2}{\text{vol carga}} \Big|_{\text{CNPT}}$ e velocidade espacial de 1,3 $\frac{\text{g carga}}{\text{g cat.h}}$ a conversão aumenta com a pressão, porém não linearmente.

Estudou-se a influência do diâmetro de partícula sobre a taxa de desnitrogenação mantendo-se constante as demais condições de operação.

A diminuição do diâmetro de partícula (granulometria de -100+150 a -150+200 mesh Tyler) acarreta uma diminuição de conversão (82 a 68%).

Finalmente, fez-se um estudo do comportamento do catalisador para se acompanhar a atividade do mesmo em relação a HDN, inicialmente se repetiu, após quatro experiências distintas, a primeira experiência realizada. Para todos os casos se verificou que a atividade se mantinha constante ($\pm 100\%$) após as 4 primeiras experiências (8h de uso).

A carga e o produto foram submetidos a determinação do teor de nitrogênio pelo método Macro Kjeldahl. Enquanto que no catalisador foram determinados os seguintes parâmetros:

. Área superficial por adsorção de nitrogênio, pelo método BET.

. Porosidade e distribuição dos poros por porosímetro e BET.

. Disposição de carbono sobre o catalisador por fluorescência de R-X.

. Cristalinidade por difração de R-X.

. Tamanho médio de partícula e esfericidade (ϕ_{dp}) por permeamtria.

Nas amostras de catalisador com o decorrer do tempo efetuaram-se análise de difrações de raio-X, com a finalidade de se determinar a cristalinidade do catalisador e alguma variação desta, ocasionada pelo uso. As amostras apresentaram-se sem cristalinidade suficiente.

Para identificar os compostos presentes constatou-se a total ausência de cristalinidade no catalisador não sulfetado e sem uso. No catalisador sulfetado verificou-se a presença de cristalinidade, porém de baixa intensidade, provavelmente correspondendo aos cristalitos de sulfeto de molibdênio (MoS_2). Pelo fato da amostra do catalisador original ser amorfa concluiu-se que o suporte do catalisador não se trata de $\gamma - Al_2O_3$.

A tabela 3 mostra as principais características do catalisador em função do tempo de uso.

Tabela 3

Dados referentes ao catalisador

Amostra	Cat.	Horas uso (h)	Área Sup. m^2/g	%C (Peso)	Vol. Poros cm^3/g	A. diâm. médio do Poro A^0
1	ORIGINAL	0	280	-	0,30	
2	C ₁	20h	124	9,58	0,29	44,00*
3	C ₂	6h	189	2,20	0,27	
4	C ₂	9h	167	4,32	-	
5	C ₂	15h	155	4,62	-	
6	C ₃	10h	215	2,28	-	

*Análise realizada no IME

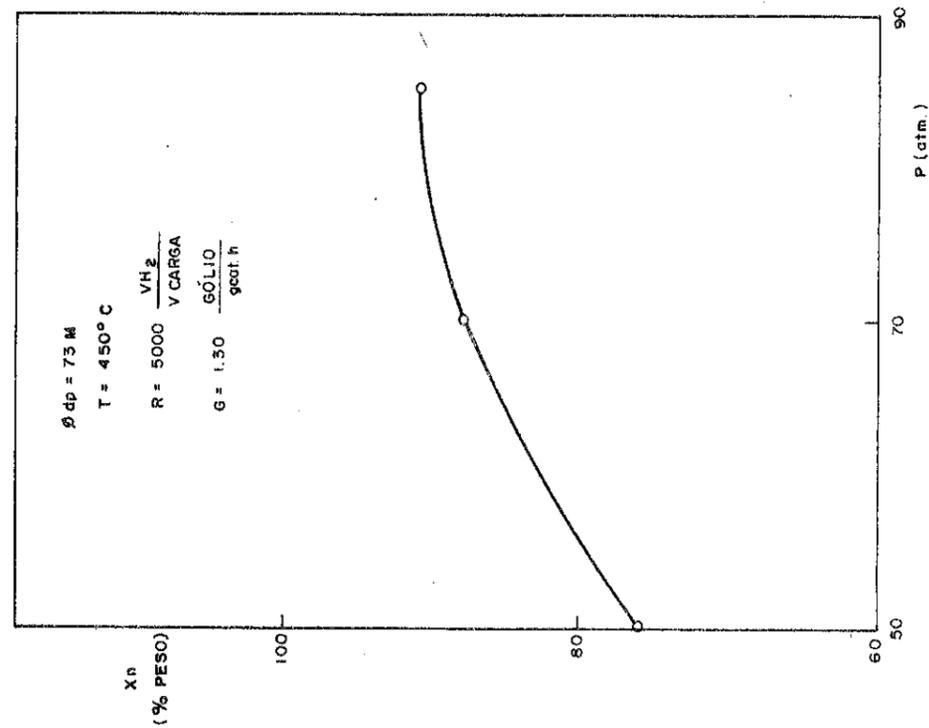


FIG. 3 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE A CONVERSÃO.

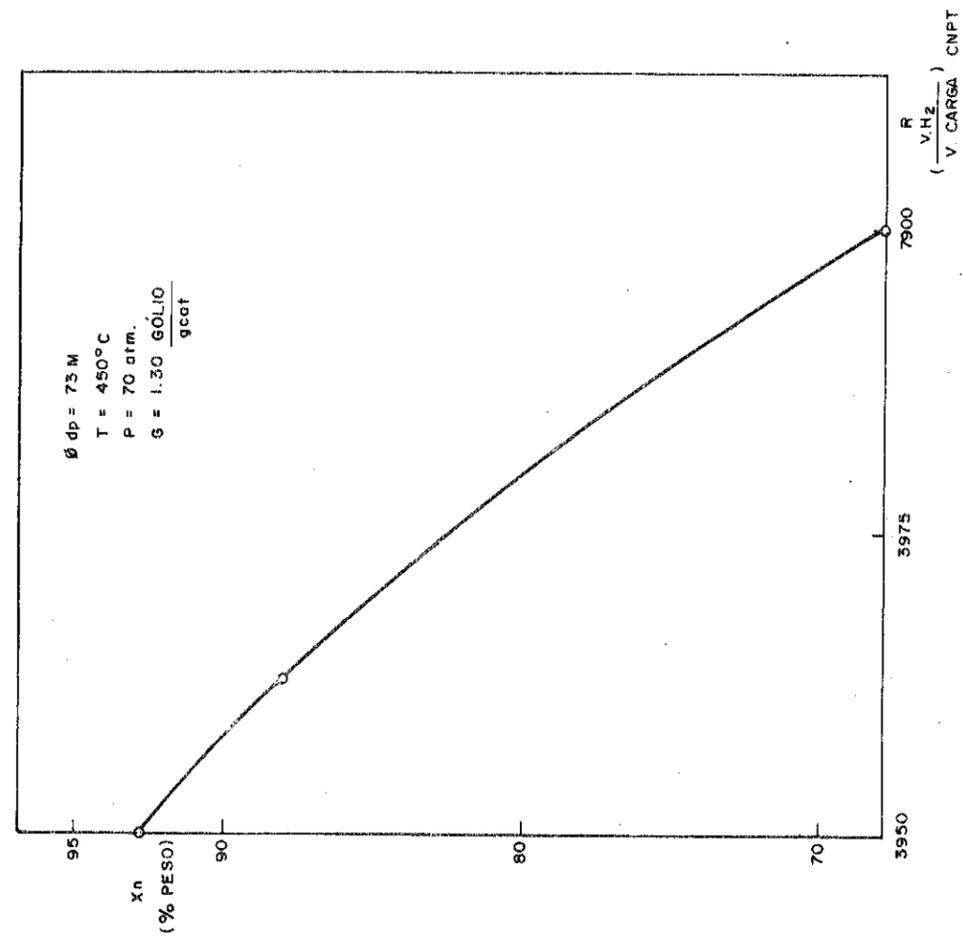


FIG. 4 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO VOLUMÉTRICA H₂/CARGA.

Não pode ser feita uma comparação dos resultados da Tabela 3 já que cada amostra, independente da carga, foi usada sob diferentes condições de operação. No entanto, observando a amostra nº 2, notou-se uma perda significativa de atividade, e um alto teor de carbono depositado (9,58%). Esta amostra foi usada a 450 e 475°C porém a uma pressão constante de 50 atm. Como a amostra nº 5 também foi usada a 450 e 475°C, porém a 70 atm concluímos que o aumento da pressão tende a diminuir a deposição de carbono e diminuir a sua desativação.

4. CONCLUSÕES

O hidrotreatamento de óleo de xisto em reator de leito fluidizado mostrou-se bastante eficiente (conversões altas), mesmo nas condições de operação menos favoráveis, pois esta conversão (HDN) variou de 46 a 93%, quando comparado com outros processos, nas mesmas condições.

O catalisador apresentou-se bastante ativo inicialmente para a HDN, porém desativando após uso de cerca de 20h notando-se razoável deposição de coque.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BRAGANÇA, A.C., - Projeto Construção e Montagem de um Reator de Leito Fluidizado para Hidrogenação Catalítica de Óleo de Xisto: Testes Preliminares - Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ Rio de Janeiro, 1974.
- (2) SILVA, M.I.P., - Hidrogenação Catalítica de Frações de Óleo de Xisto em Reator de Leito Fluidizado - Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro, 1980.

NOMENCLATURA

B	Bomba
C _A	Câmara amortecimento
CO	Condensador
CP	Controlador pneumático de pressão
C ₁	1ª carga catalítica
C ₂	2ª carga catalítica
C ₃	3ª carga catalítica
F	Filtro
FA	frasco absorção de gases
FR	frasco recolhimento de gases
G	g óleo/g cat h
HDN	Hidrodensnitração
M	Manômetro
N _i	Teor inicial de nitrogênio
N _f	Teor final de nitrogênio
P	Pressão
PA	Pré-aquecedor
PFE	Ponto final de ebulição
R	Razão volumétrica de H ₂ /carga nas condições normais de pressão e temperatura
RO	Rotâmetro
RT	Reator
SA	Separadores de alta pressão
SB	Separadores de baixa pressão
T	Temperatura
TA	Tanque armazenagem de óleo
TP	Termopar
TPB	Transdutor de baixa pressão
V	Válvulas
VC	Válvula controladora de pressão
VRAR	Válvula de admissão de ar
VRH	Válvula reguladora de pressão de hidrogênio
VRN	Válvula reguladora de pressão de nitrogênio
X _N	Conversão de nitrogênio
φ _{dp}	Diâmetro de partícula
τ	Tempo espacial

UM ESTUDO SOBRE O PROCESSO INDUSTRIAL DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE N BUTIRALDEÍDO (NBD) A ALTAS PRESSÕES

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

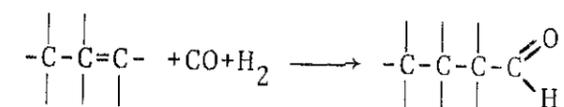
Martin Schmal

COPPE/UFRJ

1) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS:

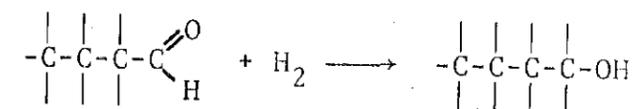
A hidrogenação de nbutiraldeído (NBD) é uma reação bastante usada comercialmente como etapa final para obtenção do álcool de 4 carbonos, nbutanol, o qual é, por sua vez, destinado a esterificações, para que possa atingir seu uso final como plastificante. O esquema industrial de obtenção do nbutanol, no qual aparece a reação estudada, é o que se segue⁽¹⁾:

a) reação propeno/gás de síntese



etapa de formação do reagente, nbutiraldeído, a partir de propeno petroquímico e gás de síntese

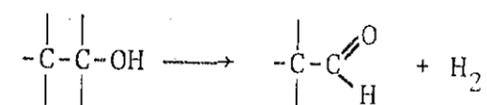
b) hidrogenação catalítica do NBD



reação estudada, em que o produto nbutanol é formado.

Com a crise do petróleo, uma variante álcoolquímica vem aparecendo para esta rota, qual seja⁽²⁾:

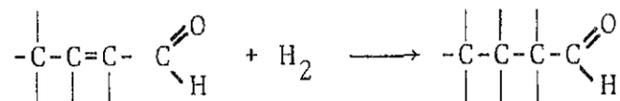
a.1) desidrogenação de etanol



etapa que também pode ser substituída por uma oxidação a acetaldeído.

a.2) condensação aldólica

etapa de formação de crotonaldeído.

a.3) hidrogenação seletiva de crotonaldeído

a hidrogenação nesta etapa poderá ser levada direta a nbutanol. Como a rota prossegue, entretanto, visando a formação de álcoois superiores, costuma-se fazer a hidrogenação seletiva e depois completar com a etapa (b).

No presente trabalho, foi projetado e construído um reator catalítico "trickle-bed", para operar a altas pressões (até 102 atm) e temperaturas de até 200°C. Neste reator foi estudada a reação de hidrogenação de nbutiraldeído, utilizando-se como solvente 2 etil hexanol 1 (ou octanol comercial). Foram determinadas influências da temperatura, velocidade espacial relação solvente/reagente e hidrogênio/carga sobre a conversão do processo. Verificou-se, ainda, a influência da pressão sobre a conversão em nbutanol, a fim de determinar se, com o catalisador empregado, poder-se-ia operar a pressões mais baixas.

2) OPERAÇÃO E OBTENÇÃO DOS RESULTADOS:

Os resultados foram obtidos utilizando-se um reator de volume igual a 2,04 l e contendo um meio distribuidor de sílica de 30cm de altura. O leito catalítico tem cerca de 75cm de catalisador Ni-Cr Comercial, havendo placas dispostas de 20 em 20 cm para evitar efeitos de parede. O esquema geral da aparelhagem encontra-se na figura I.

A operação era feita da seguinte maneira. Mantinha-se o reator aquecido e isotérmico antes do início da operação a uma temperatura próxima da de entrada. A mistura reacional era conservada no tanque de líquido (TL), a bomba era ligada com v₅ fechada, iniciando-se o reciclo para escorvar a bomba. A seguir ligava-se o hidrogênio, que era preaquecido em PAH₂, penetrando por cima no reator à temperatura de operação e à pressão desejada. As pressões eram controladas pelo manômetro M₄. Após escorvar a bomba, fechava-se a válvula V₄, abrindo V₅, impulsinando então o líquido para o preaquecedor (PA₁), a fim de que

este penetrasse no reator também à temperatura de reação. Os produtos não reagidos eram então condensados em CD e separados em SP₁, onde as amostras líquidas eram recolhidas. As amostras eram então injetadas em cromatógrafo de condutividade térmica, em coluna de polietilenoglicol, onde aldeídos e álcoois são separados.

As primeiras experiências foram realizadas com o objetivo de se determinar a influência da pressão sobre a conversão da reação em butanol. Para tal, fixaram-se algumas variáveis de operação. Deste modo, foi tomada como constante a temperatura de entrada no piloto, igual a 130°C, e a razão molar H₂/carga, tomada como 1,3. Além disso, operou-se com uma velocidade espacial de 0,2 para NBD (nbutiraldeído) e 0,95 total, verificando-se, com isso, que a relação solvente/carga também foi constante. Os resultados obtidos encontram-se na figura II.

O mesmo estudo de pressão foi feito para velocidade espacial mais alta. Tomou-se então uma velocidade espacial total de 2,85 e de 0,6 para NBDO, mantendo-se constantes as outras variáveis do item anterior. Utilizaram-se então altas pressões e os resultados obtidos encontram-se também na figura II.

A seguir, verificou-se a influência da razão molar hidrogênio/nbutiraldeído. Como nos casos anteriores, as outras condições foram mantidas constantes e iguais às condições ótimas. Definimos como condições ótimas aquelas em que conversão maior do que 99% foi obtida. Os resultados podem ser vistos na figura III.

Finalmente, testaram-se 2 relações solvente/carga para as condições ótimas, a fim de determinar se uma mudança na proporção de solvente seria útil; os resultados foram então plotados na figura IV.

3) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pelos resultados apresentados na figura I, verifica-se que a pressão não tem qualquer influência sobre a conversão da reação quando a velocidade espacial é muito baixa. Tal fato pode ser explicado se admitirmos que, com essa velocidade espacial, um elemento de fluido reagente terá um tempo de residência

muito longo no reator. A probabilidade de reação total, ou seja, conversão máxima, é muito grande. Isto indica que trabalhamos num estágio de condições extremamente favoráveis, em que a influência da pressão não pode ser detectada.

Com uma velocidade espacial mais alta, cerca de 3 vezes maior, obtivemos uma curva monótona crescente, atingindo-se uma conversão quase total a pressões mais elevadas. Podemos afirmar, então, que um aumento da pressão influencia consideravelmente a conversão, aumentado-a de cerca de 70% para 99%, a uma velocidade espacial de 0,6 para NBDO.

Com relação à influência da relação molar hidrogênio/NBD, nota-se pela figura III, um aumento brusco da conversão quando aumentamos a razão de 1,3 para 2. A partir de ponto, entretanto, alcançamos um máximo permanecendo neste. Podemos deduzir, então, que a razão de operação deve ser de cerca de 2 vezes a razão estequiométrica; um excesso de H_2 seria desnecessário, pois não implicaria numa maior conversão.

Finalmente, e através da figura IV, pode-se verificar que uma diminuição na proporção de solvente implica em considerável aumento da conversão. Isto se explicaria ao admitirmos que, com menos solvente, temos uma concentração inicial maior de NBD e portanto uma taxa maior. Como a reação é muito exotérmica, há, a uma concentração inicial mais alta, maior liberação de calor, temperaturas mais altas e subsequente conversão mais alta. Poderia então parecer mais interessante trabalhar com menos solvente. Há, contudo, problemas paralelos. Podemos ter pontos quentes mais coqueificação e uma desativação mais rápida do catalisador. A solução para a relação ótima solvente/carga só pode ser obtida através de um estudo mais detalhado da desativação do catalisador.

4) CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A hidrogenação catalítica de NBDO a NBAL(nbutanol) sofre considerável influência da pressão quando é realizada a altas velocidades espaciais. Para baixas velocidades, o tempo de residência é muito longo, e tal efeito não pode ser detectado.
- Um aumento da razão molar hidrogênio/NBDO tende a aumentar a conversão da reação. Um excesso muito grande de hidrogênio com relação ao estequiométrico é desnecessário, pois os valores de conversão tendem a uma constante com o aumento da razão molar de hidrogênio.

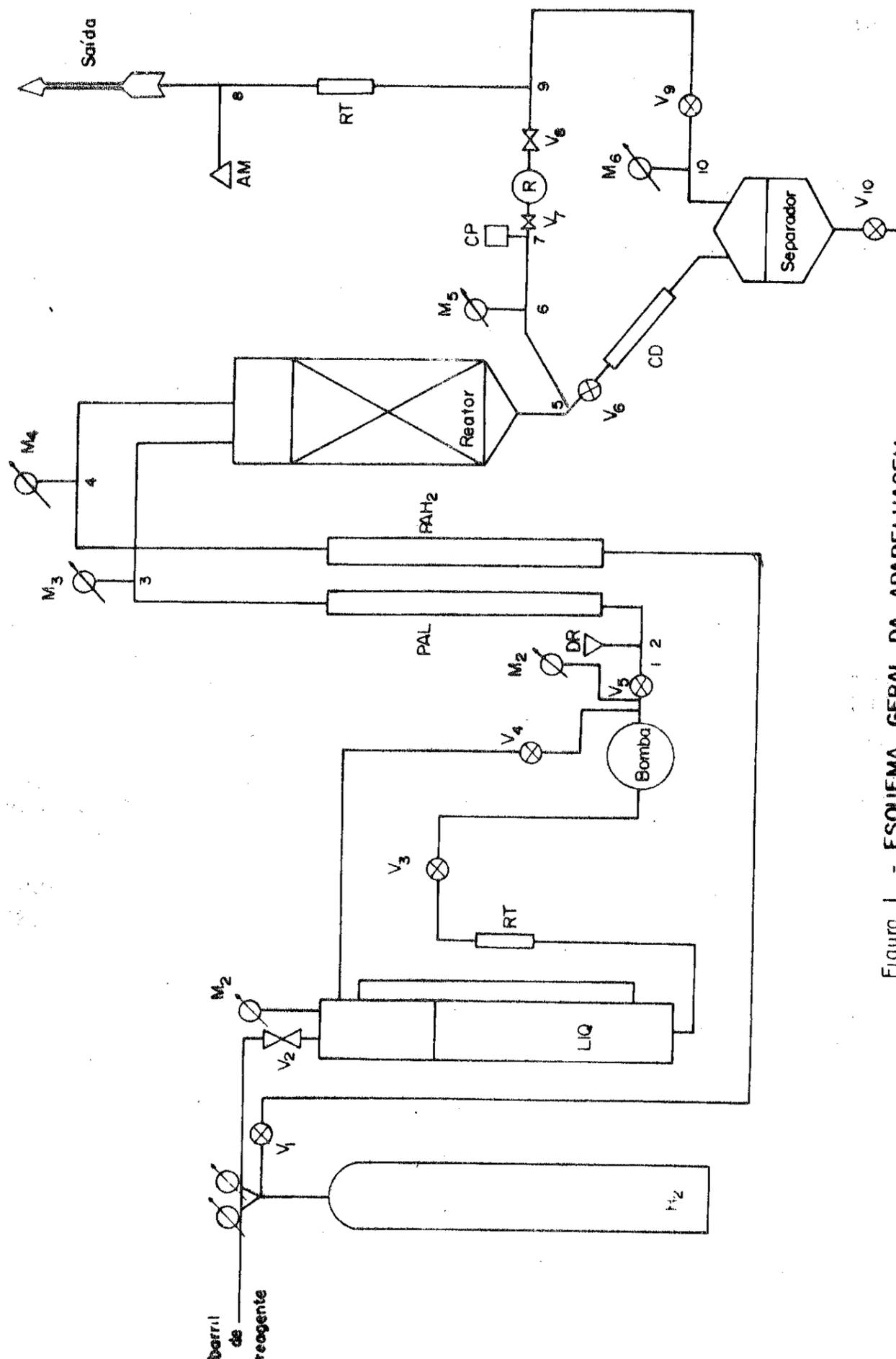


Figura I - ESQUEMA GERAL DA APARELHAGEM

c) O efeito da quantidade de solvente sobre a conversão é pronunciado. Uma diminuição da quantidade de solvente é portanto um aumento na concentração inicial do reagente implica em maiores conversões.

BIBLIOGRAFIA

1. SOUSA-AGUIAR, E.F. - Estudo sobre a hidrogenação catalítica seletiva de 2 etil hexen 2-al em reator de leito de lama
Tese de Mestrado - COPPE/UFRJ, RJ, 1979.
2. ANTUNES, A.M.S. - Alternativas para o uso industrial do álcool etílico no Brasil
Tese de Mestrado - COPPE/UFRJ, RJ, 1979.

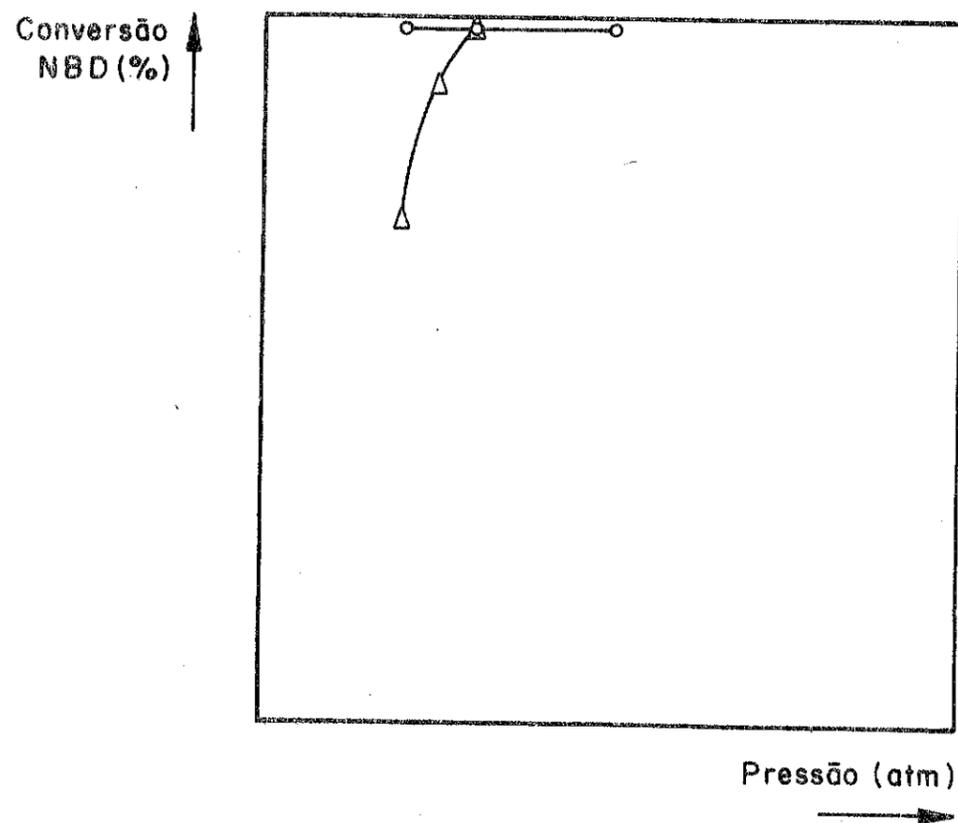


FIGURA II - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

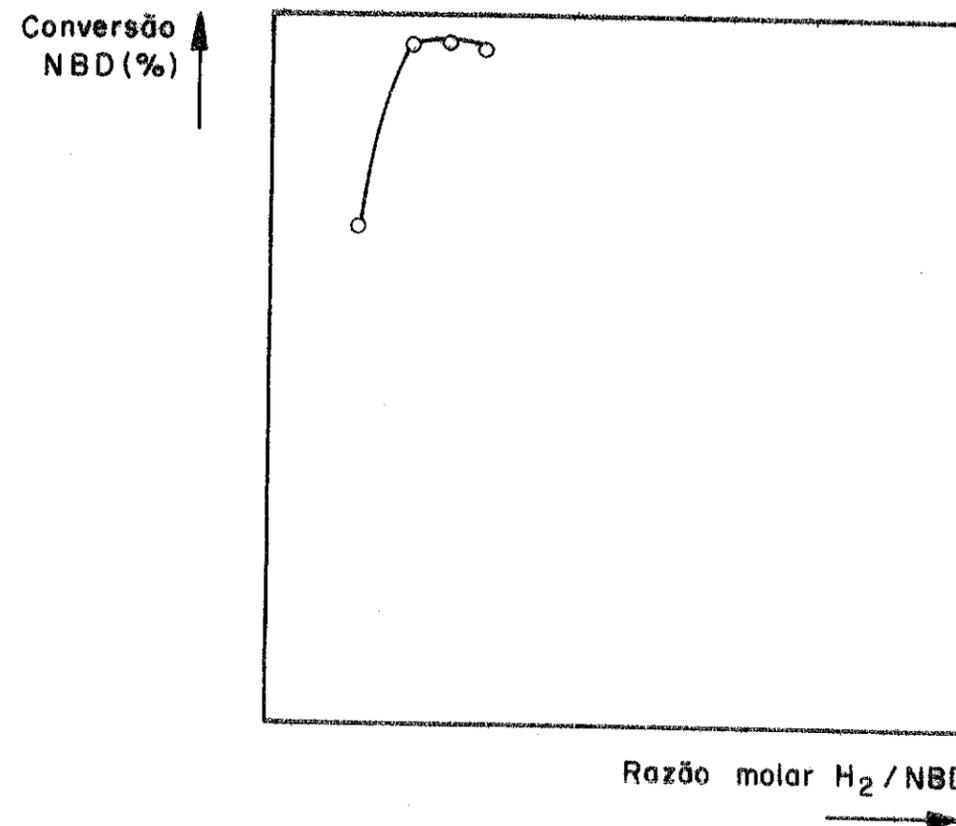


FIGURA III - INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR

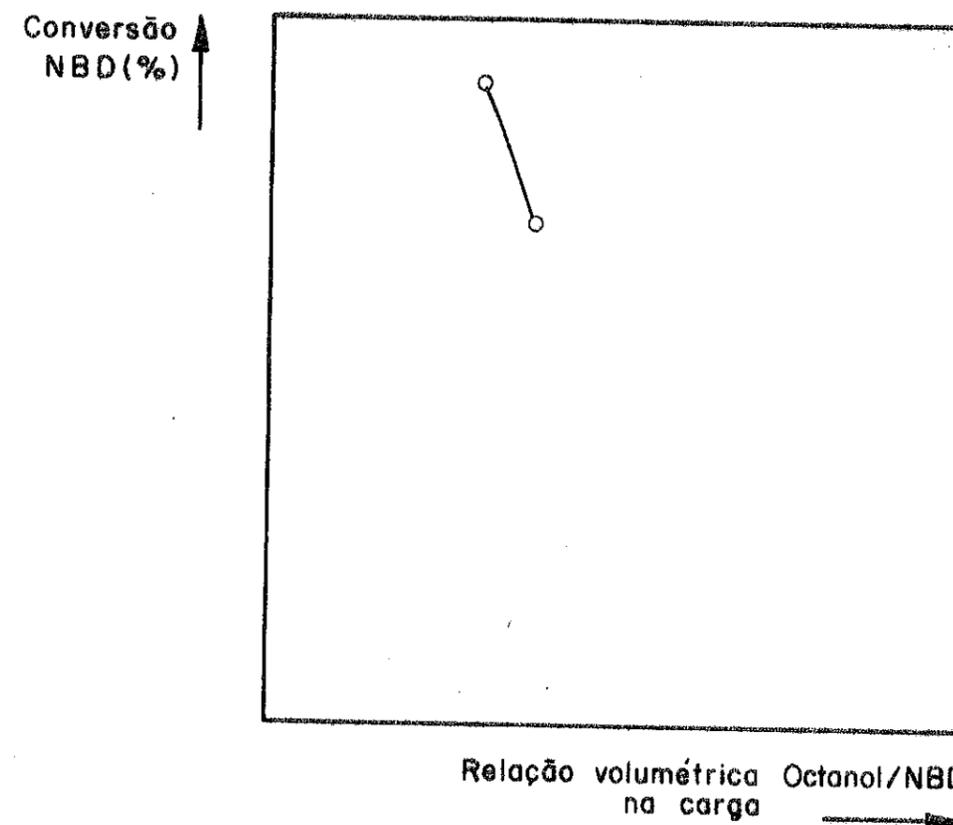


FIGURA IV - INFLUÊNCIA DO SOLVENTE

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO SISTEMA ETENO-PROPENO SOBRE LEITOS DE CARVÃO ATIVADO

Arnaldo da Costa Faro Jr.
Vanderlei Barreto Adamis
Antonio Adolfo Freitas Valle
CENPES/PETROBRÁS

Introdução

As principais impurezas encontradas no eteno produzido por desidratação do etanol são: metano, etano, propano, propeno, hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono, acetaldeído, etanol e éter etílico. Os três últimos compostos são facilmente removidos por simples condensação e lavagem. Os hidrocarbonetos saturados têm, nos níveis em que geralmente se encontram, o papel de simples diluentes do eteno. As impurezas críticas são, por conseguinte, as olefinas com três e quatro átomos de carbono, sendo que o propeno é de remoção mais difícil, por ter adsorvidade mais próxima da do eteno.

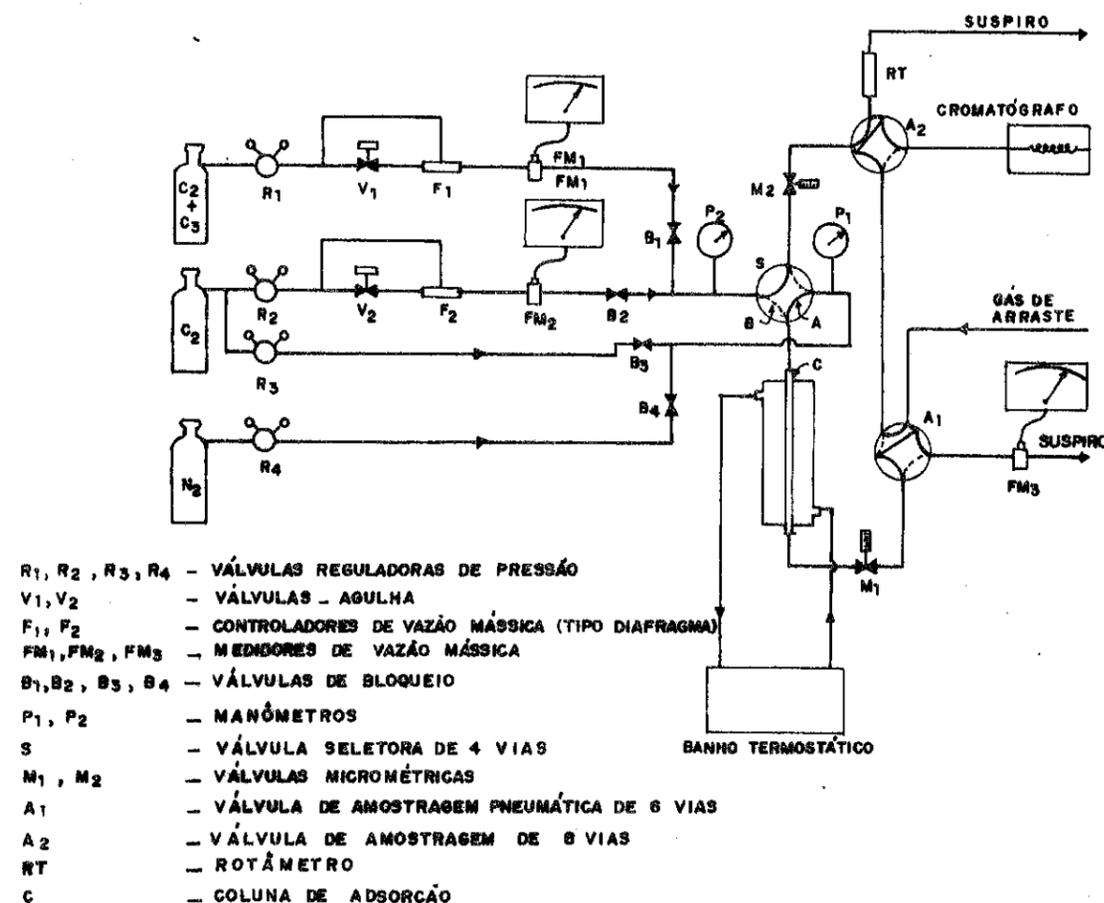
Decidiu-se, portanto, estudar a cinética e termodinâmica de adsorção do sistema eteno-propeno-carvão ativo numa faixa de pressão (3,7-6,4 atm) e temperatura (15 - 35°C) próxima à que se poderia empregar, de forma econômica, em unidade industriais. Com essa finalidade, utilizou-se uma unidade de bancada para obter os resultados experimentais, bem como foram desenvolvidos métodos de tratamento de dados baseados em modelos existentes na literatura (1 - 6), para interpretação dos resultados.

Parte Experimental

A unidade de bancada utilizada neste estudo é mostrada esquematicamente na figura 1.

FIGURA 1

Unidade de bancada para estudos de adsorção



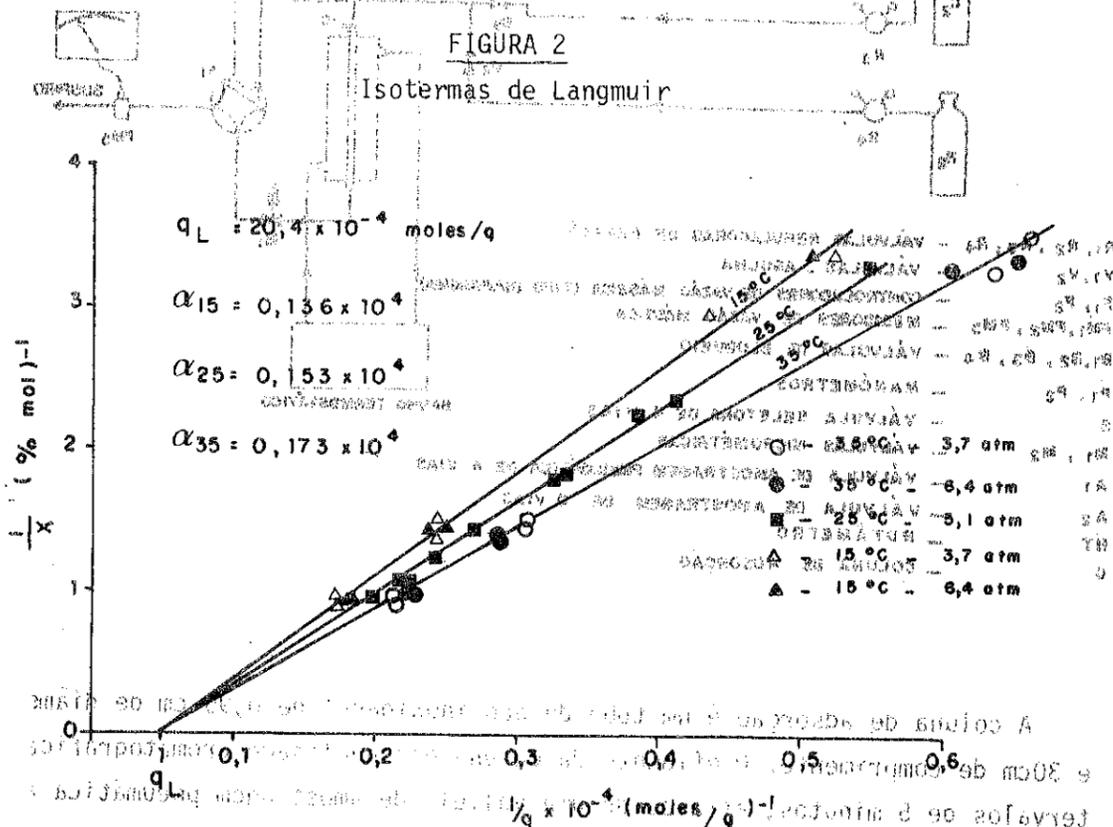
A coluna de adsorção é um tubo de aço inoxidável de 0,95 cm de diâmetro externo e 30cm de comprimento. O efluente da coluna era analisado cromatograficamente, a intervalos de 5 minutos, através de uma válvula de amostragem pneumática acionada por temporizadores.

Antes de cada experiência de adsorção, o leito era regenerado, com a remoção do eteno e propeno adsorvidos na experiência anterior. Esta regeneração era feita passando-se uma corrente de nitrogênio a cerca de 120°C através do leito, até que a presença de eteno e propeno deixasse de ser mostrada por cromatografia. A seguir era feita uma pré-saturação do leito de carvão com eteno puro e, por fim, iniciada a adsorção do propeno, quando a corrente de eteno puro era substituída pela mistura eteno-propeno.

Na análise do efluente da coluna foi utilizado um cromatógrafo Hewlett-Packard 7620-A com detector de ionização de chama e integrador eletrônico. Uma coluna de Porapak-R com 3m de comprimento e 0,317cm de diâmetro externo foi operada isotermicamente a 150°C com vazão de nitrogênio, como gás de arraste, em 10ml/min. Em todas as experiências foram utilizadas 38g de carvão Carvorite, tipo Hidro-Carvorite 8 x 30III com área específica de 455 m²/g (método BET) e densidade aparente de 0,45/m³.

As primeiras experiências foram feitas com variação na composição da carga, visando determinar a isoterma de adsorção obedecida pelo sistema à pressão de 5,1 atm e temperatura de 25°C. Uma vez conhecido o tipo de isoterma, foram estudados apenas três valores de composição em cada uma das demais condições de temperatura e pressão, para que se pudesse avaliar o efeito destas variáveis sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do sistema estudado.

Na figura 2 são mostradas as isotermas de adsorção obtidas por integração das curvas de saturação. Observa-se que, dentro do erro experimental, o sistema se adapta bem ao modelo de Langmuir, com pequena influência da pressão sobre a inclinação das retas $1/x$ vs. $1/q$.



válida no caso de um sistema soluto-solvente em que ambos sofram adsorção apreciável, tal como o que foi estudado no presente trabalho, verificou-se ser o valor da constante de adsorção do eteno, K_{L2} , muito maior do que $1/p$, na faixa de pressões estudadas, e que a constante de adsorção do propeno K_{L1} é muito maior do que K_{L2} .

Na tabela I são apresentados os valores, calculados a partir da figura 1, das constantes da isoterma de Langmuir, para este sistema.

Tabela I
Constantes de Langmuir para o sistema eteno-propeno-carvão ativo

T (°C)	$\alpha \times 10^{-4}$ (1)	β (2)	q_L (mol/g) $\times 10^4$	K_L (%mol) $^{-1}$
15	0,136	490	20,4	0,359
25	0,153	490	20,4	0,320
35	0,173	490	20,4	0,233

- (1) - Coeficiente angular das isotermas
- (2) - Coeficiente linear das isotermas

Estas constantes representam, na realidade, a relação K_{L1}/K_{L2} para cada temperatura. O fato de ser K_{L2} apenas cerca de 3% do valor de K_{L1} é consistente com a observação de ser o coeficiente linear das isotermas constante para todas as temperaturas. Um gráfico de $\ln K_L$ vs. $1/T$ fornece uma reta, e pode-se determinar que K_L é representado pela expressão:

$$K_L = 0,0086 e^{\frac{2128}{R_G T}} \quad (3)$$

onde R_G é a constante dos gases perfeitos em cal/mol⁰K e T é a temperatura absoluta em °K. K_L é expresso em (% mol) $^{-1}$.

O calor de adsorção de 2128 cal/mol refere-se ao calor liberado por troca de um mol de eteno adsorvido na superfície por um mol de propeno, já que todas as experiências foram efetuadas com o leito de carvão pré-saturado com eteno.

Através de um programa de computador em linguagem PL-I, os resultados experimentais foram ajustados às curvas de saturação previstas por cada um dos modelos de cinética de adsorção (tratamento cinético, difusão interna e difusão externa), determinando-se para cada experiência o melhor valor de K , $K_{p,p}$ e $K_{f,p}$, dentro de um critério de mínimos quadrados.

A tabela II apresenta apenas alguns resultados, porém o bastante para mostrar que o modelo de difusão interna produz erros médios menores do que o modelo de difusão externa.

Cada curva de saturação, obtida experimentalmente, forneceu um ponto da isoterma, relacionando-se a quantidade de propeno adsorvido à concentração, pela expressão:

$$q^* = \frac{1}{m} (Vx_0 \tau_s - \int_0^{\tau_s} Vx dt) \quad (1)$$

onde q^* é a concentração molar do adsorbato em moles/massa de adsorvente, em equilíbrio com a fração molar x_0 do soluto na carga. V é a vazão molar de gás, τ_s é o tempo de saturação do leito de adsorvente; x é a fração molar de soluto no efluente da coluna no tempo τ ; e m é a massa de adsorvente.

De acordo com a equação

$$\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q_L} + \frac{1}{K_L p} \quad (2)$$

as experiências foram utilizadas para determinar os parâmetros K_L e q_L da isoterma de Langmuir. Em todas as experiências foram utilizadas 20 g de carvão ativado BET e densidade aparente de 0,48 g/cm³. O leito de carvão foi saturado com eteno a 150°C com vazão de 0,1 l/min. O gás de teste foi eteno (99,99% em volume) e propeno (99,99% em volume) em todas as experiências. O gás de teste foi eteno (99,99% em volume) e propeno (99,99% em volume) em todas as experiências. O gás de teste foi eteno (99,99% em volume) e propeno (99,99% em volume) em todas as experiências.

TABELA II

Alguns resultados do ajuste do modelo de Hiester e Vermeulen ao sistema eteno-propeno-carvão ativo

Corrida	Condições de operação(1)				Modelo (2)					
	x ₀	P	T	Vx10 ³	Cinético		Dif. externa		Dif. interna	
					K	\bar{E}	k _F a _P	\bar{E}	k _p a _p	\bar{E}
1R	0,287	5,08	25	2,87	178	6,9	170	7,6	0,516	6,1
3R	0,548	5,08	25	2,87	168	7,2	156	11,1	0,509	5,9
5R	0,796	5,08	25	2,87	182	7,3	163	13,7	0,580	4,0
7R	1,03	5,08	25	2,87	152	6,4	134	9,7	0,501	4,5
8R	0,295	3,72	15	2,87	198	8,6	189	10,1	0,389	7,6
9R	0,682	3,72	15	2,87	220	11,1	198	16,6	0,456	6,1
10R	1,05	3,72	15	2,87	187	13,7	176	17,2	0,444	4,0
12R	0,682	6,44	15	2,87	113	5,4	103	9,8	0,418	4,5
13R	1,03	6,44	15	2,87	95	13,3	95	19,2	0,433	7,1
14R	0,283	3,72	35	2,87	273	8,0	264	9,7	0,637	6,0
15R	0,668	3,42	35	2,87	257	8,8	237	13,8	0,634	1,8
18R	0,720	6,44	35	2,87	135	5,8	124	8,6	0,585	2,0
19R	1,02	6,44	35	2,87	127	4,8	113	9,8	0,592	7,7
20	0,675	5,08	25	1,43	128	13,5	117	17,8	0,407	7,6
21	0,685	5,08	25	4,30	198	13,1	181	16,3	0,606	8,8
22	0,683	5,08	25	2,07	150	9,4	137	14,8	0,472	2,0
23	0,686	5,08	25	0,98	99	6,7	91	11,8	0,319	7,8

(1) x₀ - % molar de propeno na carga; P - pressão (atm); T - temperatura (°C);
V - vazão molar (mol/min)

(2) K, k_Fa_P e k_pa_p em min⁻¹ e \bar{E} igual ao erro médio percentual do ajuste.

Dentro do erro experimental, verificou-se ser desprezível o efeito da pressão sobre os coeficientes de transferência de massa para a difusão interna, que sofrem, no entanto, acentuada influência da temperatura. A partir de um gráfico in (k_pa_p/R_e^{-0,41}) VS. 1/T (gráfico de Arrhenius) obtêm-se uma reta que corresponde a uma energia de ativação aparente de 3,6 kcal/mol, valor bastante razoável para um processo de difusão interna.

A partir dos resultados experimentais ajustados pelo modelo proposto, chegou-se à expressão:

$$k_{p a_p} = 2489 e^{-\frac{3600}{1,98T}} v^{0,41} \quad (4)$$

que é válida na faixa de vazões, diâmetro médio da partícula e diâmetro do reator empregados no presente trabalho. Deve-se notar que k_pa_p apresentou acentuada dependência da vazão de carga, o que não se deve esperar em um modelo de difusão interna. Com as constantes k_pa_p e K calculadas a partir de (4) e (3) foram construídas curvas de saturação para todas as experiências. Na maioria dos casos foi obtido excelente ajuste entre as curvas calculadas e as experimentais.

Ao se estudar o efeito da vazão na difusão externa, verificou-se que os valores de k_Fa_P calculados são cerca de cinco vezes maiores do que os medidos experimentalmente. Isto indica que o modelo de difusão externa não pode explicar os resultados obtidos. Considerou-se também a possibilidade de um regime de difusão combinada, para explicar o bom ajuste do modelo de difusão interna aos dados experimentais, envolvendo, porém a variação do coeficiente de transferência de massa k_p com vazão. A tabela III mostra a constante de velocidade de transporte intrapartícula (k_pa_p) e a contribuição da difusão externa, nas experiências em que se variou a vazão, calculada com os valores de k_F estimados através de correlações encontradas na literatura e considerando a constante K do tratamento cinético como representativa de um regime de difusão combinada.

TABELA III

Contribuição da difusão externa no modelo de difusão combinada

v x 10 ³ (1)	k _F a _P (2)	K (3)	k _p a _p	% D _e (4)
0,98	505	99	0,38	18
1,43	608	128	0,50	19
1,43	608	118	0,45	18
2,07	728	150	0,58	19
2,87	856	168	0,65	18
4,30	1042	198	0,76	17
4,30	1042	184	0,69	16

(1) Vazão em mol/min.

(2) Calculado de correlações da literatura em min⁻¹.

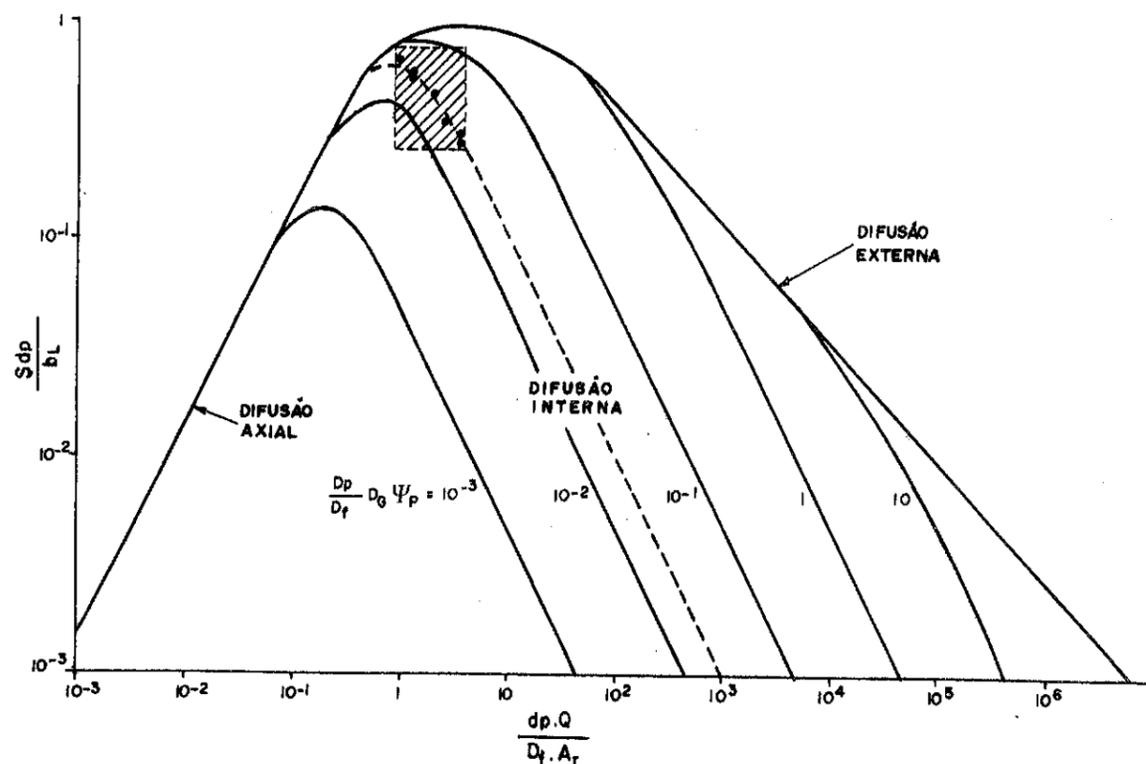
(3) Tirados da Tabela II em min⁻¹.

(4) Calculados da expressão %D_e = 100K/K_e.

Observa-se que a contribuição da difusão externa é praticamente constante, enquanto k_pa_p cresce com a vazão. Portanto, a existência de um regime de difusão combinada não explica a variação de k_pa_p com a vazão, uma vez que, mesmo descontado o efeito da difusão externa, esta variação permanece.

Vermeulen e Klein (7) estudaram a influência da dinâmica do fluxo sobre o desempenho de leitos de adsorção, apresentando uma correlação generalizada, mostrada na figura 3. Esta correlação mostra o grupo adimensional Sd_p/bL em função de dois outros grupos adimensionais dependentes de parâmetros físicos do sistema.

FIGURA 3
Efeito da dinâmica de fluxo sobre o
número de unidades de reação de um leito



O grupo adimensional $d_p Q / D_f A_f$ pode ser reconhecido como o número de Peclet para fluxo, e o gráfico da figura 3 pode ser caracterizado por um envelope curvo, que passa por um máximo quando o número de Peclet assume um valor próximo da unidade. Para valores inferiores a um (vazões muito baixas), o referido envelope define uma região dominada por difusão molecular axial. Para números de Peclet superior a um, o envelope marca a região controlada por difusão na camada limite (difusão externa).

Na região abaixo do envelope, a cinética de adsorção é dominada por efeitos de difusão interna (difusão superficial ou nos poros do adsorvente). A área hachurada, na figura 3, mostra a região em que foram obtidas as curvas de saturação no presente trabalho. Verifica-se terem sido efetuadas as medidas numa região tal, que as curvas de saturação representam a difusão interna afetada por fenômenos de difusão axial, o que explica a dependência observada entre as constantes de velocidade de adsorção e a vazão, apesar de serem os coeficientes de transferência de massa através da camada limite muito maiores do que as constantes de velocidade de adsorção determinadas.

Na tabela IV são resumidos os parâmetros e equações fundamentais, determinados neste trabalho, que permitem simular a operação de filtros de adsorção em escala industrial, para adsorção de propeno em leito de carvão ativado, na presença de eteno.

TABELA IV
Parâmetros e equações fundamentais para
o sistema eteno-propeno-carvão ativado

Parâmetro	Expressão	Unidade	Obs.:
Cap. máx. do carvão	$q_L = 2,04 \times 10^{-3}$	moles/g	
Calor de adsorção	$q_{St} = 2,13$	kcal/mol	
Constante de Langmuir	$K_L = 0,86 e^{\frac{1075}{T}}$	(fração molar de propeno) ⁻¹	T em °K
Coefficiente de transferência de massa intrapartícula	$k_{p a p} = \frac{8,08}{d_p^2} e^{-\frac{1818}{T}}$	min ⁻¹	T em °K d _p em cm

Os dados da tabela IV podem ser empregados na região de números de Peclet maiores do que 10, onde a etapa controladora da cinética de adsorção é a difusão interna. Para a faixa inferior a 10, deve-se utilizar a figura 4 para estimar o efeito dos fenômenos de difusão axial.

As simulações foram feitas admitindo-se operação isotérmica do leito de adsorção. Tais condições são obedecidas, na prática, se é baixa a concentração de propeno na carga e se o leito é pré-saturado com eteno. Para concentrações de propeno superiores a 1%, devem ser considerados os efeitos do calor de adsorção do propeno, ocorrendo o mesmo com o calor de adsorção do eteno, quando é omitida a etapa de pré-saturação. Neste caso, deve-se lançar mão dos métodos de modelagem para leitos adiabáticos, descritos na literatura.

Conclusões

Os resultados das simulações demonstraram ser possível remover propeno (e, portanto, impurezas mais pesadas) de uma corrente de eteno, por adsorção em leito de carvão ativado, com ciclos de adsorção da ordem de 5 min/m³ de carvão, para uma vazão de eteno (contendo 0,3% em volume de propeno) de 7800 kg/h. A principal desvantagem do processo é a elevada retenção de eteno no leito de adsorvente (da ordem de 5% do eteno tratado). Neste caso a regeneração deve ser feita com um fluido facilmente separável do eteno, tal como o vapor d'água.

A análise dos resultados experimentais demonstrou que o sistema estudado obedece a um regime de limitação por difusão interna, numa faixa de números de Peclet acima de 10. Nesta região, o desempenho dos filtros de adsorção é, portanto, independente da relação comprimento/diâmetro do leito.

Referências

- 1 - Clark, A., "The Theory of Adsorption and Catalysis." Academic Press, New York, 1970.
- 2 - Hiester, N.K. and Vermeulen, T., Chem. Eng. Prog., 48 (10), 505-16, 1952.
- 3 - Vermeulen, T. and Hiester, N.K., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., (Nº 24), 55, 61-69 (1959).
- 4 - Hiester, N.K. et alii, A.I.Ch.E. J. 2, 404 (1956).
- 5 - Satterfield, C.N. and Sherwood, T.K., "The Role of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley, New York, 1963.
- 6 - Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill-Kogakusha, Tokyo, 1970.
- 7 - Vermeulen, T. and Klein, G., A.I.Ch.E. Symp. Ser., 67, (117), 65-74(1971).

1º SEMINÁRIO DE CATÁLISE

DESEMPENHO DE ALGUNS CATALISADORES NACIONAIS NO PROCESSO CLAUS DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

Cecilia Maria Coelho de Figueiredo
Flávio Restini
Aurita Bragança Leite
CENPES/PETROBRÁS

1. Introdução

Nos últimos anos, dois fatos puseram em evidência a necessidade de otimizar os processos de recuperação de enxofre a partir dos gases ácidos das refinarias:

- O uso cada vez mais difundido de petróleo com altos teores de enxofre, gerando um volume considerável de gases que requerem tratamento anti-poluente, e
- a diminuição das reservas de enxofre natural e o encarecimento dos processos de sua extração, ocasionando um aumento considerável no preço do enxofre.

As unidades de recuperação de enxofre (URE) da Petrobrás operam, em sua maioria, com aluminas comerciais importadas: apenas duas operam com bauxito ativado como catalisador. Os bauxitos ativados foram os primeiros catalisadores empregados para a recuperação de enxofre a partir de gases ácidos, mas o aparecimento, no mercado, das aluminas sintéticas de alta pureza afastaram o bauxito ativado de seu mercado tradicional.

A substituição de um catalisador altamente eficiente, como a alumina sintética, pelo bauxito ativado, cuja eficiência ainda não foi comprovada nas unidades da Petrobrás, traduz um certo risco, risco este que terá de ser assumido mais ou menos rapidamente em função da necessidade cada vez maior de diminuirmos nossos gastos com a importação.

Nosso trabalho visou, inicialmente, estudar e otimizar os bauxitos nacionais, para que, num estudo comparativo com a alumina comercial, fosse possível concluir da viabilidade ou não da generalização do uso do bauxito ativado nas URE's da Petrobrás.

É preciso que fique claro, no entanto, que um teste comparativo, em unidade de bancada, não trará informações conclusivas sobre a vida do catalisador, que é uma das maiores incógnitas no caso de substituição da alumina comercial pelo bauxito ativado, mas servirá de base para um teste em escala industrial.

2. Processo Claus para Recuperação de Enxofre

2.1 - Aspectos Gerais:

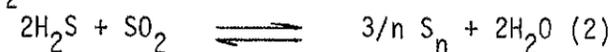
Uma revisão dos processos de obtenção de enxofre foi apresentado por Bersou⁽¹⁾, em 1967. Já nesta ocasião o processo Claus se apresentava como o mais promissor dos

processos e mesmo tendo sofrido algumas modificações ao longo dos anos, continua sendo o processo utilizado com maior frequência.

Numa forma simplificada podemos resumir o processo Claus em duas etapas. Na primeira, um terço de H_2S inicial é oxidado com ar a SO_2 num queimador, a alta temperatura tendo lugar a reação:



O SO_2 formado reage, ainda a alta temperatura, com o H_2S :



Na unidade típica do processo Claus, aproximadamente 70% de conversão a enxofre é obtida nesta etapa térmica. O enxofre assim obtido é condensado e separado dos gases restantes, que por sua vez são resfriados e enviados aos conversores catalíticos (baixa temperatura), onde são atingidas conversões de 95 a 98%. É comum o uso de 2 a 4 conversores catalíticos; o enxofre obtido a cada etapa é condensado e separado dos gases antes destes seguirem para o próximo conversor.

O processo Claus se encontra bastante divulgado na literatura, diversos autores tem estudado suas características termodinâmicas e cinéticas, equilíbrio químico, reações colaterais e economia do processo (2,3,4 e 5).

2.2 - Catalisadores:

Encontramos várias sugestões na literatura quanto ao uso de diferentes materiais para serem usados como catalisadores no processo Claus: bauxitos, alumina, carvão, sílica-gel, silicatos de alumínio, de ferro e de metais alcalino-ferrosos. Destes, os bauxitos, por combinar baixo custo e alta atividade apresentavam-se desde logo como o mais promissor dos materiais para ser estudado nos conversores Claus.

As propriedades dessecantes dos bauxitos o uso dos bauxitos como catalisador são conhecidas há bastante tempo (6,7).

Segundo a definição de Souza Santos (7), entende-se pelos nomes de bauxitos os materiais constituídos essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio (diáspora, gibsite ou boemita) podendo também conter argilo-minerais, hidróxido de ferro e quartzo.

O bauxito brasileiro é constituído basicamente por um trihidróxido de alumínio, gibsite, e apresenta composição química variável, dependendo da procedência do mineral. O nome "bauxita" foi inicialmente aplicado ao mineral ou melhor ao minério de alumínio, baseado na existência de um mineral hipotético de fórmula geral $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, o que justificaria a terminação ita, característica de minerais. O nome bauxito, neste caso, é de uso mais correto pois englobaria as rochas constituídas essencialmente por um ou vários dos hidróxidos de alumínio.

A maior parte das companhias que trabalham, no Brasil, na mineração de bauxitos, tem como finalidade principal o beneficiamento do minério para exportação, ou diretamente para a produção de alumínio ou de sais de alumínio de largo emprego comercial. A utilização de bauxitos como catalisador ou dessecante, veio decrescendo ao longo dos anos, com a substituição pelas aluminas sintéticas, altamente eficientes sem dúvida, mas importadas e portanto, caras.

Vem daí, portanto, um certo desconhecimento da indústria nacional, sobre as técnicas de ativação dos bauxitos para o seu emprego como catalisador ou dessecante.

Um estudo mais sistemático dos bauxitos brasileiros foi iniciado por Ciola e Silva Fq., no antigo Centro de Pesquisas da Refinaria da União (8). Neste trabalho foi dada ênfase ao desenvolvimento da área específica, volume de poros e acidez do bauxito com a temperatura de ativação de bauxitos brasileiros de diferentes procedências, tendo sido observado um máximo para estas características quando a temperatura de ativação era de 320°C.

Outro trabalho interessante foi desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (SP), sobre o uso de bauxitos brasileiros para a purificação de parafinas (9).

2.3 - Análises de Bauxitos:

A composição química dos bauxitos varia muito, conforme a sua origem e o tipo de solo ao qual ele esteja associado.

Uma composição química, média, para bauxitos da região de Poços de Caldas (MG), pode ser auferida pelos dados levantados por Ciola e Silva Fq. (8) (Tabela I).

Tabela I

Composição Química, Média, dos Bauxitos de Poços de Caldas (MG)

Al_2O_3	(%)	50 a 60
Fe_2O_3	(%)	5 a 10
SiO_2	(%)	0,5 a 2,0
TiO_2	(%)	traços 3,0
H_2O	(%)	30 a 35

Aparentemente, sua composição química parece pouco influir nas propriedades superficiais dos bauxitos, ou, o que é mais provável, ainda não foram estabelecidas correlações suficientemente bem fundamentadas.

A Tabela II apresenta os resultados de análises químicas de bauxitos brasileiros e de um importado, associados a um teste de resistência mecânica (perda por abrasão). O teor de sílica parece ser crítico no tocante à resistência mecânica dos bauxitos, mas não dispomos de dados suficientes, no momento, para tentar extrapolar estes resultados. Uma alumina sintética foi incluída na Tabela para comparação.

Tabela II

Composição Química e Resistência Mecânica de Bauxitas

Bauxitos	Al_2O_3	% SiO_2	% Fe_2O_3	% TiO_2	Perda por abrasão(%)
Bauxito Minegral, remessa 1976	56,7	2,04	7,7	5,2	7,1
Bauxito Minegral, remessa 1979	56,3	0,4	7,5	2,5	48,0
Bauxito Curimbaba, remessa 1980(')	78,5	3,6	7,4	2,4	7,1
Bauxito Importado, remessa 1972(')	67,0	2,3	0,8	3,3	10,0
Alumina Rhône Poulenc, CR	>95	-	-	-	3,0

(') Estas amostras foram ativadas termicamente.

Em seu estado natural os bauxitos não apresentam propriedades superficiais (área específica e volume de poros) bem desenvolvidas. É necessário um tratamento térmico entre 300-400°C, para que estas propriedades atinjam um máximo, decaindo rapidamente a temperaturas mais elevadas.

As análises que efetuamos nos bauxitos utilizados pela Petrobrás (A e B) também foram feitas para uma amostra de bauxito "in natura" usada como referência, e os resultados estão apresentados na Tabela III.

Tabela III

Análise dos Bauxitos como Recebidos

Bauxito	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	A.E. (m ² /g) (1)	Raios X (2)
Referência (3)	42	9,7	11	Gibsita
A	56,6	8,0	15	G+K+γ AlOOH
B	56,6	8,5	15	G+K+γ AlOOH

(G = gibsita, K = caolinita)

(1) área específica, pelo método BET.

(2) difração de Raios X.

(3) bauxito "in natura" fornecido pela Mineração Curimbaba (MG).

Estes resultados, indicando que os bauxitos utilizados pela Petrobrás, considerados "ativados", ainda apresentavam características de material não ativado termicamente, são corroborados pelo trabalho realizado pelo IPT (9).

O trabalho de Ciola e Silva F⁽⁸⁾ definiu que para os bauxitos brasileiros da região de Poços de Caldas, a área específica atingia um máximo a 320°C tendo sido esta a temperatura recomendada para o tratamento de ativação dos bauxitos. Nesta temperatura, e dependendo do bauxito, são obtidas áreas específicas entre 250 e 350 m²/g, comparáveis, portanto as áreas dos catalisadores comerciais.

O estudo do difratograma de Raios X também é necessário para uma melhor avaliação dos bauxitos.

O difratograma de raios X típico para um bauxito brasileiro apresenta padrão de gibsita (trihidróxido de alumínio), com traços de caolinita e hidróxido de ferro (em alguns casos). A sequência de desidratação da gibsita pode ser acompanhada pelos difratogramas de raios X. Em torno dos 300 - 350°C, ocorre a formação de um monohidróxido de alumínio (boemita-γ AlOOH) com padrão bastante característico, em quantidades que variam dependendo das condições em que foi feito o tratamento térmico. A partir desta temperatura e acima de 400°C ocorre a formação de XAl₂O₃ que apresenta um difratograma de raios X mais difuso, sendo extremamente difícil caracterizá-la. A formação de γAl₂O₃ também pode ocorrer, e em alguns casos é possível distinguir alguns picos devido a γAl₂O₃, mesmo em material tratado abaixo de 400°C. A sequência completa de desidratação de gibsita e as quantidades de boemita que são formadas nesta sequência são bastante discutidas na literatura (10,11).

No tratamento térmico dos bauxitos, acima de 300°C é observada a transformação de gibsita em boemita (γ AlOOH), α ou γ alumina, em proporções variáveis. O monitoramento do processo pode ser feito acompanhando-se a diminuição dos picos de gibsita e o aparecimento dos picos de boemita.

Tomando por base a temperatura indicada por Ciola e Silva F⁽⁸⁾ - 320°C - submetemos as três amostras, A, B e referência - a um tratamento a esta temperatura por um período de 4 h. Os resultados obtidos estão listados na Tabela IV.

O desenvolvimento da área específica do bauxito é um ponto importante, pois de uma maneira geral, quanto maior o número de centros ativos da superfície, maior a probabilidade do catalisador atingir o máximo teórico de atividade.

Com um tratamento a 320°C por um tempo mínimo de 2 h (ver tabela V), são obtidos bauxitos com boas áreas específicas.

Assim, reunindo informações de diferentes análises é possível concluir se um bauxito foi submetido a um tratamento térmico adequado, e desta forma passar a apresentar características que tornam possível sua utilização como catalisador.

Tabela V

Análise dos Bauxitos Após Tratamento Térmico a 320°C/4h

Bauxito	A.E. (1) (m ² /g)	Raios X (2)	Perda de Peso (%)
Referência (3)	361	γ AlOOH	26
A	266	γ AlOOH	24
B	293	γ AlOOH	24

(1) área específica, pelo método BET.

(2) difração de Raios X.

(3) bauxito "in natura" fornecido pela Mineração Curimbaba (MG).

Tabela V

Variação da Área Específica do Bauxito, com o tempo, a 320°C
(Amostra: bauxito de referência)

Tempo (h)	Raios X	A.E. (1) (m ² /g)	Perda de Peso (%)
1	γ AlOOH+Gibsita	163	7,9
2	γ AlOOH	342	25,8
3	γ AlOOH	346	26,2
4	γ AlOOH	361	26,6
6	γ AlOOH	359	26,8
7	γ AlOOH	345	26,7
9	γ AlOOH	360	26,8
12	γ AlOOH	337	26,9
24	γ AlOOH	342	27,3
48	γ AlOOH	350	26,7

(1) área específica, determinada pelo método BET.

As variações observadas nas áreas específicas, a partir de 2 h, são desprezíveis, pois estão dentro do erro do método.

2.4 - Bauxito Ativado ou Alumina ?

As aluminas sintéticas empregadas como catalisadores em unidades Claus são produtos de alta pureza (95-99% Al_2O_3), com elevadas áreas específicas ($\approx 300m^2/g$), e oferecidas sob as mais diversas formas.

Os bauxitos ativados, por sua vez, são minerais e como tal sua posição pode variar ligeiramente de uma partida para outra; o teor de Al_2O_3 atinge, no máximo, 60%; a área específica, após ativação, pode atingir os $300m^2/g$; e em geral são oferecidas sob a forma de grânulos irregulares. Os bauxitos são mais susceptíveis aos efeitos térmicos (envelhecimento térmico) e apresentam menor resistência mecânica do que as aluminas sintéticas.

Estes fatos não devem, por si sô, excluir os bauxitos ativados como catalisadores para as unidades Claus, mas tem de ser considerados para uma melhor avaliação do material.

Apesar da garantia de 5 anos, fornecida pelos fabricantes de alumina sintética, para a vida útil das aluminas em unidades Claus operando sem problemas, a experiência tem mostrado que 2 anos é um prazo considerado bastante razoável para a substituição do catalisador⁽¹²⁾. Para o bauxito ativado, ainda não há dados suficientes para esta avaliação. Um prazo de um ano e meio a dois anos seria considerado bastante aceitável para a vida útil de um bauxito ativado nacional em URE associada a uma unidade de craqueamento catalítico.

3. Parte Experimental

3.1 - Preparo dos Catalisadores

3.1.1 - Alumina Comercial

A alumina comercial utilizada foi da Rhône-Poulenc tipo DR. A amostra foi triturada e peneirada sendo selecionada a fração na faixa granulométrica 6-8 mesh. Não sofreu outro tipo de tratamento.

3.1.2 - Bauxito "in natura"

O bauxito "in natura" utilizado, fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração (Minegral) foi triturado e peneirado entre 6-8 mesh. Não sofreu outro tipo de tratamento.

3.1.3 - Bauxito ativado no CENPES

A amostra de bauxito "in natura" (3.1.2) foi triturado e peneirado entre 6-8 mesh e tratada a $320^{\circ}C/4h$ em forno-muflo.

3.1.4 - Hidróxido de Alumínio Comercial (ALCOM)

Uma amostra do hidróxido de alumínio comercial ALCOMINAS foi compactada na forma cilíndrica com $1/8"$ de diâmetro (com 3% de ácido cítrico em peso) e a seguir calcinada a $320^{\circ}C/6h$ em forno muflo.

3.1.5 - Alumina Inerte

Amostra de alumina ALCOA (tipo T162) oferecida em esferas de diâmetro 4mm. Usada como recebida.

3.1.6 - Análise dos Catalisadores Virgens

Catalisador	Raios X (difração)	A.E. (m^2/g)	SO_4
Alumina Comercial	γAl_2O_3 + pseudoboemita	322	0,18
Bauxito "in natura"	$\gamma AlOOH$ +Gibsit+tr.caolinita	34	0,19
Bauxito ativado	$\gamma AlOOH$ + tr. caolinita	243	0,39
Hidróxido ALCOM	$\gamma AlOOH$	289	0,045

3.1.7 - Análise dos Catalisadores, usados

Catalisador	Raios X (difração)	A.E. (m^2/g)	SO_4 (%)
Alumina Comercial	γAl_2O_3 + pseudoboemita	303	2,05
Bauxito "in natura"	$\gamma AlOOH$ + tr. caolinita	144	11,7
Bauxito ativado	$\gamma AlOOH$ + tr. caolinita	136	14,1
Hidróxido ALCOM	$\gamma AlOOH$	246	2,55

3.2 - Unidade de Bancada (13)

O fluxograma na figura I apresenta o equipamento utilizado:

- 2 cilindros de aço inox, com $3000cm^3$ de capacidade, onde foram armazenadas as misturas gasosas para a reação: $H_2S + N_2$ ($28kg/cm^2$) e $SO_2 + N_2$ ($28kg/cm^2$)

- 2 medidores de vazão tipo rotâmetro de Wallace Tiernan, capacidade de 0-80l/h de N_2 .

- 1 reator de leito fixo confeccionado em aço inox 316, com 91 cm de comprimento, 4,5 cm de diâmetro externo e 0,65 cm de espessura da parede revestido por uma fornalha para aquecimento. Volume disponível para o catalisador : $319cm^3$ (Figura II).

- 1 sistema de recolhimento do enxofre formado.

- 1 sistema de amostragem e análise dos gases. A análise dos gases de entrada e os de saída é por cromatografia em fase gasosa, com detetores de condutividade térmica, e coluna de Porapak como descrito em 13.

3.3 - Procedimento Operacional:

O reator é carregado com o catalisador e o inerte (50cm de inerte, 100cm de catalisador e novamente 50cm de inerte) é aquecido até a temperatura desejada. Quando esta é alcançada, é mantida constante, iniciando-se a injeção dos gases reagentes. A vazão de cada gás é mantida constante para cada corrida. Na saída dos rotômetros os gases se juntam para formar o gás de alimentação ($H_2S+SO_2+N_2$) nas proporções estequiométricas para a reação. Na entrada do reator há um ponto de coleta de amostra do gás de alimentação. Este gás reagente é analisado diretamente da linha, em cromatografo com condutividade térmica.

A temperatura do leito catalítico é mantida constante durante toda a reação. O reator é operado numa faixa de temperatura de $250-300^{\circ}C$ e pressão atmosférica. Procuramos operar numa faixa de temperatura próxima a das unidades de recuperação de enxofre da Petrobrás. O enxofre formado durante a reação sai pela parte inferior do reator, mantendo-se aquecidas as linhas de saída para evitar que o enxofre as obstrua.

A análise dos gases emergentes inicia-se aproximadamente 1 hora após a estabilização da alimentação, para que o reator seja purgado com os produtos de reação.

O tempo total de operação da corrida é em média, 3 horas, e ao término de cada teste, o sistema é purgado com N_2 por cerca de 15h na temperatura de operação do teste.

O rendimento da reação foi calculado tomando por base a quantidade total de H_2S reagida dada obtida pela diferença entre as composições inicial e final dos gases fornecidos pela análise cromatográfica.

3.4 - Condições das Corridas

As condições das corridas são mantidas iguais para todos os catalisadores estudados.

Mistura gasosa: 10% mol H_2S + 5% mol SO_2 + 85% mol N_2

Temperaturas * : (1ª teste: 250°C

(2ª teste: 300°C

(3ª teste: 250°C

Vazão: 451/h

Velocidade espacial: 257 cm^3 de gás/ cm^3 de cat. h

Massa de catalisador: ~ 150g

+ Os testes são feitos com uma única carga de catalisador e na sequência apresentada.

4. Apresentação dos Resultados

Os resultados obtidos para cada catalisador estão listados na Tabela VI expressos em termos de consumo H_2S da carga original. Todos os cuidados foram tomados no sentido de manter as condições de cada corrida rigorosamente idênticas de modo a se poder avaliar o desempenho de cada catalisador.

Tabela V

Conversão do H_2S para cada Catalisador

Catalisador	Temperatura (°C)		
	250	300	250
Alumina Inerte	27,6%	27,2%	-
Alumina Comercial	97,7%	96,3%	98,2%
Bauxito Ativado	97,2%	97,6%	97,1%
Bauxito "in natura"	72,4%	72,8%	68,4%
Hidróxido ALCOM	99,8%	97,3%	95,2%

5. Discussão dos Resultados

A avaliação de catalisadores quer em escala de bancada, quer em escala piloto, não é uma técnica padronizada, cujos resultados possam ser extrapolados para uma unidade industrial. No entanto, a experiência tem mostrado que, dentro de certos limites, os dados obtidos são confiáveis e dão uma boa idéia do comportamento do catalisador, principalmente quando se faz uma avaliação comparativa, ou seja, diferentes catalisadores testados nas mesmas condições. Dados sobre atividade e seletividade dos catalisadores podem ser obtidos, mas nada se pode dizer acerca de sua vida numa unidade industrial.

Os resultados apresentados na Tabela VI são um produto de um trabalho desta natureza.

O desempenho do catalisador comercial está de acordo com os dados da literatura (> 95%). A comparação entre o bauxito ativado e o bauxito "in natura" mostra claramente que a ativação ao bauxito é importante para um desempenho comparável ao do catalisador importado. Trabalhando para cada partida de catalisador com temperaturas diferentes e na sequência 250, 300 e 250°C poderíamos observar alguma desativação proveniente do depósito de enxofre nos poros do catalisador ou uma sulfatação excessiva. A atividade dos catalisadores no 2º teste a 250°C foi praticamente a mesma, exceto no caso do bauxito "in natura".

O hidróxido da ALCOM se apresenta como uma alternativa interessante, pois trata-se de um material com as mesmas características do bauxito ativado mas purificado e apresentado comercialmente numa granulometria entre 115-170 mesh.

Os resultados obtidos indicam uma alta atividade inicial, mas o 2º teste a 250°C mostrou que o sistema ainda não havia estabilizado e não se pode definir, com estes dados, o seu comportamento numa corrida de mais longa duração.

Devemos considerar porém que este material ainda pode ser beneficiado e aprimorado pela adição de promotores, por isto o seu emprego como catalisador para o processo Claus não deve ser descartado.

6. Conclusões

O estudo de catalisadores para a unidade Claus de recuperação de enxofre desenvolvido no CENPES mostrou que o bauxito nacional, ativado convenientemente, pode ser utilizado como substituto para o catalisador sintético importado. Nada podemos dizer, por ora, a respeito da vida dos bauxitos nacionais ativados.

A possibilidade de vir a usar uma outra matéria prima nacional, no caso, o hidróxido de alumínio comercial da ALCOM, não deve ser descartada.

Um teste em unidade industrial é recomendável para se poder tirar conclusões a respeito da vida dos catalisadores e extrapolá-las às demais unidades de recuperação de enxofre.

7. Bibliografia

- (1) - A. Bersou
"Enxofre - Recursos Naturais e Processos de Obtenção"
Publicação do Centro de Pesquisas da Refinaria de Capuava
- São Paulo - Maio de 1967.
- (2) - B.W. Gamson, R.H. Elkins
"Sulfur from Hydrogen Sulfide"
Chem. Eng. Prog. 49, (4), 203 (1953)
- (3) - P. Grancher
"Advances in Claus Technology"
Part 1: Studies in Reaction Mechanics"
Hydroc. Proc., Jul 1978, 155.
- (4) - W.S. Norman
"There are ways to Smoother Operation of Sulphur Plants"
The Oil and Gas J., Nov. 15, 1976, pg. 55.

- (5) - I.G. Dalla Lana
"Some Aspects of Claus Process Catalytic Technology"
Gas Proc / Canada, March - April, 1973, pg. 20.
- (6) - W.A. La Lande, Jr., W.S.W. Mc Carter, J.B. Sanborn
"Bauxite as a Drying Absorbent"
Ind. Eng. Chem. 36, 99 (1944)
- (7) - P. Souza Santos
"Tecnologia de Argilas, V.". Aplicações"
Edgar Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo,
São Paulo, 1975, Cap. 15
- (8) - R. Ciola, J.G. Silva Fº
"Estudo da Variação da Área Específica, da Acidez Superficial
e do Volume de Poros de Bauxitos Brasileiros em Função da Tem-
peratura de Tratamento".
Publicação interna nº 87 do Centro de Pesquisas de Refinação
e Exploração de Petróleo União S/A. Novembro/71-
Capuava - São Paulo
- (9) - Relatório de Estudos de Bauxitos Brasileiros Ativados Termicamente como Agen-
tes Descorantes de Parafinas".
Relatório Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)
São Paulo - Abril/1972.
- (10) - "Thermal Decomposition of Gibbsite Under Low Pressures!"
I. Formation of the Boehmitic Phase".
J. Rouqueroi, F. Rouqueroi, M.Ganteaume.
J. Catalysis 36, 99-110 (1975)
- (11) - "Transformations Thermiques et Hydrothermiques de L'Alumine"
R. Tertian e D. Papée
J. Chimie Physique, 55, 341 (1958)
- (12) - Z.M. George
"Poisoning and Regeneration of Claus Alumina Catalysts"
The Can. J. of Chem. Eng. 56 (12), 711 (1978).
- (13) - Este equipamento foi descrito anteriormente em:
"Estudos de Tratamentos de Efluentes Gasosos da Retortagem de Xisto"
F. Restini, A.B.Leite, M.L. Cotrim
Relatório Interno, CENPES, Junho/79, Rio de Janeiro.

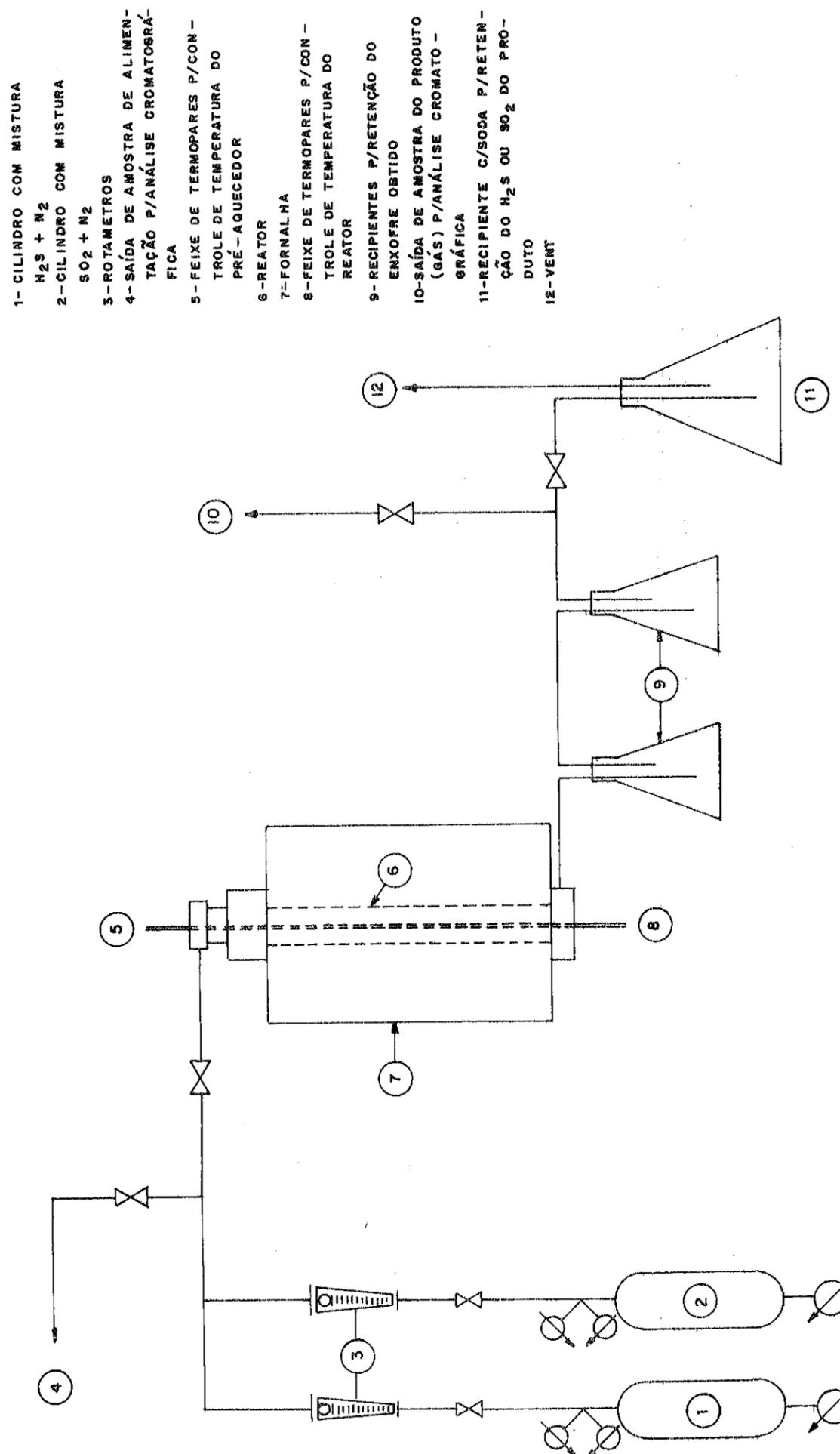


FIG.1 - FLUXOGRAMA DO EQUIPAMENTO USADO PARA O ESTUDO DA REAÇÃO CATALÍTICA DE CLAUSS

EFEITO CATALÍTICO NA GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO COM VAPOR DE ÁGUA

Martin Schmal

Maria Dionisia Costa dos Santos

COPPE/UFRJ

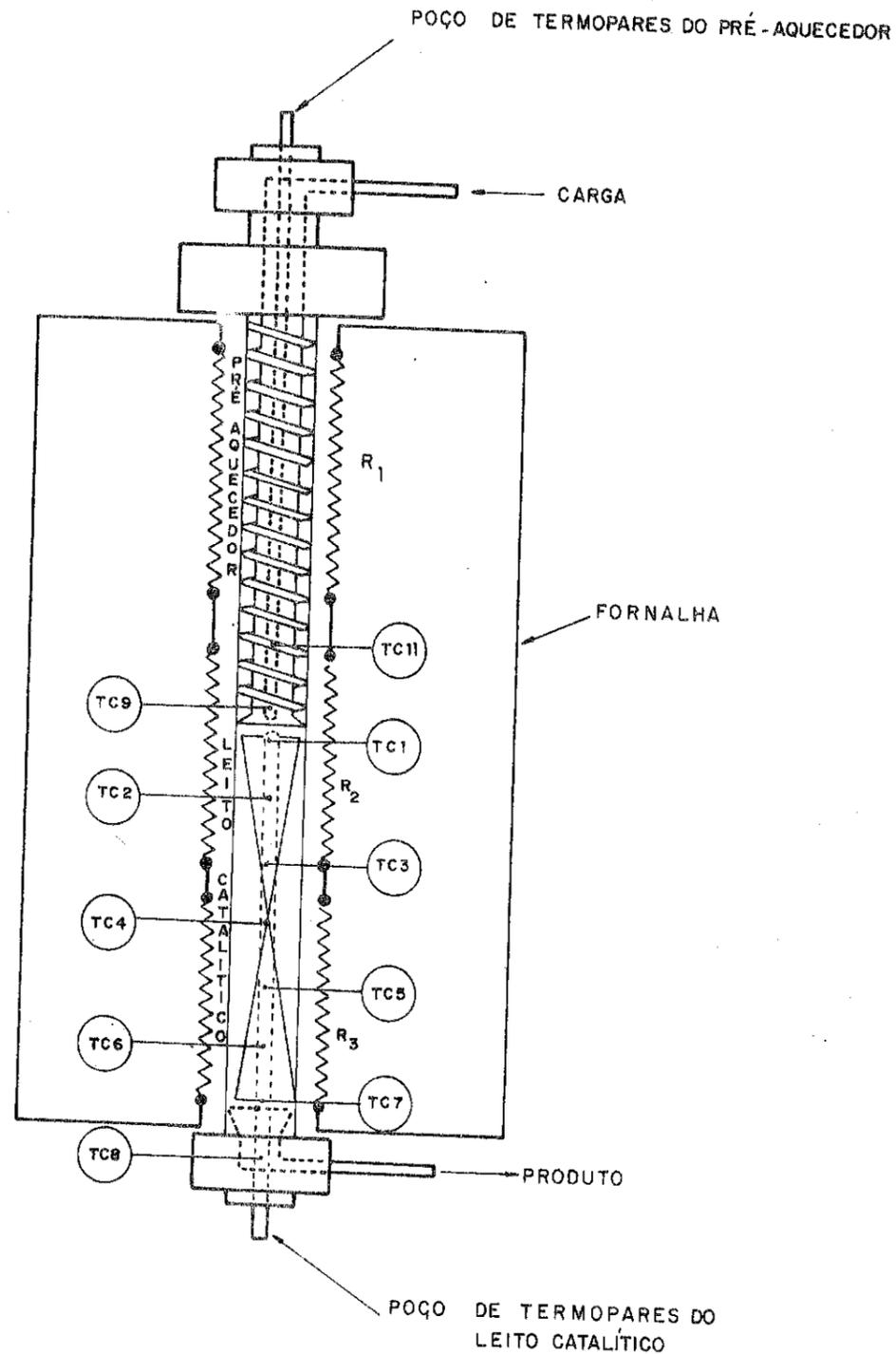


FIG. II — DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR

INTRODUÇÃO

Nos estudos cinéticos da gaseificação de carvão com altos teores de cinza e com vapor de água, observou-se uma influência do teor de cinzas sobre a taxa de gaseificação. Castellán [1] e Marcilio [2] observaram esse fato gaseificando carvões de diferentes origens e portanto de diferentes teores de cinza. As cinzas contêm uma série de elementos metálicos, cujo teor deve afetar a taxa de gaseificação, já que quanto maior o teor de cinzas maior é a taxa de gaseificação. Trabalhos publicados mostraram que impregnando metais alcalinos [3] e alcalinos terrosos [4] sobre o carvão há efeitos catalíticos sobre a taxa de gaseificação. Porém estes resultados foram obtidos impregnando os metais sobre carvões de baixos teores de cinzas, da ordem de 5%. Dispondo dos dados cinéticos da taxa de gaseificação do carvão de Charqueados, Leão e Candóta com diferentes teores de cinzas, propusemo-nos a estudar quando da impregnação de metais alcalinos em carvões beneficiados com teores de cinza de 30%, qual a sua influência sobre a taxa de gaseificação com vapor de água, impregnando-o com diferentes concentrações de metais alcalinos.

2. Experimental

Utilizou-se uma termobalança para acompanhar a perda de peso com o decorrer do tempo de reação. Aqueceu-se o reator, conforme fig. 1, a uma temperatura de 900°C passando inicialmente nitrogênio. Durante a estabilização da temperatura do reator preparou-se uma massa de cerca de 0,5g de carvão com diâmetro de partícula de 1mm, impregnado com metais, colocando-a numa cesta de platina. Esta cesta de platina é sustentada por uma mola de quartzo. Atingindo o regime estabelecido desce-se a cesta de platina até região isotérmica do reator. Troca-se o fluxo de Nitrogênio pelo vapor de água com vazão mássica constante igual a 170g/h, o tempo inicial é registrado, acompanhando-se a seguir pelo catetômetro o deslocamento da mola de quartzo. Ao longo do tempo de reação anota-se a perda de peso, devido a reação química, em função do tempo de reação. Após o término da reação determina-se o teor de cinzas de cada amostra e calcula-se a conversão para diferentes tempos.

Utilizou-se o carvão de Charqueadas beneficiado com cerca de 30% de cinzas. Impregnou-se sais de potássio e bário com diferentes concentrações sobre o carvão puro e sobre o carvão pirolisado empregando-se a técnica usual de impregnação.

Fez-se a análise do potássio e bário por espectrofotometria de emissão determinando-se o teor de Potássio e Bário sob a forma elementar.

RESULTADOS

Inicialmente fez-se um estudo da gaseificação de carvão puro com 30% de cinzas e com vapor de água de vazão mássica constante igual a 170g/h. Variaram-se as temperaturas entre 850°C e 1000°C. Observou-se que a influência da temperatura é grande principalmente à temperatura mais elevadas. A taxa de reação cresce acentuadamente para temperaturas acima de

900°C. Atinge-se uma conversão praticamente total em poucos minutos. Procurou-se utilizar os resultados experimentais em modelos cinéticos apropriados. Dos modelos cinéticos de reações sólidos gás o modelo do núcleo não reagido com controle de reação química é o que melhor se adaptou aos resultados experimentais obtidos. Assim, utilizando a equação $\frac{t}{\tau} = 1 - (1-x)^{1/3}$ determinou-se o parâmetro τ experimental. Observou-se que o modelo do núcleo não reagido adapta-se perfeitamente aos resultados experimentais e é melhor ainda para temperaturas mais elevadas. Esta constatação já foi feita por Castellan [1], utilizando carvões com mais altos teores de cinzas e por Marcilio [2] utilizando carvões com vários teores de cinzas. A seguir foram feitas experiências impregnando diferentes concentrações do sal de potássio sobre o carvão. Os resultados experimentais foram feitos para uma temperatura de 900°C, a pressão atmosférica, mantendo as demais condições de operação das experiências realizadas com carvão puro. Fez-se a gaseificação com vapor d'água puro, calculando-se a conversão em função do tempo de reação. Nestas experiências tomou-se o devido cuidado de passar inicialmente o nitrogênio com alto teor de pureza para pirolisar a matéria orgânica leve do carvão à temperatura de 900°C. Anotou-se o peso neste instante e introduziu-se vapor d'água, dando-se início a gaseificação. Este teste foi feito com o carvão puro e o carvão impregnado com o sal do metal alcalino para verificar se houve ou não volatilização dos sais nestas condições. Observou-se pelos resultados que não houve volatilização do sal impregnado.

Os resultados obtidos da gaseificação com o carvão puro impregnado com diferentes concentrações do sal mostraram que o efeito catalítico é desprezível. A taxa inicial, principalmente com concentração da solução do sal de cerca de 5M, era maior porém com o decorrer da reação tornavam-se desprezíveis, tendendo a curva de gaseificação com o carvão puro. Pode-se concluir que a impregnação do sal é feita na superfície

do carvão. Para constatar este fato, fez-se inicialmente a pirolise do carvão a 900°C nessa etapa separada, para depois impregnar o sal em solução a diferentes concentrações. Neste caso já houve a volatilização da matéria orgânica leve e o carvão pirolisado é poroso, fazendo-se então a impregnação dos sais. Fez-se então a gaseificação nas mesmas condições de operação das experiências anteriores, passando-se inicialmente nitrogênio. Não houve variação de peso e conseqüentemente não houve volatilização do sal impregnado. A seguir passou-se vapor de água e anotou-se a perda de peso em função do tempo de reação. Os resultados são apresentados na fig. 2 para uma impregnação de 12,3% de sal de potássio ou de 3,5% de potássio. Observa-se pelos resultados que a taxa de reação é bem maior quando comparada com a taxa de gaseificação do carvão puro. Observa-se que com o decorrer da reação a curva tende a se aproximar da curva de gaseificação com o carvão puro. Isto nos leva a concluir que neste caso há predominância de efeitos difusivos e como a impregnação do sal se dá com maior intensidade sobre a superfície do carvão e nos poros próximos a superfície; a medida que reage a superfície de penetração se desloca para o interior da partícula onde provavelmente há uma insuficiência de metal para influir cataliticamente sobre a taxa de reação. Neste caso a reação se dá sem efeito catalítico.

Em vista do efeito catalítico positivo obtido com o sal do metal alcalino, adotamos o mesmo procedimento experimental anterior para verificarmos o efeito de um metal alcalino terroso, no caso o bário.

Impregnamos o carvão pirolisado com sal de Bário a 50% em peso do carvão gaseificando-o com vapor d'água na temperatura de 900°C , como descrito anteriormente para o potássio.

Das curvas de conversão versus tempo de reação obtidas, concluímos que o bário mostrou-se tão ativo quanto o potássio apresentado porém na etapa final de reação de gaseificação um comportamento cinético diferente daquele mostrado pelo potássio. Acreditamos que há predominância da reação química (catalisada) sobre a difusão de massa no caso do potássio.

CONCLUSÕES

A taxa de gaseificação de carvão puro com 30% de cinzas com vapor de água é influenciada pela temperatura e é rápida para temperaturas mais altas. O modelo do núcleo não reagido com controle por reação química se adapta bem aos resultados experimentais e melhor ainda para temperaturas mais elevadas.

Impregnando-se o carvão puro com sal de potássio, e gaseificando-o com vapor de água não se observou efeito catalítico sobre a taxa de gaseificação. Neste caso a impregnação da solução de sais é praticamente superficial. Acreditamos que após a pirolise o contato carvão-metal-vapor deixa de existir, impossibilitando dessa forma o efeito catalítico.

Impregnando-se o carvão pirolisado com os sais de potássio e bário a gaseificando-o com vapor de água observou-se grande efeito catalítico sobre a taxa de gaseificação. No entanto, no final da reação este efeito decresce havendo controle por difusão de massa, quando utilizamos o potássio. Neste caso há modificação nos poros superficiais do carvão pirolisado.

O efeito catalítico dos sais de potássio, e bário mostrou-se sensível para impregnações no carvão pirolisado acima de 3% em peso do metal.

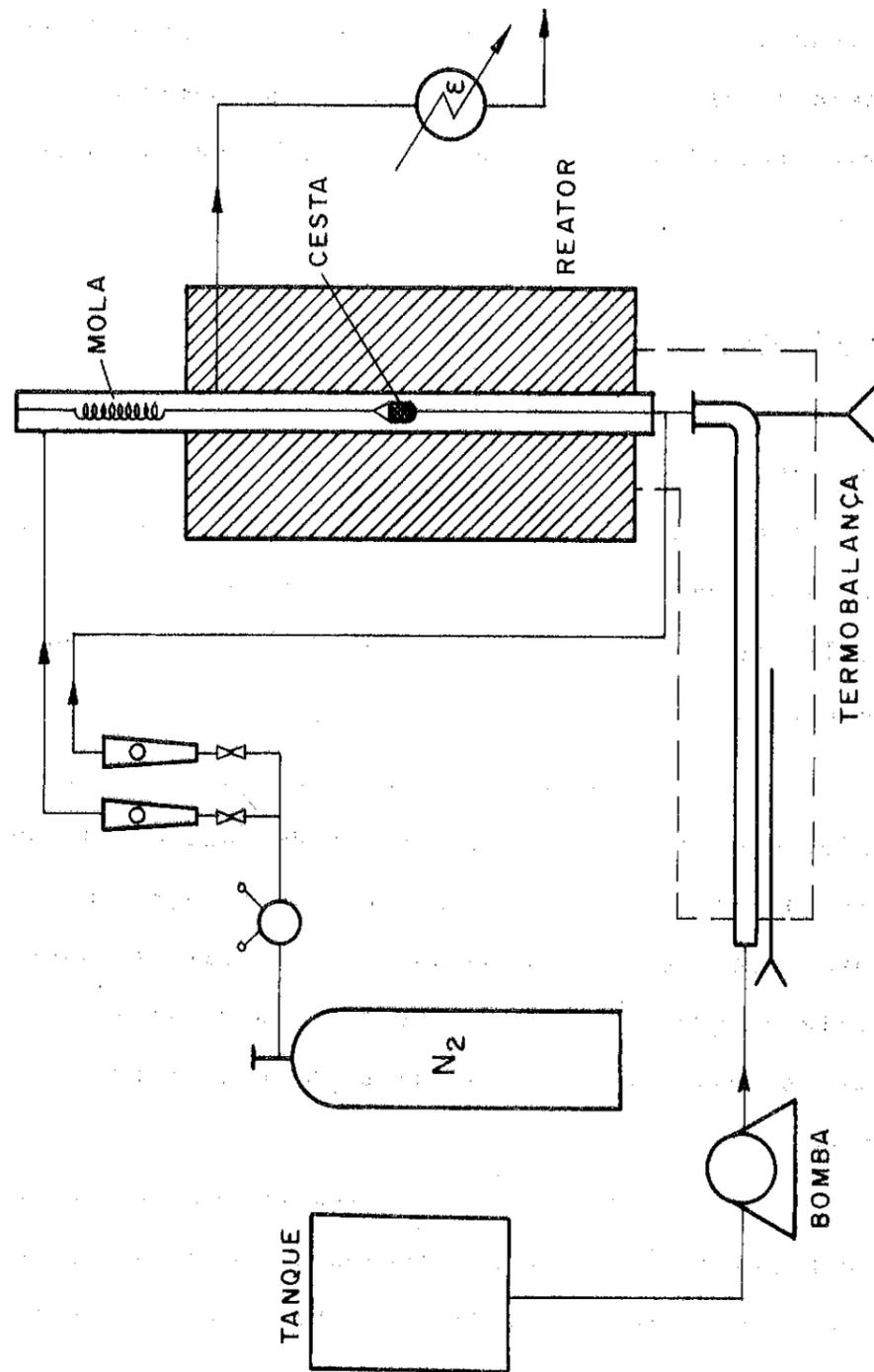


FIGURA 1

BIBLIOGRAFIA

- [1] - Castellan, J.L. Tese M.Sc. COPPE/UFRJ (1978)
 [2] - Marcilio, N. Tese M.Sc. COPPE/UFRJ (1979)
 [3] - Schmal, M. et al - II Cong.Bras.Energia Vol.A (1981)p.249

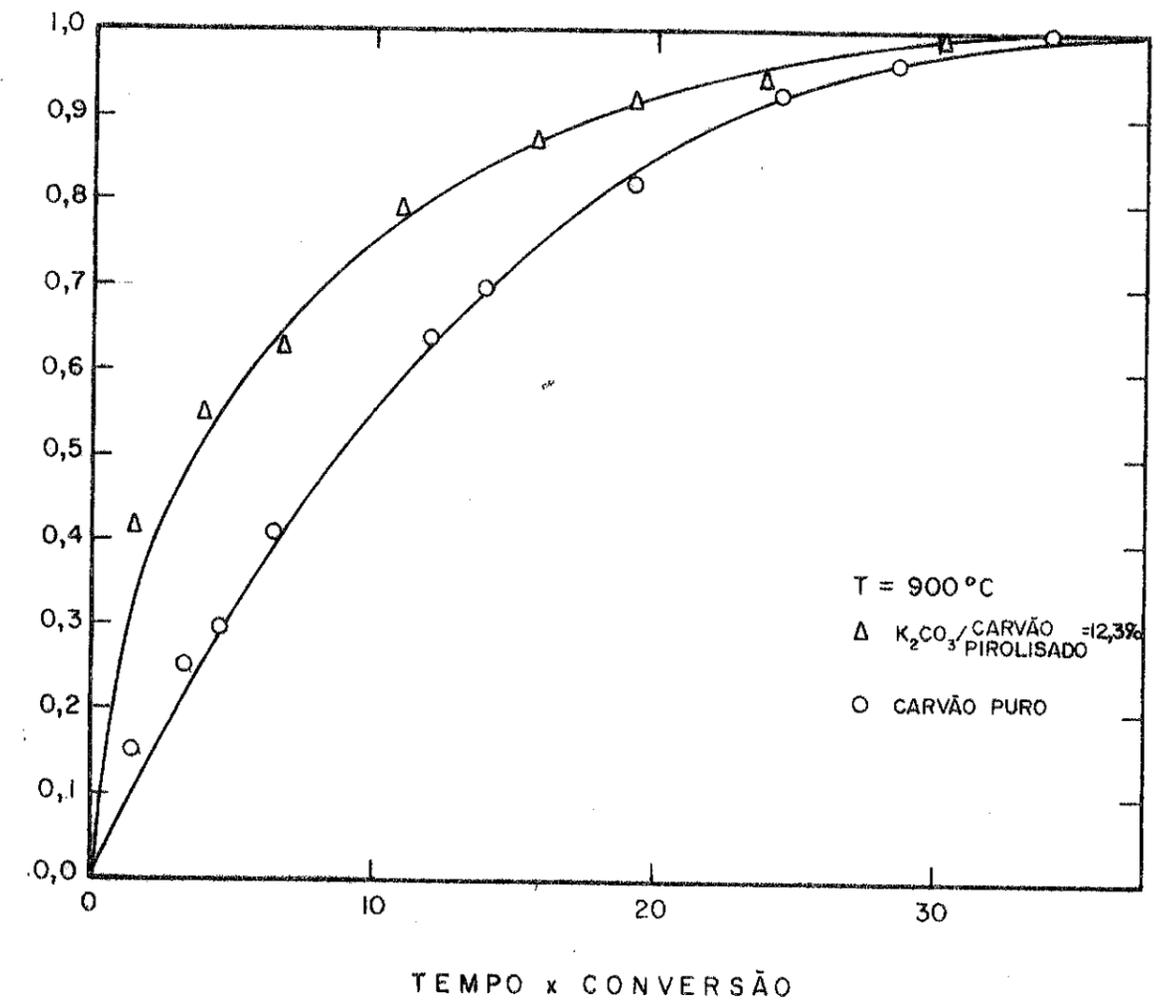


FIGURA 2

CO OXIDATION ON Pt AND Pt_{0,9}Cu_{0,1}

V.S. Sundaram

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

1. INTRODUCTION

The finding by Sinfelt⁽¹⁾ that certain binary alloy catalysts are superior in overall steady state activity and less susceptible to poisoning compared to monometallic catalysts has given a great impetus to research on alloy catalysis. One of the important reactions in heterogeneous catalysis that has been studied actively⁽²⁾ is the oxidation of CO. While Pt has been proven to be a good monometallic catalyst for this reaction, little work has been done as to the behavior of Pt bearing alloys.

In this paper we discuss the CO oxidation mechanism in Pt and a Pt_{0,9}Cu_{0,1} alloy under similar experimental conditions. The Pt-Cu system lends itself to be an ideal system to test the current theories on surface segregation because of the large difference in surface energies between Pt and Cu ($\gamma_{Pt} - \gamma_{Cu} = 670 \text{ ergs/cm}^2$). Recent X-Ray Photoemission Spectroscopy (XPS) studies⁽³⁾ have shown that the effect of the broad 4d band of Pt (width = 6-8 eV) on the narrow 3d band of Cu is to cause s-d dehybridization in Cu when Cu is added as an alloying element to Pt. We would like to see how this manifests itself in the CO chemisorption and oxidation behavior of the alloy.

It has been shown⁽⁴⁾ that under certain reaction conditions, CO oxidation proceeds mainly via the Langmuir-Hinshelwood type mechanism wherein two adsorbed species (CO & O₂) react to form the product (CO₂). In this paper we consider the reaction model for the L-H mechanism on pure Pt originally proposed by Bonzel and Burton⁽⁵⁾. We show how a modification of this model improves the agreement between experiment and theory and how it can be extended to the case of an alloy.

2. EXPERIMENTAL

The experimental system used in this study consisted of a stainless steel chamber pumped by a combination of ion and titanium sublimation pumps. The base pressure in this system was typically 5×10^{-10} torr. The system had

an ion-gun, a residual gas analyser, and a single pass cylindrical mirror analyser with a coaxial electron gun. The sample was heated to high temperature by electron bombardment and the sample temperature was monitored by a Pt-Pt/10% Rh thermocouple spot welded to the sample.

The alloy used in this study was prepared by standard metallurgical techniques. The homogenized ingot was rolled into a thin foil of thickness of about 0.2 mm. A sample from this foil was annealed in a flux of purified H₂ (900°C, 24 hours) to remove any residual impurities such as sulfur and oxygen, polished to a mirror finish and then mounted in the UHV system. X-ray diffraction study of the sample showed that the grains were predominantly (100) oriented and we estimate the average grain size to be 100 μm from SEM studies.

3. RESULTS

3.1 - AES studies

Figure 1 shows a typical Auger spectrum from the alloy annealed at 700°C for 3 hours. All peaks characteristic of Pt and Cu can be identified in this spectrum. Evaluation of copper concentration from the ratio of Cu (105 eV) and Pt (165 eV) peaks (after correcting for back scattering effects⁽⁶⁾) yield a value of 14 at % Cu at the surface, indicating that there is a small Cu segregation to the surface. A Monte Carlo calculation of surface composition for a (100) oriented alloy surface, including both surface energy and strain energy contributions to the heat of segregation gave a value of 70% for Cu at the (100) surface. This is at large variance with experimental results. Recent Auger measurements⁽⁷⁾ on Pt-2% Cu alloy crystals indicate a large anisotropy in the surface segregation behavior of Cu with respect to orientation; for example the (111) oriented alloy surface showed no segregation while the (110) showed a modest segregation.

3.2 - CO chemisorption

CO chemisorption was studied via Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). The detailed description of the technique used here has been given previously by Bonzel and Ku⁽⁸⁾. Figure 2 shows the CO desorption spectrum for saturation coverage from a Pt_{0,9}Cu_{0,1} alloy equilibrated at 680°C. Two desorption peaks located at 135°C (α) and 214°C (β) can be identified in this figure. Using the expression due to Redhead⁽⁹⁾ we estimate the desorption energies to be 25.5 Kcal/mole and 29 Kcal/mole for the α and β states respectively. The β state binding energy is about 3 Kcal/mole less than the corresponding value for pure Pt⁽¹⁰⁾. From the area under this desorption profile, knowing the pumping speed, heating rate, the area of the sample, and taking the total number of surface sites to be $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^2$ we estimate the surface coverage to be $4.7 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^2$ which indicates that the saturation coverage $\theta = 0.36$. The saturation coverage in pure Pt is 0.5. Thus while the CO desorption profile from the alloy surface is similar to

that from pure Pt, the β state chemisorption energy is reduced by 3 Kcal/mole and the saturation coverage is reduced to 0.36.

3.3 - CO oxidation

It is known⁽⁴⁾ that for Pt catalyst the steady state reaction rate for CO₂ formation depends sensitively on temperature. This steady state reaction can be perturbed by an abrupt change of one of the steady state parameters in order to yield kinetic data⁽⁸⁾. One can, for example, at a given temperature, reduce the partial pressure of CO in the system suddenly while keeping the oxygen partial pressure constant and monitor the variation of CO₂ partial pressure in the system. One such measurement carried out by Bonzel and Ku⁽⁸⁾ for Pt (110) is shown in figure 3. As at this temperature the steady state surface coverage of CO is close to saturation coverage, the steady state formation of CO₂ at $t = 0$ is small. The rate of formation of CO₂ slowly increases, goes through a maximum at some t_{\max} and decreases to zero. For a given partial pressure of CO and O₂ this t_{\max} is a function of temperature.

3.4 - Reaction model

3.4.1 - Pt (110)

Burton⁽⁵⁾ For explaining the kinetic data from Pt (110), Bonzel and proposed the following three step reaction model

a) CO desorption



b) Oxygen adsorption on vacant sites



c) Langmuir-Hinshelwood type reactions via



In this scheme the desorption of oxygen and readsorption of CO are ignored. As the surface was initially saturated with CO, CO desorption is the initiating step for the reaction. Along with the above three, one has the site conservation step, namely,

$$\sigma = N_T - [\text{O}] - [\text{CO}] \quad (4)$$

where N_T is the total number of adsorption sites/cm².

As CO saturation coverage is close to half a monolayer we modify equations (1) and (4) in the original scheme of Bonzel and Burton as



$$\sigma = N_T - [\text{O}] - 2[\text{CO}] \quad (6)$$

One obtains from equations (2), (3), (5) and (6) a system of coupled non-linear differential equations which describe the time dependence of $[\text{CO}]$ and $[\text{O}]$ as given below

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \left(\frac{2k_1 P_{\text{O}_2}}{N_T} \right) (1 - \theta_1 - 2\theta_2)^2 - K_3 N_T \theta_1 \theta_2 \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = -k_2 \theta_2 - k_3 N_T \theta_1 \theta_2 \quad (8)$$

$$\frac{d\Delta P}{dt} = \frac{kT}{V} [k_3 N_T^2 \theta_1 \theta_2] - \frac{S}{V} \Delta P \quad (9)$$

$$\text{where } \theta_1 = \frac{[\text{O}]}{N_T}, \quad \theta_2 = \frac{[\text{CO}]}{N_T},$$

A = sample surface area,

V = volume of the pumping system, S = pumping speed, T_c = gas temperature (298°K in this case) and Δp = CO₂ partial pressure in the system due to reaction.

Figure 3 shows the results of our calculation along with the experimental data of Bonzel and Ku⁽⁸⁾ for $T = 142^\circ\text{C}$. In this figure, the theoretical curve was obtained using the same expression of Burton and Bonzel⁽⁵⁾ for K_1 , K_2 and K_3 but with CO chemisorption energy = 30.5 Kcal/mole, activation energy for L-H mechanism as 7.9 Kcal/mole and a pumping speed of 90 literes/sec. Shown also in the same figure is the theoretical fit obtained by Bonzel and Burton taking $\theta_2 = 1$ at $t = 0$. As can be seen, our fit is better for $t < t_{\max}$ and also the CO chemisorption energy used in our calculation is close to the experimental value of 31 Kcal/mole. We have obtained similar results for several other temperatures.

3.4.2 - Pt-Cu alloy

A series of experiments similar to the one mentioned above, namely perturbation of the steady state and monitoring the CO₂ production as a function of time at a given temperature were carried out for a Pt_{0.9}Cu_{0.1} alloy foil, previously equilibrated at 700°K. Figure 4 shows the results of such experiments at three different temperatures. The t_{\max} values at different temperatures obtained under similar experimental condition for Pt_{0.9}Cu_{0.1} and Pt (110) are tabulated in table 1. Our transient experiments⁽¹¹⁾ on the alloy foil showed that unlike in pure Pt⁽⁴⁾ both α and β states are active for CO₂ production. Thus in our reaction model we modify the CO desorption step as



where subscript α and β identify the sites. Also we consider only the Pt site to be active and we take $\frac{N_{Pt}}{N_{total}} = 0.86$ as our Auger measurements indicate that Cu concentration at the surface is 14 at%. With the above modifications, we solved the non linear differential equations similar to 7-9 above, and calculated the value of ΔP_{CO_2} as a function of time. In these calculations we take $N_T = 1.3 \times 10^{15}$ sites/cm² (as our sample had a (100) texture); $\theta_{\alpha}^{CO} = 0.06$ and $\theta_{\beta}^{CO} = 0.30$ ⁽¹¹⁾; CO chemisorption energies of 25.5 and 29.0 for the α and β states respectively. The activation energy for the L-H mechanism was obtained from the $t_{max} v_s \frac{1}{T}$ plot⁽¹¹⁾ and was equal to 7.5 Kcal/mole. The results obtained are also shown in figure 4. The agreement between experiment and theory is reasonable. As our objective here is only to demonstrate that this simple reaction model explains reasonably well our experimental observations, we refrain from carrying out any further refinement of these calculations. However, when these calculations were repeated assuming that Cusites act as adsorption sites for oxygen and the oxygen adsorbed on Cu react with adsorbed CO to form the product, the t_{max} values obtained were much lower than the experimental values and hence it was concluded that Cu played only a secondary role in modifying the behavior of Pt.

4. CONCLUSIONS

This study of CO oxidation on Pt and Pt_{0.9}Cu_{0.1} alloy leads to the following conclusions

1) In a (100) texture oriented Pt_{0.9}Cu_{0.1} alloy foil, the amount of Cu segregating to the free surface is well below the current theoretical predictions.

2) The β state CO chemisorption energy in Pt_{0.9}Cu_{0.1} alloy is about 3 Kcal/mole less than that on Pt (100).

3) For the L-H reaction between adsorbed CO and O on Pt (110) better agreement between theory and experiment is obtained by including in the reaction model that CO saturation coverage is 0.5.

4) The activation energy for the L-H reaction on Pt_{0.9}Cu_{0.1} alloy is 7.5 Kcal/mole.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by FINEP, FAPESP and CNPq of Brasil. I am thankful to Prof. John D. Rogers for critical reading of this manuscript.

TABLE 1

T ^o C	t _{max} (secs)	
	Pt _{0.9} Cu _{0.1}	Pt (110)*
120	26	245
132	22	125
147	16	70
158	12	55
170	9	40

* from reference 8.

REFERENCES

1. J.H. Sinfelt, Adv. Catal. 23, 91 (1973).
2. M. Akhtar and F.C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 67, 2461 (1971).
3. G.G. Kleiman, V.S. Sundaram, C.L. Barreto and J.D. Rogers, Solid State Comm. 32, 919 (1979).
4. W.L. Winterbottom, Surf. Sci. 36, 205 (1973).
5. H.P. Bonzel and J.J. Burtoñ, Surf. Sci. 52, 223 (1979).
6. M.L. Tang and G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 44, 1534 (1973).
7. M.L. Shek, P.M. Stefan, B.P. Pate, I. Lindau and W.E. Spicer, J. Vac. Sci. & Tech., xxx, 1981.
8. H.P. Bonzel and R.C. Ku, Surf. Sci. 33, 91 (1972).
9. P.A. Redhead, Vacuum, 12, 203 (1962).
10. R.W. McCabe and L.D. Schmidt, Surf. Sci. 66, 101 (1977).
11. V.S. Sundaram (in preparation).

FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1 - Auger spectrum from a Pt_{0.9}Cu_{0.1} surface annealed at 700^oC for 3 hours.
- Fig. 2 - Thermal desorption profile of CO for saturation coverage from an annealed Pt_{0.9}Cu_{0.1} alloy. Two peaks corresponding to α and β states are marked in the figure.
- Fig. 3 - Variation of ΔP_{CO_2} as a function of time for Pt (110) at T = 142^oC;
 (-) experimental values of Bonzel & Ku;
 ■ and ● theoretical values according to the original and modified (see text) form of Bonzel and Burton reaction model.
- Fig. 4 - Variation of ΔP_{CO_2} as a function of time for Pt_{0.9}Cu_{0.1} at three different temperatures. - Experimental and --- theoretical (see text)

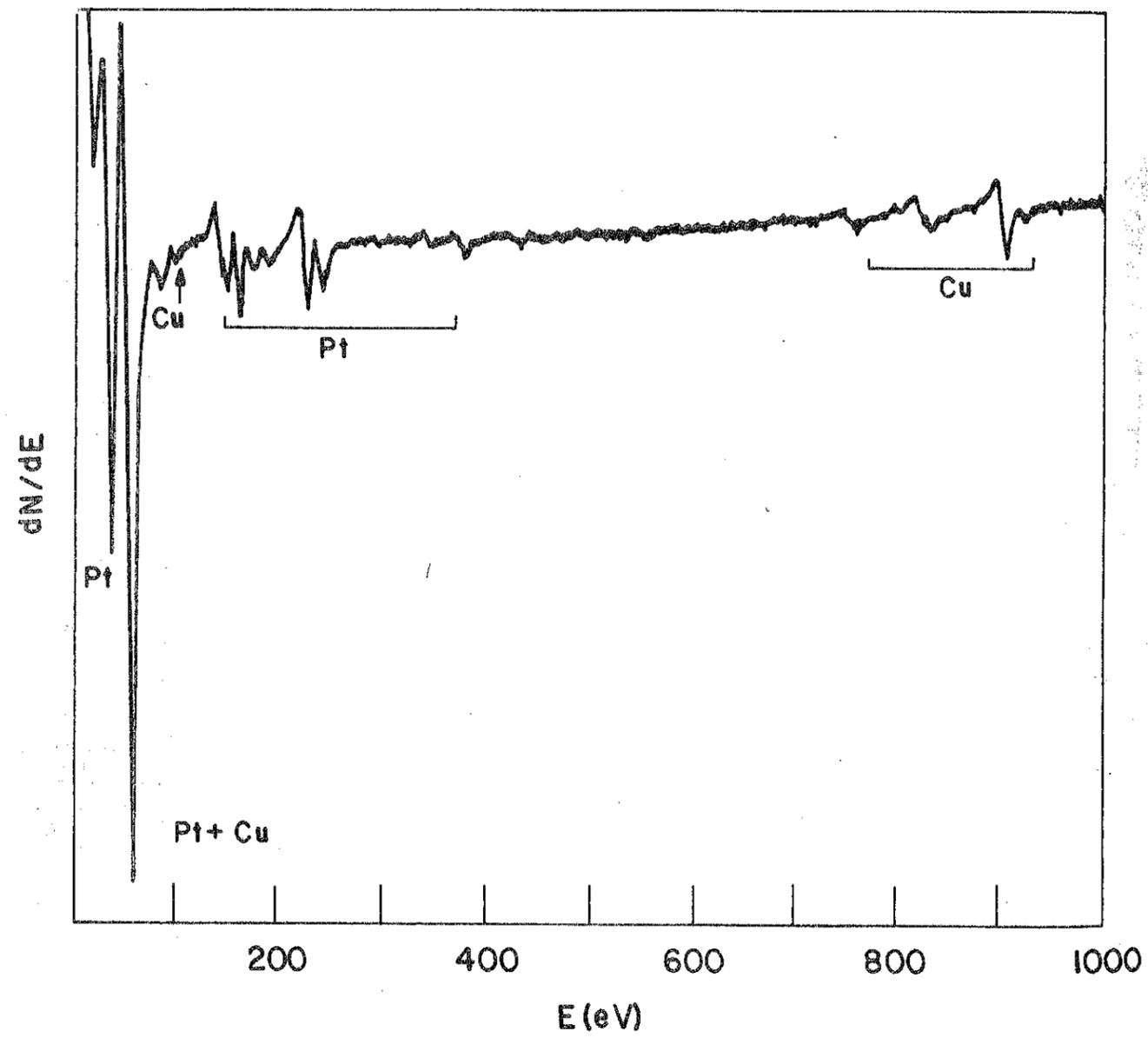


FIGURE 1

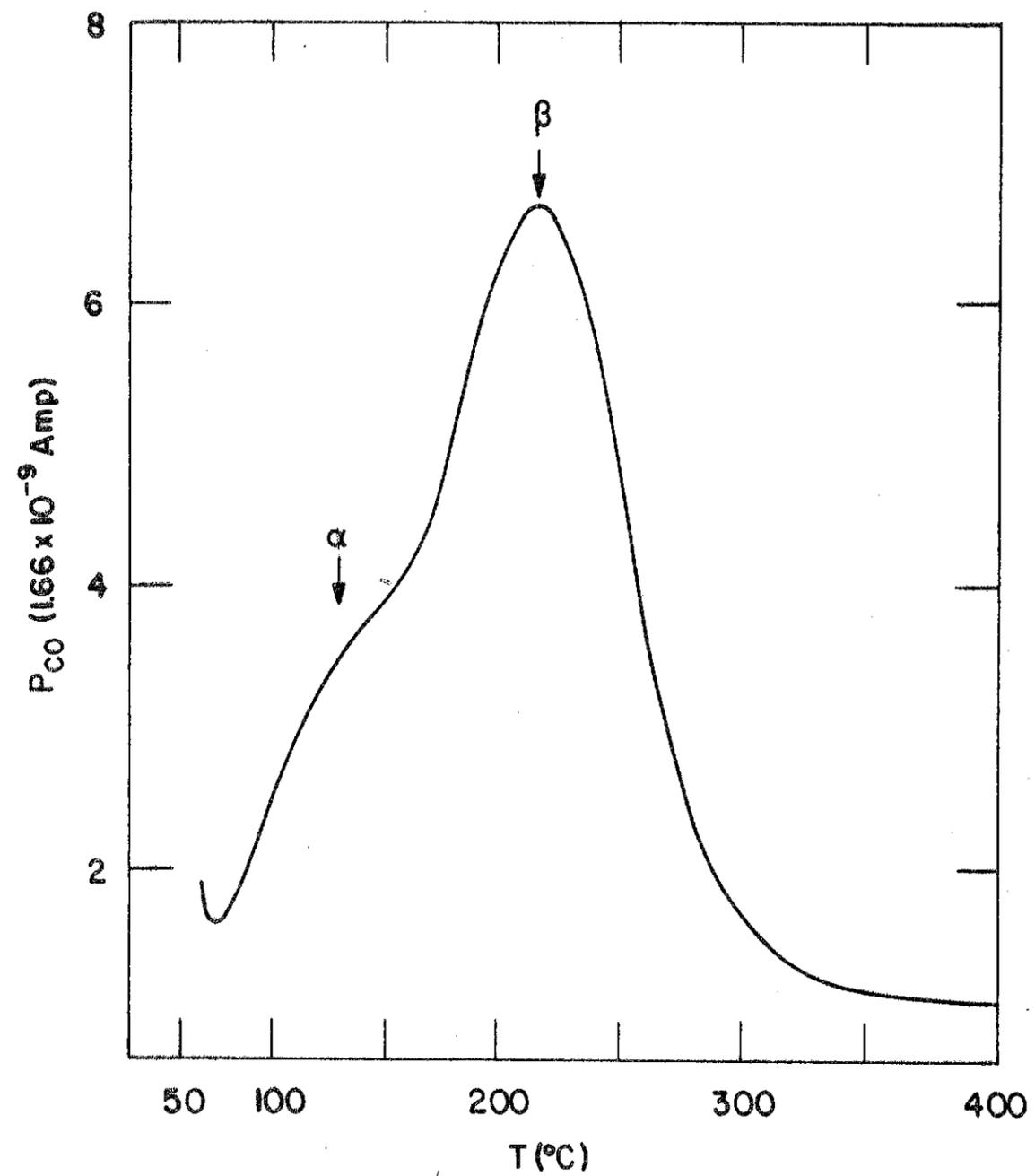


FIGURE 2

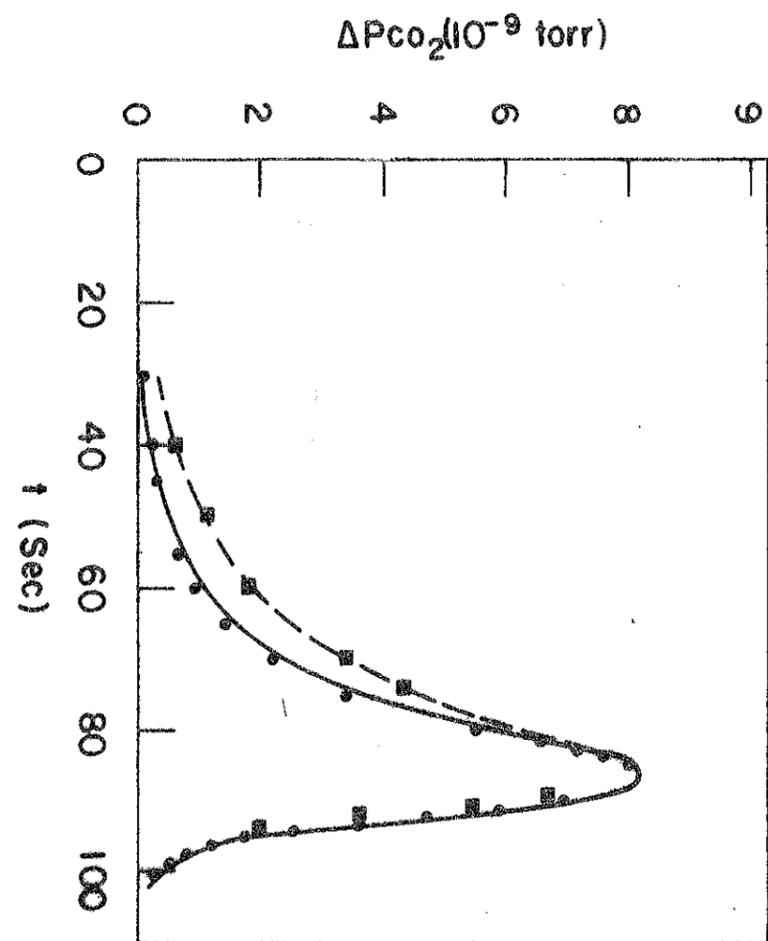


FIGURE 3

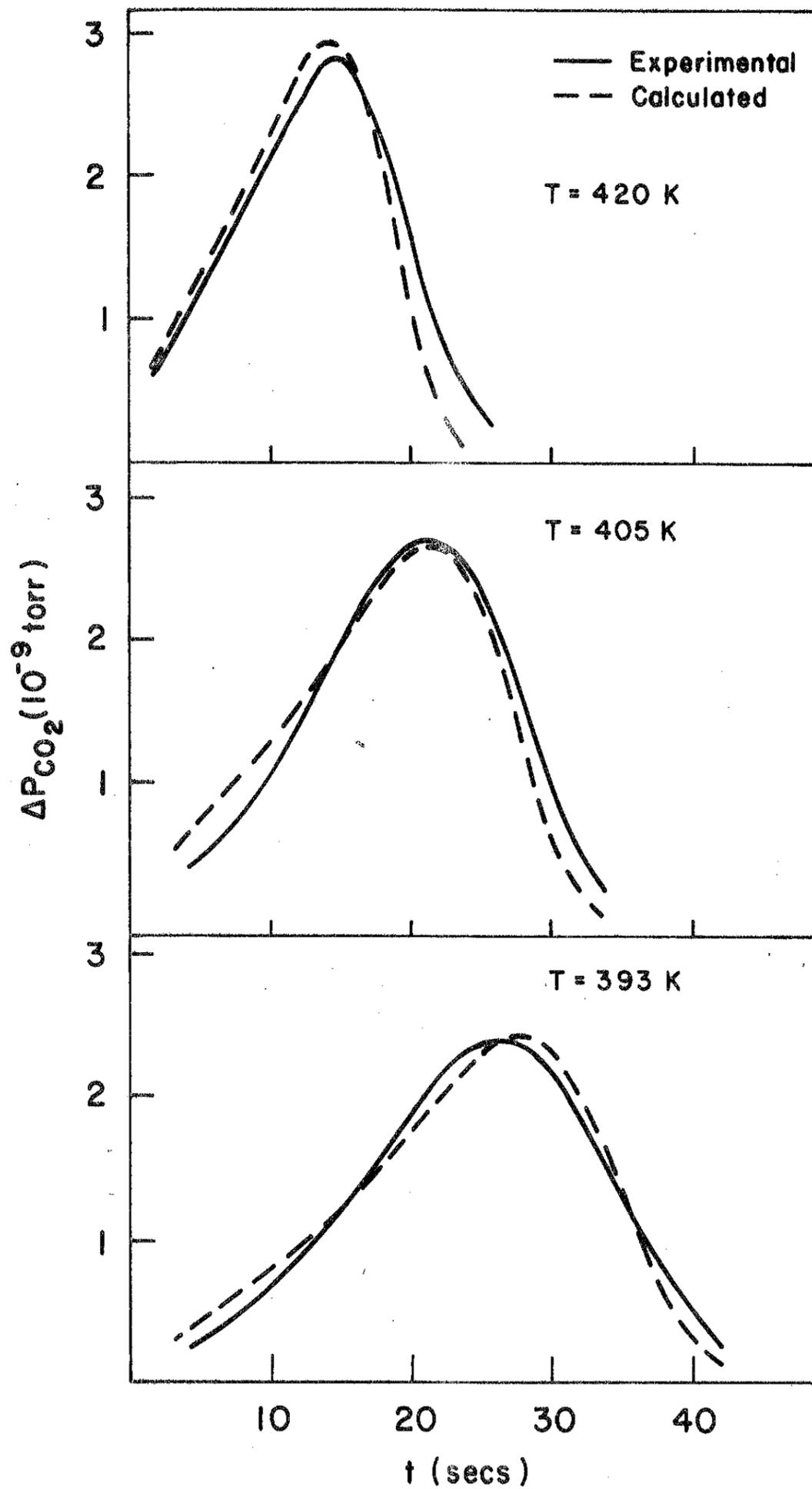


FIGURE 4

TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL SOBRE Ni AL₂O₃

Paulo Nagipe da Silva

José Roberto Bretas da Silva

Cristina Marques Malavolta Sachett

Roger Frety

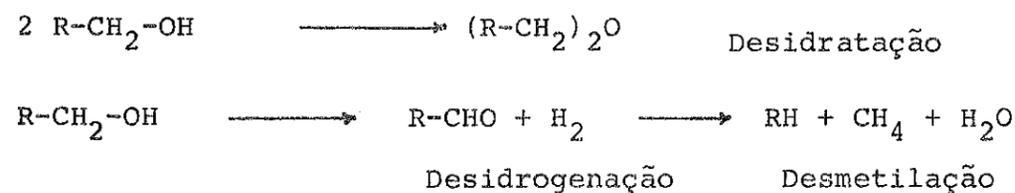
Yiu Lau Lam

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

1. INTRODUÇÃO

Etanol pode ser uma matéria prima para vários produtos químicos. Embora os processos de formação de produtos sejam viáveis em escala de laboratório, serão econômicos se se tiver um caminho mais seletivo visando um produto particular. E muito deles necessitam de uma compreensão da importância / relativa de vários tipos de sítios existentes no mesmo catalisador do processo.

Um sistema que recebeu atenção particular foi o do níquel e seu óxido. Os estudos pioneiros de Pines e seus colaboradores (1,2,3) concentraram-se principalmente sobre Ni/SiO₂, e mostraram que os produtos de sua interação com álcoois primários e secundários são originados da desidratação ou desidrogenação-desmetilação:



Essa versatilidade do Ni é devido, provavelmente, à existência de sítios ácidos, ativos para desidratação, e sítios metálicos, ativos para a desidrogenação e hidrogenólise.

Além desses, existe um outro tipo de sítio, íons de níquel (Ni²⁺), existente no óxido de níquel suportado sobre sílica e óxidos mistos tendo como base a sílica, ativo para a dimerização do etileno na faixa de temperatura de 0 - 200°C (4,5,6,7), cuja ocorrência depende da interação metal-suporte.

Entretanto, sistemas típicos de Ni/SiO₂ e NiO/SiO₂ não geram etileno nas condições normais de reação com etanol (4-7).

O contrário acontece com suportes Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃ (3,8). A fim de estudar os efeitos desses três tipos de sítios: ácidos, metálicos e metal-suporte, a interação entre etanol e Ni/Al₂O₃ foi investigada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação e caracterização de catalisadores

O método de preparação utilizado foi o de troca iônica, através de adsorção de complexo de hexamin-níquel na superfície de alumina (9). A uma quantidade determinada de alumina seca, foi adicionada uma solução 2 molar de hidróxido de amônio, numa proporção de um grama de alumina para 20 ml de solução, ficando a mistura em repouso por 3 h. Em seguida a alumina foi filtrada e seca por uma noite a 393 K e vácuo de 10⁻³ torr.

Dez gramas de alumina pré-tratada foram adicionados a uma solução hexamin-níquel preparada com 50 ml de solução molar de nitrato de níquel e 50 ml de solução molar de hidróxido de amônio. Após 3 h de contato a temperatura ambiente, sem agitação, o produto foi filtrado e lavado com 100 ml de solução molar de hidróxido de amônio em porções de 20 ml. A amostra foi seca a 393 K em vácuo de 10⁻³ torr por uma noite.

Para redução do níquel à forma elementar, utilizou-se hidrogênio purificado por passagem sobre Pd/SiO₂ e peneira molecular a 77 K. A amostra foi reduzida a 473 K durante 1 h e a seguir mantida em 723 K durante 15 h. Depois que o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente, foi feito vácuo de 0,5 h, seguido de pequenas injeções de ar para apassivação.

Para aumentar o teor de níquel, o procedimento de troca iônica com hexamin-níquel, secagem e redução foi repetida uma ou duas vezes.

Para cada amostra, o teor de níquel foi determinado por absorção atômica; a superfície total foi determinada pela adsorção física de N₂ (método BET) em um aparelho de volumetria convencional (9); a superfície metálica foi medida por quimissorção de H₂, no mesmo aparelho de adsorção física. Uma amostra reduzida foi evacuada a 10⁻⁴ torr a 723 K por 2 h. Oxigênio foi então colocado em contato com a amostra. A oxidação completa da amostra leva 2 h, sendo em seguida, resfriada à temperatura ambiente. A quantidade de oxigênio consumido é obtida através de extrapolação à pressão zero. Esta quantidade é relacionada ao grau de redução de níquel.

2.2 Testes Catalíticos

A aparelhagem utilizada na transformação do etanol está esquematizada na figura 1, e apresentada em detalhe em outro

trabalho publicado no mesmo período (10). Uma massa de catalisador de 0,2 g foi colocada num reator de vidro, reativada por H_2 , purificada como citado na seção 2.1, com um fluxo de $1\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$, durante 2 h. Após estabilização de temperatura até 423 K, vapor de etanol foi introduzido por arraste por gás He ou H_2 , passando pelos saturadores. A detecção dos produtos foi feita com um cromatógrafo Varian 920, com detector de condutividade térmica. A coluna usada foi de Porapak Q, de 2m de comprimento e a 388 K, com os mesmos gases de arraste (He ou H_2) da reação.

Um procedimento diferente foi utilizado para verificar o efeito dos produtos de desidratação do etanol. Dois reatores acoplados foram usados. No primeiro reator, foi colocado 0,2 g de alumina pré-tratada com H_2 sob fluxo de $1\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ a 673K por 2 h. A temperatura foi, então, diminuída e mantida a 573 K. Os produtos do 1º reator foram colocados em contacto com o catalisador Ni/Al_2O_3 , já previamente reduzido, presente no segundo reator e na mesma faixa de temperatura reacional mencionada anteriormente.

2.3 Materiais

Foram usados:

Alumina γ em esferas, produzidas por Rhone Poulenc, com volume de poros $0,45 - 0,50\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, superfície específica $300-320\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de 2 mm.

Hidróxido de amônio, PA (J.T.Baker); Nitrato de Níquel hexahidratado (MCB); Álcool etílico, PA (Reagen).

3. RESULTADOS

3.1 Preparação e Caracterização

A TABELA I apresenta os resultados de preparação.

A dispersão metálica é definida como a relação entre o número de átomos do metal na superfície e o número de átomos reduzidos (Ni^0) presentes no catalisador. A percentagem de níquel reduzido é calculada pela relação entre o número de átomos níquel presente no suporte e número de átomos de oxigênio consumidos, considerando que eles se combinaram com átomos de Ni^0 , formando NiO .

As isotermas de quimissorção de catalisadores de 1,6% Ni são bastante irregulares, dificultando assim a determinação da dispersão e da fração reduzida, provavelmente devido ao baixo teor de níquel presente e a formação de compostos superficiais de difícil redução (11).

Os catalisadores preparados por duas e três trocas, respectivamente, apresentam teores de níquel de 5,7 e 12,6%.

A percentagem média de níquel reduzido, para catalisadores desses tipos, está em torno de 60%, indicando assim a possível existência de sítios de Ni^{2+} , disponíveis para reação de dimerização.

TABELA I Especificação de Catalisadores

Catalisador % Ni	Nº de trocas T e reduções R	Dispersão %	% Ni reduzido %	Área $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$
1,60	1T 1R	-	-	236
5,70	2T 2R	15,0	50,0	213
12,6	3T 3R	15,4	61,0	197

3.2 Atividade

A TABELA II apresenta uma comparação entre as atividades dos catalisadores a uma temperatura típica da reação (463K). A atividade por área é definida como o número de moles de etanol transformado por área total do catalisador por segundo. A frequência da reação é definida como o número de moléculas de etanol transformado por átomo de níquel na superfície, medida por quimissorção de H_2 .

TABELA II Atividades dos Catalisadores de Ni/Al_2O_3 a 463 K

Catalisador %Ni	gás de arraste	atividade por área $\mu\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$	frequência da reação, $N, \text{ s}^{-1}$
1,60	H_2	$0,2 \cdot 10^{-3}$	-
1,60	He	$0,2 \cdot 10^{-3}$	-
5,70	H_2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
5,70	He	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$14,3 \cdot 10^{-3}$
12,6	H_2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
12,6	He	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$

Os catalisadores com 1,6 e 5,7 % Ni apresentam áreas superficiais totais muito próximas; no entanto, suas atividades por área apresentam-se bastante diferentes. Esta diferença em atividade só pode ser atribuída aos diferentes conteúdos de metal, os sítios metálicos sendo responsáveis pela atividade.

Os catalisadores com 5,7 e 12,6 % Ni, embora possuam teores de níquel diferentes, apresentam atividades por área muito semelhantes. Conseqüentemente, a frequência da reação cai. Mudando o fluxo do reagente, verifica-se que a atividade por área se

manteve, indicando que não há provavelmente a existência de limite de transferência de massa interparticular. Na figura 2, podemos observar que a energia da ativação aparente dos catalisadores de 1,6 e 5,7 % de Ni é similar aos valores citados pela literatura na decomposição de etanol sobre alumina (12), e na decomposição de propanol e butanois sobre Ni/SiO₂ (1-3). Entretanto, o valor de energia da ativação aparente do catalisador com 12,6% de Ni é significativamente menor do que as dos outros. Então o limite de difusão é provavelmente intraparticular.

3.3 Seletividade

A TABELA III mostra a seletividade da transformação do etanol em vários produtos. Aqui, primeiro, pode-se comparar a seletividade, entre catalisadores com 1,6 e 5,7 % Ni, onde a complicação de difusão intraparticular pode ser desprezível. Etileno foi observado somente com a amostra de 1,6 % Ni. A seletividade para a produção de acetaldeído é maior em He do que em H₂, conforme a observação de Pines e col sobre Ni/SiO₂ (2).

Segundo, a comparação das seletividades das amostras com 5,7 e 12,6 % Ni indicou que a produção relativa de vários produtos não foram afetados por difusão interna, fato provavelmente ligado ao mecanismo da reação, que não será detalhado aqui (10).

3.4 Transformação do produto da desidratação sobre Ni/Al₂O₃

Em busca da disponibilidade dos sítios tipo Ni²⁺, ativos para dimerização, atenção especial foi dada à observação de produtos pesados (C ≥ 4), na transformação do etanol. Entretanto, nenhum produto deste tipo foi observado.

Sobre 5,7 e 12,6 % Ni, realizou-se outras confirmações da disponibilidade dos sítios, como se segue:

4. CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

Dos sítios existentes nos catalisadores Ni/Al₂O₃ empregados neste trabalho visando a transformação do etanol, os mais importantes são os sítios metálicos, pois além de serem responsáveis pela diferença de atividade de catalisadores de 1,6 e 5,7 % de Ni, eliminam os sítios ácidos existentes na superfície da alumina, tornando a reação de desidratação do etanol uma reação secundária em importância mesmo com 1,6 % Ni. Esses sítios são tão ativos que com o aumento de teor de Ni além de 5 %, a difusão interna ocorre.

Assim, para uma melhor compreensão sobre a importância relativa dos sítios sobre alumina e dos sítios do níquel, catalisadores de menos do que 1 % Ni serão preparados. Para medir a área metálica serão, possivelmente, empregados métodos indiretos tais como a hidrogenação de benzeno. De outro lado, para ter uma

TABELA III Seletividade de transformação de etanol sobre Ni e Ni/Al₂O₃

Catalisador	Gás de arraste e temperatura	% conversão			
		CH ₄	CH ₃ CHO	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₄
Ni puro	H ₂ , 443 K	16,0	0,60	0,11	0,0
(1) 1,60% Ni	H ₂ , 443 K	0,54	0,40	0,80	0,0
(2) 5,70% Ni	H ₂ , 443 K	12,5	0,26	1,00	0,0
(3) 12,6% Ni	H ₂ , 443 K	14,3	0,27	1,32	0,0
Ni puro	H ₂ , 493 K	80,7	0,80	0,08	0,0
(1) 1,60% Ni	H ₂ , 493 K	10,0	1,40	11,0	2,25
(2) 5,70% Ni	H ₂ , 493 K	74,0	0,60	2,00	0,0
(3) 12,6% Ni	H ₂ , 493 K	78,5	0,46	3,60	0,0
Ni puro	He, 443 K	-	-	-	-
(1) 1,60% Ni	He, 443 K	1,2	0,56	2,00	0,0
(2) 5,70% Ni	He, 443 K	42,0	8,20	0,20	0,0
(3) 12,6% Ni	He, 443 K	40,0	8,40	0,34	0,0
Ni puro	He, 493 K	-	-	-	-
(1) 1,60% Ni	He, 493 K	1,4	1,6	15,5	3,7
(2) 5,70% Ni	He, 493 K	94,4	1,16	0,85	0,0
(3) 12,6% Ni	He, 493 K	92,7	1,44	1,12	0,0

(a) Produtos de 100% de conversão da desidratação de etanol - etileno e água - foram colocados em contato com os catalisadores no segundo reator, na faixa de temperatura 300 - 500 K. O etileno e a água passaram sem reagir.

(b) As experiências em (a) foram repetidas com eliminação da água por uma trapa de sílica gel, na temperatura de gelo seco. Também neste caso, não houve reação do etileno

Em ambas as experiências, o gás de arraste foi He.

visão melhor do problema da difusão, é necessário preparar catalisadores com um teor de níquel intermediário a 5 e 12 % de Ni.

O fato que, mesmo havendo ~40 % de Ni não reduzido nas amostras de 5,7 ou 12,6 % Ni, não há sítios ativos para dimerização de etileno, tipo Ni^{+2} , disponíveis nas condições testadas. Seguindo o modelo de Morikawa (13), a estrutura de Ni/Al_2O_3 pode ser (A) ou (B) (figura 3), dependendo do teor de Ni e o método de preparação. Então, outras modificações de preparação serão testadas para obter os sítios tipos Ni^{+2} , para avaliar sua possível interação com etanol ou seus produtos de desidratação.

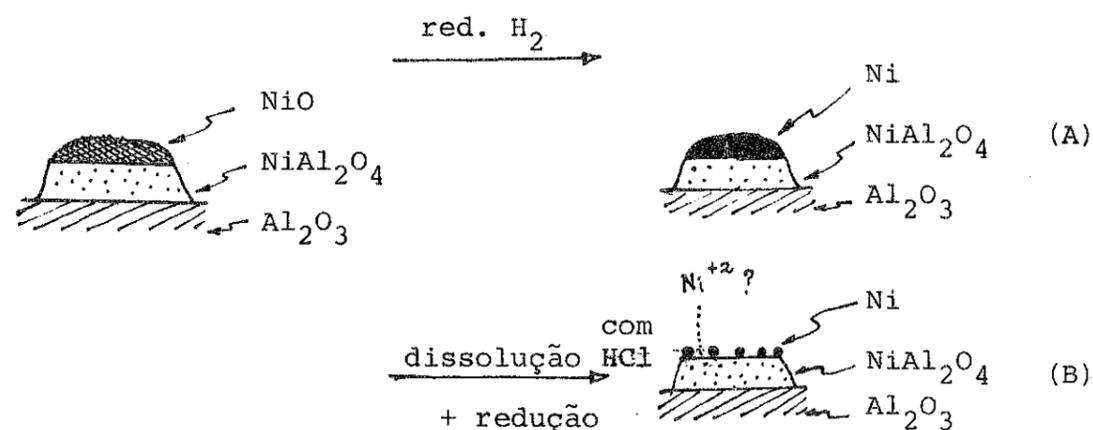


Figura 3 Modelos para Ni/Al_2O_3

REFERÊNCIA

- 1) Herman Pines, Jörg Hensel, and Josef Simonik, *J.Catal.* **24**, 206-210 (1972)
- 2) Jörg Hensel and Herman Pines, *J.Catal.* **24**, 197-205 (1972)
- 3) Eliahu Licht, Yehoshua Schächter and Herman Pines, *J.Catal.* **38**, 423-429 (1975)
- 4) Jong Rack and Atsumu Ozaki, *J.Catal.* **61**, 29-38 (1980)
- 5) Jong Rack and Atsumu Ozaki, *J.Catal.* **59**, 303-310 (1979)
- 6) Tsuneo Matsuda, Hiroshi Miura, Kazuo Sugiyama, Nobuhiko Ohno, Shinichi Keino and Akinari Kaise, *Trans. Faraday Soc.* **75**, 1513-1520 (1979)
- 7) G.Wendt, J.Finster, R.Schöllner and H.Siegel. The Seventh International Congress on Catalysis, Tokyo, July 1-2, 1980
- 8) Herman Pines and Joost Manasseh, *Advan. Catalysis* **16**, 74-82 (1966)
- 9) José Roberto Bretas, Tese de Mestrado IME (1979)
- 10) Paulo Roberto Nagipe, Tese de Mestrado IME (1981)
- 11) Holm, V.C. e Clark, A., *J.Catal.* **11**, 305 (1968)
- 12) Topchieva, K.V., Yun Pin, K, and Smirnova, J.V., *Advan. Catalysis* **9**, 799 (1957)
- 13) K.Morikawa, T.Shirasaki, and M.Okada., *Advan. Catalysis* **20**, 97 (1969)

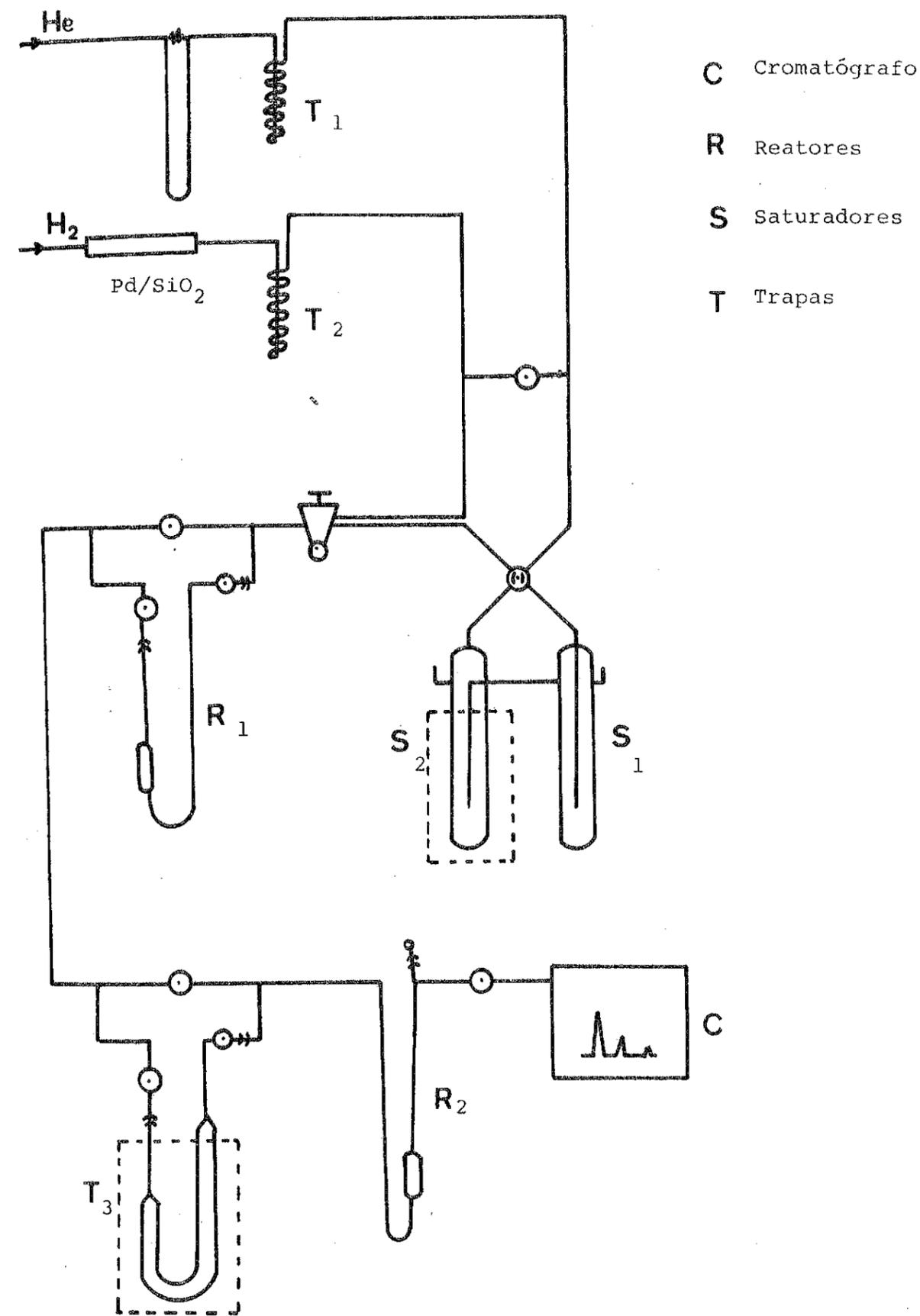


Figura 1 Aparelho da transformação de etanol sobre Ni/Al_2O_3

OBTENÇÃO DE ACETALDEÍDO A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL

Solange Lassandro Fahmy

Martin Schmal

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS
DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A

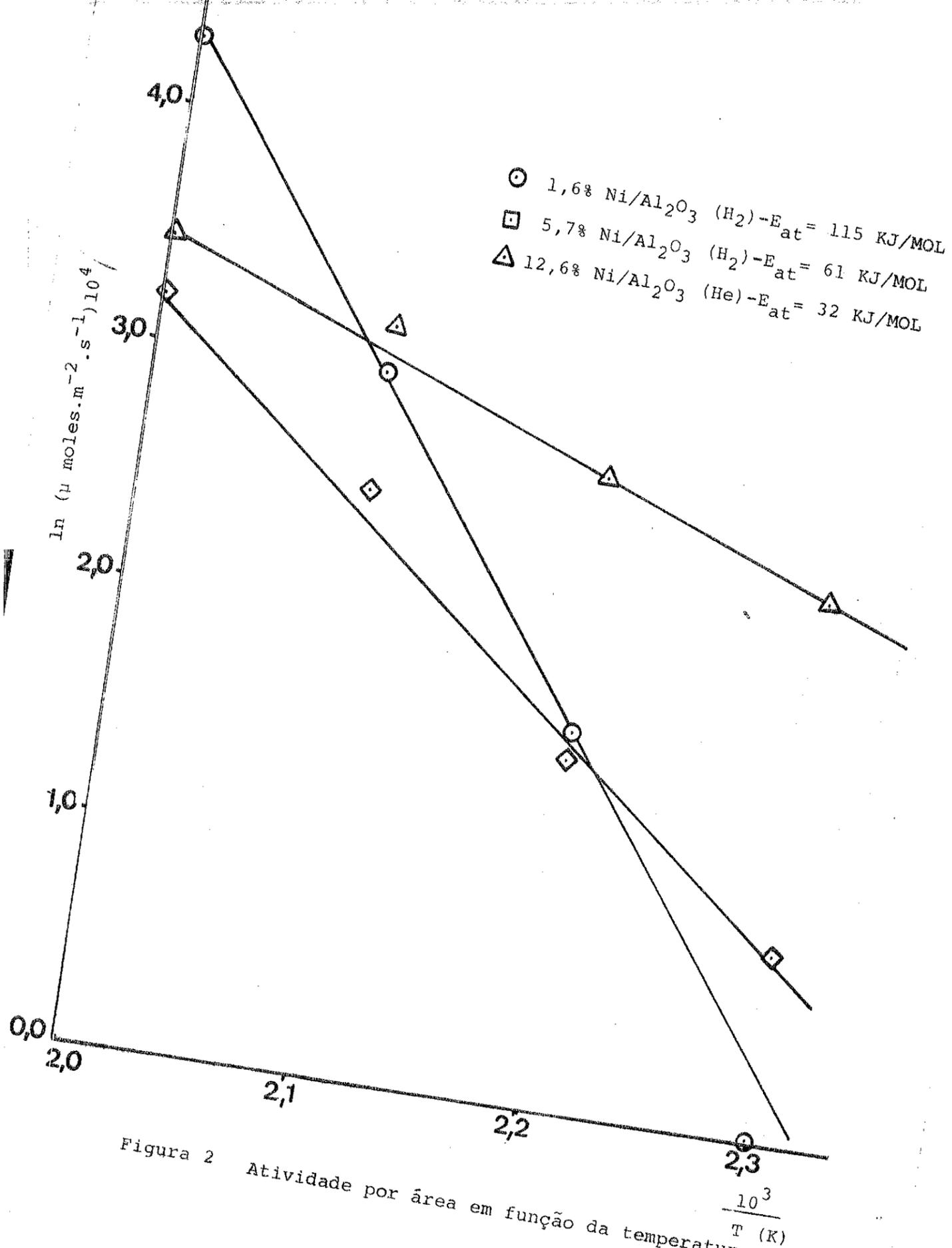


Figura 2 Atividade por área em função da temperatura.

1. INTRODUÇÃO

Por muitos anos o acetaldeído tem sido um intermediária na industrialização do ácido acético, anidrido acético, butanol, piridinas e outros. É fabricado pela hidratação do acetileno, oxidação ou desidrogenação do etanol e oxidação de hidrocarbonetos saturados.

O acetaldeído foi primeiramente preparado por Scheele em 1774 pela desidrogenação do etanol e foi reconhecido como novo composto em 1800 por Fourcroy e Vauquelin.

O acetaldeído foi muito usado na 1ª Guerra Mundial como um intermediário para produção de acetona a partir do ácido acético.

Vários processos tem sido usados para a produção do acetaldeído. Antes de 1974 era produzido pela oxidação do GLP e como subproduto na fabricação do neoprene.

2. OBJETIVO

Vários catalisadores tem sido usados para essa reação. Em princípio é necessário que apresente alta atividade, porém ocorre desativação relativamente rápida dependendo do metal e do suporte utilizado. A literatura (1) mostra que o cobre na forma reduzida sobre suportes naturais ainda é o metal mais indicado para satisfazer as condições de atividade e estabilidade na desidrogenação do etanol em acetaldeído. Metais mistos tem sido testados, mas estes tendem a diminuir a atividade mais rapidamente apesar de serem mais elevadas inicialmente. Suportes tais como kieselghur ou celite, alumina gel e sílica tem sido estudadas para objetivos comuns ou seja ,

12) Topchiyev, *Sov. Chem. Rev.* **9**, 799 (1957)

13) K. Morikawa, T. Shirasaki, and M. Okada., *Adv. Catal.* **13**, 1 (1969)

manter alta atividade, vida longa do catalisador, alta conversão e seletividade dos produtos mais importantes.

O objetivo do trabalho é estudar o comportamento de catalisadores metálicos de cobre reduzido suportados em materiais de diferentes origens.

Inicialmente construímos um reator integral para avaliação dos catalisadores e utilizando catalisador de cobre comercial, estudaremos a desidrogenação do etanol absoluto, variando as condições de operação, velocidade espacial, pressão e temperatura a fim de determinar a conversão, a seletividade e o rendimento em função destas variáveis, com o catalisador ativado.

Paralelamente a esta etapa serão preparados catalisadores com 4 tipos de diferentes suportes e diferentes concentrações de cobre que são caracterizados para posterior avaliação no reator integral e estudo da desativação destes na presença de compostos contaminantes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Descrição do reator

Construiu-se um reator tubular integral de 550 mm de altura e 12,7 mm de diâmetro interno, colocando-se no seu interior cerca de 12 g de catalisador, com diâmetro de partícula de 1,41 a 1,19 mm, na região isotérmica central do reator. Para melhor dispersão do etanol, completa-se o volume do reator com telas de aço.

Inicialmente o reator é aquecido e ao mesmo tempo passa-se nitrogênio e mede-se o perfil da temperatura ao longo do leito catalítico perfeitamente isotérmico (figura 1). Passa-se então o etanol no reator, por meio de uma bomba dosadora de vazão constante, o qual é vaporizado no pré - aquecedor passando pelo leito, conforme figura 2.

Na saída ajusta-se a pressão pela válvula micrométrica e os vapores são condensados passando a seguir por um separador.

Em regime estabelecido e após tempo suficientemente longo, satisfazendo as condições de tempo de residência, recolhendo diferentes amostras de líquidos e gases que são analisador por cromatografia gasosa em condutividade térmica e ionização de chama, usando colunas de Porapak Q para análise de líquidos e carvão ativo com 2% de parafina para os gases.

3.2. Catalisador comercial

Inicialmente foi utilizado catalisador de cobre comer-

cial para o qual foram determinadas as principais características conforme tabela 1.

TABELA 1

Teor de cobre	16%
Área específica	340 m ² /g
Volume aparente	3,40 cm ³
Volume aparente da parte sólida	1,75 cm ³
Massa específica aparente	1,27 g/cm ³
Massa específica aparente da parte sólida	2,64 g/cm ³
Massa específica real	2,56 g/cm ³

Determinou-se ainda a cristalinidade do suporte do catalisador por difração de raio-X, mostrando que o mesmo é totalmente amorfo.

O catalisador comercial foi ativado segundo a metodologia apresentada por Church e Joshi (1).

Uma massa de catalisador de cerca de 12 g é colocada na região central do reator que é aquecida à temperatura de 300°C, com passagem de nitrogênio por um período de aproximadamente 3 horas, a fim de completar a decomposição dos óxidos e eliminar traços de sais.

A seguir passou-se um fluxo de vapor de etanol absoluto para a redução dos óxidos. Foram tomados os devidos cuidados para evitar superaquecimentos. A ativação foi feita durante um período de 5 horas garantindo assim que não haja mais traços de água nos gases de saída, o que era verificado por análise cromatográfica.

Logo a seguir, foi alimentado etanol na vazão correta para as experiências propriamente ditas e a temperatura desejada, conforme procedimento descrito anteriormente.

Para cada experiência coletaram-se 5 amostras de líquidos e gases simultaneamente que eram analisadas por cromatografia em linha. Toma-se o devido cuidado de coletar as amostras após um tempo de contato mínimo. Além disso, procura-se repetir a experiência padrão após uma série de experiências a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados e verificar a atividade do catalisador. A carga de catalisador foi trocada após uma série de 4 experiências.

conversão foi calculada determinando-se o fluxo molar da carga inicial (etanol) e o fluxo molar do álcool nas diferentes amostragens.

Assim para um fluxo volumétrico V_0 (ml/h), densidade do álcool absoluto de $0,789 \text{ g/cm}^3$, fração molar de $0,998$ e peso molecular de 46 tem-se: $n_{A0} = 0,0171 V_0$ moles/h.

Medindo-se o fluxo de líquido e gás V_L e V_G na saída, a composição percentual lida no cromatógrafo, tem-se fluxos molares de etanol, acetaldeído, ácido acético, etil acetato, acetona, água e hidrogênio principalmente.

Portanto $n_i = \frac{v \cdot x \cdot y}{22,4}$ moles/h onde v é o fluxo volumétrico de gás ou líquido na saída e y é a composição na saída.

$$x_a = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

Foi calculado também o rendimento relativo e a seletividade considerando-se o acetaldeído como o produto desejado e o ácido acético como produto indesejado de maior composição. Assim:

$$\eta = \frac{\text{fluxo molar de acetaldeído}}{\text{nº de moles de álcool reagido}} = \frac{n_B}{n_{A0} - n_A}$$

$$s = \frac{\text{fluxo molar de acetaldeído}}{\text{fluxo molar de ácido acético}} = \frac{n_B}{n_C}$$

Onde n_A , n_B e n_C são os fluxos molares de etanol, acetaldeído e ácido acético respectivamente.

3.3. Catalisadores preparados

A seguir foram preparados catalisadores de cobre suportados em sílica gel SF, Zeólito A, Zeólito B e kieselghur, todos com granulometria inferior a 200 mesh.

Preparação:

Para estas impregnações foram preparadas várias soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em meio amoniacal, em diferentes concentrações.

Esta solução foi adicionada ao suporte. A mistura foi aquecida à $\pm 70^\circ\text{C}$, com agitação, por um tempo de aproximadamente 2 horas.

Em seguida, a mistura foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada, sendo depois levadas à estufa por 6 horas a 100°C e logo após foram calcinadas à 400°C por 6 horas.

Os catalisadores de sílica gel SF e os Zeólitos A e B não apresentaram decomposição do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a CuO à temperatura de 400°C .

Para os catalisadores de sílica gel SF a temperatura de decomposição foi de 700°C .

Os suportes foram caracterizados segundo a tabela 2.

As concentrações de cobre obtidas nas preparações dos catalisadores variaram de $0,13$ a $7,11\%$; variação esta devido aos diferentes suportes utilizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO (catalisador comercial)

Foram feitas várias experiências variando-se as velocidades espaciais entre $0,49$ e $1,96 \text{ cm}^3$ de álcool/ cm^3 de catalisador. h, às temperaturas de 270 , 300 e 330°C e às pressões totais de $0,5$ a $2,0 \text{ kgf/cm}^2$ manométrico.

A tabela 3 mostra os resultados das composições líquidas e gasosas bem como os fluxos molares, conversão de etanol, rendimento e seletividade para uma temperatura de 300°C pressão absoluta de $0,5 \text{ atm}$ e diferentes velocidades espaciais.

A figura 3 mostra os resultados da conversão para todas as demais variáveis em função do inverso da velocidade espacial.

Os resultados mostram que a conversão aumenta com o aumento do tempo de contato e com o aumento de temperatura. As maiores conversões foram encontradas para uma temperatura de 300°C . Nota-se porém que a 330°C a conversão abaixou. Isto pode ser explicado pelo comportamento do catalisador a temperaturas mais elevadas, pois neste caso a estabilidade do catalisador decresce. Isto também foi observado por Church et al.

Observa-se ainda que aumentando a pressão aumenta-se a taxa de reação para tempos de contato menores em relação a pressões mais baixas, tendendo a um valor constante da conversão de equilíbrio.

Provavelmente nestas condições o catalisador é mais estável. Atinge-se a conversão de equilíbrio mais rapidamente a pressões mais elevadas, portanto conversões de equilíbrio menores.

A figura 4 mostra o rendimento relativo do acetaldeído em relação ao álcool reagido em função das velocidades espaciais e diferentes temperaturas e pressões. Os resultados mostram que para tempos de contato maiores atinge-se um rendimento, em relação ao acetaldeído constante, que decresce com o aumento da temperatura.

Nota-se ainda que para tempos de contato menores há uma di

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DO SUPORTE

ELEMENTOS PREPONDERANTES	PEQUENAS PROPORÇÕES	TRAÇOS	ÁREA ESPECÍFICA DO SUPORTE (m ² /g)	ÁREA ESPECÍFICA DO SUPORTE IMPREGNADO (m ² /g)
Sílica gel SF	Silício	Zinco	293	214
Kieselghur	Silício e cálcio	Ferro, Manganês, Titânio, Cobre, Cálcio, Cromo, Alumínio e Magnésio.	1,4	2,6
Zeólito A	Silício e Alumínio	Estrôncio, Manganês, Cobre, Níquel, Cromo, Vanádio e Magnésio	74	27
Zeólito B	Silício	Cálcio, Níquel, Cromo, Manganês, Cobre, Vanádio e Magnésio	334	113

TABELA 3

Massa de catalisador (g): 12,1
 Volume de catalisador (cm³): 15
 Temperatura (°C): 300
 Pressão absoluta (atm): 0,5

Velocidade espacial cm ³ /cm ³ cat h (LHSV)	0,49	0,98	1,47	1,96
Vazão de álcool (ml/h)	7,91	14,6	23,7	30,2
Composição:				
Líquidos (% peso):				
Água	9,41	6,83	3,36	2,14
Acetaldeído	29,3	32,5	26,1	23,8
Álcool	31,5	39,2	61,9	68,2
Acetona	0,38	0,22	0,04	<0,01
Ácido acético	18,4	14,2	6,17	3,96
Acetato de etila	3,64	2,32	0,55	0,37
outros	7,40	4,67	1,88	1,50
Gases (% volume):				
Hidrogênio	99,7	99,8	99,9	99,9
Metano	0,28	0,14	0,07	0,05
Etileno	0,02	0,01	0,00	0,00
Etano	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluxos molares (g mole/h)				
Etanol inicial	0,14	0,25	0,41	0,53
Etanol final	0,03	0,07	0,20	0,29
Água	0,03	0,03	0,03	0,02
Acetaldeído	0,03	0,06	0,09	0,10
Ácido acético	0,02	0,02	0,02	0,01
Conversão de álcool (X _A)	0,75	0,73	0,50	0,44
Rendimento relativo (η)	0,32	0,32	0,44	0,46
Seletividade	2,18	3,11	5,78	10,5

100°C e 1090

do catalisador utilizado. Obtêm-se melhores rendimentos para pressões mais elevadas e menores tempos de contato.

A tabela 5 mostra os resultados das seletividades do acetaldeído em relação ao ácido acético para diferentes velocidades espaciais, temperaturas e pressões.

Observa-se ainda que é mais seletivo para a formação do acetaldeído para menores tempos de contato e depende da temperatura e pressão. É mais seletivo para temperaturas mais baixas.

TABELA 4 - ANÁLISE DE CARBONO (APÓS ENSAIO)

TEMPERATURA °C	PRESSÃO (atm)	TEOR DE CARBONO (%)
270	0,5	2,96
300	0,5	3,08
330	0,5	3,24
300	2,0	3,32

TABELA 5 - SELETIVIDADE DO ACETALDEIDO EM RELAÇÃO AO ÁCIDO ACÉTICO

T - °C	300	300	270
P - atm	0,5	2,0	0,5
Ve - h ⁻¹			
0,49	2,1	3,0	-
0,98	3,1	5,2	3,7
1,47	5,7	8,7	12,8
1,96	10,4	10,3	-

5. CONCLUSÃO

Utilizando o catalisador de cobre comercial, nesta fase de experiências, os resultados obtidos foram:

- o aumento da pressão favorece a decomposição do etanol com maiores taxas de transformação e em tempos de contato menores, tendendo mais rapidamente a conversão de equilíbrio;
- o rendimento em relação ao acetaldeído e etanol reagido cresce com o aumento da temperatura. A distribuição de produtos líquidos depende da velocidade espacial. O rendimento aumenta para menores tempos de contato e pressões mais altas;

- a seletividade do catalisador para a formação do acetaldeído é maior para menores tempos de contato e depende da temperatura de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHURCH, James M. & JOSHI, Hanamant K. Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY 43 (8): 1804-1811, 1951.

PALMER, W.G. The catalytic activity of copper: part 5: The comparison of the rates of dehydrogenation of various alcohols. ROYAL SOCIETY PROC. A, 106: 255-269, 1924.

ADKINS, Homer et alli. The preparation of aldehydes and Ketones by dehydrogenation of alcohols over copper - chromium oxide. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 55: 2992-2994, ju. 1933.

UNITED STATES - Patent Office 1.977.750. Process for making acetaldehyde and catalyst therefor. Oct. 23, 1934.

UNITED STATES - Patent Office 2.634.295. Process for catalytic dehydrogenation of alcohols to carbonyl compounds. MACLAREN, Alexander F., Celanese Co. of America, New York, apr. 7, 1953.

ADVANCES in CATALYSIS. Dehydrogenation.

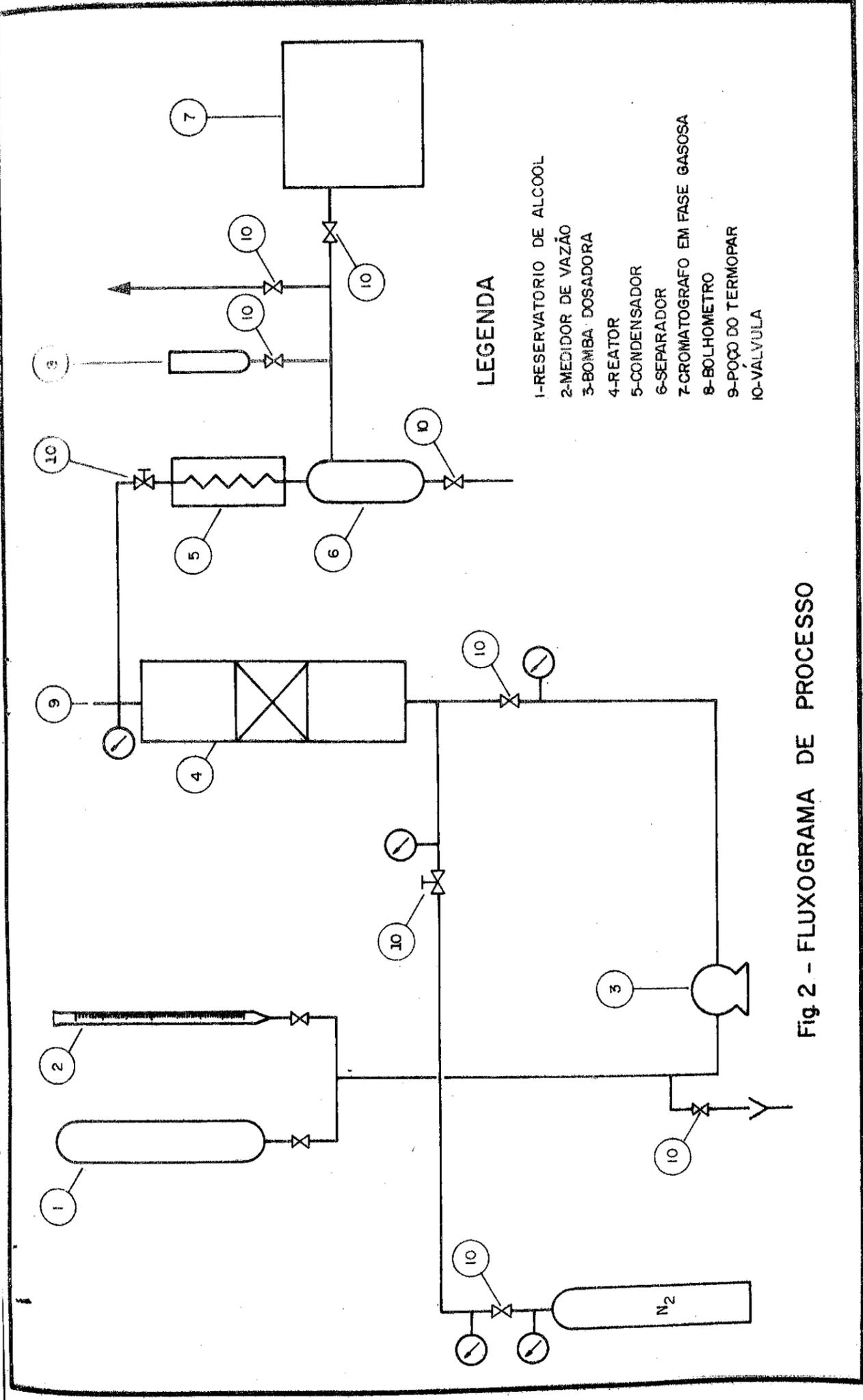
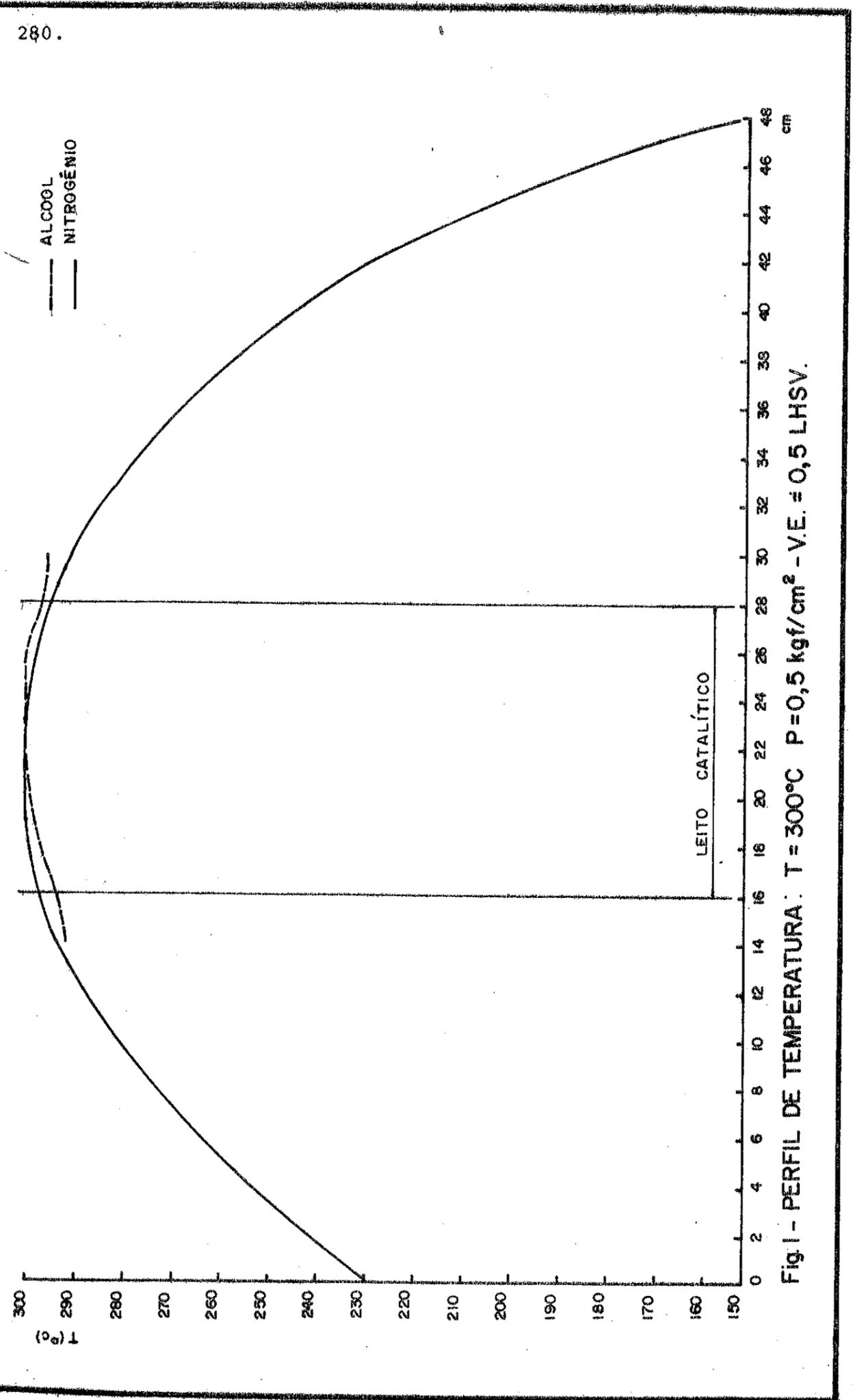
DUNBAR, Ralph E.; COOPER, Donald & COOPER, Robert. Pumice as a support for copper-chromium oxide catalyst in dehydrogenation. JOURNAL AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 58: 1053-1054, jun. 1936.

RIENER, Thomas. An improved laboratory preparation of copper - chromium oxide catalyst. JOURNAL AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 71: 1130, jan. 1949.

CONNOR, Ralph; FOLKERS, Karl & ADKINS, Homer. The preparation of copper-chromium oxide catalyst for hydrogenation. JOURNAL AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 54: 1138-1145, mar. 1932.

CIAPETTA, F.G. & PLANK, C.J. Catalyst preparation. CATALYSIS:315-347

Acetaldehyde. In: KIRK-OTHMER - ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 2. ed. v. 1. p. 77-95.



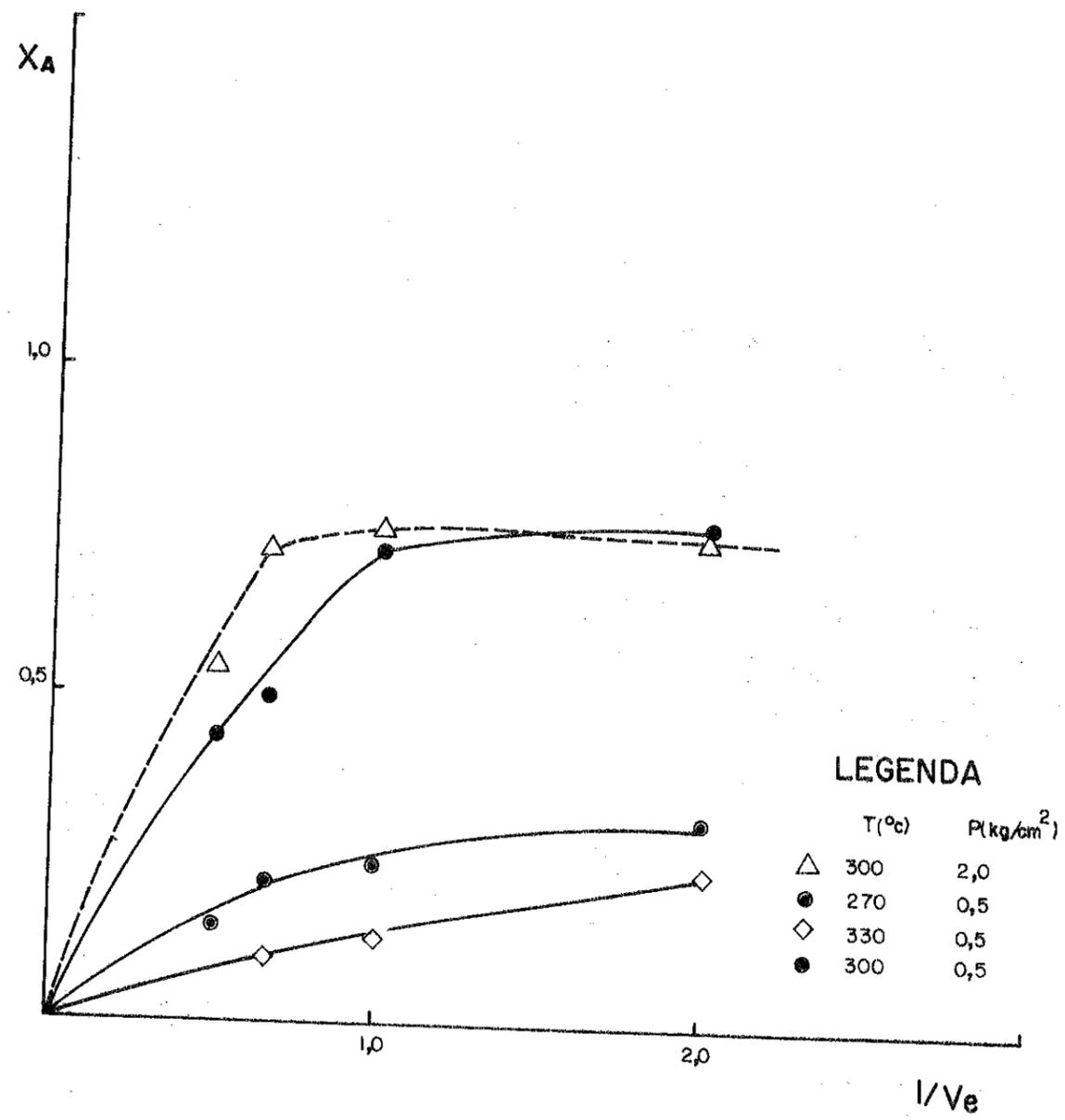


Fig.3 - CONVERSÃO & INVERSO DA VELOCIDADE ESPACIAL.

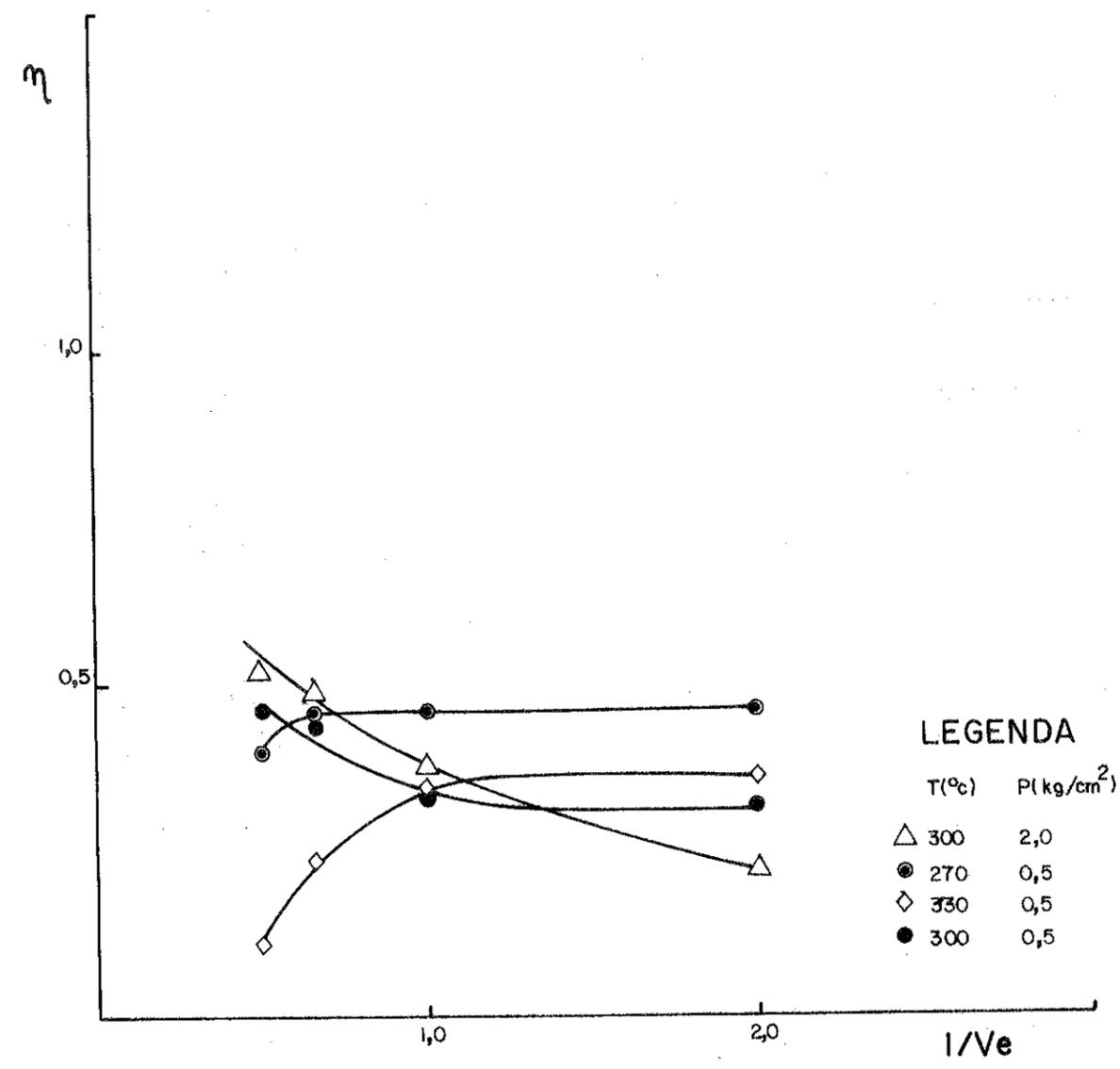


Fig.4 - RENDIMENTO RELATIVO & INVERSO DA VELOCIDADE ESPACIAL.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE ALUMINAS NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

Autores: Ruth Leibsohn Martins
 Cecília Maria Coelho de Figueiredo
 Arnaldo da Costa Faro Jr.
 PETROBRÁS/CENPES

1. Introdução

A crise mundial de petróleo, ocorrida em 1973, com o conseqüente aumento do nível de preços dos combustíveis, tornou novamente competitivo o processo de obtenção de eteno a partir de etanol, principalmente em países sem suprimento próprio de petróleo e com abundância de matérias primas transformáveis em etanol, como é o caso do Brasil. Desde 1976, o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES) está engajado no desenvolvimento de tecnologia própria para a produção de eteno de álcool.

A primeira unidade a utilizar o processo do CENPES está instalada na Salgema Indústrias Químicas Ltda.

Uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de um processo catalítico é a seleção dos catalisadores mais adequados ao processo. Esta etapa foi desenvolvida no CENPES, em escala de bancada⁽¹⁾, e os resultados obtidos serviram de base ao projeto de engenharia básica da unidade da Salgema.

Neste trabalho, são apresentados os resultados obtidos no estudo das aluminas como catalisadores para desidratação de etanol, focalizando a influência da temperatura de calcinação da alumina na formação de centros ácidos e na atividade do catalisador assim obtido.

2. Natureza dos Centros Ativos em Aluminas

A geração de centros ativos em aluminas está ligada à remoção de água da superfície. A existência destes centros foi atribuída à presença de ligações tensionadas⁽²⁾ Al-O-Al, geradas pela remoção de grupos hidroxila da superfície, ou à exposição de átomos de alumínio incompletamente coordenados na superfície⁽³⁾.

A formação destes "defeitos" da superfície pode ser visualizada segundo o modelo proposto por Hindin e Weller⁽³⁾



O átomo de alumínio exposto age como um centro ácido de Lewis, enquanto os óxidos e

hidroxilas superficiais funcionam como centros básicos.

Posteriormente, Peri^(4,5,6) apresentou um modelo da superfície de alumina, baseado em dados gravimétricos e de espectroscopia no infravermelho, segundo o qual a superfície de uma alumina completamente hidratada é constituída de uma camada de grupamentos hidroxila superposta a uma camada de átomos de oxigênio e alumínio alternadamente dispostos, sendo que os grupamentos hidroxila situam-se diretamente acima dos átomos de alumínio da camada inferior. Durante o processo de calcinação dos hidróxidos de alumínio ocorre uma condensação das hidroxilas superficiais, com formação de água e, em consequência, permanecem na superfície hidroxilas residuais e íons óxido, e os átomos de alumínio da camada inferior passam a ficar expostos. Os pontos da superfície em que dois ou três átomos de alumínio vizinhos ficam expostos constituem-se em centros ácidos de Lewis; aqueles em que ocorrem dois ou mais íons óxido adjacentes são centros básicos da superfície.

Peri também observou⁽⁵⁾ que as cinco distintas bandas relativas ao estiramento da ligação OH no infravermelho podem ser atribuídas a grupos hidroxilas com distintas vizinhanças. Assim, a banda a 3800 cm⁻¹ (tipo A) corresponderia a um grupo OH com 4 íons óxido vizinhos na superfície enquanto que a banda a 3700 cm⁻¹ (tipo C) seria relativa a um grupo OH que não possuísse íons óxido como vizinhos. As outras 3 bandas, a 3733, 3744 e 3780 cm⁻¹ (tipos E, B e D) corresponderiam a grupos OH com 1, 2 ou 3 íons óxido vizinhos, respectivamente. De acordo com seus resultados, as hidroxilas de tipo C seriam as de maior caráter ácido e as de tipo A as de caráter ácido mais fraco.

Não há, entretanto, concordância entre os dados de Peri e os de outros autores⁽⁷⁾.

Uma correlação entre a presença de centros ácidos em aluminas e a desidratação de álcoois foi estabelecida pelos trabalhos de Pines e Haag^(8,9) que, ao envenenarem as aluminas com sódio ou potássio, observaram um decréscimo marcante na sua atividade catalítica.

A influência da temperatura de calcinação das aluminas sobre sua atividade catalítica também foi discutida⁽⁸⁾. Como no caso de catalisadores de craqueamento, onde existe um compromisso entre a concentração de água residual e a atividade do catalisador, foi proposto que também para as aluminas esta concentração de água fosse crítica. Concluiu-se, naquele trabalho, que uma alta atividade está associada a uma superfície apenas parcialmente coberta com água. Assim, é razoável esperar que, para cada tipo de alumina deva existir uma temperatura ótima de calcinação. À temperatura ótima corresponderiam uma concentração de hidroxilas na superfície, o que, de acordo com o modelo de Peri, significaria um rearranjo na superfície da alumina e o conseqüente aparecimento de centros ácidos.

3. Dosagem de Centros Ácidos em Aluminas, por Adsorção de Piridina

A espectroscopia no infravermelho, aliada ao uso de bases nitrogenadas é, sem dúvida, uma das mais valiosas técnicas utilizadas com o objetivo de identificar número, tipos e força de centros ácidos na superfície de um catalisador.

O número total dos centros ácidos pode ser obtido através da medida da quantidade de base adsorvida por unidade de massa do catalisador.

Os centros ácidos de Brønsted e Lewis podem ser avaliados através das medidas da intensidade das bandas de absorção resultante das formas protonadas e coordenativamente ligadas da base adsorvida; a força relativa dos centros de Bronsted pode ser deduzida através do uso de bases com diferentes pK_b 's e a força relativa dos centros de Lewis pode ser estimada pelo deslocamento na frequência de absorção das bandas resultantes da ligação coordenada entre a base e o centro ácido.

Das bases utilizadas, piridina é a normalmente escolhida por: a) ser relativamente fraca e portanto mais seletiva para centros ácidos fortes; b) ter as suas bandas de absorção devidas às formas protonadas (1545 cm^{-1}) e coordenativamente ligadas (1440 a 1465 cm^{-1}) longe de possível interferência com bandas devidas às vibrações de estiramento da ligação O-H e de deformações angulares das ligações H-O-H, no catalisador.

A adsorção da piridina em aluminas ativadas mostrou a existência de centros ácidos do tipo Lewis, cuja força, observada através do deslocamento para frequências mais altas da banda relativa à ligação de coordenação com a superfície, acompanhava a temperatura de tratamento do catalisador ^(10,11). Não foi evidenciada a presença de centros protônicos fortes na superfície das aluminas ativadas.

4. Parte Experimental

4.1 - Preparação das Aluminas

As aluminas utilizadas foram obtidas através da calcinação direta de uma bayerita. Esta bayerita foi preparada a partir de aluminato de sódio, sendo a seguir autoclavada para baixar o seu teor de sódio, conforme técnica descrita anteriormente ⁽¹⁾.

4.2 - Análise das Aluminas

A estrutura cristalina foi determinada por difratometria de Raios X.

As análises de sódio foram realizadas nas aluminas após calcinação. A abertura das amostras foi feita por digestão ácida, para proceder-se, em seguida, à análise de sódio residual por absorção atômica.

As áreas específicas foram determinadas pelo método BET, à temperatura do nitrogênio líquido, após condicionamento das amostras a 200°C por uma hora sob fluxo de N_2 .

4.3 - Determinação da Atividade Catalítica

As avaliações de atividade catalítica para desidratação de etanol foram conduzidas na unidade de bancada descrita por Adamis ⁽¹²⁾, onde foram acrescentados apenas 2 filtros com peneira molecular 4A para secagem do ar e N_2 .

A composição do efluente do reator foi determinada em linha por cromatografia com fase gasosa, utilizando-se uma coluna de Porapak R de $1/8''$ de diâmetro por $2,5\text{ m}$ de comprimento, à temperatura de 120°C .

Para minimizar os efeitos de difusão inter e intrapartículas, utilizou-se, em todas as corridas, a mesma massa de catalisador ($0,250\text{g}$) na mesma faixa de granulometria ($115-170\text{ mesh}$).

As aluminas foram calcinadas "in situ", a 350 , 500 e 700°C , por uma hora, sob corrente de 30 ml/min de ar sintético e, em seguida, purgadas com 30 ml/min de nitrogênio

seco, até atingir-se a temperatura de reação (350°C).

Os testes de avaliação foram realizadas a 350°C , numa velocidade espacial de

5 g/g h .
4.4 - Determinação da concentração, força e tipo dos centros ácidos das aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.

Os estudos de adsorção foram conduzidos num sistema de vácuo acoplado à uma célula de infravermelho conforme mostram as figuras 1 e 2. Os espectros foram obtidos num aparelho Perkin Elmer modelo 238. Pastilhas com $1,8\text{ cm}$ de diâmetro foram obtidas com cerca de 30 mg de amostra submetidas à pressão de 350 kg/cm^2 .

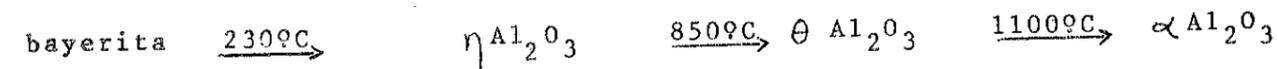
Piridina, grau reagente, recém destilada, foi purificada "in situ" pela técnica "congelamento-bombeamento-fusão", e recebida em peneira molecular 4 A.

As pastilhas foram calcinadas a diferentes temperaturas em presença de oxigênio durante 1 hora, sendo a seguir degasadas à temperatura de calcinação por 16 horas em vácuo de aproximadamente 5.10^{-5} torr. A temperatura foi então baixada para 150°C , e $0,4\text{ mol}$ de piridina foram admitidos na célula e deixados equilibrar com a pastilha por 30 minutos, sendo a seguir degasado à mesma temperatura até o vácuo de 10^{-4} torr antes de ser feita a medida no infravermelho.

Outras doses e medidas sucessivas foram feitas deixando-se por fim equilibrar a pastilha com 4 torr de piridina por 1 hora a 150°C até a saturação.

5. Apresentação dos Resultados e Discussão

As aluminas utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da calcinação direta de uma única amostra de bayerita, a diferentes temperaturas. Os espectros de difração de raios X obtidos mostraram padrão característico de Al_2O_3 . Isto está de acordo com os dados de Lippens ⁽¹³⁾ que apresenta o seguinte esquema para a desidratação de bayerita:



As áreas específicas obtidas, pelo método BET, também mostraram comportamento característico de $\eta\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabela I).

TABELA I

Áreas Específicas da $\eta\text{Al}_2\text{O}_3$ obtida a partir de bayerita a diferentes temperaturas.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	A.E. (m^2/g)
350	459
400	446
500	420
550	318
600	235
700	185

TABELA II

RESULTADOS DA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL, A 350°C, UTILIZANDO ALUMINA OBTIDAS IN SITU
A DIFERENTES TEMPERATURAS

Temp. de Cal. (°C)	Conversão do EtOH (%)	Concentração dos Produtos (% mol)		Seletividade (%)					
		Eteno	Acetald.	C ₄	Éter	Eteno	Acetald.	C ₄	Éter
350	99,89	97,99	0,30	1,48	0,02	96,60	0,30	2,93	0,05
500	98,62	95,19	0,59	2,61	0,08	93,94	0,59	5,16	0,16
700	71,24	53,94	2,77	4,70	5,91	68,17	3,52	11,89	14,92

Obs: VE = 5g/gh

massa de catalisador (após correção do peso) = 0,250 g

O teor de sódio das amostras oscilou entre 0,10 e 0,08%, portanto, podemos considerar que, para efeito da reação de desidratação de etanol, o sódio presente não será um fator de diferenciação entre as amostras.

Para o estudo da desidratação de etanol a eteno, a amostra de bayerita foi pré-calcinada a 350°C por 2 horas e a seguir colocada no microrreator onde era calcinada à temperatura escolhida. A perda de peso devido à saída de água foi estabelecida anteriormente por análise termogravimétrica, de modo a se poder trabalhar sempre com a mesma massa de catalisador.

Os resultados obtidos nas corridas experimentais estão apresentados na Tabela II.

Na Tabela III e Figura 3 encontram-se os resultados das absorvidades molares aparentes de piridina coordenada, bem como a concentração de centros de Lewis, obtidos através da aplicação da forma integrada da lei de Lambert-Beer às amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas e submetidas a pulsos conhecidos de piridina:

$$B = \int \log \left(\frac{T_0}{T} \right)_{\nu} d\nu = cl \int \epsilon_{\nu} d\nu$$

onde: B, é a absorvância integrada em cm^{-1} ; T_0/T , a relação entre as transmissâncias do feixe de referência e da amostra, medidas no número de onda ν ; (cl), a concentração do adsorbato expressa em $\mu\text{moles por cm}^2$ da seção reta de pastilha; e ϵ_{ν} a absorvidade molar aparente da piridina coordenada.

TABELA III

ABSORTIVIDADE APARENTE E CONCENTRAÇÃO DE CENTROS DE LEWIS EM ALUMINAS CALCINADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

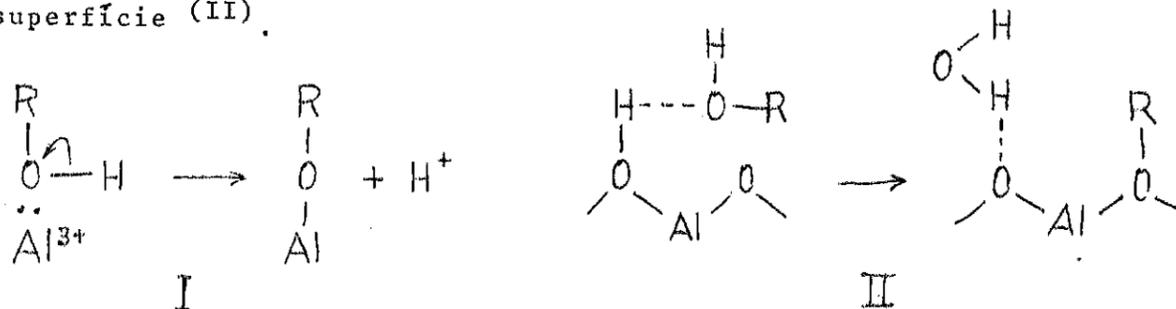
Temp. de Calcinção (°C)	ϵ_{ν} ($\text{cm}^2 / \mu\text{mol Py}$)	$[\text{Lewis}]$ ($\mu\text{mol Py/m}^2$)
350	0,225	0,213
500	0,685	0,24
700	0,580	0,495

Py = piridina

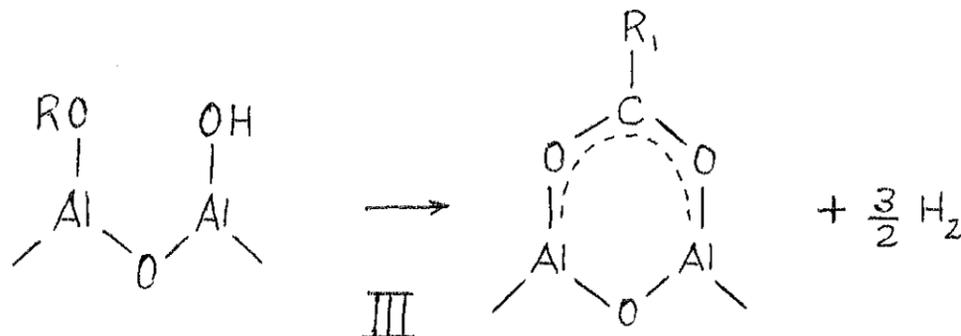
A desidratação catalítica dos álcoois em aluminas tem sido exhaustivamente estudada, e detalhes desta reação encontram-se reunidos nos trabalhos de Winfield (14) e Pines e Manassen (15).

Com a ajuda da técnica de infravermelho, vários mecanismos para a reação puderam ser propostos. Primeiramente, três espécies adsorvidas foram identificadas:

- álcool fisicamente adsorvido, que pode ser degasado a 350°C;
- alcóxido resultante da quimissorção dissociativa do álcool através de sua reação com Al^{3+} (16,17) (I), ou com átomo de oxigênio (18) da superfície (II).



- carboxilatos, observados quando a alumina é aquecida a 170°C em presença de vapor de álcool e formados (16) pela reação de um alcóxido adsorvido com um grupo OH adjacente:



A seletividade da reação de desidratação parece estar ligada à participação do alcóxido na superfície, e pode ser conduzida para a formação de éter ou olefina, dependendo se esta se der a baixa ou alta temperatura, respectivamente.

Para a formação de éter, mecanismos como interações entre dois alcóxidos adjacentes (19) e entre um alcóxido e um álcool adsorvido, adjacente (20), foram propostos, sendo o alcóxido presumivelmente adsorvido em um centro de Lewis que pode ser seletivamente envenenado por piridina.

A formação de olefinas foram atribuídos mecanismos de degradação (dissociação do alcóxido da superfície), (19,21,22) concertado, envolvendo a participação de um par de centros ácido-base (15), desidratação do álcool adsorvido, via grupos OH da superfície (16), suscetíveis ao envenenamento por ions de metais alcalinos. Estes grupos OH absorvem em altas frequências no espectro no infravermelho e são os menos ácidos da superfície.

Em trabalho anterior (1), foi possível constatar, experimentalmente, ser o sódio veneno para a alumina utilizada como catalisador para a desidratação de etanol.

No presente trabalho, o interesse maior era o de explorar as mudanças na superfície de uma alumina com a temperatura de calcinação, ou seja, o rearranjo decorrente da saída de hidroxilas da superfície e a formação ou não de centros ácido de diferentes forças.

Em termos de conversão do etanol, os melhores resultados foram obtidos com a alumina calcinada a 350°C, que apresentou a maior área específica. Também neste caso foi observada a maior seletividade a eteno. Deve-se optar que os gases usados durante a calcinação eram secos sobre peneira molecular antes de entrar em contato com a alumina. Isto visou a obtenção da maior área específica possível a cada temperatura, uma vez que já foi observado que a calcinação de aluminas em presença de umidade leva a menores áreas específicas (23).

Entretanto, analisando as atividades específicas das aluminas, por unidade de área, verifica-se que houve um aumento de atividade com a temperatura de calcinação (Tabela IV), concordando com os dados de Pines e Haag (8).

TABELA IV

ATIVIDADE ESPECÍFICA DAS ALUMINAS POR UNIDADE DE ÁREA

Temp. de Calcinação (°C)	A ₂ E. (m ² /g)	Massa de Cat. (g)	Eteno (x1)	Atividade Específica		
				Acetaldeído (mol/m ²) (x10 ⁻³)	C ₄₋₃ (x10 ⁻³)	Éter (x10 ⁻³)
350	459	0,2490	0,857	2,62	12,9	0,17
500	420	0,2477	0,914	5,67	25,1	0,77
700	185	0,2473	1,179	60,54	102,8	129,17

A Tabela V e Figura 4 mostram, através de dados obtidos dos espectros no infravermelho das aluminas calcinadas a diferentes temperaturas, os vários tipos de hidroxilas retidas na superfície após a desidratação térmica.

TABELA V

INTENSIDADES DAS BANDAS DE ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO OH EM ALUMINAS A

Temp. de Calcinação (°C)	DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO			
	3780cm ⁻¹	3760cm ⁻¹	3720-3700cm ⁻¹	3680cm ⁻¹
350	média	forte	forte	forte
500	média	média	forte	forte
700	-	média	forte	forte

Segundo Deo e Dalla Lana (16) os grupos hidroxilas de mais alto número onda desempenham papel importante na formação das olefinas. A ausência banda em 3780 cm^{-1} no catalisador calcinado a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ poderia explicar a diminuição observada para a seletividade à formação de eteno como o aumento de aproximadamente 10,4 e 300 vezes para as seletividades da reação a produtos acetaldeído, C_4 e éter, respectivamente.

Uma vez que estes grupos OH de alta frequência competem com Al^{3+} na reação de desidratação, a ausência ou diminuição destes, quer através de tratamento térmico drástico, quer pela reação com ions de metais alcalinos, orienta reações envolvendo sítios Al^{3+} aumentando a seletividade às reações de desidrogenação, (responsáveis pela formação de C_4 e acetaldeído) e à formação de éter.

Cabe lembrar a contribuição do aumento do número de centros de Lewis advindos do tratamento térmico, na seletividade aos produtos formados via mecanismo envolvendo Al^{3+} . (Tabela III).

Apesar das condições de alta conversão não serem as mais representativas para se avaliar o efeito das variações na superfície, decorrentes de diferentes tratamentos térmicos, pode-se visualizar que a temperatura de calcinação de 350°C forneceu uma superfície com os requisitos necessários para uma maior seletividade à formação de olefinas.

Os aumentos em número e força ácida dos centros de Lewis a diminuição de grupos OH não ácidos da superfície com a severidade do tratamento térmico, contribuem para mecanismos que se passam via sítios Al^{3+} .

CONCLUSÕES

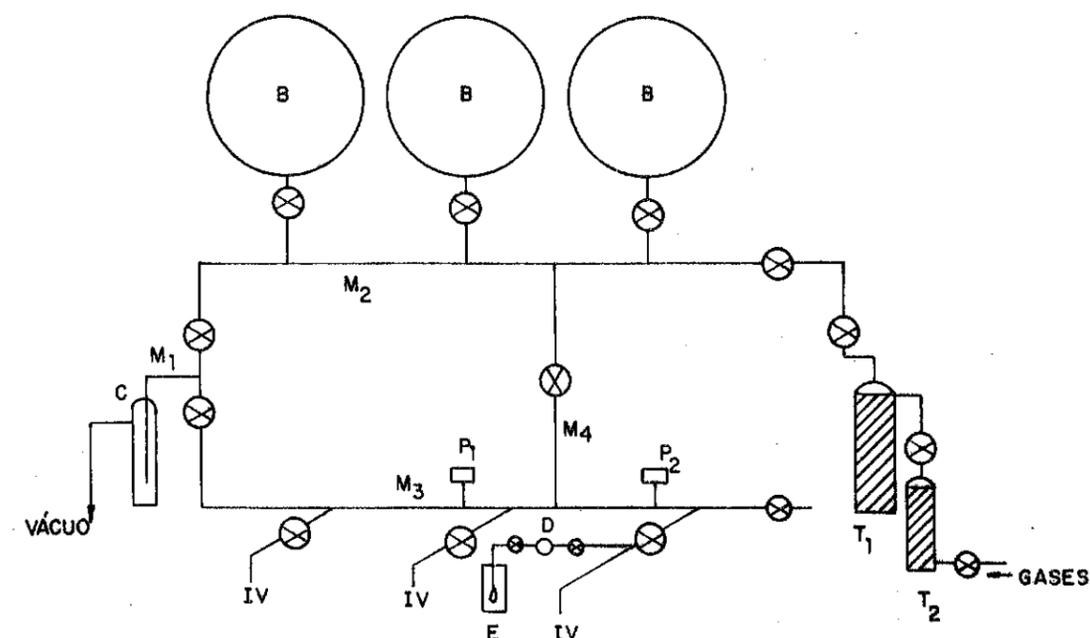
A calcinação de uma bayerita a diferentes temperaturas ($350, 500$ e 700°C) deu origem a aluminas que apresentaram comportamentos diferentes para a reação de desidratação de etanol. A maior conversão do etanol foi obtida com a alumina calcinada a 350°C . Nesta temperatura também foi observada a maior seletividade para eteno.

À luz dos mecanismos propostos para a desidratação de alcôois existentes na literatura foi possível uma interpretação para a maior atividade específica, por unidade de área, observada para alumina calcinada a 700°C , bem como uma diminuição da seletividade para eteno, aparentemente devido ao desaparecimento das hidroxilas menos ácidas da superfície.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Faro Jr., A.C.; Figueiredo, C.M.C., Adamis, V.B., Chlamtac, E.B. - "Aluminas para a Desidratação de etanol" - 19 Congresso Brasileiro de Petróleo IBP - Nov. 1978 - Rio de Janeiro.
- 2) Cornelius, E.B.; Milliken, T.H., Mills, G.A. e Oblad, A.G. - "Surface Strain in Oxide Catalysts - Al_2O_3 " - J. Phys. Chem. 59, 809 (1955).
- 3) Hindin, S.G.; Weller, S.W. - "Effect of Pretreatment on the Activity of γ - Alumina, I. Ethylene Hydrogenation", J. Phys, Chem. 60, 1501 (1956).
- 4) Peri, J.B. - "Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydrogenation of γ Alumina, - J. Phys. Chem. 69, (1) 211 (1965).
- 5) Peri, J.B. - "A Model for the Surface of γ Alumina" - J. Phys. Chem. 69, 220 (1965).
- 6) Peri, J.B. - "Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry γ Alumina". - J. Phys. Chem. 69, 231 (1965).
- 7) Knoezinger, H. - "Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surface". - Advan. Catal. Relat. Subj. 25, 184 (1976).
- 8) Pines, H., Haag, W.O. - "Alumina: Catalyst and Support. I. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity" - J. Am. Chem. Soc. 82, 2471 (1960).
- 9) Pines, H., Haag, W.O. - "Alumina: Catalyst and Support. IX. The Alumina Catalysed Dehydration of Alcohols". - J. Am. Chem. Soc. 83, 2847 (1961).
- 10) Parry, E.P. - "An Infrared Study Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solides. Characterization of Surface Acidity". - J. Catal. 2, 371 (1963).
- 11) Knoezinger, H., Kaerlein, C.P. - "Test for the development of Protonic acidity in alumina at elevated temperatures". - J. Catal. 25, 436 (1972).
- 12) Adamis, V.B. - "Hidrogenólise de picolinas em catalisador de níquel-tungstênio/ Al_2O_3 ". Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Química, 1976 (Tese de Mestrado).

- 13) Lippens, B.C. - "Structure and Texture of Aluminas" - Delft University 1961 - pg. 83.
- 14) Winfield, M.E. - "Catalysis" (P.H. Emmett, Ed) Vol 7 Reinhold. New York, 1960.
- 15) Pines, H., Manassen, J. - "The Mecanism of Dehydration of Alcohols over Alumina Catalysts" - Advan. in Catalysis 16, 49 (1966).
- 16) Deo, A.V., Dalla Lana, I.G. - "An Infrared Study of the Adsorption and Mechanism of Surface Reaction of the 1-Propanol on γ Alumina and γ Alumina Doped with Sodium Hydroxide and Chromium Oxide". J. of Phys. Chem. 73, 3, 716 (1969).
- 17) Greenler, R.G. - "Infrared Study of the Adsorption of Methanol and Ethanol on Alumine Oxide". J. Chem. Phys. 37, 9, 2094 (1962).
- 18) Little, L.H. - "Infrared Spectra of Adsorbed Species" - Academic Press, London, 1966, pg 178.
- 19) Wade, W.H., Teranishi, S. and Durham, J.L. - "Dehydration of EtOH on Aluminas of Various Specific Surface" - J. Phys. Chem. 69, 590 (1965).
- 20) Knoezinger, H., Scheglila, A, Watson, A.M. - "The dehydration of alcohols over Alumina, VIII. The Ether Formation from Deuterated Methanols: CH_3OH , CD_3OH , CH_3OD and CD_3OD ". J. Phys. Chem. 72, 8 2770 (1968).
- 21) Arai, H., Saito, Y., Yoneda, Y. - "Ethanol Dehydration on Alumina Catalyst II - The Infrared Study on Adsorption of Diethyl Ether over Aluminas" - J. Catal. 10, 128 (1968).
- 22) Butt, J.B., Starzea, L.T. - "Parametric Sensitivity in the Simulation of Alumina Dehydration Catalyst" - J. Catal. 32. 99 (1974).
- 23) Brey Jr., W.S., Krieger, K.A. - "The Surface Area and Catalytic Activity of Aluminum Oxide" - J. Am. Chem. Soc. 71, 3637 (1949).



B- BALÕES DE 5 L PARA ARMAZENAMENTO DE GASES

M₁- MANIFOLD PRINCIPAL DE VÁCUO, COM 2,54 cm DE DIÂMETRO EXTERNO

M₂, M₃, M₄ MANIFOLD DE GASES COM 1,3 cm de DIÂMETRO EXTERNO

C- TRAPA DE N₂ LÍQUIDO

T₁- TRAPA DE PENEIRA MOLECULAR 4A RESFRIADA COM GELO SECO E ACETONA

T₂- FILTRO COM SÍLICA GEL E PENEIRA MOLECULAR 4A

D- RECIPIENTE DOSADOR COM 1,8447 cm³ DE CAPACIDADE

E- FRASCO CONTENDO PIRIDINA COM REFRIGERAÇÃO

P₁- SENSOR DO PIRANI

P₂- SENSOR DO PENNING

FIG.1 SISTEMA DE VÁCUO ACOPLADO A CÉLULAS DE INFRAVERMELHO

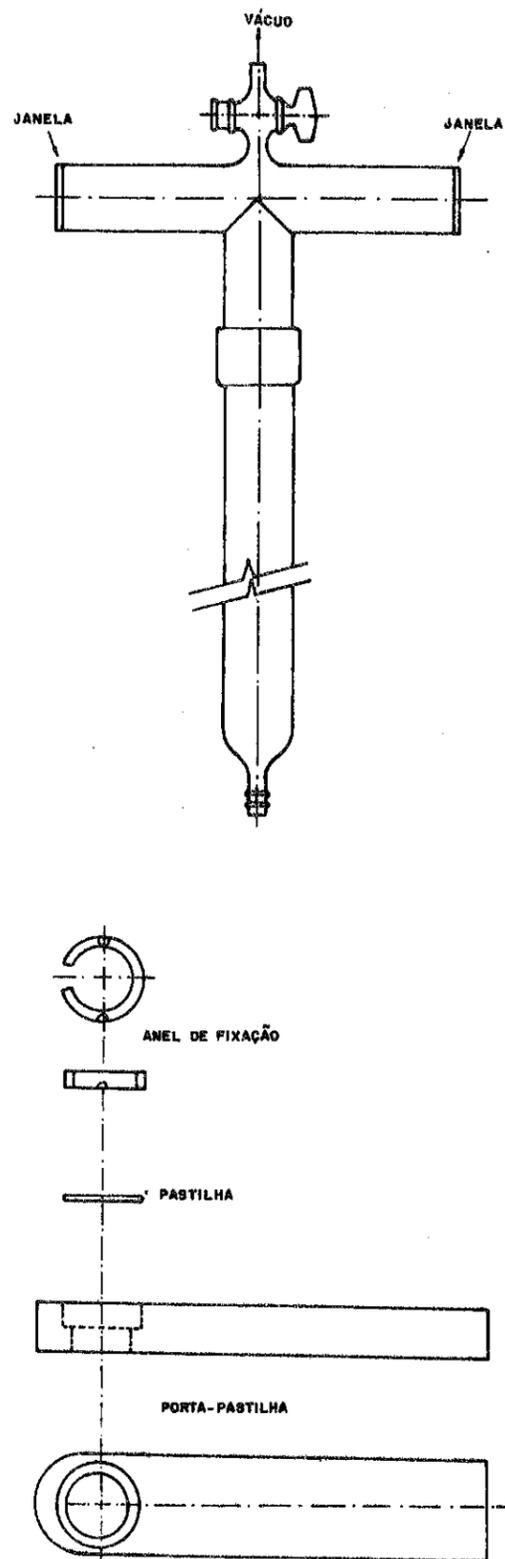


FIGURA 2: CÉLULA DE AMOSTRAGEM PARA I.V. E PORTA-PASTILHAS

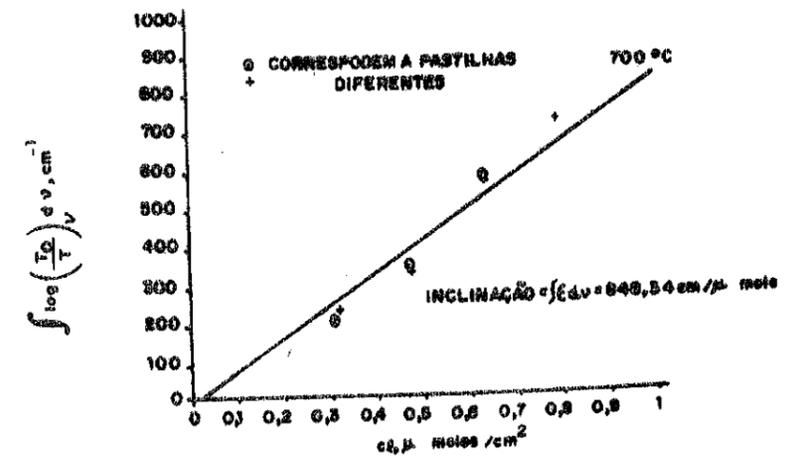
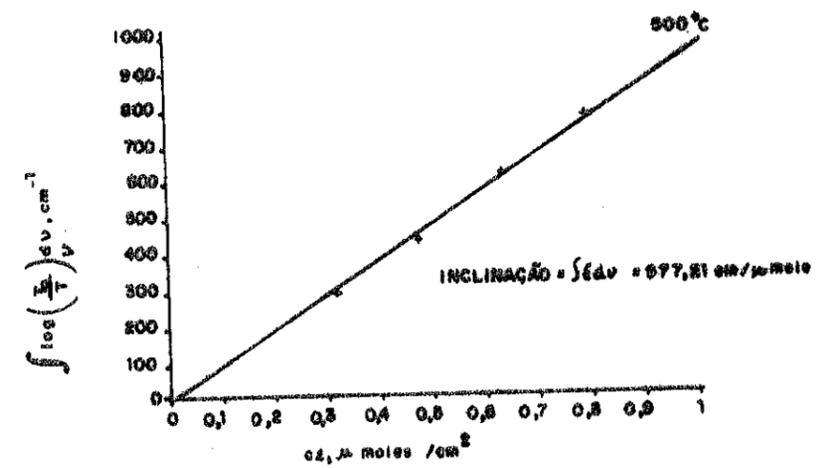
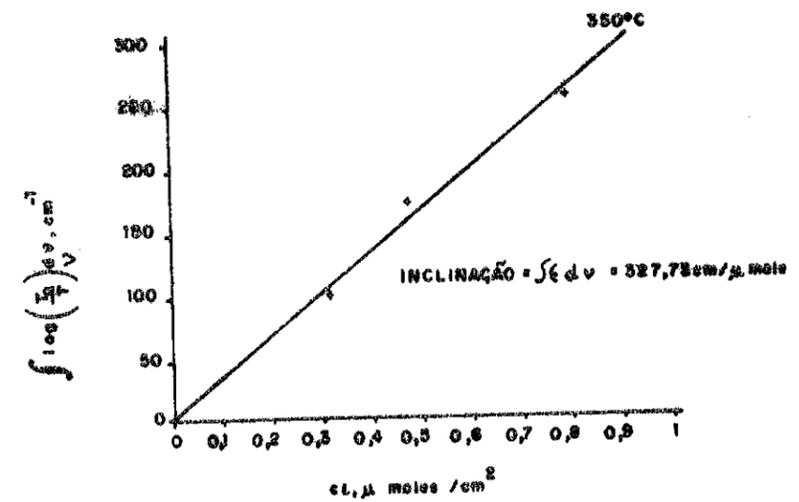


FIGURA 3

INTENSIDADES INTEGRADAS DA BANDA DE ABSORÇÃO DA PIRIDINA COORDENADA A CENTROS DE LEWIS EM ALUMINAS PRETRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

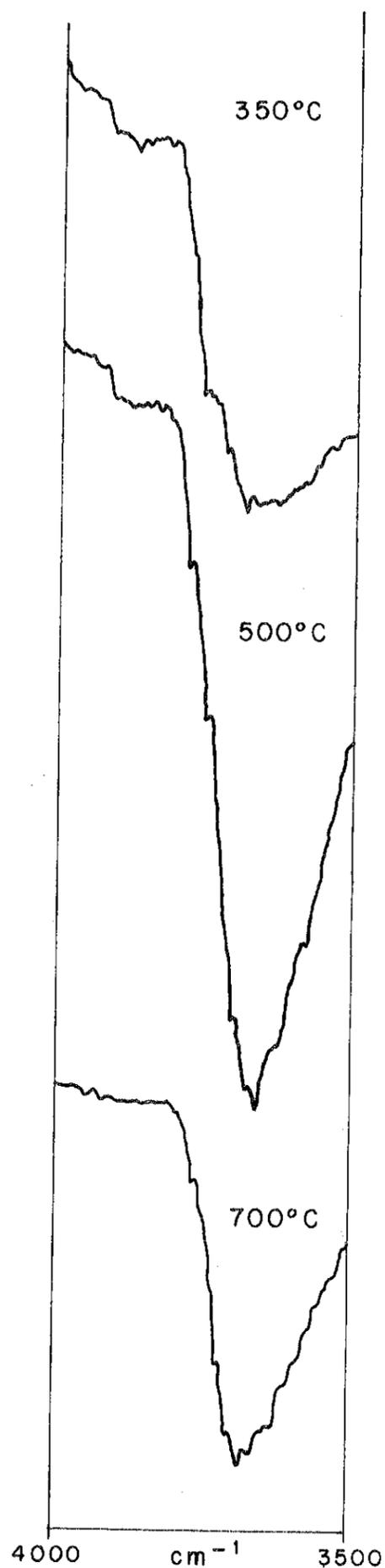


Fig. 4 — Região de estiramento das ligações OH em aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.

PAINEL CONTRIBUIÇÃO DA CATÁLISE PARA A SOLUÇÃO DA CRISE ENERGÉTICA

Conferencistas: Leonardo Nogueira

Dorodame Moura Leitão
CENPES/PETROBRÁS

1. INTRODUÇÃO

Acreditamos ser ocioso e, mesmo, dispensável para os fins do presente trabalho, recordarmos os fatos geradores da chamada crise energética. Contudo, pensamos ser útil alinharmos, para o caso brasileiro, algumas condicionantes típicas da nossa situação dentro deste contexto, e que permitirão uma apresentação mais clara do pensamento dos autores sobre o tema.

O fim da era do petróleo barato, nos últimos meses de 1973, surpreendeu o Brasil em crescimento acelerado do uso do petróleo, em taxas tais que fizeram com que sua participação no perfil energético crescesse de 28% em 1952 para 45% em 1972. Esse crescimento acelerado do consumo de derivados do petróleo deve-se à expansão industrial brasileira ocorrida no período, dentro de um processo imitativo dos países desenvolvidos, com total desperdício de energia.

Diferentemente dos países que passaram pela Revolução Industrial, os quais tiveram o carvão mineral substituindo a lenha como principal fonte energética, antes da era do petróleo, o nosso País passou diretamente da lenha para o petróleo. Por esse motivo, no mesmo período de vinte anos (1952-1972), os combustíveis vegetais decresceram seu consumo de 55% para cerca de 30%.

Outra característica que diferencia nosso consumo energético da grande maioria dos países desenvolvidos é a importância da energia hidroelétrica. No mesmo período considerado, de 1952 a 1972, tivemos a sorte de registrar, também, um acréscimo do uso de energia elétrica de origem hidráulica, de 11% para 21%. Essa foi uma das razões pelas quais a crise energética iniciada em 1973 não teve proporções mais catastróficas na vida brasileira.

O que é mais importante, contudo, é que ainda temos um potencial hidroelétrico de grande porte inexplorado, uma vez que a capacidade instalada atualmente é, apenas, cerca de 20% da capacidade firme, estimada em 104.500 MW. Dessa forma, o Brasil durante muitos anos, pelo menos até a entrada do próximo século, não deverá ter problemas maiores em satisfazer o crescimento da demanda de energia elétrica.

A crise energética no nosso país é, pois, uma crise de petróleo ou, melhor dizendo, uma crise de combustíveis líquidos e gasosos. O que é prioritário, portanto, é, além de tentar aumentar as reservas e a produção de petróleo nacional, desenvolver novos energéticos a partir de fontes disponíveis no País, com o objetivo de complementar e, aos poucos, substituir os derivados de petróleo necessários à vida nacional.

Na maior parte das vezes, essas fontes de energia devem ser processadas para permitir a obtenção de combustíveis líquidos e gasosos que possam ser usados no lugar dos derivados de petróleo. Depois de montada, durante décadas, toda a infraestrutura da sociedade moderna, com base no uso do petróleo e seus derivados, certamente durante a fase de transição em que esta fonte energética irá, aos poucos, sendo substituída, essa infraestrutura e, até mesmo, os hábitos dessa sociedade não poderão ser alterados como num passe de mágica. Por essa razão, a curto e médio prazo, as novas fontes de energia terão que ser submetidas a processos físicos e químicos de tratamento com vistas a obtenção de produtos que possam vir a substituir os derivados de petróleo nas suas utilizações habituais.

Defendemos, neste trabalho, a idéia de que, da mesma forma como ocorreu na refinação do petróleo e na petroquímica, durante as últimas décadas, será a catálise a maior responsável pelos avanços importantes a serem alcançados, nos próximos anos, na geração e utilização de produtos obtidos das fontes de energia complementares ao petróleo.

Como se sabe, os grandes progressos ocorridos no processamento do petróleo e na obtenção de produtos químicos a partir de seus derivados foram possíveis graças a um gigantesco esforço de pesquisa levado a efeito nos países desenvolvidos durante as décadas de domínio total e irrestrito do petróleo como fonte de energia. E o grande segredo dos desenvolvimentos ocorridos deveu-se às novas soluções tecnológicas conseguidas pelo avanço da ciência e da técnica do preparo e uso de catalisadores.

Dessa forma, como na geração e uso dos novos energéticos, os processos químicos desempenham papel básico e fundamental, acreditam os au-

tores que caberá, novamente, à catálise, posição de destaque na viabilização técnica e econômica dessas fontes energéticas.

Outro aspecto que desejamos realçar no presente trabalho refere-se à importância das atividades de pesquisa científica e tecnológica para a viabilização do uso de novas fontes de energia. Nossa ênfase nesse tópico deve-se ao fato de que o grande público e, até mesmo, ocupantes de postos importantes na sociedade brasileira acreditam estar resolvidos todos os problemas tecnológicos para o uso imediato e sem restrições de diversas fontes de energia, algumas das quais, já em utilização precária ou parcial.

Não devemos nos esquecer, conforme já nos referimos anteriormente, que a indústria de petróleo foi aperfeiçoada durante várias décadas, através de enormes somas aplicadas pelas grandes multinacionais na pesquisa e desenvolvimento da exploração, produção e processamento do petróleo. Assim, não deve nos espantar que, apesar do aumento astronômico do seu preço nos últimos anos, o petróleo e seus derivados continuam a ser, ainda, a fonte mais barata de energia.

A pesquisa científica e tecnológica, não apenas permite que se consiga a viabilização técnica mas, também, através de simplificações no processamento, consegue viabilizar, economicamente, soluções anteriormente caras e, por isso, inviáveis.

Ainda dentro deste tema, devemos nos lembrar do aspecto estratégico da pesquisa tecnológica nesse campo de fontes complementares de energia, pois é um dos poucos terrenos onde países em desenvolvimento, como o Brasil, têm alguma possibilidade de atuar na vanguarda mundial em tecnologia, uma vez que os países desenvolvidos também estão em seus esforços iniciais.

2. A IMPORTÂNCIA DA CATÁLISE NO PROCESSAMENTO QUÍMICO

Para realçarmos a importância da catálise, não pretendemos argumentar como fato de ser a catálise fundamental à vida humana, graças a participação das enzimas nos processos biológicos básicos. Como sabemos, a enzima é um catalisador perfeito, pois possui alta atividade e seletividade ideal em condições "suaves" de temperatura e pressão. Vamos nos restringir contudo ao campo dos catalisadores industriais, que permitem a existência de uma indústria química fantástica sendo mesmo o seu centro nevrálgico.

Embora o valor intrínseco da indústria de catalisadores seja bastante significativo, conforme mostra a Tabela I, a importância da catálise deve ser avaliada pelos valores a ela agregados pelos produtos finais só elaborados devido à participação do catalisador.

TABELA I

DEMANDA DE CATALISADORES NOS ESTADOS UNIDOS EM 1978

	10 ³ ton/ano		10 ⁶ US\$	
	1963	1972	1963	1972
Refinação				
Craqueamento Cat. Fluido	100	110	33,5	58,5
Craqueamento Leito móvel	39	15,5	12,1	10,3
Hidrotreamento	1,9	4,5	3,5	10,4
Reformação	2,1	2,3	20,1	30,3
Hidrocrackeamento	desp.	1,1	desp.	12,8
Alquilação (H ₂ SO ₄)	1136	1410	30,6	39,0
Alquilação (HF)	4,6	10	1,6	6,7
Uso em carros	-	-	-	-
209		22		209
Indústria Química				
Reformação com vapor	24			23
Síntese de amônia metanol	1,6			6,1
Hidrogenação de óleos comestíveis e outros	4,1			23,5
Desidrogenação	1,7			5,3
Oxidação, Amoxidação e Oxicloração	4,6			59
Sínteses orgânicas	51			90
Polimerização	18,8			113

TABELA II

RESUMO - MERCADO BRASILEIRO DE CATALISADORES - 1985

Setor	Valor 10 ³ x US\$/ano
Refinação	12 400
. Craqueamento catalítico	9 100
. Catalisadores de Pt (**)	1 000
. HDS, hidrocrackeamento e hidro- acabamento	2 200
. Unidade Claus	100
Indústria Química	11 125
. Gás de síntese	2 085
. Oxidação	2 670
. Hidrogenação	4 970
. Desidrogenação	750
. Amônia	320
. Metanol	80
. Alcoilação (SPA)	220
. Eteno (de álcool)	30
Total	23 525

(*) US\$ de 1978.

(**) Recuperação e redeposição; exclui o metal.

Fonte:

Hahn, A.; Litewski, R.M. Perspectivas para a indústria Brasileira de Catalisadores In: 6º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 1. Anais Rio de Janeiro, IBP, 1978, p 103.

Os dados estatísticos são apresentados com bastante minúcias, a razão entre o valor do catalisador e produto final é de 2/1000 na indústria química e de 1/1000 na refinação. Os valores absolutos para o ano de 1978 são, respectivamente nos E.U.A.:

Catalisadores usados na indústria química US\$ 117 x 10⁶
 Produtos químicos "resultantes" do emprego desses catalisadores US\$ 127.000x10⁶

No Brasil ainda temos dificuldades para um levantamento preciso dos dados de consumo atual de catalisadores e mais ainda, para um prognóstico de sua demanda futura. É importante se salientar que estas atividades a que a Sub-Comissão de Catálise do IBP vem dedicando especial atenção, mas os resultados são alcançados a médio prazo. O melhor dos prognósticos de consumo de catalisador no Brasil é o apresentado na Tabela II que, apesar de apresentar alguns valores desatualizados, dá uma idéia panorâmica bem aceitável para a área.

Além dessa importância econômica, a catálise tem seu papel de destaque no desenvolvimento das sociedades modernas, o que pode ser verificado, pegando, ao acaso, alguns exemplos de trabalhos pioneiros que tiveram grande impacto nesse desenvolvimento e, provavelmente, até no direcionamento dessas sociedades.

Pines e Ipatieff, por exemplo, com seus estudos sobre alquilação de parafinas possibilitaram a produção de gasolina de alto nº de octanas, indispensáveis ao funcionamento dos aviões usados na IIª. Guerra Mundial; Ziegler e Natta, com os sistemas de polimerização que permitiram o início de uma nova era na área de polímeros; o desenvolvimento dos alumínio-silicatos cristalinos sintéticos (zeolitos) e seu emprego nos catalisadores de craqueamento e de sínteses orgânicas; a fase atual de aplicação da catálise nas conversões energéticas (células de combustível, Fisher-Tropsch, produção de gasolina do metanol, etc.) e de combate à poluição ambiental (conversor catalítico dos gases de exaustão de motores à combustão interna).

Merece destaque este último exemplo, mais recente, da importância dos trabalhos em catálise e do vulto que os mesmos podem atingir e que nos foi propiciado pelo desenvolvimento nos Estados Unidos de um conversor catalítico para a purificação dos gases de exaustão dos motores de automóveis. Iniciado modestamente em 1967 só foi acelerado em 1975. As publicações sobre o tema cresceram de uma ordem de grandeza entre 1970-71 (~15 artigos) e 1973 (~160 artigos).

Fabricantes de catalisadores e de automóveis e as companhias petrolíferas e químicas pesquisaram tenazmente em busca de um sistema catalítico adequado que compatibilizasse a performance do motor, a economia de combustível e a "pureza" dos gases de exaustão. Somente a General Motor Company envolveu no projeto mais de 5.000 empregados, testou mais de 1.500 formulações de catalisadores ofertados por 82 fornecedores e acumulou experiência em 35 milhões de km testados.

Como consequência, dispõe hoje de um catalisador de três vias capaz de satisfazer às exigências legais quanto à poluição atmosférica e, mais do que isso, de uma liderança na área que lhe trará bons dividendos num futuro próximo. O suporte esférico do catalisador, com baixo teor de cério homogeneamente disperso na massa, é impregnado com metais nobres de tal forma que camadas concêntricas ricas em cada um dos seguintes metais são formadas, de fora para dentro: Pt, Rh e Pd.

Por todos esses motivos, nos parece bastante clara a importância futura da catálise no processamento químico em geral e em especial, na área referente à geração e uso de novas fontes de energia. Contudo, para melhor expressar essa convicção, nos utilizamos das palavras de Alan Schriesheim, Gerente Geral de Engenharia e Tecnologia da Exxon Research and Engineering Co., o qual afirmou que "a catálise terá um papel preponderante nos esforços futuros de pesquisa e desenvolvimento", e que, por isso, "será o fator dominante na química das conversões de energia do futuro próximo".

3. AS FONTES DE ENERGIA E A CATÁLISE

Com o objetivo de analisar as potencialidades da catálise no desenvolvimento de tecnologias que possam colaborar para a solução do problema energético brasileiro, iremos proceder a uma avaliação sucinta da influência da catálise sobre os principais recursos energéticos, abordando algumas características da situação nacional.

3.1 - Petróleo

A utilização, pela sociedade atual, do petróleo e seus derivados nas suas quase infinitas aplicações como combustível e intermediários para a indústria química, baseia-se em processos de refinação fundamentalmente dependentes de sistemas catalíticos. Assim, a produção de gasolina, de alta octanagem e nas quantidades desejadas, e dos gases leves, para a indústria petroquímica, só é possível graças ao processo de craqueamento catalítico que há algumas décadas substituiu os processos térmicos. O emprego de catalisadores nos processos de craqueamento de hidrocarbonetos conduziu não só a um aumento no

TABELA I

rendimento dos produtos desejados com alta seletividade - menos coque mais gasolina - como tornou possível a obtenção de produtos mais nobres - propanos e butanos - de largo emprego na indústria petroquímica, às expensas do metano.

A evolução porque passou o processo de craqueamento catalítico é bem representativo da própria evolução dos catalisadores. No início, eram usados catalisadores naturais em reatores de leito fixo trabalhando em paralelo devido à necessidade das regenerações frequentes e próprias desses tipos de catalisadores. O desenvolvimento de catalisadores semi-sintéticos e posteriormente dos sintéticos, com alta atividade e propriedades mecânicas adequadas, tornaram obsoletos os processos de leito fixo dando lugar ao aparecimento dos reatores com leitos móveis e finalmente aos de leitos fluidizados. A atividade e a vida dos novos catalisadores são, algumas vezes, três ordens de grandeza superior aos primeiros catalisadores empregados nos de leito fixo.

Isto é devido à natureza totalmente diferente dos catalisadores zeolíticos, que são sílico-aluminatos cristalinos porosos, com um sistema de canais em dimensões moleculares e de geometria perfeitamente definida, onde os metais alcalinos foram trocados com metais de terras raras, quando comparados aos tradicionais catalisadores amorfos de sílica-alumina.

Nos cristalinos temos centros ácidos de elevada força, o que imprime alta atividade ao catalisador e uma estrutura de peneira molecular que, permitindo o acesso aos centros ácidos de moléculas com estruturas adequadas, dá ao catalisador a sua característica seletiva.

O uso de cargas mais pesadas e com teores elevados de metais, de compostos de enxofre e de nitrogênio, provenientes de petróleos de baixa qualidade, têm requerido dos novos catalisadores qualidades que não eram atributos dos antigos.

Engenhosidade tem sido um atributo constante dos fabricantes dos catalisadores zeolíticos de craqueamento catalítico como bem atestam os novos produtos no mercado. Para proteger a partícula do catalisador da quebra por atrito, a que está sujeita a peneira molecular e lhe dar ao mesmo tempo maior área específica e fácil acesso dos reagentes aos centros ativos, os novos catalisadores tem a forma de uma esfera oca, com uma abertura de dimensões apropriadas onde ficam pequenos granulos catalíticos.

Se considerarmos que as cargas para estes processos são cada vez menos "puras" isto implica em que os catalisadores são cada

vez mais resistentes aos venenos e impurezas da carga. Estas considerações podem ser melhor avaliadas pelos dados da Tabela I onde temos aproximadamente constante o consumo de catalisador entre 1972 e 1978 apesar do aumento do volume processado nessas unidades que nos Estados Unidos é de cerca de 30% do petróleo consumido.

Outro processo de refinação de petróleo em que a catálise teve grande desenvolvimento nas últimas décadas foi o da reforma catalítica.

Aqui também, o processo catalítico de altos rendimentos energéticos substitui o térmico. A gasolina produzida tem um elevado índice de octana mesmo sem a adição de chumbo-tetra-etila (CTE), o que a torna apropriada para o uso em motores à combustão interna de alta compressibilidade e, conseqüentemente, alta eficiência energética, ao qual se pode acoplar um conversor catalítico para a eliminação de gases efluentes que seriam poluentes da atmosfera.

Os catalisadores de metais, como a platina, depositados em alumina foram progressivamente melhorados: a) foi reduzido o teor de metal nobre e, a primeira vista um paradoxo, aumentada sua atividade; b) foram empregadas ligas metálicas, binárias, terciárias etc., o que aumentou a atividade e a resistência à desativação.

A vida de um catalisador multimetálico (0,3%Pt, 0,3%Rh/Al₂O₃) é prevista em 7-8 anos (170-280m³/kg) ou mais o que lhe é altamente favorável quando comparado aos 2-3 anos (17-70m³/kg) dos antigos catalisadores (0,8% Pt/Al₂O₃).

Contudo, o processo de hidrotratamento é o que tem mostrado o maior crescimento nas duas últimas décadas e esta tendência deve ser mantida e, mesmo, incrementada na década atual. As razões são o declínio da oferta de petróleos de boa qualidade e a adoção, em todas as partes do mundo, de legislações mais exigentes quanto à qualidade dos produtos comercializados (teores de enxofre bastante reduzidos).

Aqui, também, catalisadores cada vez melhores tem sido ofertados (normalmente óxidos de cobalto (4-5%) e molibdênio (15-20%) em alumina) com vida em torno de dois anos e meio quando tratando correntes com teores médios de enxofre.

O tratamento de correntes provenientes de petróleo com altos teores de enxofre, com teores de metais da ordem de 500 ppm, de areias betuminosas ou de óleo de xisto devem reduzir a vida daqueles catalisadores a um ano no máximo.

As perspectivas de crescente utilização de petróleos pesados, atualmente estimado em 10% do consumo total, óleos de xisto e de areias betuminosas apresentam um grande desafio aos fabricantes de catalisadores de hidrodessulfurização e hidrodensnitrogenação. Estas matérias primas têm teores elevados de compostos nitrogenados, sulfurados e metais que dificultam, sobremaneira, seu emprego.

Unidades experimentais têm sido operadas por tempos que vão de 6 a 12 meses a temperaturas e pressões moderadas. A melhoria da qualidade do óleo é conseguida por densnitrogenação, dessulfurização e desmetalização do mesmo. O material depositado no catalisador desati-

ção foi acelerada pelo crescente uso do etanol em adição à gasolina e puro, e com isso o consumo desse derivado reduziu-se para valores menores que 20% do petróleo processado.

Evidentemente, tal fato obrigou às refinarias a reajustarem suas condições de funcionamento e, hoje, a produção está, praticamente, equilibrada com o consumo, com pequenos desajustes regionais.

Contudo, a estrutura de consumo ainda estará em mudança por muito tempo, visto que, além do etanol, que deverá aumentar sua participação, outras fontes deverão ter maior destaque em futuro próximo, principalmente o carvão, substituindo o óleo combustível.

As perspectivas de crescente utilização de petróleos pesados, atualmente estimado em 10% do consumo total, óleos de xisto e de areias betuminosas apresentam um grande desafio aos fabricantes de catalisadores de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação. Estas matérias primas têm teores elevados de compostos nitrogenados, sulfurados e metais que dificultam, sobremaneira, seu emprego.

Unidades experimentais têm sido operadas por tempos que vão de 6 a 12 meses a temperaturas e pressões moderadas. A melhoria da qualidade do óleo é conseguida por desnitrogenação, dessulfurização e desmetalização do mesmo. O material depositado no catalisador desativado pode ir até 65% do peso do catalisador original. A regeneração não tem sido possível mas o catalisador pode ser vendido para que os metais depositados e aqueles presentes no catalisador virgem possam ser recuperados. Outras informações mostram um consumo de catalisador de 3kg por 1000kg de óleo processado.

Apesar de todos esses progressos na utilização da catálise em processos de refinação de petróleo, a conjuntura brasileira atual ainda oferece campo fértil para a pesquisa tecnológica na área do processamento, na qual se incluem investigações sobre preparo e uso de catalisadores.

Durante os últimos vinte anos, a estrutura de consumo de derivados de petróleo no Brasil permaneceu praticamente estável. A gasolina, como o derivado mais consumido, com cerca de 30% de participação, seguida pelo óleo combustível e diesel, com valores em torno de 25 e 20% respectivamente. Dessa forma, o esquema de processamento das refinarias brasileiras permaneceu quase sem alteração durante esse período. Não havia, portanto, muito campo para estudos criativos, uma vez que a estrutura de produção era repetitiva.

Com o fim da era do petróleo farto e barato, o Governo Federal tomou uma série de medidas para controlar o crescimento do uso de derivados de petróleo. Como a gasolina era o derivado mais consumido e aquele cujo aumento de preço traria menor repercussão social, visto ser usado para transporte individual e pela faixa de maior poder aquisitivo da população, foi estabelecida uma política de preços altos para esse derivado, o qual passou a subsidiar o preço mais baixo do óleo combustível e do diesel.

Com isso, reduziu-se a taxa de consumo da gasolina e aumentou a do diesel. Como consequência, ao longo desses sete anos em que esta política é aplicada, inverteu-se a estrutura de consumo nacional, passando o diesel a ser o derivado mais consumido, seguido pelo óleo combustível e descendo a gasolina para o terceiro posto. Essa situa-

ção foi acelerada pelo crescente uso do etanol em adição à gasolina e puro, e com isso o consumo desse derivado reduziu-se para valores menores que 20% do petróleo processado.

Evidentemente, tal fato obrigou às refinarias a reajustarem suas condições de funcionamento e, hoje, a produção está, praticamente, equilibrada com o consumo, com pequenos desajustes regionais.

Contudo, a estrutura de consumo ainda estará em mudança por muito tempo, visto que, além do etanol, que deverá aumentar sua participação, outras fontes deverão ter maior destaque em futuro próximo, principalmente o carvão, substituindo o óleo combustível.

Dessa forma, há e continuará havendo necessidade de novas soluções e maior criatividade com o uso dos processos já instalados, cujos limites na produção de outros derivados precisam ser melhor conhecidos, assim como deverá ocorrer a introdução de outros processos, projetados para atender aos interesses específicos da conjuntura brasileira.

Outro fato importante a levar em conta nessa conjuntura é a crescente utilização de petróleos mais pesados e com mais altos teores de contaminantes, que deverá ocorrer a médio prazo.

Por isso, antevemos maiores desafios para as atividades de investigação tecnológica, entre as quais se incluem, forçosamente, aquelas relacionadas com a catálise, uma vez que como já vimos, os principais processos de refinação de petróleo são catalíticos.

3.2 - Xisto

A presença de compostos de enxofre e nitrogênio e de metais no óleo de xisto têm dificultado bastante as investigações sobre o uso dos derivados obtidos da sua refinação. Catalisadores convencionais de hidrotreamento são rapidamente desativados e suas vidas são bem baixas. Estudos de desenvolvimento de catalisadores têm sido conduzidos de forma a obtê-los com alta atividade e alta resistência a compostos de nitrogênio e enxofre e são usuais as composições com Ni-w/Al₂O₃; Ni-w/SiO₂-Al₂O₃; CoMo Ni/Al₂O₃, etc. Cuidados especiais são tomados para tentar evitar os bloqueios dos poros dos catalisadores pelos compostos do tipo das ftalocianinas metálicas.

Os catalisadores de reformação e os de hidrotreamento de cargas relativamente "puras" têm um suporte de alumina com micro e meso poros com diâmetros na faixa 0-60Å. Estes poros são facilmente entupidos por compostos do tipo das ftalocianinas que têm uma estrutura plana com área suficiente para bloquear aquelas entradas.

Num esforço para sobrepujar estes inconvenientes novos suportes com mesoporos (20-500Å) e acidez adequada têm sido experimentados.

No caso brasileiro, sabemos que a PETROBRÁS detem um conhecimento bastante aprofundado sobre a tecnologia de processamento de xisto, através de trabalhos desenvolvidos durante longos anos e que resultaram no processo PETROSIX, patenteado em vários países.

Ao mesmo tempo em que era desenvolvido esse processo, foram efetuadas investigações para estudar possíveis esquemas de refino para o óleo obtido pelo processo PETROSIX. A bem da verdade, deve-se esclarecer que o estudo da refinação do óleo de xisto foi a motivação inicial para a formação no Centro de Pesquisas da PETROBRÁS (CENPES) de um dos primeiros núcleos de pesquisa sobre catálise no País. Para permitir o desenvolvimento das investigações sobre hidrogenação de óleo de xisto, há mais de dez anos, foram preparados os primeiros catalisadores, a nível de bancada, no CENPES, iniciando-se, então, o embrião do que seria, posteriormente, o Setor e, atualmente, a Divisão de Catálise daquele Centro de Pesquisas.

Dessa forma, há uma ligação estreita entre os estudos de catálise e o uso industrial do óleo de xisto. O campo ainda não está esgotado, apesar dos trabalhos já desenvolvidos, pois existem possibilidades para hidrotratamentos seletivos, tanto do óleo total, como de frações específicas, o que somente será possível com o desenvolvimento e teste de catalisadores especiais.

3.3 - Carvão Mineral

Com referência ao carvão mineral, o grande campo para utilização da catálise na viabilização do seu uso crescente, está no desenvolvimento de processos de liquefação direta.

Não existe ainda processo comercial de liquefação direta, estando diversas rotas tecnológicas ainda em pesquisa. O único processo de liquefação em uso comercial é o de via indireta, obtendo-se, primeiramente, um gás de síntese e usando-se a seguir o processo Fischer-Tropsch, com instalações na África do Sul. Aqui, também, a catálise tem papel importante.

O campo dos processos indiretos requer pesquisas a prazos maiores, em muito dependente de investigações na área da catálise. Os investimentos e custos de operação estimados ainda são altos e acredita-se que, no futuro, as grandes instalações de liquefação de carvão usando processos catalíticos serão construídas integradamente com refinarias de petróleo, permitindo um intercâmbio de correntes e apro-

veitamento de infraestrutura, com redução dos custos operacionais e de investimento.

Assim sendo, essa é uma área atraente para pesquisas em catálise no Brasil, em especial devido ao fato de ter nosso carvão características bem diversas do americano (maior teor de cinzas), para o qual as pesquisas estão bem adiantadas nos E.U.A.

De qualquer forma, como já vimos, as principais rotas, para liquefação de carvão, são vitalmente dependentes da catálise: a) pirólise; b) extração com solvente; c) hidroliquefação; d) síntese indireta (a partir de $CO + H_2$). As rotas a e b necessitam da catálise para remover os constituintes indesejáveis contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio dos óleos produzidos.

Na pirólise do carvão a baixa temperatura, o alcatrão produzido tem propriedades semelhantes a resíduos de petróleo e, como tal, pode ser tratado empregando-se catalisadores de craqueamento com baixa atividade e vapor d'água para reduzir a formação de coque. Já na pirólise a alta temperatura para produção de coque metalúrgico o "óleo leve" produzido contém >80% benzeno, tolueno, xilenos e compostos sulfurados (Tiofeno). O enxofre pode ser retirado e o "óleo" transformado na mistura de benzeno (90%) e tolueno graças a um processo comercial que emprega (Cr_2O_3) em Al_2O_3 a alta temperatura.

Os estudos de hidroliquefação do carvão começaram em torno de 1910 com Bergius. Hidrogênio a alta pressão foi introduzido em reatores contendo uma pasta de carvão em óleo, tendo como catalisador óxido de ferro em alumina, e frações equivalentes à gasolina, diesel e óleo combustível foram obtidos. Mais tarde, foram testados outros catalisadores à base de sulfetos de ferro, níquel, cobalto, molibdênio, tungstênio e suas combinações depositados em alumina ou Kieselguhr.

O processo pode ser conduzido em duas etapas: na primeira a conversão a um líquido usando catalisadores baratos (Mo, Sn, Fe) misturado a uma pasta de carvão finamente dividido em óleo pesado; na segunda, destilados da primeira etapa tem suas características melhoradas pela ação de hidrogênio e catalisadores a base de sulfetos de molibdênio, tungstênio, níquel e cobalto. Comercialmente são empregados catalisadores de hidrocraqueamento - com as funções ácidas e hidrogenantes bem balanceadas - e os catalisadores de hidrotratamento com suportes bem "projetados" com os poros com diâmetros compatíveis com as grandes moléculas a tratar. A etapa de hidrocraqueamento pode ser substituída por uma combinação de hidrogenação-craqueamento catalítico com melhorias substanciais nos produtos.

As maiores perspectivas de utilização de carvão como fonte de combustíveis líquidos repousaram na chamada "química do C₁", ou seja, a química baseada no monóxido de carbono como uma matéria prima básica para a química.

O processo Fisher & Tropsch (F-T) que compreende a hidrogenação do monóxido de carbono a olefinas e parafinas lineares em presença de catalisadores de cobalto, a temperaturas da ordem de 350°C e pressões de até 100 atm, é empregado no complexo da SASOL II na África do Sul, para produzir 50.000 barris/dia de hidrocarbonetos.

Está em desenvolvimento um processo F-T em leito fluidizado empregando catalisador de ferro. Catalisadores à base de rutênio estão sendo desenvolvidos com seletividades elevadíssimas. Outra possibilidade é a conversão do gás de síntese em metanol e este, pelo processo da Mobil Oil, em hidrocarbonetos na faixa C₁-C₁₀ empregando catalisadores zeolíticos do tipo H-ZSM-5.

O processo encontra-se em estágio de avaliação em unidades protótipo com capacidade 100ton/dia na Alemanha Ocidental. Nas avaliações anteriores em unidades piloto de 650 litros/dia a conversão de metanol a hidrocarbonetos foi estequiométrica, com a fração gasolínica responsável por 88% dos produtos.

3.4 - Biomassa

Este é um dos recursos energéticos mais importantes para o caso brasileiro. Os combustíveis vegetais que já chegaram a representar 75% do consumo de energia no Brasil há, apenas, 40 anos, deverão voltar a ter papel importante no nosso perfil energético, mas dessa vez, como fonte para obtenção de derivados que possam complementar e substituir o uso de derivados do petróleo.

De um modo geral, os processos para obtenção de derivados de biomassa podem ser térmicos ou enzimáticos. Interessam-nos de perto nessa análise, os últimos, já que são processos catalíticos.

A utilização da biomassa como fonte de energia oferece grandes possibilidades para um maior avanço no Brasil das pesquisas em processos enzimáticos e no desenvolvimento e utilização de enzimas. O campo é vasto, indo desde a produção de etanol de produtos como cana-de-açúcar por simples fermentação de açúcares, como no uso de materiais amiláceos e celulósicos.

Outra área interessante para a participação da catálise refere-se ao processamento de óleos vegetais para a obtenção de um diesel sintético. Esse é um campo novo, com grandes possibilidades no

Brasil e que depende de maiores investigações para permitir sua viabilização econômica.

3.5 - Outras fontes

a) Células ou Pilhas de Combustíveis

Os processos de conversão da energia química contida nos combustíveis fósseis em energia mecânica, que ocorrem nos motores à combustão interna, seguindo os ciclos Otto e Diesel são, intrinsecamente, uma das formas mais desastradas que o homem encontrou para usar essas fontes de energia não renováveis. Senão, vejamos: é uma forma energeticamente ineficiente de uso de um combustível pois, em geral, a eficiência global do sistema é da ordem de 25%; é altamente poluidora da atmosfera em decorrência dos produtos resultarem de uma combustão incompleta do combustível principal e de compostos sulfurados e nitrogenados que sempre o impurificam.

Uma das possíveis transformações da energia química dos combustíveis em energia elétrica é através das células de combustíveis. Nestas o combustível é queimado num conversor eletroquímico gerando diretamente, e com alta eficiência, energia elétrica. O funcionamento da pilha repousa em dois eletrodos, o anodo e o catodo, imersos numa solução eletrolítica. Os reagentes alimentam continuamente os eletrodos. O combustível é oxidado no anodo e o oxidante reduzido no catodo. Assim, energia elétrica é produzida diretamente da energia química, sem passagem pela energia térmica. Eficiências teóricas de até 100% são possíveis. Para uma célula de hidrogênio puro em oxigênio, eficiências acima de 55% já foram obtidas. O problema maior na utilização desses conversores passa-se no eletrodo do oxidante e está sendo atacado no âmbito da eletrocatalise. Grupos de pesquisadores de diferentes centros têm atacado o problema de uma forma sistemática e grandes avanços são esperados para breve. O estágio atual de desenvolvimento é tal que uma célula de hidrogênio puro e oxigênio foi usada no foguete na primeira viagem do homem à Lua como fonte confiável, e não poluidora, de energia elétrica.

Em escala comercial, está programada para este ano a operação de uma unidade estacionária de 4,5 MW (ac) no sistema da Consolidated Edison, em New York e uma unidade piloto de 1,5MW para ser empregada em ônibus foi aprovada após 1500 horas de teste.

b) Energia Solar

Duas formas de interação de energia solar com a catálise estão sendo consideradas no momento. A primeira diz respeito a células

foto-catalíticas onde a energia radiante incidindo sobre um eletrodo catalisador é capaz de provocar a fotólise da água gerando hidrogênio e oxigênio. Dois grupos europeus e um americano apresentaram resultados auspiciosos da conversão da energia radiante em energia para fotólise da água. As experiências tem mostrado altos rendimentos quânticos e entusiasmado a comunidade científica.

Na segunda modalidade, energia solar é captada numa reação endotérmica de uma mistura gasosa e liberada na reação exotérmica reversa quando então é usada para criar vapor. Para o reator solar foi escolhida a reação do CO_2 com metano na presença de catalisador de Rutênio em selas de aço inox, acima de 750°C , para dar CO e H_2 .

Uma eficiência de 60-65% foi conseguida recuperando, sob a forma de energia química, 16kw dos 25 a 26 kw da energia solar que incidia sobre o receptor.

4. A NECESSIDADE DA PESQUISA CIENTÍFICO-TECNOLÓGICA

Nos capítulos anteriores tivemos uma visão geral da importância da catálise no desenvolvimento das modernas tecnologias de processamento químico. Vimos, também, as enormes oportunidades para a utilização dos conhecimentos científicos e tecnológicos da catálise na geração e uso de fontes de energia.

Contudo, é de fundamental importância que se destaque a necessidade do aprofundamento das investigações sobre a preparação e utilização de novos catalisadores, assim como sobre o mecanismo das reações catalíticas para permitir a viabilização técnica e econômica de novas fontes de energia que complementarão e substituirão os derivados de petróleo, durante a fase de transição energética que estamos iniciando.

Para o Brasil, país considerado em desenvolvimento, o uso de outras fontes de energia oferece oportunidade excelente para a criação de tecnologias próprias para solução de nossos problemas típicos com utilização da matéria-prima que temos disponível.

Para a grande maioria dos países desenvolvidos que utilizam derivados de petróleo na geração de energia elétrica e no aquecimento residencial, a energia nuclear e o carvão são as principais fontes de energia complementares do petróleo. Nesses campos tem sido aplicadas gigantescas somas na pesquisa científico-tecnológica.

No caso brasileiro, contudo, temos a biomassa, com grandes possibilidades, mas que requer muito esforço de pesquisa na viabilização de seu uso econômico. Mesmo na produção de etanol por fermentação, área

na qual, o Brasil já apresenta posição de destaque no contexto mundial, ainda existe campo fértil para trabalhos de pesquisa, uma vez que a tecnologia existente ainda é a mesma usada há muitos anos para a produção de álcool para bebida. Por outro lado, a utilização de outras matérias-primas na obtenção do etanol combustível exige maiores investimentos no campo da produção e uso de enzimas.

A biomassa, contudo, oferece maiores possibilidades podendo dela se obter produtos para complementar o uso de praticamente, todos os derivados do petróleo.

Além disso, temos a segunda reserva do mundo de xisto, cuja utilização sob a forma de derivados exigirá esforços constantes de pesquisa, em especial no campo da catálise.

O carvão brasileiro, com altos teores de cinza é outra fonte energética para a qual não se poderão transpor simplesmente as tecnologias em desenvolvimento nos outros países que possuem carvões com baixos teores de cinza.

O próprio petróleo como vimos, oferece também boas oportunidades para o desenvolvimento tecnológico adequado às condições brasileiras. Processos criados em outros países para atender conjunturas locais, tem que ser melhor investigados em sua flexibilidade operacional de forma a ajustar sua estrutura de produção de derivados, às características prevaletentes no Brasil de hoje.

E como também já discutimos anteriormente, a catálise tem papel preponderante em todos esses estudos e investigações. Na grande maioria desses processos será a catálise que oferecerá melhores possibilidades para a viabilização técnica e econômica das diversas rotas avaliadas.

Além de todas esses enfoques, é importante se salientar um aspecto estratégico sobre o desenvolvimento de novas tecnologias no campo energético. Refere-se esse aspecto ao fato de que em outras áreas tecnológicas, nosso País, por ter chegado atrasado à era da industrialização, teve que se contentar em importar tecnologias prontas de países mais desenvolvidos.

Esse fato, evidentemente, trouxe sérias consequências para nosso desenvolvimento social, econômico e cultural. Muitas tecnologias são inadequadas às nossas condições de mercado ou matéria-prima; outras não se ajustam bem à nossa cultura ou desenvolvimento social; e finalmente, todo o processo implica em uma dependência tecnológica indesejável sob todos os pontos de vista.

Todavia, na área da geração e uso de novas fontes de energia, em especial daquelas típicas de nossos recursos naturais, temos possibilidade de romper essa situação e nos situarmos próximos aos que estão na vanguarda mundial. Isso ocorre porque os países mais desenvolvidos também foram surpreendidos pela crise do petróleo e estão apenas iniciando seus esforços nessa área.

Há necessidade, contudo, de maior coordenação dos esforços aplicados, uma vez que como temos escassez de recursos materiais e humanos, se ficarmos dispersando e duplicando as atividades de pesquisa, corremos o risco de perder essa excelente oportunidade, para um melhor posicionamento no contexto tecnológico mundial, e estaremos, daqui a alguns anos comprando as tecnologias que iremos precisar para melhor usar nos próprios recursos energéticos.

5. CONCLUSÕES

Com o objetivo de sintetizar as idéias que acabaram de ser expostas, apresentamos, a seguir, os aspectos que nos pareceram mais relevantes:

- a) A chamada crise energética, no caso brasileiro, se restringe a uma crise de combustíveis ou, em última análise a uma crise de petróleo. Isso se deve, principalmente, aos nossos abundantes recursos hidráulicos, ainda pouco explorados. Por esse motivo, ao estudarmos o assunto, procuramos nos limitar a uma avaliação das nossas possibilidades de complementar ou substituir derivados de petróleo.
- b) Tal como ocorreu no desenvolvimento dos processos de refinação de petróleo e petroquímicos durante as últimas décadas, a catálise terá papel preponderante na viabilização técnica e econômica das rotas tecnológicas que serão usadas para obter produtos similares aos derivados de petróleo, e que serão utilizados na fase de transição energética que estamos iniciando.
- c) A importância da catálise no processamento químico não deve ser medida somente pelos valores envolvidos na produção e uso de catalisadores, embora de grande monta, mais sim no valor dos produtos finais somente obtidos graças à participação da catálise.
- d) Embora a indústria de processamento de petróleo tenha registrado grandes avanços nas últimas décadas graças ao desenvolvimento de novos catalisadores, responsáveis por grandes simplificações e economia de energia, existe ainda campo fértil para investigações sobre processamento de petróleo, principalmente no caso brasileiro. Isso ocorre devido às mudanças que vem ocorrendo na estrutura de consumo de derivados de petróleo, por razões econômicas e devido à crescente utilização de novas fontes de energia. Da mesma forma, o uso de petróleos mais

pesados e com maiores teores de contaminantes, exigirã maiores desenvolvimentos nos processos, principalmente por fonte dos catalisadores que serão usados.

- e) A catálise terá também participação fundamental na viabilização da obtenção de derivados de xisto e do carvão, que possam substituir, em parte, derivados do petróleo. Nos dois casos, temos que desenvolver pesquisas no Brasil para solucionar questões típicas de matérias-primas nacionais, diversas daquelas para as quais os países desenvolvidos procuram encontrar soluções tecnológicas.
- f) Outras áreas importantes para o caso brasileiro é a que se refere à obtenção de produtos derivados da biomassa, fonte energética típica do Brasil. A catálise, principalmente através da utilização de reações enzimáticas, tem campo fertilíssimo para atuação.
- g) Outras fontes energéticas que exigem atuação direta da catálise para sua viabilização são a das células de combustíveis e a da energia solar. São soluções de prazo mais longo, mas de grande interesse para o nosso País, principalmente a segunda delas.
- h) Finalmente, como um fecho para as idéias expostas no presente trabalho, procuramos mostrar a importância da pesquisa científico-tecnológica, não só para permitir a viabilização técnica e econômica das diversas soluções discutidas, como também, como importante fator estratégico para a redução da nossa dependência tecnológica dos países mais desenvolvidos.

6. CITAÇÕES

1. Leitão, D.M. e Santos, M.L., "O Papel da Pesquisa Tecnológica no Desenvolvimento de Fontes de Energia Complementares ao Petróleo", Boletim Técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 22(4): 301-308, out/dez. 1979.
2. Leitão, D.M., "Energia: Perspectivas Brasileiras", Brasil Açucareiro, nº 4 e nº 5, 190-208 e 315-327, 1980.
3. Burke, D.P., Catalyst I. A \$ 600 - million market in Cars and Refineries. Chemical week: 42-54 March 28, 1979.
4. Burke, D.P. Catalyst II. Chemicals make it a \$ 1 bilion a year market. Chemical week: 46-64 April 4, 1979.
5. Intensive R D efforts pay off at Exxon. Chemical and Engineering News: 38-40 March 10, 1980.
6. Bruni, L.E. Futuro do Óleo pesado e areias betuminosas. Boletim técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 24(1): 33-50, Jan/Mar. 1981.
7. Ondish, G.F., Suchanek, A.J. Potential for Gulf Residual HDS in Upgrading very heavy crudes In: Firts International Conference on the Future of Heavy crude and tar Sands. Edmonton, Canada 1979. Technical Report for UNITAR Conference, Report nº 20.
8. Williams, R.J.; Draper, R.G. Parsons, B.I., Catalyst for Hydrocracking and Refining Heavy Oils and Tars; Part I: The effect of cobalt to Molybdenum Ratio on desulphurization and denitrogenation. Department of Energy, Mines and Resources, Mines Brauch, Ottawa Feb 1974.
9. Ternan, M. and Whalley, M.J., Catalysts foor Hydrocracking and Refining Heavy Oils and Tars Part 3: The effect of presulphiding conditions on Catalyst performance Energy Research Laboratories. Canada Centre for Mineral and Energy Technology. Department of Energy, Mines and Resources. Ottawa, Canada, March 1976.
10. Millls, G.A., Catalytic Aspects of Synthetic Fuels from coal. Catal. Rev. - Sci. Eng., 14(1), 69-82 (1976).
11. Oblad, A.G., Catalytic Liquefaction of Coal and Refining of Products. Catal. Rev. - Sci. Eng., 14(1), 83-95 (1976).
12. Mc Cormick, J.B., Fuel Cells - Industrial Research and Development April 1980 pg. 88-96.
13. Water photolysis: new catalyst boost efficiency. Chemical Engineering News: 64-69 Jan 19, 1981.
14. Industry looks at chemistry Without Petroleum. Chemical and Engineering News: 61-62 Nov. 17, 1980.
15. Solar energy approach passes field test. Chemical and Engineering News: 32, Feb. 19. 1981.
16. Hegedua, L.L., Gumbleton, J.J. Catalysts, Computers, and Cars: a growing symbiosis. Chemtech, 10 (10): 630-642, oct., 1980.

PAINEL: CONTRIBUIÇÃO DA CATÁLISE PARA A SOLUÇÃO DA CRISE ENERGÉTICA

Enfoque: Xisto

Autores: Marcos Luiz dos Santos

Nelson Ferreira Corrêa

PETROBRÁS/CENPES

Expositor: Marcos Luiz dos Santos

1 - Introdução

A atual e a futura disponibilidade de petróleo é o maior problema energético do nosso país. Temos que desenvolver combustíveis líquidos alternativos para movimentar caminhões, navios, tratores, etc.

Um desses combustíveis alternativos é o óleo de xisto que poderá, ainda dentro desta década, participar com quantidades significativas para atender às nossas necessidades.

O Brasil dispõe de vastas quantidades de xisto. Já dispomos, no país, da tecnologia para recuperar este óleo de xisto.

Este óleo é obtido por pirólise, contendo elevadas quantidades de compostos heterocíclicos, olefínicos e aromáticos, o que causa nas frações de óleo de xisto alta instabilidade química. Outras propriedades não menos indesejáveis, por exemplo - o odor, dificultam enormemente a comercialização de seus produtos. O nitrogênio e enxofre estão presentes sob a forma de diversos compostos, o que impede que este óleo, sem tratamentos específicos, possa ser comercializado ou mesmo misturado ao petróleo, pois tirará de especificação os seus derivados leves e médios.

Para a transformação do óleo de xisto diretamente obtido da rocha piro-betuminosa, a catálise desempenha um importante papel: processos de hidrogenação catalítica desenvolvidos no CENPES/PETROBRÁS permitem obter um cru sintético em que suas frações podem ser misturadas às do petróleo, sem tirá-las de especificação. A proporção de destilados médios neste cru sintético é bem elevada, o que deverá contribuir para reduzir nossa dependência de substitutos do diesel.

O presente trabalho apresentará um panorama global das ocorrências de xisto no Brasil bem como informações sobre o processamento destes xisto para obtenção do óleo e seu tratamento desenvolvidos através de extensas pesquisas na PETROBRÁS, mostrando a participação da catálise nos tratamentos do óleo de xisto.

2 - Xisto

2.1 - Principais ocorrências

Os depósitos brasileiros de xisto podem ser encarados como rica fonte de potenciais substitutos de derivados do petróleo. As mais importantes ocorrências estendem-se do Sul do Estado de São Paulo até à fronteira com o Uruguai - descontadas ligeiras interrupções em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul - constituindo a chamada Formação Irati. A reserva recuperável de óleo de xisto no Brasil é estimada em 800 bilhões de barris de óleo ($130 \times 10^9 \text{ m}^3$). Os quadros I e II mostram a situação mundial dos recursos disponíveis em óleo de xisto.

A figura 1 apresenta uma visão geral das principais ocorrências de xisto no Brasil.

2.2 - Processamento do Xisto

O termo xisto serve para designar alguns tipos de rochas sedimentares que contêm disseminada entre a matéria inorgânica uma substância orgânica denominada querogênio.

Os xistos classificam-se:

- a) betuminoso, cuja matéria orgânica pode ser facilmente extraída por solvente;
- b) pirobetuminoso, quando o querogênio não é facilmente extraído por solvente, podendo, porém, ser retirado por aquecimento, obtendo-se óleo e gases passíveis de serem utilizados como combustíveis.

Neste trabalho será chamado de xisto o tipo pirobetuminoso, podendo seus principais processos de aproveitamento serem classificados, simplificada e, em: combustão ou queima direta, gaseificação e pirólise.

2.3 - Combustão

Os processos de combustão ou queima direta, poderão ser de grande interesse, principalmente se se levar em conta que estes

processos permitem a utilização de uma grande variedade de xistos possível aproveitamento econômico de reservas relativamente pequenas deste material.

É conveniente ressaltar, entretanto, que o xisto pode possuir até quase 90% de cinzas, o que exige um aproveitamento muito bem estudado, para torná-lo economicamente competitivo com outras matérias-primas fósseis.

Já existem processos comerciais em funcionamento para combustão direta do xisto, como o processo Rohrbach, instalado na Alemanha, e que aproveita o xisto queimado para a produção de cimento pozolâmico.

Na Rússia há grande aproveitamento de xistos com esta linha de processos de combustão.

2.4 - Gaseificação

Alguns dos processos de gaseificação desenvolvidos para o carvão poderão, dentro de certas condições, ser aplicáveis também para xistos. Todavia, é conveniente ressaltar que muitos desses processos têm limitações também quanto ao teor de cinzas de matéria-prima, que, no caso do xisto, em geral, é bem elevada, conforme se mencionou anteriormente.

Muitas pesquisas estão sendo ainda desenvolvidas neste campo, havendo grandes perspectivas para este tipo de processamento, em especial para processos de leito fluido e reduzidos tempos de residência no reator.

2.5 - Pirólise ou Retortagem

Esta linha de processos é das mais difundidas e apresenta perspectivas de utilização comercial a curto prazo.

Consiste na decomposição em óleo e gases, por ação do calor, do querôgenio contido no xisto.

Os processos conhecidos podem ser classificados em dois grupos principais:

a) Os que utilizam combustão interna, injetando-se na retorta ar ou diretamente oxigênio e gás de reciclo, gerando-se o calor necessário à pirólise do xisto no interior do mesmo vaso de processamento.

Como principais processos neste grupo, podem-se citar o da Union Oil Co. e o The Bureau of Mines Gas Combustion Process, ambos dos Estados Unidos.

b) Os que utilizam combustão externa visando fornecer calor para a pirólise do xisto dentro da retorta.

Neste caso, pode-se citar o processo PETROSIX desenvolvido na PETROBRÁS, que utiliza uma corrente gasosa de reciclo para aquecimento e pirólise do xisto. Outros detalhes podem ser observados simplificada e na figura 2.

Deve-se notar que este processo já alcançou a etapa protótipo, estando praticamente em condições de permitir sua implantação em escala industrial.

Outro processo dentro dessa classificação é o Tosco-The Oil Shale Corporation, EUA -, que utiliza bolas de cerâmica como veículo de calor, para pirolisar o querôgenio do xisto.

Finalmente, cabe mencionar as pesquisas de processamento "in situ", em que o xisto é pirolisado ou gaseificado diretamente na própria jazida. Estas são técnicas muito complexas, estando em um estágio de desenvolvimento mais atrasado que as anteriormente mencionadas.

- Óleo de Xisto

.1 - Características Principais

O óleo extraído do xisto pelo processo PETROSIX é um líquido escuro, viscoso, que tem odor bastante desagradável. Para obtenção de produtos comerciais a partir do óleo de xisto, é condição básica o conhecimento das diferenças de composição existentes entre ele e o petróleo. Em diversos países, os pesquisadores têm procurado determinar essas características de composição, por meio de estudos efetuados em xistos das mais variadas procedências.

Os estudos desses pesquisadores mostram que a composição do óleo depende, primariamente, de três fatores:

- a) procedência do xisto;
- b) processo utilizado na retortagem;
- c) condições de retortagem.

A procedência do xisto influi no teor de nitrogênio, de enxofre e na composição dos hidrocarbonetos. Um aumento da temperatura de retortagem ocasiona acréscimo na aromaticidade do óleo produzido. A velocidade de retortagem e outras variáveis de processo parecem afetar o rendimento dos cortes.

O Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) e a Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX) realizaram, em diferentes ocasiões, estudos preliminares de avaliação dos óleos leve, pesado e composto, de xisto, verificando que, além da forte instabilidade química (denunciada pela instabilidade de cor), outras propriedades dos produtos impediam usá-los diretamente como combustíveis.

Conforme já mencionado anteriormente, a presença de elevadas quantidades de compostos heterocíclicos, olefínicos e aromáticos causa nas frações de óleo de xisto alta instabilidade química, que, associada a outras propriedades não menos indesejáveis - por exemplo, o odor -, dificultam enormemente a comercialização de seus produtos.

O nitrogênio está presente sob a forma de piridina, quinoleína, pirol, carbazol, indol e seus homólogos; o enxofre, sob a forma de tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus homólogos; o oxigênio, sob a forma de fenóis e ácidos graxos. De todos estes compostos, os nitrogenados são os mais inconvenientes, em razão da sua instabilidade, odor, propriedade de formar e catalisar a formação de gomas, e, por fim, em razão do seu efeito deletério sobre os catalisadores de refino de natureza ácida, como os de reforma, craqueamento catalítico, isomerização, etc.

As propriedades típicas deste óleo são mostradas no quadro III.

3.2 - Esquemas de Refino

Alguns trabalhos mostram que o óleo de xisto é bastante refratário à decomposição térmica e que o refino com produtos químicos envolve grandes perdas.

Por outro lado, a alta relação carbono/hidrogênio existente no óleo, sugere a utilização de um processo de refino que adicione hidrogênio ou retire carbono. Estas propriedades do óleo fazem ressaltar dois processos de refino: hidrogenação catalítica das frações leves e coqueamento retardado das frações pesadas.

Cabe assinalar que, nos EUA, estudos recentes da Chevron contemplam as seguintes alternativas para o refino do óleo de xisto americano:

- 1) Hidrotratamento do óleo de xisto seguido de hidrocraqueamento de fração 343-454°C;
- 2) Hidrotratamento do óleo de xisto seguido de craqueamento catalítico da fração 343°C a PFE;
- 3) Coqueamento retardado do óleo de xisto seguido de hidrotratamento do efluente líquido de coqueamento.

Na presente análise será dada ênfase aos estudos realizados na PETROBRÁS envolvendo os trabalhos de processamento de óleo de xisto.

Conforme já mencionado, a partir de 1962, foram realizados, no CENPES e na SIX, estudos preliminares de avaliação dos óleos leve, pesado e composto, de xisto, verificando-se que, além da forte instabilidade química, outras propriedades tornavam impossível sua utilização isoladamente, na produção de combustíveis. Estudou-se suas misturas com petróleo baiano, mas mesmo em percentagem muito pequena, o óleo de xisto conferia forte instabilidade química aos cortes provenientes dessa mistura.

Investigou-se, então, o aumento da estabilidade química dos cortes pela adição de soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Os resultados mostraram-se insatisfatórios, além dessas adições ocasionaram altos consumos de reagentes e grandes perdas de produtos.

Procurou-se então pesquisar outros processos. Estudos de hidrogenação do óleo de xisto iniciados em 1967, apresentaram através das corridas efetuadas com este óleo em um reator "semi-batch" (semibatelada), resultados animadores. A esses estudos preliminares seguiram-se novas experiências com o mesmo óleo, as quais mostraram que a obtenção de produtos estáveis exigia condições de operação razoavelmente brandas. Em vista disso a SIX/DEPIN e o CENPES manifestaram interesse pela construção de uma unidade contínua, onde se pudesse melhor estudar o processo.

Com base nestes resultados, ficou então acertado que o CENPES se encarregaria de sugerir para o óleo de xisto um esquema de refino capaz de resolver os obstáculos que dificultavam a venda de produtos acabados.

Com o objetivo primeiro de selecionar um catalisador para o processo de hidrotratamento do óleo, o CENPES começou os estudos de hidrogenação, agora na unidade-piloto de hidrogenação contínua (UPHC), projetada pelos técnicos deste Órgão.

Foram testados 15 catalisadores - três comerciais e doze fabricados no próprio CENPES - e selecionados os mais promissores, para posteriores estudos. Nestas experiências, a carga utilizada era o corte PIE a 400°C do óleo de xisto proveniente de retortagem a 428°C (800°F), carga essa preparada por destilação Hempel do óleo composto. Julgou-se conveniente trabalhar com o corte em questão por ele oferecer dificuldades de tratamento, e, assim, obrigaria a selecionar mais rigorosamente os catalisadores. A comparação destes abrangeu cinco testes sob condições de temperatura diferentes mantidas constantes as demais condições.

Foram submetidos a testes, em seguida, os três catalisadores que melhor comportamento apresentaram, para observação de sua atividade, estabilidade e seletividade. O catalisador comercial de Co-Mo-Ni/Al₂O₃ acusou forte desativação nos primeiros testes, provocada pelo corte (PIE a 400°C) que servia de carga. Por isso, resolveu-se fazer as experiências posteriores com o corte PIE a 371°C - redução de 30°C na temperatura - e os três catalisadores em condições de velocidade espacial diferentes,

Com respeito aos três catalisadores selecionados - dois de Co-Mo-Ni/Al₂O₃ e um de Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ -, revelaram estas experiências que o último era o mais ativo e o que se mantinha com boa estabilidade. Quanto aos produtos, verificou-se: para todos os óleos, baixo teor de nitrogênio e enxofre, e razoável estabilidade; para as naftas, boa qualidade; para o diesel, índice diesel fora de especificação; para o querosene, ponto de fuligem muito baixo.

Novas experiências, efetuadas com o catalisador mais ativo - Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ - e carga de cortes PIE a 371°C provenientes de óleos obtidos em duas condições de pirólise bem diferentes, evidenciaram ser muito mais fácil tratar o corte do óleo resultante de condições de retortagem abrandadas - 428°C (800°F) - que o corte do óleo resultante de condições severas - 538°C (1000°F). As gasolinas produzidas continuavam apresentando boa qualidade, o que não ocorria com o diesel; apesar deste último aspecto, os produtos oriundos do óleo obtido a 428°C (800°F) estavam mais próximos da especificação que os do outro óleo, obtido a 538°C (1000°F).

Realizou-se também um teste de desativação do catalisador, em corrida com duração de 100 horas, quando foram obtidas as seguintes mostras "representativas" do óleo e resíduo: óleo com teor de nitrogênio de 0,11% e enxofre de 0,01%. Pelo análise de teste, concluiu-se que o índice de nitrogênio na amostra crescia constantemente com o tempo, indicando claro de desativação do catalisador.

Através de experiências conduzidas em fase de teste na unidade piloto de coqueamento retardado, do CENPES, em operação de passagem única, sem reciclo ("once-through"), com uma carga de óleo de xisto da 1ª camada do Irati, por retortagem a 428°C (800°F), foram testados dois esquemas de processamento:

- coqueamento de resíduo a 371°C a PFE;
- coqueamento do óleo composto.

Os resultados se equivaleram tanto no rendimento quanto nas propriedades dos produtos. E constatou-se, além disso, notável a transformação das frações residuais, com aumento substancial no rendimento de produtos mais nobres, a par da obtenção de coque de excelente qualidade.

Cumpre salientar que a mistura dos cortes PIE a 371°C do óleo de xisto composto, com o corte PIE a 371°C, do efluente de coqueificação do corte 371°C a PFE, era igual em propriedades e quantidades ao efluente de coqueificação do óleo de xisto composto.

Por fim, testes de hidrotratamento do corte PIE a 371°C, do efluente de coqueamento do óleo composto, e do corte PIE a 371°C do óleo composto, executados sob condições de alta pressão (1000 psi/cm²), baixas velocidades espaciais e valores médios de temperatura, deram resultados semelhantes.

Uma experiência adicional, vários catalisadores comerciais de Co-Mo/Al₂O₃, testados com o corte PIE a 371°C do óleo de xisto proveniente de retortagem a 428°C (800°F), tiveram desempenho semelhante.

O CENPES, em 1971, procedeu a uma experiência preliminar de hidrogenação destrutiva, com catalisador de Ni-Mo suportado em SiO₂-Al₂O₃, usando como carga o corte 371°C a PFE, do óleo de xisto obtido por pirólise a 428°C (800°F). Nas condições operadas, conseguiu-se 90% de remoção de nitrogênio e uma conversão de 80%. Contudo, o catalisador sofreu desativação bastante rápida.

Com base nos resultados destes estudos e com a finalidade de obter produtos acabados, admitiu-se que seria mais recomendável para o óleo de xisto um esquema de refino constando de destilação do óleo, coqueamento do corte pesado - que produziria um efluente líquido que seria separado na mesma torre de destilação - e o hidrotratamento do corte leve proveniente da torre de destilação, que é uma mistura do corte leve do óleo com o corte leve do efluente de coqueamento.

O caráter fortemente aromático do óleo de xisto brasileiro possivelmente demandaria uma hidrogenação em dois estágios: no primeiro estágio, se a grande quantidade de olefinas presentes no óleo não viesse a ocasionar problemas de coqueamento na fornalha, seria efetuada a hidrodesnitrogenação do corte, reservando-se para o segundo estágio a hidrogenação de parte dos hidrocarbonetos aromáticos.

Com o objetivo principal de investigar o problema de desativação de um catalisador de boa atividade, o CENPES submeteu a teste este esquema hidrogenando o corte PIE a 371°C de um óleo obtido por pirólise a 482°C (900°F). Este esquema, para este óleo, indicou rendimentos baixos de nafta e gásóleo, com alto rendimento de óleo combustível, elevado consumo de hidrogênio, nafta de boa qualidade e gásóleo leve com todas as especificações de diesel exceto o índice diesel. A desativação do catalisador, acompanhada pela hidrodesnitrogenação do óleo, não representa fator limitante na campanha de uma unidade de hidrotratamento do corte PIE a 371°C: após 200 horas de operação tende a se estabilizar em torno de 90ppm (conversão superior a 95%).

Compondo-se estes resultados de hidrogenação com os de coqueamento retardado, nota-se um aumento substancial de produtos nobres (cortes leves).

Concomitantemente, outro esquema, considerado vantajoso, foi testado em 1974 no CENPES: hidrotratamento de óleo de xisto - obtido por pirólise a 428°C (800°F) - sob condições consideradas severas, com o objetivo de se obter um óleo estável que pudesse ser misturado ao "pool" de cru da REPAR (Refinaria do Paraná) sem tirar os produtos de especificação.

O cru sintético resultante do hidrotratamento consistia de 83% em peso de hidrocarbonetos com ponto de ebulição inferior a

sumo de hidrogênio foi relativamente alto e o catalisador aparentemente não ser um fator limitante para uma campanha sob tal esquema.

Surgiu, destes resultados, a sugestão de se testar o esquema constando de hidrogenação e coqueamento, com óleo obtido da retortagem a 428°C (800°F), que tem uma distribuição de corte mais vantajosa. Por outro lado, principalmente devido à presença da REPAR, próxima às principais reservas de xisto brasileiras, pensa-se em estudar a refinação do óleo para obter produtos "semi-acabados", que misturados ao petróleo Árabe processado nesta refinaria, a vantagem do abrandamento das condições de operação necessárias para tratar o óleo, conseguindo-se um diesel-mistura com índice diesel na especificação. Os estudos então realizados confirmaram a viabilidade técnica do esquema proposto.

Investigou-se também a viabilidade técnica de aproveitamento do gás obtido na retortagem do xisto através do processo PETROSIX, como matéria-prima para geração de hidrogênio pelo processo de reformação com vapor visando atendimento das necessidades de hidrogênio para o hidroacabamento do óleo. Tal aproveitamento seria feito se fosse diminuído o teor de olefinas presentes no gás tendo em vista que esses teores, por estarem em níveis elevados, acarretariam o envenenamento do catalisador de reformação devido à formação de coque que bloquearia os centros ativos do catalisador.

Experiências efetuadas em unidade de bancada, de laboratório do CENPES, pela passagem de corrente gasosa através de um leito fixo de catalisador comercial de hidrogenação, indicaram a possibilidade de diminuição do teor de compostos insaturados presentes no gás, por saturação com o próprio hidrogênio originalmente presente nesta mistura gasosa, a níveis abaixo dos recomendados por licenciantes do processo de reformação com vapor.

4 - Conclusões

As experiências realizadas mostraram que os processos catalíticos desempenham um papel fundamental para tornar as frações médias e leves do óleo de xisto passíveis de serem utilizadas dentro das especificações estabelecidas pelo CNP.

Deste modo a catálise evidencia sua importância na obtenção a partir de xisto de um combustível alternativo do petróleo.

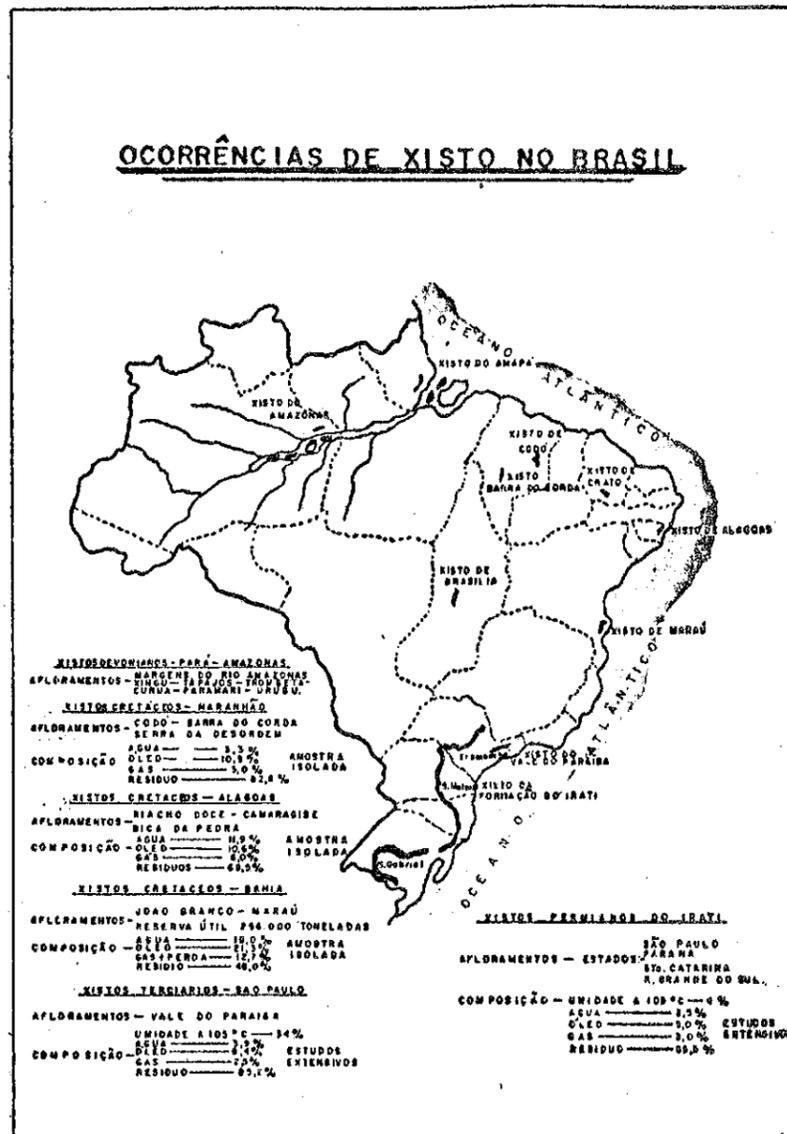


Fig. 1

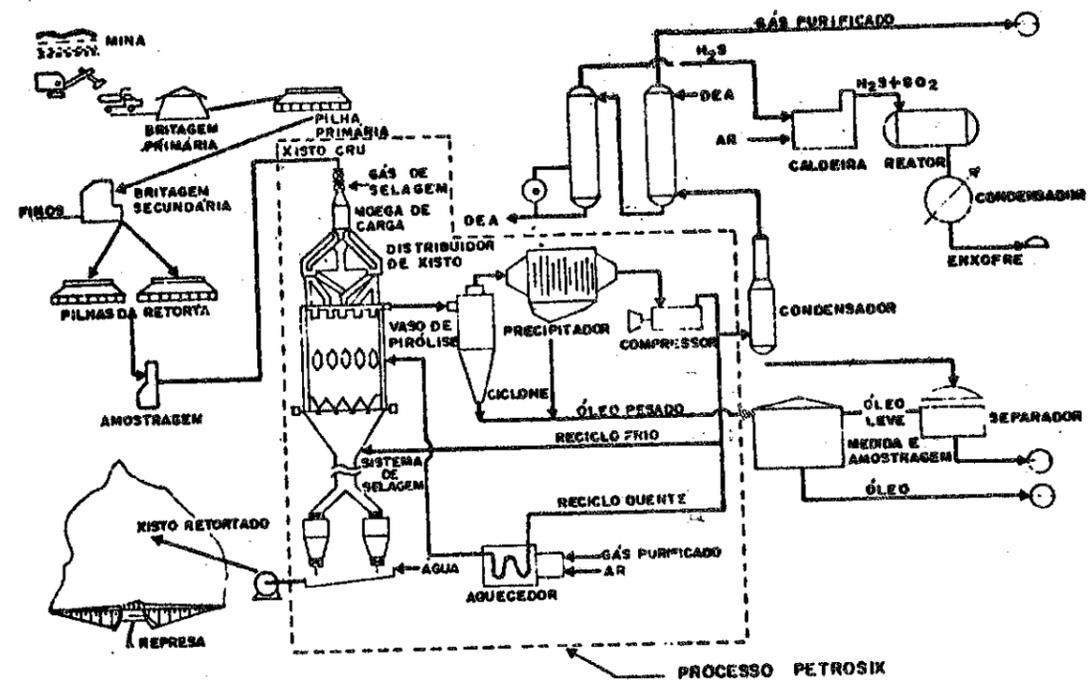


Figura - 2

Fluxograma de processamento de xisto pelo processo PETROSIX

Q U A D R O - I

RECURSOS DE ENERGIA ESTIMADOS NO MUNDO
Quantidades recuperáveis (10^{18} kcal)

Petróleo	3,8
Gás natural	3,0
Xisto	3,0
Areia Betuminosa	0,5
Carvão	47,8
Total	58,1
Urânio	25,2
Lítio 6	57,9
Deutério	$3,0 \times 10^{19}$
Energia Solar sobre a terra	$1,0 \times 10^{21}$ kcal/ano

Q U A D R O - II

RECURSOS MUNDIAIS DE ÓLEO DE XISTO
(em milhões de barris)

País	US Geological Survey	Nações Unidas
E.E.U.U.	2.200.000	1.158.000
Brasil	800.000	842.000
União Soviética	115.000	104.300
Zaire	100.000	14.000
Canadá	50.000	35.000
Itália	35.000	38.500
China	28.100	27.300
Suíça	2.500	4.200
Birmânia	2.000	1.960
Alemanha Ocidental	2.000	1.995
Inglaterra	1.580	2.030
Tailândia	800	2.940
Luxemburgo	700	-
Nova Zelândia	560	210
Argentina	400	-
Europa Centro-Ocidental	340	1.370
Espanha	280	280
Austrália	270	287
África do Sul	130	-
Jordânia	45	70
Chile	20	20
Israel	20	20
Turquia	-	80
T O T A L	3.340.170	2.235.000

 Q U A D R O - III

 PROPRIEDADES TÍPICAS DO ÓLEO DO PETROSIX

Densidade	19° API
Enxofre	1% em peso
Nitrogênio	0,8% em peso
Ponto de fluidez	0°C
Ponto de fulgor	45°C
Viscosidade à 38°C	29 cst
Viscosidade à 99°C	4 cst
Poder calorífico Superior	10140 kcal/kg

 5 - Referências Bibliográficas:

- a - Corrêa, N.F., Cunha, P., Figueiredo, A.M.P., Garcia, R.,
Maia, P.R.C., "Esquema de Refinação de Óleo de Xisto", 1º
Congresso Brasileiro de Petróleo, IBP, 1979.
- b - Moreira, H.B., "Palestra sobre Industrialização de Xisto",
S. Mateus do Sul, maio, 1977.
- c - Ribeiro, C.A.S., Righesso, E., D'Oliveira, G.S.M., Ivo,
O.C. - "Xisto - Energia em Potencial" - PETROBRÁS-ARPUB,
115p, ilustr., 1964.
- d - Santos, M.L., Leitão, D.M., "Apreciação dos Recursos Natu
rais Disponíveis para Utilização como Fontes de Energia Com
plementares ao Petróleo", B.Téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro.
22 (3), 221-226, jul/set/1979.
- e - Sullivan, R.F., Stangeland, B.E., Frumkin, H.A., Samuel, C.W.,
"Refinery Shale Oil", API Refining Department - 43rd
Midyear Meeting, Toronto, Ontario, Canada, maio, 1978.



Instituto Brasileiro de Petróleo

 Av. Rio Branco, 156 - 10º andar - grupo 1035
 20043 - Rio de Janeiro - RJ
 Tel.: (021) 262-2923 — Telex 2123184 TERR BR

