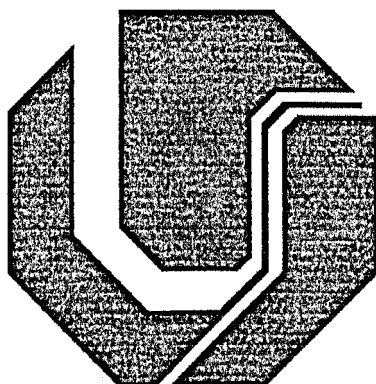


MON
544.478
D978e
TES/MEM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ESTUDO DE CATALISADORES Pd – a% Nb₂O₅ / Al₂O₃ NA REAÇÃO DE
SÍNTESE DE METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)**

Autor : Marcia Regina A. Dutra

Uberlândia - MG

2000

SISBI/UFU



1000209596

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Título do trabalho

**ESTUDO DE CATALISADORES Pd – a% Nb₂O₅ / Al₂O₃ NA REAÇÃO DE
SÍNTESE DE METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)**

Autor: Marcia Regina A. Dutra

**Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química,
área de concentração em Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos Químicos**

Uberlândia - MG

2000

p814P Dutra, M. R. A.
Estudo de Catalisadores Pd – a% Nb₂O₅ / Al₂O₃ na Reação de Síntese de Metil Isobutil Cetona (MIBK) Uberlândia - M.G. / Marcia .Regina A. Dutra
--- Uberlândia : UFU, 2000.
78p.: il., tabelas, gráficos, anexos

Dissertação e/ou Tese de Mestrado – Universidade Federal de ---
Uberlândia : UFU, 2000

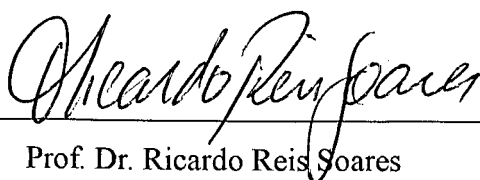
1. MIBK. 2. Sítios metálicos e sítios ácidos n. I. Dutra, M. R. A.. II.
Título. Estudo de Catalisadores Pd – a% Nb₂O₅ / Al₂O₃ na Reação de Síntese de Metil Isobutil Cetona (MIBK)

CDU- 577.475

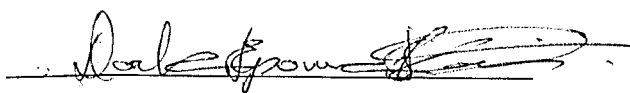
CDU- 574.92

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCIA REGINA A. DUTRA APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA, EM 29.09.2000.

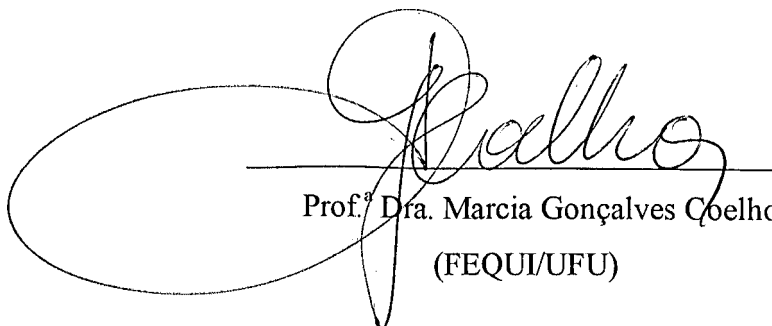
BANCA EXAMINADORA:



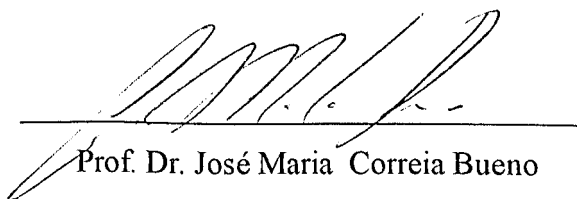
Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (PPG-EQ/UFU) - Presidente



Prof.ª Dra Carla Eponina Hori
(FEQUI/UFU)



Prof.ª Dra. Marcia Gonçalves Coelho
(FEQUI/UFU)



Prof. Dr. José Maria Correia Bueno
(DEQ/UFSCar)

Aos meus pais, Hercília e José Dutra que tanto incentivaram
e acreditaram no meu trabalho, pelo apoio, motivação e carinho.

A César pela compreensão, carinho, incentivo e pelo amor a que tem me dedicado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ricardo Reis Soares pela orientação, incentivo e amizade.

À Prof. Carla Eponina Hori pela ajuda e amizade.

Aos amigos Martin, Euclides, Gisele, Marcos (Kan) e Carlos Alberto (Gaúcho) pelos momentos alegres e pelo socorro nas horas difíceis.

Aos amigos do GCAT/UFU, Rodrigo, Vinícius, Isabel, Wilson, que tanto me ajudaram e, em especial, a Sabrina e ao Marcão, que colaboraram para a realização deste trabalho e dedicaram amizade e confiança.

Aos funcionários da FEQUI/UFU e às técnicas do laboratório.

À CBMM que realizou algumas análises preliminares de DRX e de Plasma

Aos professores Evandro e Sérgio do Instituto de Química da UFU e ao colega Chang, que nos ajudaram a realizar algumas análises de Infravermelho

Ao Professor Victor Luiz T. da Silva do IME pelas análises de BET.

Ao NUCAT/COPEE/UFRJ pelas análises de Absorção Atômica e de ERD.

À banca examinadora pela compreensão e atenciosidade em ler esta dissertação em pouco tempo.

RESUMO

O principal objetivo desta tese foi estudar o efeito promotor do óxido de nióbio ao catalisador Pd/Al₂O₃ na síntese do metil isobutil cetona (MIBK) à partir de acetona e H₂. Foram preparados catalisadores 0,7%Pd-x%Nb₂O₅/Al₂O₃ (x = 0, 5, 10 e 20 %) para este objetivo. Os catalisadores calcinados foram caracterizados por absorção atômica, isotermas de N₂ (S_{BET}), espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e redução à temperatura programada (RTP). Os sítios catalíticos reacionais foram caracterizados por quimissorção e dessorção à temperatura programada de NH₃ (sítios ácidos) e de H₂ (sítios metálicos). Os espectros de ERD revelaram a presença de espécies de PdO e/ou PdCl_x(H₂O)_y bem dispersas. O catalisador com 10% de Nb₂O₅ apresentou maior número de sítios ácidos por grama de catalisador. A quimissorção e DTP-NH₃ também mostraram que a presen'ca de cloro, a adição de paládio e o efeito SMSI aumentam a acidez do sistema. Os resultados de quimissorção e DTP-H₂ revelaram que catalisadores dispersos foram preparados, atingindo 93% no catalisador P5NA. Os perfis de reação mostraram que o rendimento a MIBK atingiu o valor de 60 % para o catalisador P20NA, demonstrando o grande potencial do sistema estudado para a reação. Estes resultados indicaram que o rendimento a MIBK e a estabilidade dos catalisadores estão fortemente relacionados, principalmente, com a acidez dos catalisadores.

ABSTRACT

The main aim of this thesis was studied the niobium oxide promoting effect on Pd/Al₂O₃ catalyst at methyl isobutyl ketone (MIBK) synthesis by acetone and hydrogen. For this purpose, 0,7%Pd-x%Nb₂O₅/Al₂O₃ (x = 0, 5, 10 e 20 %) catalysts were prepared. The calcined catalysts were characterized by atomic absorption, N₂-isotherms (S_{BET}), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and temperature programmed reduction (TPR). The catalytic sites were characterized by chemisorption and temperature programmed desorption of NH₃ (acidic sites) and H₂ (metallic sites). The DRS spectra revealed the presence of well dispersed PdO and/or PdCl_x(H₂O)_y species. The catalyst with 10 % of Nb₂O₅ presented the highest acidity per gramme of catalyst. The NH₃-chemisorption and desorption showed an acidity increase with the chlorine presence, palladium addition, and SMSI effect. The H₂-chemisorption and desorption results revealed that catalysts with well dispersed palladium were prepared, which the highest was at 93% with the P5NA catalyst. The reaction profiles showed that the P20NA catalyst had the highest MIBK yield (60%), which demonstrates the great potential of the studied system for the reaction. These results indicated that the catalysts stabilities and the MIBK yields are related strongly with the catalysts acidities.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
 CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 4
II.1 – SINTESE DE MIBK A PARTIR DE ACETONA E H ₂	4
 II.2 = SISTEMA Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	 11
 II.3 = SÍTIOS METÁLICOS	 13
 CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	 20
III.1 – MATERIAIS	20
 III.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	 21
III.2.1 – PREPARAÇÃO DO Nb ₂ O ₅ E DO SISTEMA a% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	21
III.2.1.a - Preparo da Alumina	21
III.2.1.b - Preparo de Solução Contendo Nióbio	22
III.2.1.c - Impregnação Úmida de Nióbio à Alumina	22
III.2.1.d – Secagem e Calcinação	22
III.2.1.e – Preparo do Nb ₂ O ₅	23
III.2.2 - IMPREGNAÇÃO SECA DE PALÁDIO AOS SUPORTES	23
III.2.2.a – Preparação da Solução Precursora de Paládio	23
III.2.2.b – Determinação do Volume de Poros do Nióbio e da Alumina	23
III.2.2.c - Procedimento de Impregnação Seca de Paládio	24
III.2.2.d – Secagem e Calcinação Final dos Catalisadores	24

III.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÓXIDAS DOS CATALISADORES	25
III.3.1 = ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	25
III.3.2 = ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BRUNAUER - EMMETT - TELLER (BET)	26
III.3.3 - REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA - RTP	27
III.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA - ERD	27
III.4 = CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ATIVOS	28
III.4.1 - QUIMISSORÇÃO E DTP DE NH_3	28
III.4.2 - QUIMISSORÇÃO E DTP DE H_2	29
III.5 - TESTES CATALÍTICOS	31
III.5.1 - UNIDADE REACIONAL	31
III.5.2 - ETAPAS PRELIMINARES AO TESTE CATALÍTICO	33
III.5.2.a - Secagem do Catalisador	33
III.5.2.b - Ativação do Catalisador	33
III.5.2.c - Limpeza da Superfície do Catalisador	34
III.5.2.d - Calibração das Áreas de Reagentes no Cromatógrafo	34
III.5.3 - REACÃO CATALÍTICA	35
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
IV.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÓXIDAS DOS CATALISADORES	42
IV.1.1 - ESPECTOFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	42
IV.1.2 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BRUNAUER - EMMETT - TELLER (BET)	43
IV.1.3 = ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA = ERD	44
IV.1.3.a - Espectros do Sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	44
IV.1.3.b - Espectros dos Catalisadores Pd-a% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	46
IV.1.4 - ANÁLISES DE REDUÇÃO DE H_2 À TEMPERATURA PROGRAMADA - RTP	47

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS SITIOS ATIVOS	49
IV.2.1 – ANÁLISES DE QUIMISSORÇÃO E DTP DE NH_3 – SITIOS ACIDOS	49
IV.2.2 – ANÁLISES DE QUIMISSORÇÃO E DTP H_2 – SITIOS METALICOS	54
IV.3 – TESTES REACIONAIS	58
IV.3.1 – CONVERSÃO E RENDIMENTO DOS CATALISADORES	58
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO A – Nomenclatura Empregada	75
ANEXO B - Nomenclatura IUPAC de Algumas Substâncias de Interesse	77

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desenvolver novos produtos e processos sempre fez parte do percurso científico humano na busca de desvendar os segredos da natureza.

Nesta linha, inúmeros pesquisadores têm se empenhado na otimização de processos tradicionais de fabricação de diversos produtos na tentativa de encontrar processos alternativos mais eficientes, mais baratos e menos agressivos ao ambiente. Assim ocorre com o metil isobutil cetona

O metil isobutil cetona, ou MIBK, é o mais valioso derivado da acetona, possuindo, portanto, grande interesse industrial e alto valor comercial. Ele é utilizado, em larga escala, como solvente de resinas básicas, de celulose, de vinil, epóxido e de outras resinas acrílicas, além de ser empregado como estabilizante de alguns compostos químicos e na produção de diversos outros, inclusive de alguns produtos farmacêuticos.

O processo industrial de produção do MIBK tem sido comercializado por muitos anos e está ilustrado na figura I.1. Os reagentes utilizados são acetona e hidrogênio e, tradicionalmente, é realizado em um número sucessivo de estágios, que são:

- Condensação aldólica da acetona (Ac) em fase líquida com uso de catalisadores com sítios básicos ou ácidos, formando álcool diacetona (DAA) ;
- Desidratação do DAA para uma cetona insaturada, que é o óxido de mesitila (MSO), sob catálise ácida em sítios ácidos;
- Hidrogenação seletiva do MSO, com catalisador de sítios metálicos, formando metil isobutil cetona (MIBK).

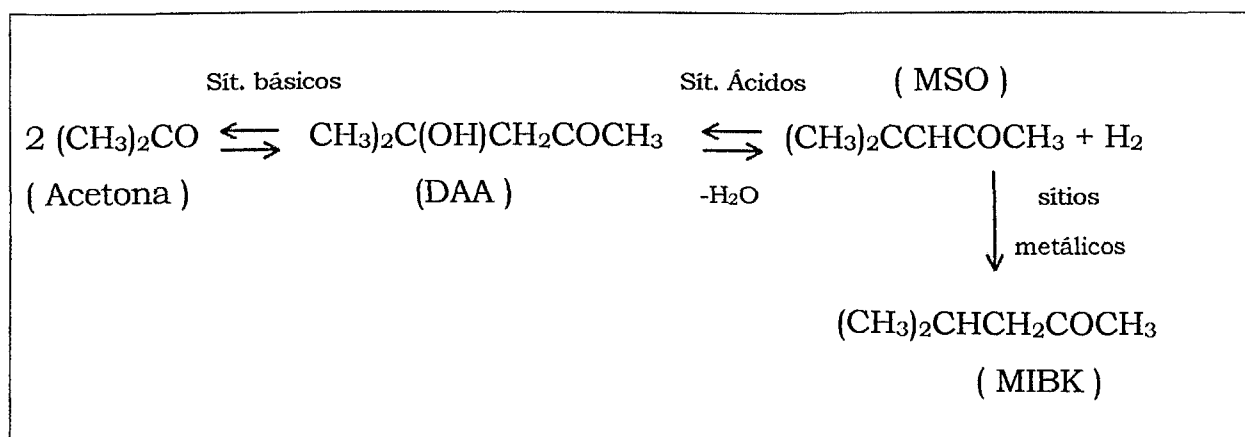


Figura I.1 – Esquema Simplificado de Produção de MIBK à Partir de Hidrogênio e Acetona – Processo Tradicional

Cada etapa é realizada em uma unidade diferente, usualmente três plantas de produção, o que implica em alto custo operacional. Além da desvantagem de ter que ser realizado em três etapas, com custo elevado, o processo resulta em um grande número de subprodutos, que nem sempre são comercialmente desejáveis. Na primeira etapa, o equilíbrio da condensação aldólica não é favorável à formação do DAA e os estágios subsequentes têm rendimentos relativamente baixos, como afirma HIGASHIO E NAKAYAMA[1]

Com base no que foi exposto, é de fundamental importância a busca por um processo e/ou catalisadores que possibilitem a produção de MIBK com alta seletividade e rendimento e, em condições de baixo custo operacional. O processo ideal para a fabricação deste produto seria uma produção direta, ou seja, em um único estágio, com um mínimo de subprodutos, em condições de baixa pressão e temperatura.

Assim, diversos catalisadores têm sido avaliados na síntese do MIBK com o fim de se obter um catalisador que atue na condensação, na desidratação e na hidrogenação. Portanto, um catalisador multifuncional que contenha sítios básicos, ácidos e metálicos

Diferentes catalisadores têm sido empregados na síntese do MIBK, desde catalisadores bifuncionais contendo sítios básicos e metálicos, tais como Pd/NaMgO [2], Pd/MgO [3], Ni/Al₂O₃ [4]; e também catalisadores com sítios ácidos e metálicos, como Pd/Nb₂O₅ [1] e Pt/HZSM5 [5]. Esta variedade de catalisadores se deve ao fato de que a condensação aldólica pode ser catalisada tanto por sítios ácidos como por sítios básicos, dando diferentes resultados.

HIGASHIO E NAKAYAMA et al [1], com catalisadores Pd/Nb₂O₅, descreveu que o melhor catalisador na hidrogenação do MSO à MIBK é o de Pd suportado, sendo os sítios

ácidos do ácido nióbico são os responsáveis pela condensação da acetona a MSO e os sítios de Pd dispersos, os responsáveis pela hidrogenação seletiva a MIBK. Em seus estudos, os autores observaram que o DAA é um intermediário de reação.

Um dos mais recentes processos foi desenvolvido pela SUMITOMO [6], no qual uma mistura física contendo catalisadores de paládio em óxido de nióbio e alumínio foi empregada na manufatura de MIBK em rota direta. Os catalisadores foram preparados com teor de 0,5% de Pd em alumina e um mínimo de 5% de Nb_2O_5 , com reação em reator de leito fixo, utilizando acetona em fase líquida como reagente. Os resultados demonstraram conversão de acetona 37%, conversão de hidrogênio de 74% e seletividade em MIBK de 95%. Dados de um reator agitado mostraram maior conversão e seletividade, porém com menor tempo de vida útil do catalisador, menor do que os resultados obtidos para o reator de leito fixo, que foi de 1000 horas [6].

As características do catalisador são algumas das determinantes para se ter alta seletividade e rendimento em metil isobutil cetona. As evidências indicam que a relação entre os sítios de paládio, juntamente com os sítios de Nb_2O_5 suportados em Al_2O_3 , podem levar a um catalisador mais eficiente na reação de condensação aldólica da acetona a MIBK. Como se pode ver, há uma grande tendência no uso de catalisadores metálicos de paládio sobre óxidos de nióbio e de alumínio para o uso industrial desta reação.

Assim, o estudo da influência do teor de Nb_2O_5 no catalisador de Pd suportado em Al_2O_3 na produção direta do MIBK é altamente promissor. Principalmente devido ao fato do Brasil ser o maior produtor mundial de Nb_2O_5 .

Portanto, o principal objetivo deste trabalho é analisar a influência do aumento do teor de Nb_2O_5 em catalisadores Pd-a% Nb_2O_5 / Al_2O_3 na síntese do MIBK.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo procurar-se-á revisar artigos referentes à reação catalítica a ser estudada e às características dos catalisadores avaliados.

II.1 – SÍNTESE DO MIBK A PARTIR DE ACETONA E H_2

As condensações aldólicas fazem parte de uma classe de reações nas quais, aldeídos ou cetonas são condensados em outros produtos. Estas reações são, algumas vezes, catalisadas por complexos de metais de transição, ocasionalmente por ácidos e, frequentemente, por bases de diversas naturezas.

De acordo com REICHLE [7], o catalisador básico tem a função de primeiro abstrair o próton adjacente do grupo carbonila, o que resulta no ânion enolato respectivo, como apresentado na figura II.1. O ânion enolato reage com o carbonil carbono da molécula adicional e, com a captura do próton pela base, leva a β -hidroxil cetona, ou aldeído, como no esquema abaixo. No caso da condensação da acetona, esta β -hidroxil cetona é o álcool diacetona e em condições de reações catalisadas por base, o álcool diacetona desidrata rapidamente, formando óxido de mesitila.

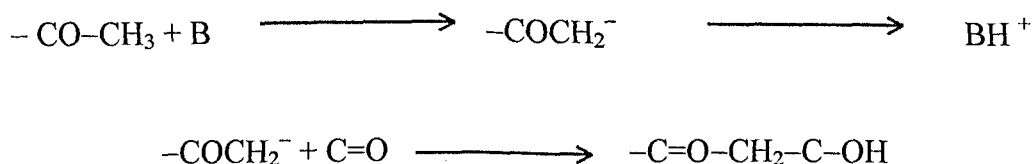


Figura II.1 – Esquema de uma Reação de Condensação Aldólica em Meio Básico

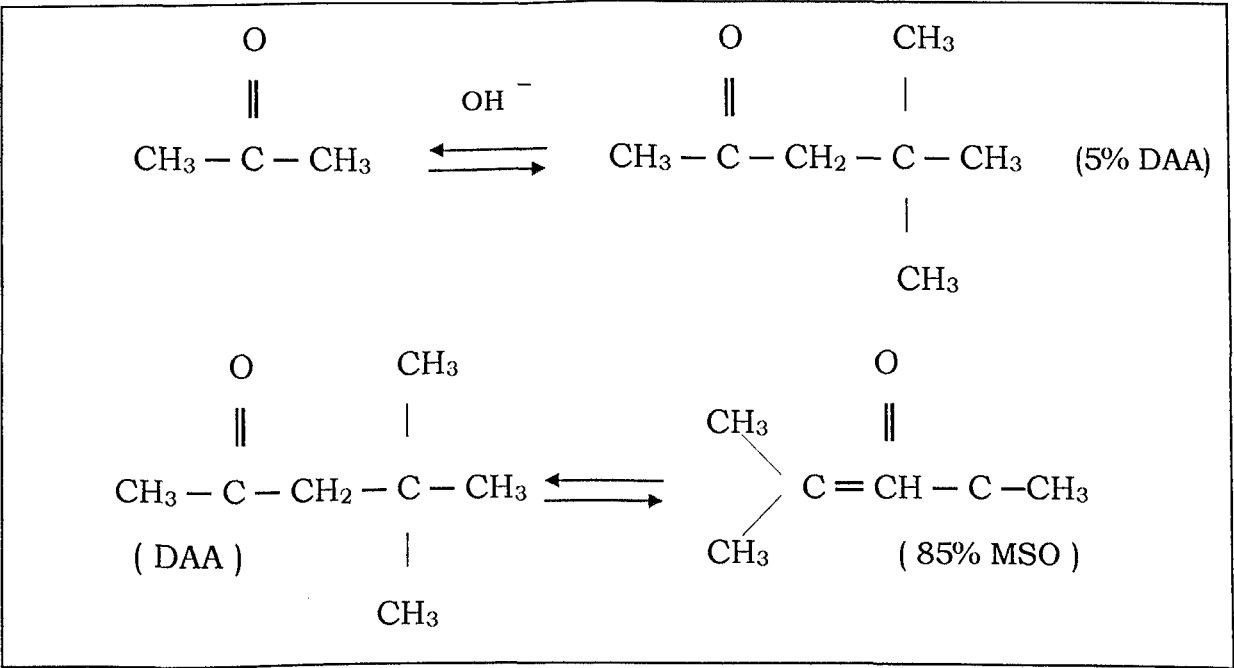
A acetona é uma substância muito reativa, a tal ponto que pode reagir tanto em catálise ácida, como em catálise básica, proporcionando a formação de um grande número de produtos de aldolização.

Segundo MELO et al [8], a acetona pode ser transformada sobre sólidos amorfos, ácidos ou básicos, e fornecer, como principais produtos de reação, cetonas cíclicas, isoforona e isosilitonas. Tais substâncias originam-se como consequência de enormes cavidades que estes sólidos possuem em torno de seus centros ativos.

A condensação aldólica da acetona tem sido estudada com utilização de catalisadores sólidos amorfos e também sólidos cristalinos, como os aluminosilicatos. Entretanto, a estrutura do sólido empregado afeta consideravelmente a seletividade da reação. Ao se empregar sólidos com grandes volumes de poros, é possível propiciar a formação de macromoléculas. Já com sólidos de tamanho médio de poros, a formação de produtos volumosos é baixa.

A condensação aldólica pode ser catalisada tanto por ácido como por base, logo, existe uma enorme possibilidade de resultados, que dependem, entre outros fatores, das características do catalisador escolhido. Em geral, a condensação é conduzida com catalisador básico, como NaOH, KOH, Ba(OH)₂ e Ca(OH)₂, mas há relato do uso de catalisadores ácidos por HIGASHIO E NAKAYAMA [1], PODREBARAC [5], MELO [8,9], MONTES [10], entre outros pesquisadores.

De acordo com a acidez e/ou basicidade do catalisador empregado, um caminho termodinâmico pode ser seguido ou não. A figura II.2, apresenta um esquema ilustrativo da condensação da acetona quando se utiliza meio básico.



Já a figura II.3 mostra a reação, mas com emprego de catalisadores ácidos.

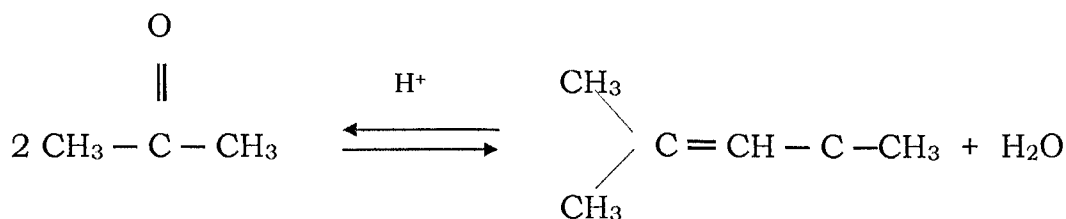


Figura II.3 – Rota da Condensação Aldólica em Meio Ácido.

A razão para a diferença entre as reações catalisadas por ácido ou por base pode ser entendida pelo diagrama de energia termodinâmico, figura II.4. Em meio ácido, a barreira para a desidratação do aldol é pequena e facilmente transponível.

No entanto, com se observa na figura II.4, em condições básicas, a barreira para a desidratação do aldol é muito grande, não sendo, normalmente, vencida. Assim, a reação limita-se ao lado esquerdo do diagrama - nestas condições a maior parte da acetona permanece sem reagir e forma-se pouca quantidade de aldol.

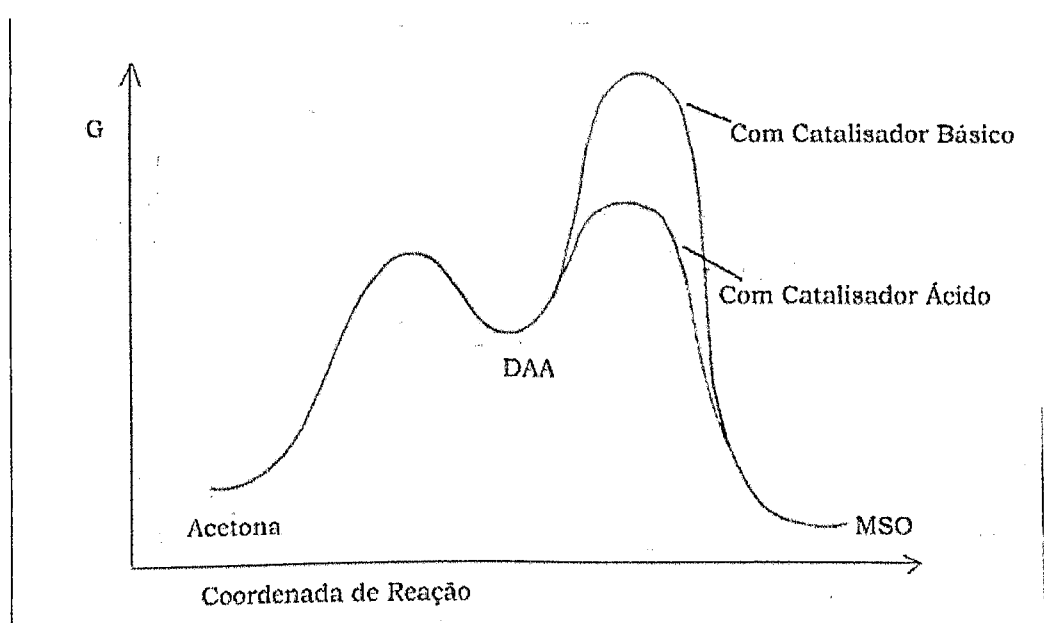


Figura II.4 – Ilustração do Diagrama Termodinâmico da Condensação Aldólica da Acetona com catalisador ácido e básico

O DAA está em um nível de energia superior ao da acetona inicial e, por isto, o equilíbrio não é favorável a ele. No entanto, o MSO está em um nível energético inferior ao da acetona e ao do DAA, por isso é o produto termodinâmico.

O mecanismo apresentado a seguir ilustra como ocorre a condensação e os prováveis intermediários, figura II.5.

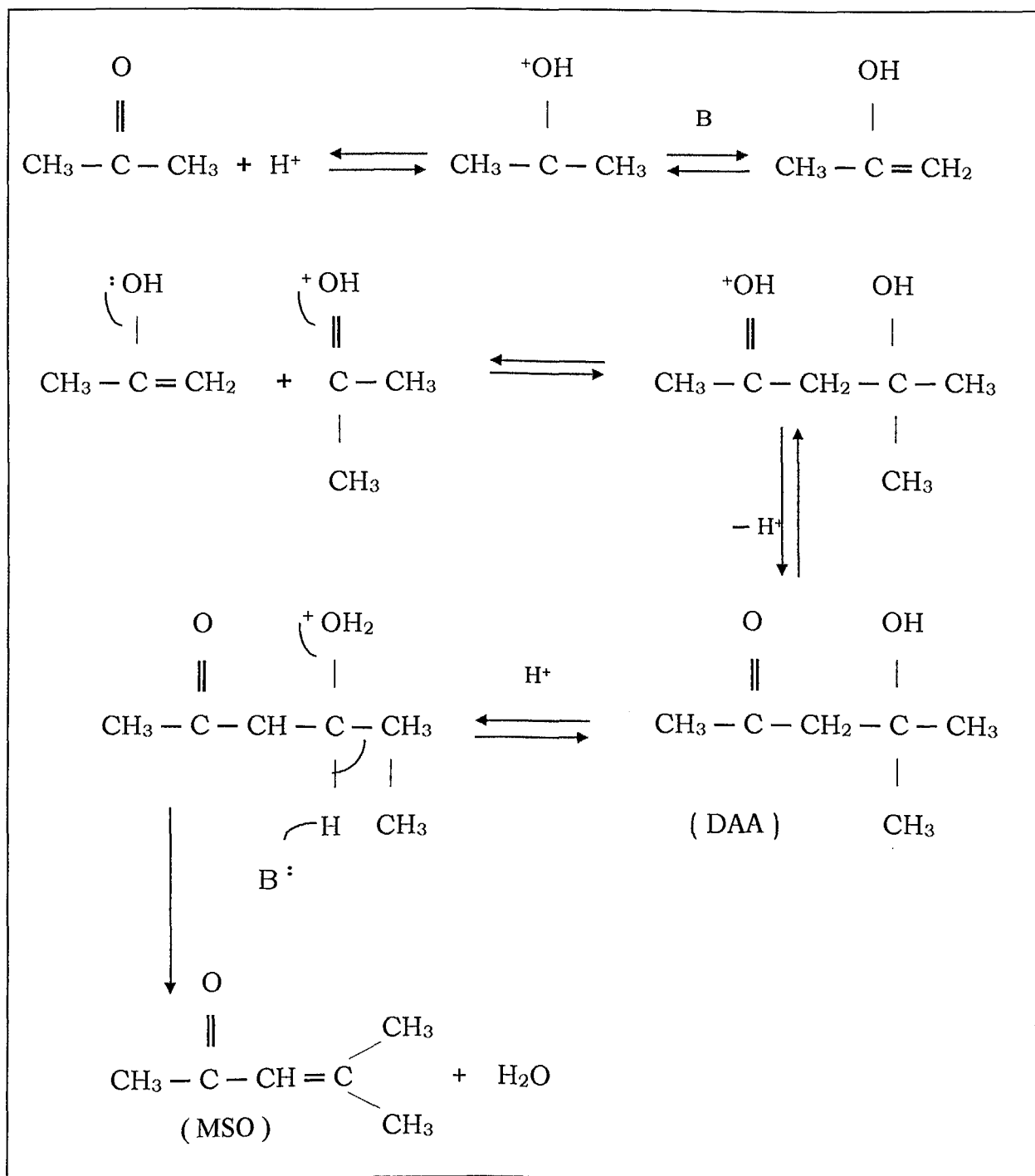


Figura II.5 – Prováveis Intermediários da Condensação Aldólica da Acetona

O mecanismo da reação catalisada por base é, formalmente, similar ao da reação catalisada por ácido. A diferença é que na catálise ácida o enol, e não o enolato, é uma das espécies reativas, e a carbonila protonada a outra espécie - e não a carbonila simples.

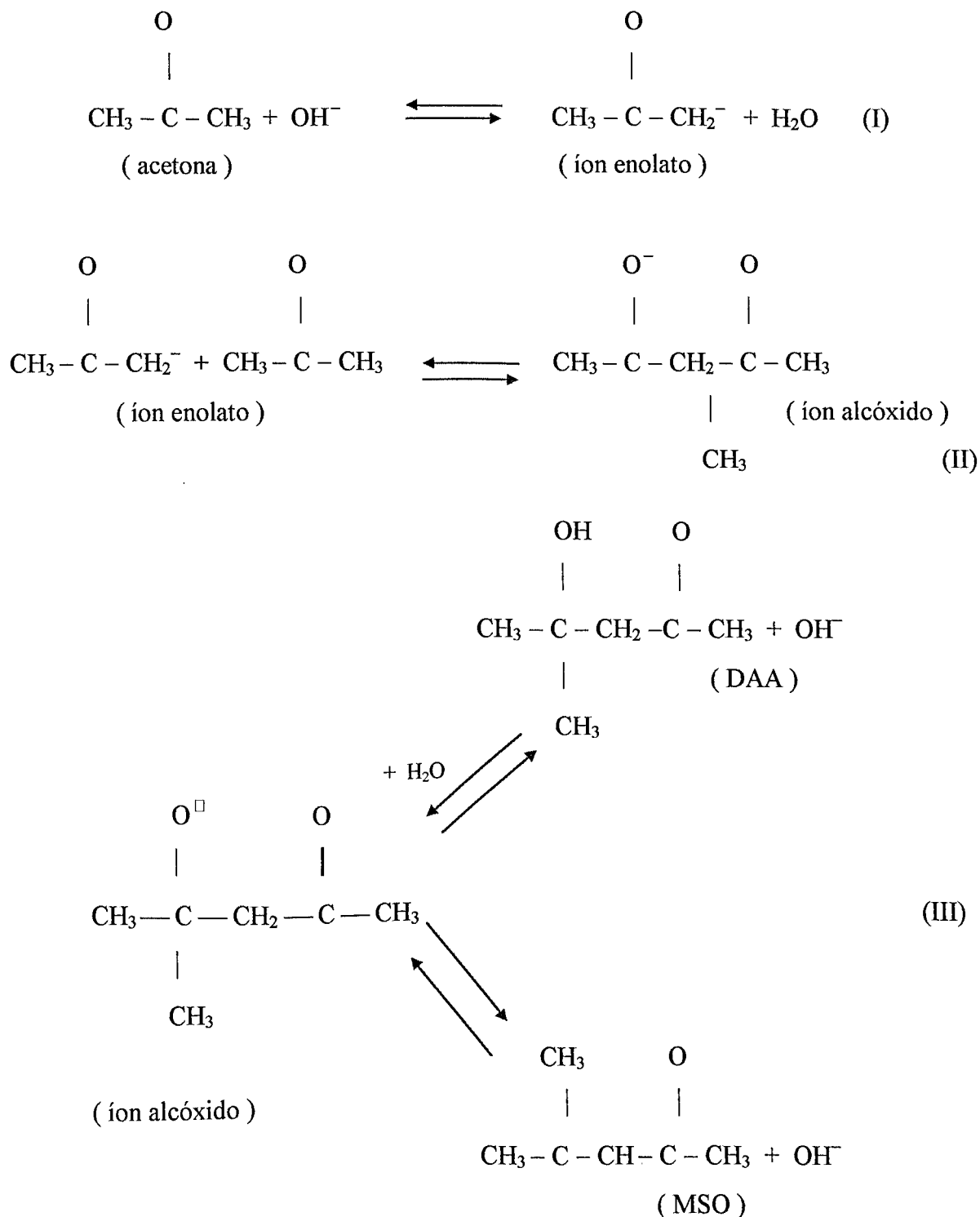


Figura II.6 – Mecanismo de Reação Proposto para Conversão de Acetona em DAA e em MSO - PODREBARAC et al [5]

Na figura acima, os autores [5] propuseram que a produção MSO e de DAA, catalisada por base, procede via um alcóxido intermediário comum e que a perda de um grupo $\text{OH}^\ominus$ no passo III é a etapa limitante para a produção de MSO.

$$2 \text{ (CH}_3\text{)}_2 \text{ CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{catalisador multifuncional}} \text{(CH}_3\text{)}_2 \text{ CH CH}_2 \text{ CO CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

(Acetona) (MIBK)

Esse catalisador deve agir na etapa da condensação, favorecendo a formação de MSO e, simultânea e irreversivelmente, a hidrogenação para MIBK, como descrito por CHEN [2]; ou conduzir a rota de produção de forma industrialmente mais econômica.

Há uma grande variedade de catalisadores avaliados na condensação aldólica da acetona, tais como: KOH/Al₂O₃, MgO/SiO₂, Pd/MgO, Pd/Na/MgO, Ni/Al₂O₃, Pd/Nb₂O₅/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, oxinitritos de aluminofosfatos e resinas de troca aniônica (em especial, as zeólitas HZSM-5 modificadas, contendo paládio e um outro metal alcalino, Pt-HZSM-5 e a MFI). Os pesquisadores têm descoberto muitos tipos alternativos de óxidos metálicos heterogêneos como catalisadores (DABBAGH e DAVIS, 1988; LIPPERT e outros, 1991, etc.). Em vários casos, a seletividade dos catalisadores para DAA não é muito boa com catalisadores homogêneos, que tendem a exibir ambas as propriedades básicas e ácidas [6].

Um catalisador à base de níquel foi preparado sob impregnação por GANDÍA et al [12], Ni/MgO, que concluíram que as condições de preparo podem influenciar fortemente nos produtos da reação, ou seja, na seletividade do catalisador.

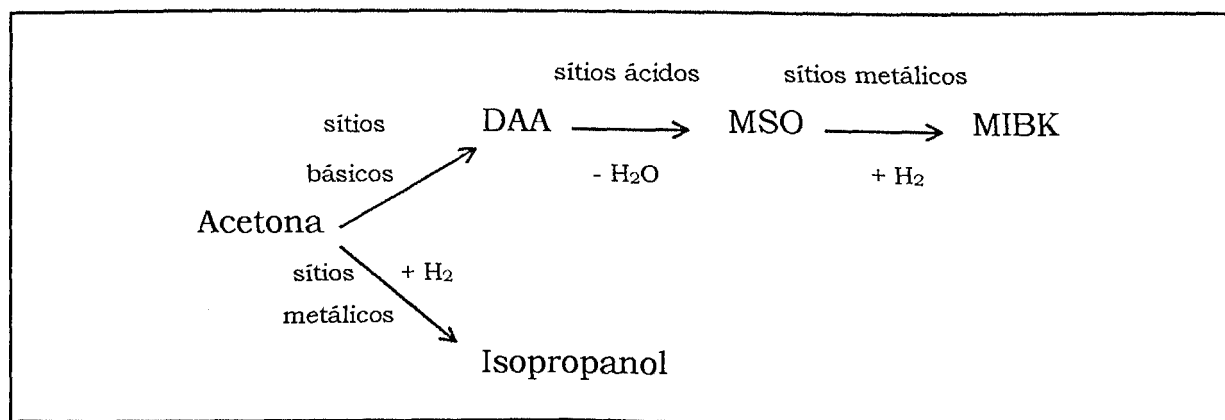


Figura II.8 – Condensação Aldólica da Acetona como Proposto por GANDÍA et al [12]

GANDÍA et al [12] descreveram que o uso de catalisadores com sítios ácidos pode levar a uma reação paralela à condensação aldólica e que o aumento da temperatura de redução leva a um aumento na proporção de sítios metálicos. Seus testes foram realizados com catalisadores Ni/ALPON e temperaturas de 300, 400 e 500 °C. O mecanismo por ele proposto é o ilustrado na figura II.8 acima.

CHEN et al [2], usando catalisadores de Pd e Ni suportados sobre hidrotalcitas Mg/Al calcinadas observaram que pode ocorrer uma condensação secundária da acetona, originando produtos tais como o mesitileno, forona e isoforona. Esta reação de condensação paralela é mais eficiente a altas temperaturas e com catalisadores com sítios básicos. Eles obtiveram melhores resultados com $T = 140 - 160\text{ °C}$ e $R_{H_2/Ac} = 1/4 - 1/5$. Sobre o efeito da carga de Pd sobre o catalisador foi observado que, na reação de condensação, a etapa principal da síntese do MIBK é paralela com a hidrogenação da acetona. Então, a densidade dos sítios metálicos é um importante fator para a distribuição de produtos. Esta densidade foi determinada pelo perfil de dessorção de hidrogênio.

Em estudos realizados por HIGASHIO E NAKAYAMA et al [1], observaram que o melhor catalisador na hidrogenação seletiva do MSO a MIBK é o de Pd suportado. Por meio do uso de Pd disperso sobre ácido nióbico, os autores concluíram que a síntese de MIBK se dá por mecanismo de reação em série: MSO é formado diretamente da condensação da acetona sobre os sítios ácidos do catalisador e MSO é convertido a MIBK por subsequente

hidrogenação sobre os sítios de Pd dispersos no suporte. No processo acima descrito, o DAA é dado como um produto intermediário. Os melhores resultados, conversão de 45,6% e seletividade em MIBK de 92,5%, foram encontrados a 160 °C, com pressão de hidrogênio de 20 Kg/cm², com alimentação de 158g/h de acetona (LHSV = 2 h⁻¹) e 265 Nml/min de hidrogênio.

HIGASHIO et al [1] concluíram que como Pd/Nb₂O₅ é um catalisador bifuncional, o sítio ácido do nióbico catalisa a condensação da acetona a MSO e os sítios de Pd dispersos pelo suporte são os responsáveis pela hidrogenação seletiva a MIBK. Os autores relataram, ainda, que o ácido nióbico mostrou alta força ácida e altas atividade, seletividade e estabilidade catalíticas para várias reações nas quais moléculas de água participam ou são liberadas, como o caso das reações de esterificação, hidrogenação, hidratação e desidratação.

Em seus estudos, GARCÍA et al [13] empregaram catalisadores bifuncionais na transformação aldólica da acetona em MIBK, avaliando-os quanto à suas atividade e seletividade. Eles realizaram testes catalíticos com catalisadores 0,5%Pt/HZSM5 (SAR = 48) impregnados com cobre (10, 25, 50 e 75% Cu), com temperatura de 160 °C, a pressão atmosférica, razão hidrogênio/acetona 0,33 e PPH igual a 94 h⁻¹ em reator de leito fixo. A atividade hidrogenante dos catalisadores foi averiguada por meio da reação de hidrogenação do tolueno.

De acordo com suas análises, GARCÍA et al [13] observaram que a introdução de cobre modificou sensivelmente a fase metálica no catalisador, pois houve uma diminuição da atividade hidrogenante inicial da platina com o aumento da fração atômica de cobre. Este comportamento foi atribuído a efeitos eletrônicos de Cu sobre Pt e/ou à diminuição da superfície metálica de Pt exposta, devido ao recobrimento com Cu. Os autores concluíram que o cobre diminui a atividade hidrogenante da platina; que frações atômicas de Cu maiores que 0,60 causam um aumento na densidade e na força dos sítios ácidos dos catalisadores (devido à presença de Cu⁺); que a produção de MIBK se vê favorecida com o aumento da quantidade de cobre, até a fração de 0,43 e que o catalisador contendo fração de Cu de 0,43, parece ser o catalisador ótimo.

Em outro trabalho, MELO et al [8] analisaram o efeito dos sítios ácidos na formação de MIBK a partir da acetona empregando catalisadores bifuncionais do tipo metal/aluminosilicatos. Estes autores apresentaram como inconvenientes dois fatores:

1^o) a presença de reações paralelas, como ilustrado na figura II.9, que conduzem à formação de hidrocarbonetos leves, principalmente propano (o que diminui a seletividade do MIBK);

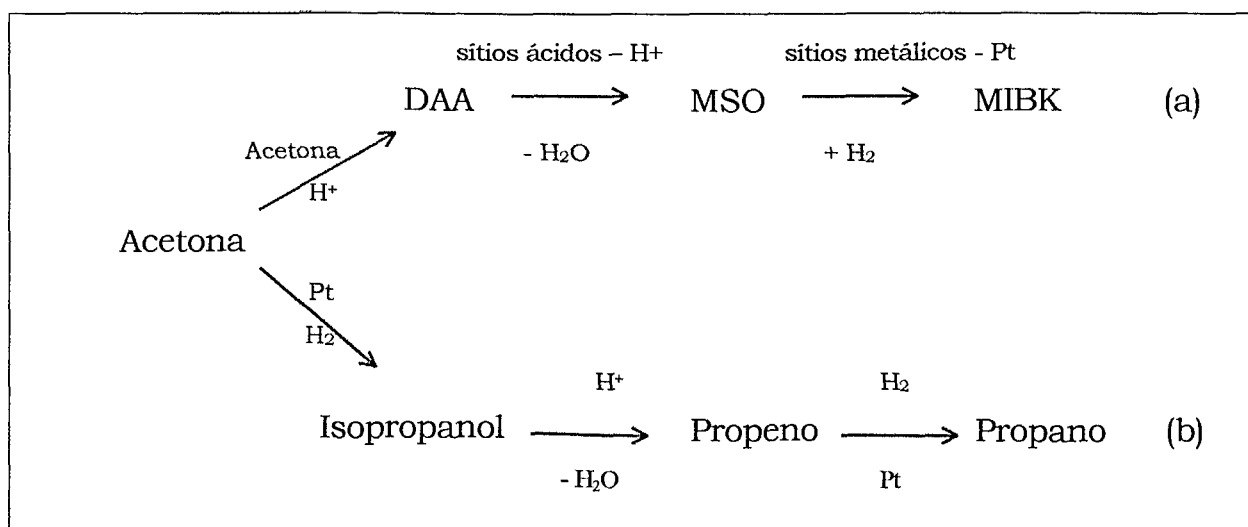


Figura II.9 – Esquema da Condensação da Acetona com Reações Paralelas– MELO [8]

2^a) a alta relação molar Ac/H_2 contribui para a desativação do catalisador, pois está associada às reações de aldolização sucessivas que geram resíduos de carbono nas cavidades em torno dos centros ativos dos sólidos.

Na figura II.9, os autores consideram a etapa (a) como a inicial na transformação da acetona. Como esta etapa é bimolecular e catalisada por sítios ácidos, MELO et al relataram que a razão molecular $\text{Ac}/\text{H}_2 = 3$ favorece a reação de aldolização das duas moléculas de acetona para formar DAA e, finalmente, MIBK, afirmando que a transformação global da acetona se efetua em maior proporção por esta via. Assim, uma maior densidade de sítios ácidos, com força mínima necessária para catalisar a aldolização, promoverão um maior número de moléculas de acetona convertidas em MIBK.

Em suas pesquisas, os autores em questão [8] empregaram catalisadores bifuncionais 0,30% $\text{Pt}/\text{H}[\text{Al}]\text{MFI}$, com platina isodispersa e suportada sobre os aluminosilicatos com SAR variada (40, 95 e 160). A atividade de hidrogenação também foi avaliada nos catalisadores e os autores relataram que as atividades foram próximas. Então, os sólidos, com diferentes SAR, devem possuir um número similar de centros hidrogenantes. Durante as reações de transformação da acetona, ocorridas à temperatura de 160 °C, 1 atm, razão $\text{Acetona}/\text{H}_2 = 3$ e $\text{WWH} = 19 \text{ h}^{-1}$ (definido como gramas de reagente injetado por hora e por grama de catalisador), foram detectados cinco produtos: MIBK e propano, como principais, e 2 metil pentano (2MP), diisobutil cetona (DIBK) e óxido de mesitila (MSO), em menor quantidades. MELO et al [8] concluíram que a atividade global da transformação da acetona em condições padrões, a estabilidade e a seletividade dos produtos de reação, dependem da

densidade de sítios ácidos presentes nos catalisadores bifuncionais, com mesmo teor de sítios metálicos.

Com relação à estabilidade catalítica, foi relatado [8] que, para catalisadores com densidade de centros hydrogenantes similar, quanto maior for a densidade de sítios ácidos, maior será a intensidade de desativação. Isto se deve ao fato de que o MSO é um dos principais precursores de coque, e o maior número de sítios ácidos propiciará uma maior formação de DAA e, por conseguinte, de MSO; mas com mesma quantidade de sítios metálicos, haverá mais MSO sem hidrogenar para MIBK.

MELO et al [9], utilizando 0,03 a 0,54% de Pt suportado em zeólitas (com SAR entre 22 e 106) na síntese de MIBK a partir de acetona, a 160°C, pressão de 1 atm, razão $H_2/\text{Acetona} = 0,33$ e $WWH = 66,4 \text{ h}^{-1}$, encontraram como produtos: MIBK, hidrocarbonetos leves (propano), MSO, 2MP e DIBK. Os autores concluíram que há uma relação linear entre o número de centros metálicos acessíveis (n_{Pt}) e o número de sítios ácidos teóricos (n_A) e a atividade de hidrogenação do catalisador (medida pela hidrogenação do tolueno). Em relação à condensação aldólica da acetona, eles observaram que com alta relação n_{Pt}/n_A , a transformação da acetona para MIBK ocorre através de mecanismo com estágio limitante sobre os sítios ácidos. A relação n_{Pt}/n_A foi considerada alta para valores acima de 0,015 (15 sítios metálicos por 1000 sítios ácidos).

De acordo com as condições de alimentação (razão Ac/H_2), operação e tipo e composição do catalisador empregado, conseguem-se diferentes rotas, produtos e subprodutos (quase sempre) indesejados. Os subprodutos mais freqüentes são: propano, 2-propanol, DIBK, metil isobutil carbonil (MIBC), 2-metil pentano, forona, isoforona e 4-metil-2-pentanol.

O tipo de reator mais utilizado é o reator de leito fixo, operando em diversas condições de temperatura e pressão. As condições operacionais mais utilizadas para o processo em uma única etapa são à pressão atmosférica e com temperaturas que variam de 140 a 250 °C.

Outras variáveis importantes a serem analisadas são o método de manufatura e a área superficial dos catalisadores. Alguns catalisadores de baixa área superficial específica fornecem maior seletividade quando comparados com outros de alta área. É o que ocorre com catalisadores de Ni/Al_2O_3 [4]: a redução da área, provavelmente, facilita a dessorção do MIBK na fase gasosa, aumentando a seletividade.

A presença de água na alimentação da acetona é um fato que pode alterar os resultados esperados. HIGASHIO E NAKAYAMA [1], observaram que, para os catalisadores de Pd/ γ - Al_2O_3 , a conversão da acetona caiu rapidamente com o aumento da quantidade de água na corrente de alimentação: de 38% de conversão com 0% de água na acetona, para menos de 10% com a adição de 2% de água. Já com catalisadores de Pd/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a conversão diminui levemente com o aumento da quantidade de água na acetona - de 48% com 0% de água para 12% com 8% de água.

Quanto à desativação dos catalisadores, ela ocorre, provavelmente, por dois fatores:

- acúmulo de materiais de alto peso molecular sobre os poros;
- neutralização dos sítios catalíticos por traços de impurezas ácidas na alimentação da acetona [14;15].

II.2 - SISTEMA $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

Muitas vezes a combinação de dois óxidos leva a interessantes características que podem influenciar, ou até mesmo modificar, o comportamento de uma dada reação em meio catalítico. É possível se alterar, e em alguns casos controlar, propriedades de um sistema catalítico como acidez, basicidade, área superficial específica, atividade e seletividade utilizando sólidos combinados como catalisadores ou suportes metálicos.

Pesquisadores, como TANABE [15], têm sugerido modelos para prever a formação de sítios ácidos quando dois óxidos são empregados para formar uma mistura óxida. De acordo com os modelos de TANABE, quando dois óxidos, AO_x e BO_y , estão juntos em uma 'mistura', a acidez é causada pelo desbalanceamento de cargas. Assim, há meios de se controlar as características ácidas e básicas para que sejam adequadas e convenientes.

Materiais baseados em óxido de nióbio são efetivos catalisadores em diversas aplicações: poluição ambiental, oxidação seletiva, reações de conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação e desidrogenação, hidrogenação de monóxido de carbono, hidratação e desidratação, polimerização, entre outras, como descrito em seus trabalhos por WACHS et al [16].

Algumas características do óxido de nióbio têm recebido grande atenção de muitos estudiosos, principalmente no que diz respeito às suas propriedades redox, estrutura molecular e interação com metais ou outros óxidos. Os catalisadores de nióbia podem conter Nb_2O_5

como um óxido de nióbio bidimensional (espécies de nióbia superficiais), como um suporte (sítios redox de nióbia suportada) ou como uma mistura de óxidos (solução sólida ou compostos de óxido de nióbio).

Diversos materiais vêm sendo empregados em combinação com Nb_2O_5 , entre eles TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 e ZrO_2 . WACHS et al [16] em seus estudos, apresentaram algumas influências nas propriedades redox e ácidas das espécies de nióbia na superfície, com diferentes óxidos suportes. Os autores também avaliaram Nb_2O_5 como suporte de outros óxidos metálicos em algumas reações. Com os resultados obtidos, eles concluíram que a introdução de Nb_2O_5 a outro óxido pode resultar em uma mudança na acidez e nas propriedades redox. Ao proceder em suas avaliações usando Nb_2O_5 como suporte de óxidos de vanádio, cromo, molibdênio e rênio, WACHS et al [16] encontraram que houve uma modificação na atividade e na seletividade dos catalisadores em diversas reações.

BURKE e KO [17] estudaram o comportamento de um catalisador de Nb_2O_5 com SiO_2 preparado por diferentes métodos, impregnação e co-precipitação. Concluíram que o método de preparo, a carga de nióbia e os tratamentos térmicos interferem nas características finais da mistura de óxidos, como na força e tipos de sítios ácidos. Com baixas concentrações de Nb_2O_5 , encontraram forte acidez de Lewis e com uma superfície, com fase óxida contendo 0,25 % da monocamada de Nb_2O_5 sobre SiO_2 , encontraram forte acidez de Brønsted.

WEISSMAN [18] relacionou a acidez da superfície do suporte com a atividade de remoção de nitrogênio e enxofre de gás - óleo (hidroprocessamento catalítico), utilizando catalisadores de Ni e Mo suportados em Al_2O_3 com Nb_2O_5 . WEISSMAN observou que a adição de nióbia à alumina permitiu modificações nas propriedades de acidez na e atividade catalítica. Ele relatou, então, que essas modificações estão relacionadas com a carga de nióbia empregada e com o aparecimento de sítios de Lewis e de Brønsted nos sólidos.

Outras propriedades têm sido estudadas nos sistemas metálicos, principalmente as relacionadas com o fenômeno SMSI (interação metal - suporte forte), como relata SOARES [19]. Tal fenômeno tem sido observado em catalisadores metálicos suportados em óxidos redutíveis, como óxidos de titânio, de vanádio e de nióbio e a ele tem sido atribuídas algumas modificações nos sítios metálicos e na natureza dos sítios ácidos dos catalisadores.

Embora os sítios ácidos do catalisador, presentes em geral no suporte, sejam capazes de promover muitas reações, são também capazes de conduzir a diversas reações indesejadas, bem como levar à formação de coque. A eficiência dos sítios ácidos em uma dada reação depende, então, da natureza e da força que exercem. Assim, catalisadores mais ativos e

seletivos são alcançados controlando-se a distribuição dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e suas respectivas forças.

Com os estudos de catalisadores de óxido de nióbio suportado em óxido de alumínio realizados por DAKTA et al [20], verificou-se a possibilidade de se controlar a acidez variando-se o teor de nióbio. DAKTA et al encontraram acidez maior do que a de Al_2O_3 com teores abaixo de 5% de Nb_2O_5 e acidez menor com teores acima de 10% de Nb_2O_5 . Estas modificações nas propriedades ácidas se devem, provavelmente, à coexistência de diferentes espécies de óxido de nióbio superficiais e às suas dispersões.

Por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho de piridina adsorvida, DAKTA et al [20] estudaram a evolução dos sítios ácidos com o teor de Nb_2O_5 para diversos suportes. Os autores observaram um máximo de quantidade de sítios de Lewis para o teor de 5% de Nb_2O_5 e um mínimo para o teor de 12% em catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tais autores atribuíram este comportamento a dois processos opostos e concorrentes: ao desaparecimento dos sítios ácidos de Lewis do óxido de alumínio e à geração destes mesmos sítios nas fases de nióbio, correlacionados com as espécies octaédricas altamente distorcidas (NbO_6). Com relação à força destes sítios, observaram também um máximo para o teor de 5% de Nb_2O_5 . A intensidade de acidez, contudo, diminuiu continuamente até valores próximos ao do Nb_2O_5 mássico em catalisadores que continham carga de Nb_2O_5 maior que 5%. Um comportamento semelhante ao descrito por DAKTA [20], também foi observado por SOARES [19].

II.3 – SÍTIOS METÁLICOS

Metais nobres, tais como ródio, rênio, paládio e platina, entre outros, são muito ativos em reações de hidrogenação. Quando são dispersos sobre outros óxidos, é possível se obter sistemas bifuncionais, conseguindo catalisadores com sítios metálicos, provenientes do metal e sítios ácidos e/ou básicos, oriundos do óxido.

Muito pesquisadores relatam o emprego de catalisadores de Pd em várias reações. Sistemas catalíticos contendo paládio e óxidos de nióbio e de alumínio também têm sido muito empregados. A empresa SUMITOMO [6] patenteou o uso deste sistema na produção de MIBK a partir de acetona.

CHEN et al [2], ao avaliar uma série de catalisadores na produção de MIBK, descreve que o melhor catalisador para a hidrogenação seletiva de MSO a MIBK é o que contém Pd sobre óxido de nióbio.

Catalisadores de paládio sobre SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 foram investigados por CHANG et al [21], no estudo do efeito da interação metal - suporte forte (SMSI), empregando técnicas de redução à temperatura programada (RTP). Os autores observaram um pico de consumo de hidrogênio à temperatura ambiente e outro pico a temperaturas mais elevadas para o catalisador Pd/ SiO_2 . O pico a temperatura ambiente foi relacionado com reações incompletas de redução, quimissorção e absorção de H_2 . Tais reações se completariam a temperaturas mais altas, juntamente com a reação de dessorção do hidrogênio contido no interior do paládio, o que favoreceu a geração do pico de redução à temperatura maior. Houve também o aparecimento de um largo pico negativo com o aquecimento, o qual corresponderia à dessorção de hidrogênio da superfície do Pd. CHANG et al [21] observaram a não existência do efeito SMSI para este suporte, o que também foi verificado por NORONHA [22].

Com o catalisador Pd/ Al_2O_3 , CHANG et al [21], verificaram um pico a 400 °C, que foi atribuído a um consumo de hidrogênio devido a um “spillover” do H_2 do paládio para Al_2O_3 . Assim como Pd/ SiO_2 , o catalisador Pd/ TiO_2 também apresentou um consumo de hidrogênio à temperatura ambiente. No entanto, houve o aparecimento de dois picos negativos durante a RTP, que correspondem, respectivamente, às dessorções do hidrogênio absorvido (destruição do hidreto) e adsorvido no paládio. Tais autores [21] verificaram um grande consumo de H_2 a 300 °C, o qual foi atribuído à redução do TiO_2 , gerando, assim, o efeito SMSI.

CHANG et al [21] concluíram que o estudo do efeito SMSI, pode ser adequadamente avaliado por meio do grau de extensão de redução do suporte pela redução à temperatura programada. Estes autores propuseram a seguinte ordem de formação do estado SMSI: Pd/ SiO_2 < Pd/ Al_2O_3 < Pd/ TiO_2 .

NORONHA [22] cita, em sua dissertação de Mestrado, algumas análises de RTP do catalisador Pd/ Nb_2O_5 . O autor relata que foi observado um consumo de hidrogênio à temperatura ambiente e um pico negativo, mas que houve também consumo de H_2 a temperaturas de redução elevadas, o qual foi atribuído à redução parcial do suporte, com geração do estado SMSI.

Ao realizar análises quimissorção de hidrogênio, RTP até 1273K e de ERD em catalisadores Pd/ Al_2O_3 , Pd/ Nb_2O_5 e Pd/ TiO_2 , PINTO et al [23] avaliaram a dispersão, as espécies óxidas presentes na superfície e a atividade dos sólidos na reação do benzeno com a temperatura de redução e com diferentes precursores de paládio. As análises de RTP e de

ERD revelaram a presença de espécies de PdO na superfície de todos os catalisadores preparados com precursor nitrato. Os autores atribuíram a baixa dispersão dos catalisadores com precursor nitrato, à presença de óxido de paládio. Observaram, ainda, que, para os catalisadores com precursor cloreto, o aumento da temperatura de calcinação provocou uma diminuição na dispersão de Pd nos mesmos, fato que foi atribuído aos maiores tamanhos de partícula do PdO, detectado por RTP e ERD.

Em muitos casos, é desejável alcançar uma dispersão tão alta quanto possível do metal na superfície do catalisador, pois esta pode ser uma das características responsáveis pela obtenção da atividade catalítica ótima em uma determinada reação. A dispersão depende da carga de metal, do tempo e temperatura de redução, do tipo de material do suporte e de sua textura. Algumas técnicas permitem encontrar o grau de dispersão da fase metálica sobre os suportes. Uma das mais utilizadas é a quimissorção e dessorção à temperatura programada (DTP) de gases, principalmente de hidrogênio.

A dispersão de paládio pode ser efetuada por quimissorção e DTP usando H_2 como adsorbato. Alguns cuidados, porém, devem ser tomados a fim de se evitar que a absorção de hidrogênio no metal ocorra em uma extensão indesejável, CHOLTEN [24].

NORONHA [22] apresenta a técnica de quimissorção de hidrogênio como apropriada para analisar catalisadores de Pd suportados. Contudo, ele ressalta que há uma dificuldade na sua aplicação. Esta dificuldade consiste na capacidade de absorção de H_2 pelo paládio, o que pode levar à formação de hidretos. Em seu trabalho, uma série de isotermas do sistema hidrogênio - paládio é apresentada. O autor verificou que a melhor forma de se evitar a formação de hidretos durante as quimissorções de H_2 , consiste no emprego destas a altas temperaturas e baixas pressões de H_2 . Ele também, concluiu que a menor temperatura para se efetuar a quimissorção de H_2 sem interferência da formação de hidretos é 70 °C.

Foram realizados, por JUSZCZYR et al [25], estudos de caracterização de catalisadores com 0,97% de paládio suportado em Al_2O_3 . Os autores descrevem que, em comparação com Pd/SiO₂, Pd/ Al_2O_3 é mais ativo em aproximadamente duas ordens de magnitude em reações de isomerização seletiva. Eles relacionaram a maior atividade com dois fatores: o caráter de dupla função do Pd/ Al_2O_3 , especialmente reforçado pela presença de cloro; e/ou à modificação do Pd pelo óxido de alumínio. Por meio de análises de quimissorção de H_2 a 343K, os autores encontraram frações expostas de Pd entre 0,45 e 0,58 para os catalisadores com diferentes tratamentos. Relataram que a causa do aumento da atividade na isomerização do neopentano é função dos sítios ácidos, ou deles em conjunto com Pd

reduzido. Análises de RTP também foram efetuadas, indicando que a redução de Pd/Al₂O₃ foi completa a baixas temperaturas (< 523 K).

WANG et al [27] avaliaram o comportamento do estado SMSI em catalisadores de Pd suportados em TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ e em SiO₂-Al₂O₃. Eles observaram, para a reação de metanação, uma maior atividade para Pd/TiO₂, no qual o estado SMSI foi induzido; e Pd/SiO₂ menos ativo.

RIECK e BELL [27] investigaram as interações de H₂ com Pd/TiO₂ e Pd/TiO₂-SiO₂. As análises de quimissorção de H₂ realizadas, indicaram que a capacidade quimissortiva dos catalisadores diminui grandemente com o aumento da temperatura de redução; fato atribuído à cobertura de Pd por partículas de TiO_x, derivadas do suporte.. Os espectros de DTP de H₂ mostraram que o óxido de titânio causa, como promotor de Pd/SiO₂, uma supressão na capacidade quimissortiva do catalisador, mas não influencia na forma e posição do espectro. Os autores observaram uma semelhança entre os espectros de um catalisador Pd/TiO₂ reduzido a 423 K e Pd/SiO₂, em ambas posição e largura do picos; assim, concluíram que o pico centrado em 425 K é devido à dessorção de H₂ do paládio. Com aumento da temperatura de redução, RIEK e BELL verificaram uma substancial queda na intensidade dos picos e o aparecimento de um novo pico a 500 K, que foi atribuído à decomposição de grupos hidroxilas presentes no suporte TiO₂.

Os resultados encontrados pelos autores [27] demonstram que as propriedades quimissortivas e catalíticas de Pd/SiO₂ promovido com TiO₂ são mais semelhantes às propriedades do Pd/TiO₂ que do Pd/SiO₂.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos todos os procedimentos seguidos na preparação dos catalisadores, os métodos utilizados nas suas caracterizações e na execução dos testes reacionais. Entretanto, inicialmente, serão listados os principais materiais utilizados durante a realização desta dissertação.

III.1 - MATERIAIS

- Cloreto de Paládio (60% Pd) da Stream;
- Nitrato de Tetraaminapaládio (II) (5% Pd, em massa) da Stream;
- Ácido Nióbico (HY 340 CBMM);
- Óxido de Alumínio (Degussa, Carrier 257, carga nº 9430830);
- Ácido Oxálico;
- Oxalato de Nióbio (20,5 % Nb_2O_5 , AD/985);
- Água Deionizada;
- Ácido Clorídrico;
- Acetona PA, pureza proveniente da Vetec;
- Hidrogênio Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Nitrogênio Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Hélio Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Mistura gasosa padrão primário de 4,85 % H_2 em He, da White Martins;
- Mistura gasosa padrão primário de 4,96% de NH_3 em He, da White Martins;
- Fornos de vidro e de cerâmica;
- Reatores de leito fixo em “U” de vidro pirex e de quartzo;
- Registrador de temperatura para termopar tipo K, da ECB;
- Programadores de temperatura Therma;

- Termopares tipo 'K';
- Saturador;
- Mufla;
- Estufa;
- Dessecador;
- Banho termostatzado;
- Espectrômetro de Massas do Tipo Quádruplo da Balzers Omnistar;
- Cromatógrafo Gasoso de Ionização de Chama CG 3500;
- Cromatógrafo Gasoso de condutividade Térmica CG 350;

III.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

III.2.1 – PREPARAÇÃO DO Nb_2O_5 E DO SISTEMA $\alpha\%$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

A sequência descrita a seguir foi usada para preparar os catalisadores. A metodologia utilizada seguiu os procedimentos encontrados na literatura, como descritos por WACHS [8] e SOARES [11].

Os teores mássicos de Nb_2O_5 no sistema $\alpha\%$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram: 0, 5, 10 e 20%.

III.2.1.a - Preparo da Alumina

A alumina, que se encontrava na forma de grânulos, foi macerada manualmente com auxílio de gral e pistilo. Procedeu-se ao peneiramento e seleção de material para uso com diâmetro de peneira entre 48 e 100 mesh. A alumina macerada e selecionada foi, então, calcinada em mufla com taxa de 100 °C por hora até atingir 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 horas.

III.2.1.b - Preparo de Solução Contendo Nióbio

A solução foi preparada com as seguintes razões:

- Razão oxalato de nióbio / ácido oxálico = 9,61
- Razão oxalato de nióbio / volume total de água = 50 g/l

Adicionou-se ácido oxálico e oxalato de nióbio ao volume de água relativo a dois terços do volume final de solução desejado. Esta solução permaneceu em agitação e aquecida à 70 °C por 48 horas para total dissolução. Após completa diluição, completou-se com água o volume desejado, ou seja, um terço restante.

A concentração, em Nb_2O_5 , da solução final foi de 10,25 g/l.

III.2.1.c - Impregnação Úmida de Nióbio à Alumina

Adicionou-se à solução de oxalato de nióbio e ácido oxálico, alumina na quantidade necessária para a percentagem desejada de Nb_2O_5 ($\alpha\%$ igual a 5, 10, e 20). A suspensão formada foi colocada no agitação em rotavapor por uma noite, com aquecimento de 70 °C. A retirada da água procedeu-se à vácuo e à 70 °C sob agitação.

III.2.1.d – Secagem e Calcinação

Após completa evaporação da água em excesso, o balão do rotavapor contendo uma pasta seca branca de nióbio e alumina, foi levado à estufa a 110 °C por uma noite. Em seguida, retirou-se todo o material do balão por meio de raspagem e procedeu-se a uma maceração para garantir sua homogeneidade.

Em seguida fez-se calcinação com fluxo de 50 ml/min de ar, programando o aquecimento do sólido à taxa de 2°C por minuto até atingir 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 16 horas.

III.2.1.c – Preparo do Nb_2O_5

O Nb_2O_5 usado foi preparado mediante calcinação em mufla do ácido nióbico. A calcinação foi realizada com aumento de temperatura de 100 em 100 °C a cada hora até atingir 500 °C, ficando nesta temperatura por 3 horas.

III.2.2 - IMPREGNAÇÃO SECA DE PALÁDIO AOS SUPORTES

Para a incorporação de paládio aos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 ou ácido nióbico, foram realizadas as etapas descritas a seguir.

III.2.2.a – Preparação da Solução Precursora de Paládio

Utilizou-se o cloreto de paládio (PdCl_2) como precursor de Pd para preparar todos os catalisadores. Como o cloreto de paládio não é solúvel em água, foi necessário solubilizá-lo em ácido clorídrico para, só então, acrescentar água. Promoveu-se leve aquecimento da solução e lavagens sucessivas de forma a retirar o excesso de cloro da ‘solução mãe’ de paládio.

A concentração da solução aquosa final foi de Pd de 24 g/l.

Com o objetivo de se analisar a influência do cloro nas características dos catalisadores, um catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi preparado utilizando uma solução aquosa de nitrato tetraamina de paládio (II). A concentração de paládio nesta solução foi de 35 g/l.

O teor de paládio utilizado foi fixado de modo a se obter um teor de 0,7% de paládio mássico.

III.2.2.b – Determinação do Volume de Poros do Nióbio e da Alumina

Com o intuito de determinar o volume de solução de metal necessária para cobrir os poros dos suportes, foram feitas medidas desses pelo método de ‘ponto úmido’.

O suporte sólido foi pesado e colocado sobre uma placa de vidro onde água foi acrescentada até que o suporte estivesse impregnado, com pouco excesso. Adicionou-se volumes de 0,2 ml de água gota a gota ao sólido, com auxílio de uma bureta, homogeneizando-se bem a cada adição.

Anotou-se o volume de água gasto e pôde-se calcular o volume poroso dos sólidos em ml/g:

III.2.2.c - Procedimento de Impregnação Seca de Paládio

Após terem sido preparados os sistemas $\alpha\%$ $\text{Nb}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e os demais suportes, procedeu-se à pesagem da quantidade necessária de cada um destes para preparar os catalisadores com paládio na massa desejada.

Conhecendo-se a massa de catalisador a ser preparada e a concentração da ‘solução mãe’ de paládio, tinha-se o volume necessário desta solução para cobrir o volume de poros do ‘suporte’.

A impregnação seca foi efetuada em cápsulas de porcelana, adicionando-se alíquotas da solução de cloreto de paládio gota a gota sobre o material sólido, homogeneizando-o constante e completamente com espátula e pistilo até se atingir o volume total requerido.

Nos casos em que se atingiu o volume poroso do suporte antes de se adicionar todo o volume de solução necessário, fez-se uma rápida secagem entre as adições das alíquotas de solução. Já nos casos em que, após adicionar todo o volume requerido da ‘solução mãe’, não se atingiu o volume poroso, este foi completado com adição de água.

III.2.2.d – Secagem e Calcinação Final dos Catalisadores

Após a impregnação seca de paládio aos suportes, as cápsulas contendo os mesmos foram levadas à estufa a 110 °C para secagem por uma noite.

Em seguida, as cápsulas com os catalisadores foram transferidas para a mufla e calcinadas mediante aumento de temperatura de 100 em 100 °C a cada hora desde a temperatura ambiente até 500 °C, onde permaneceram por 3 horas.

A tabela III.1 apresenta um resumo de todos os catalisadores preparados com as nomenclaturas adotadas.

TABELA III.1 – Catalisadores Preparados e Nomenclatura

$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})^1$	PA-Cl
$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3(\text{N})^2$	PA-N
$\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$	PNb
Pd/Ac. Nióbico	PACNb
$\text{Pd} / 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$	P5NA
$\text{Pd} / 10\% \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$	P10NA
$\text{Pd} / 20\% \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$	P20NA

¹ – Paládio com precursor cloreto

² - Paládio com precursor nitrato

III.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÓXIDAS DOS CATALISADORES

Neste item serão abordadas as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar os sistemas óxidos (precursores dos catalisadores) obtidos após as calcinações.

III.3.1 – ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de Absorção Atômica permite conhecer os teores reais dos componentes de um catalisador. Por meio desta técnica foram encontrados os teores reais de Pd e de Nb_2O_5 nos catalisadores preparados.

Partindo-se de uma fonte contínua com monocromatizador incidindo sobre a amostra atomizada ocorre absorção de radiação característica dessa amostra. São utilizadas fontes, ou simplesmente lâmpadas, que emitem radiações próprias de cada elemento. As lâmpadas são de cátodo oco formado com o elemento específico, sendo o ânodo apenas um filamento não específico. Ao ser submetido à tensão, o cátodo emite um espectro de radiação, onde a mais intensa é selecionada e absorvida pelo elemento em análise, previamente atomizado por uma

chama. Uma solução que contenha a chama é aspirada juntamente com o gás oxidante e o combustível, sendo levada até a cabeça do maçarico. Na chama a amostra contendo o elemento de interesse que é aspirada e recebe a radiação emitida pela lâmpada, absorvendo-a. A absorção é diretamente proporcional à quantidade do elemento presente na amostra.

A primeira etapa para a realização desta análise é o preparo das amostras, de forma que os diferentes elementos sejam solubilizados. Essa etapa é conhecida por abertura das amostras. No caso específico de nossos catalisadores, eles foram solubilizados com uma mistura ácida de H_2O , HNO_3 e H_2F_2 , colocados em reatores de teflon levemente fechados e levados à estufa a 373 K por 24 horas. Após solubilizadas, as amostras foram diluídas a concentrações adequadas para a análise.

Foi feita uma curva de calibração usando soluções padrões e também leituras de branco, dando-se, então, procedimento à leitura das amostras.

Estas análises foram realizadas no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e, portanto, os procedimentos descritos resumidamente, foram enviados juntamente com os resultados.

III.3.2 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BRUNAUER – EMMETT - TELLER (BET)

O método BET permite a determinação da área específica de sólidos através da modelagem de isotermas de adsorção física de nitrogênio.

Utilizou-se, para isso, um aparelho ASAP da Micromerics e aquecimento à 200 °C sob vácuo durante a noite como pretratamento.

Estas análises foram realizadas no IME, assim, os procedimentos descritos resumidamente, foram enviados juntamente com os resultados.

III.3.3 – REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA - RTP

Por meio deste método de análise, é possível conhecer a natureza das fases óxidas presentes (precursoras do catalisador), o grau de interação entre estas e de redução das mesmas.

Os perfis de redução à temperatura programada foram obtidos por meio de análise utilizando o espectrômetro de massas. Antes de cada análise foi efetuado tratamento de secagem a 10 °C/min até 150 °C (30 minutos a 150 °C), com fluxo de Hélio a 50 ml/min, de modo a evitar uma possível interferência desta na redução.

Em seguida, efetuou-se resfriamento à temperatura ambiente e procedeu-se à RTP propriamente dita.

A RTP foi realizada com aquecimento de com taxa de 10 °C/min até 1000 °C, usando fluxo de 30 ml/min da mistura gasosa 4,95% H₂/He. A resposta referente ao Hidrogênio (m/e = 2) do espectrômetro de massas era obtida concomitantemente ao aumento de temperatura.

O hidrogênio consumido foi quantificado por meio de comparação entre as áreas da RTP e do H₂ presente no pulso da própria mistura reacional contornado ('by-passando') o reator – ou, ainda, pela comparação com a quantificação da RTP de CuO padrão.

III.3.4 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA – ERD

Esta técnica foi usada com o objetivo de analisar a natureza das fases de paládio presentes após a calcinação. Tal como a RTP, que complementa a ERD e vice versa, este tipo de análise permite uma predição da dispersão e do grau de interação das fases de paládio com o suporte.

A espectroscopia de reflectância difusa baseia-se na determinação da energia de excitação necessária para a transição de elétrons de valência entre orbitais moleculares. Para isso, varre-se toda a faixa de comprimento de onda da região do UV-visível e do infravermelho próximo. Especificamente, pode-se dizer que a ERD é útil na verificação do estado de oxidação e dos ligantes presentes de um determinado metal, principalmente metal de transição.

Para serem obtidas isoladamente as análises das fases de paládio, os espectros foram obtidos subtraindo os espectros dos respectivos "suportes". Por exemplo, o espectro da amostra 10NA foi subtraído do espectro do catalisador P10NA.

Estas análises foram realizadas no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e, portanto, os procedimentos descritos acima resumidamente, foram enviados juntamente com os resultados.

III.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ATIVOS

Procedeu-se à análise e à quantificação dos sítios ácidos e metálicos, necessários para a reação, dos catalisadores em estudo, conforme mencionado anteriormente. Tal fato ocorreu através das técnicas de quimissorção e dessorção à temperatura programada (DTP) de NH_3 e de H_2 , respectivamente.

III.4.1 - QUIMISSORÇÃO E DTP DE NH_3

Estas técnicas, amplamente utilizadas, permitiram a quantificação e a determinação da força dos sítios ácidos existentes nos catalisadores após serem ativados. Para a realização das análises, o procedimento exposto abaixo foi adotado.

Colocou-se 0,5 gramas de catalisador no reator, que foi conectado à unidade e procedeu-se à secagem, ativação e limpeza - todos os tratamentos efetuados antes dos testes reacionais e nas mesmas condições, que serão descritos posteriormente.

A quimissorção foi realizada pelo método contínuo, com passagem de mistura 4,96% de NH_3/He pelo reator, a 50 ml/min e à temperatura ambiente, utilizando o detector de condutividade térmica do cromatógrafo CG 50, acoplado à unidade em linha e um registrador ligado ao detector.

Inicialmente, passou-se Hélio para se fixar a linha de referência e só então começar a quimissorção de amônia. A resposta do detector indicava amônia sendo consumida por meio do deslocamento da sua linha 'base'. Quando o deslocamento da linha de amônia atingiu zero, o fluxo deste gás foi fechado, começando a passar Hélio pelo reator. Após a estabilização da linha de referência de He, passou-se novamente a mistura contendo NH_3 pelo reator para se obter a área de amônia referente às adsorções reversíveis e ao volume morto. Procedeu-se, em seguida, à limpeza com fluxo de Hélio e logo depois ao DTP de NH_3 .

Para a DTP foi empregado fluxo 50 ml/min de He, aquecimento da temperatura ambiente até 300 °C, com taxa de 20 °C/min, permanecendo a 300 °C por 40 min. Esse

máximo de temperatura foi fixado com o fim de se evitar a uma possível desidroxilação, com a conseguinte formação de água, o que poderia interferir na resposta do detector e, assim, na quantificação de amônia coletada.

A equação usada para a quantificação do número de moles de amônia quimissorvida ou dessorvida por grama de catalisador é a seguinte:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{Q_{\text{Total}} * P * y_{\text{NH}_3}}{m_{\text{cat}}} * \frac{A_{\text{NH}_3}}{v_p * h_o}$$

As condições do detector de condutividade térmica para análise são mostradas na tabela III.2.

TABELA III.2 - Condições do Detector de Condutividade Térmica

Coluna	30 °C
Temperatura do Vaporizador	80 °C
Temperatura do Detector	90 °C
Vazão do Gás de Arraste – He	50 ml/min
Corrente	150 mA

III.4.2 - QUIMISSORÇÃO E DTP DE H₂

Por meio de quimissorção e DTP de H₂ analisou-se a área metálica e sua dispersão, além da força dos sítios metálicos presentes nos catalisadores.

Como o paládio apresenta uma certa capacidade de absorção de H₂, podendo haver formação de hidretos, foi preciso empregar condições apropriadas para se evitar tal absorção. De acordo com NORONHA [22] e SCHOLTEN [24], realizar a quimissorção a 70 °C é uma maneira fácil de utilizar a técnica eliminando a formação de hidretos. Assim, a quimissorção foi conduzida nessa temperatura.

Antes de começar o processo de quimissorção, os catalisadores foram submetidos aos mesmos tratamentos (secagem com He, ativação com H₂/He e limpeza com He) efetuados antes das reações, que serão descritos posteriormente. Ao término desses tratamentos o reator foi resfriado até a temperatura de 70 °C sob o fluxo de He a 50 ml/min.

A quimissorção foi realizada por injeção de pulsos sucessivos de 376,5 µl de H₂ puro pela amostra, usando fluxo de He de 50 ml/min como arraste. Os pulsos eram interrompidos quando era verificado que nenhum H₂ estava sendo mais consumido mediante acompanhamento do sinal m/e = 2 do espectrômetro de massas ligado em linha com a unidade.

Primeiramente, foram realizadas injeções em branco para calibração da área do pico registrado relativo ao volume de hidrogênio injetado. Durante a análise, cada injeção correspondia um pico registrado no espectrômetro, que indicava a quantidade de hidrogênio não consumida. As injeções foram encerradas quando os picos ficaram constantes, indicando que não haver mais consumo de H₂.

Em todas estas análises de quimissorção, tal como nas de DTP de H₂, os sinais m/e = 1, 2, 4, 18 e 44 foram acompanhadas pelo espectrômetro de massas.

Após a quimissorção de H₂ deu-se início à DTP, mediante passagem de um fluxo de 50 ml/min de Hélio pelo catalisador e um aquecimento linear do reator de 70 até 550 °C, à taxa de 20 °C/min, com entrada direta dos gases saídos do reator no espectrômetro de massas.

As dispersões foram calculadas com emprego da seguinte equação:

$$D_{Pd} = \frac{\text{moles de Pd superficiais} * 100}{\text{moles de Pd totais}}$$

$$D_{Pd} = \frac{2 * \text{moles de H}_2 \text{ quimissorvidos (ou dessorvidos)} * 100}{\text{moles de Pd totais}}$$

III.5 –TESTES CATALÍTICOS

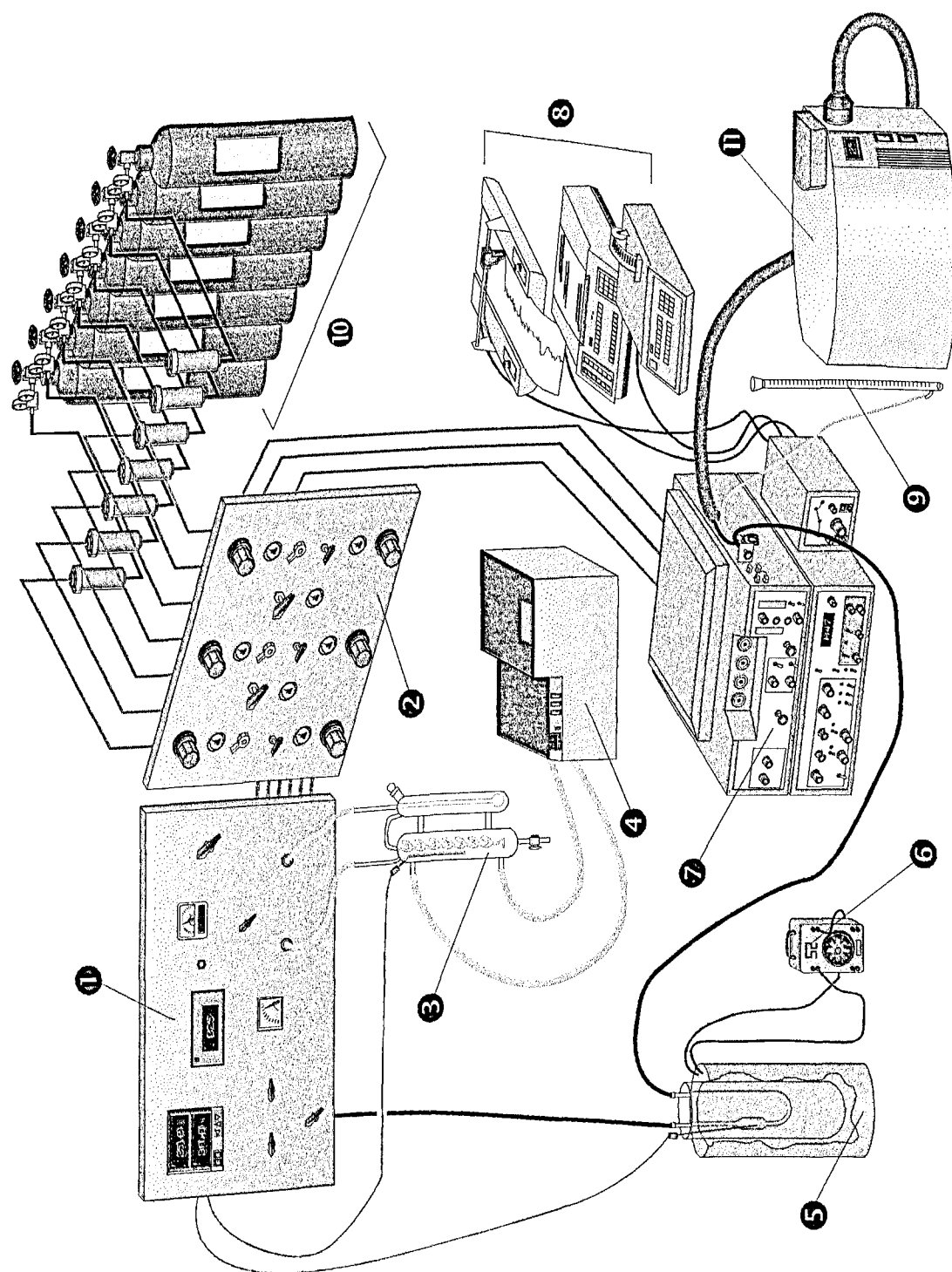
III.5.1 - UNIDADE REACIONAL

O primeiro passo para a realização dos testes catalíticos foi a montagem da unidade e calibração dos equipamentos e materiais utilizados tanto para os testes quanto para as análises de caracterização dos catalisadores.

A figura III.1 apresenta um esquema ilustrativo da unidade reacional.

Os componentes da unidade reacional catalítica ilustrada são:

- 1 - Banho Termostático;
- 2 - Saturador;
- 3 - 'Variac', ligado a um sistema de resistências para aquecimento da tubulação;
- 4 - Forno;
- 5 - Reator (no interior do forno);
- 6 - Medidor de Vazão de Gases;
- 7 - Painel Frontal, com controlador e programador de temperatura, amperímetro e válvulas;
- 8 - Painel Lateral;
- 9 - Cromatógrafo a Gás;
- 10 - Integrador;
- 11 - Registrador;
- 12 - Espectrômetro de Massas;
- 13 - Cilindro de Gases;
- 14 - Termopar tipo "K";
- 15 - Tubulação em Aço Inox.



III.5.2 – ETAPAS PRELIMINARES AO TESTE CATALÍTICO

Após seleção do catalisador a ser utilizado, este foi pesado e colocado no reator de vidro que foi conectado à tubulação em aço inox da unidade e recoberto pelo forno. Toda a linha da tubulação foi aquecida a 110 °C por meio do sistema de resistência.

O catalisador passou por tratamentos de secagem e ativação antes de ser iniciado o teste.

III.5.2.a - Secagem do Catalisador

Este procedimento adotado com o fim de se evitar uma possível sinterização de paládio sobre o suporte, com a saída de água durante a reação. Iniciou-se a secagem passando um fluxo de 30 ml/min de Hélio pelo leito catalítico, com aquecimento do forno desde a temperatura ambiente até 150 °C, a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo a 150 °C por 30 minutos. Ao fim desse tempo, o sistema foi resfriado ainda sob fluxo de He, até a temperatura ambiente.

III.5.2.b - Ativação do Catalisador

O objetivo desse passo foi promover a redução de paládio, antes na forma de óxidos, à paládio metálico. Utilizou-se hidrogênio diluído em hélio para não propiciar uma possível sinterização do paládio e evitar uma alta extensão de redução do óxido de nióbio, o que poderia ocasionar efeito SMSI (WACHS [16], SOARES [19], NORONHA [22]).

Essa etapa foi realizada sob fluxo de 30 ml/min da mistura gasosa H₂/He (4,95% de H₂). A temperatura teve aumento linear na taxa de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 300 °C e ficando nesta por 60 minutos.

Para se observar o efeito do estado SMSI na reação e na evolução dos sítios metálicos e ácidos, o catalisador P20NA foi ativado à 500 °C, com taxa de 10 °C/min e tempo de 60 minutos à 500 °C, empregando fluxo de 30 ml/min de H₂ puro.

Com o objetivo de analisar as fases reduzidas até 300 °C, procedeu-se o acompanhamento do consumo de H₂ durante a ativação, tal como foi feito nas análises de RTP.

III.5.2.c - Limpeza da Superfície do Catalisador

Ao terminar a ativação deu-se início à retirada de traços de hidrogênio que poderiam ter restado na superfície catalítica. Assim, a temperatura de 300 °C foi mantida por mais 30 minutos, mudando-se o gás da linha para Hélio com vazão de 50 ml/min.

Posteriormente, o reator foi resfriado até a temperatura de reação (200 °C), sob fluxo de 50 ml/min de He.

III.5.2.d - Calibração das Áreas de Reagentes no Cromatógrafo

O catalisador estava pronto para ser submetido ao teste reacional. Antes, porém, de se dar partida à reação, o reator foi isolado e mantido a 200 °C para que se pudesse proceder às medidas do fluxo de reagentes e à calibração das áreas dos mesmos a serem registradas pelo cromatógrafo.

Estando o reator isolado, borbulhou-se hidrogênio puro em acetona líquida contida no saturador na temperatura desejada mantida pelo banho termostático, o que garantiu a razão entre os reagentes requerida.

Como a pressão total reacional era de 1 atm e empregando-se a equação abaixo, retirada de REID [29], a temperatura para manter a razão entre os reagentes foi facilmente determinada.

$$\ln (P_{\text{vap}}/P_c) = \left[\frac{(* x + V_{\text{PB}} * x^{1.5} + V_{\text{PC}} * x^3 + V_{\text{PD}} * x^6)}{1 - x} \right]$$

$$x = 1 - \frac{T_c}{T_c}$$

Onde, para a acetona:

$$V_{PA} = -7,45514$$

$$V_{PB} = 1,20200$$

$$V_{PC} = -2,43926$$

$$V_{PD} = -3,35590$$

$$T_c = 508,1 \text{ K}$$

$$P_c = 47 \text{ bar}$$

Calibrou-se a vazão de H_2 mais Acetona e fez-se injeções no cromatógrafo até que as áreas de acetona registradas estivessem constantes.

III.5.3 - REACÃO CATALÍTICA

Fixado o valor do WHSV, calculado pela equação seguinte, a reação foi iniciada passando-se, continuamente, a mistura reagente pelo reator (antes isolado) a 200°C e à pressão atmosférica. O tempo total de reação foi de, aproximadamente, 1200 min, no entanto, procurou-se esperar que o estado estacionário fosse alcançado.

$$WHSV = \frac{M_{Ac}}{m_{Cat}}$$

$$WHSV = \frac{P * PM_{Ac} * Q_T * w_{Ac} * 0,06}{R * T * m_{Cat}} \quad [h^{-1}]$$

Uma alíquota do fluxo de gases de saída do reator, reagentes não reagidos e produtos, foi injetada no cromatógrafo, onde a composição reacional foi determinada. A primeira análise cromatográfica da reação foi feita após 5 minutos do seu início e as demais a cada 70 minutos, aproximadamente.

Ao final de cada teste fechou-se a entrada de reagentes para o reator, começando a passar Hélio a 50 ml/min para arrastar produtos que poderiam estar na linha e/ou no reator.

Ilustração de um cromatograma típico obtido durante um teste catalítico reacional

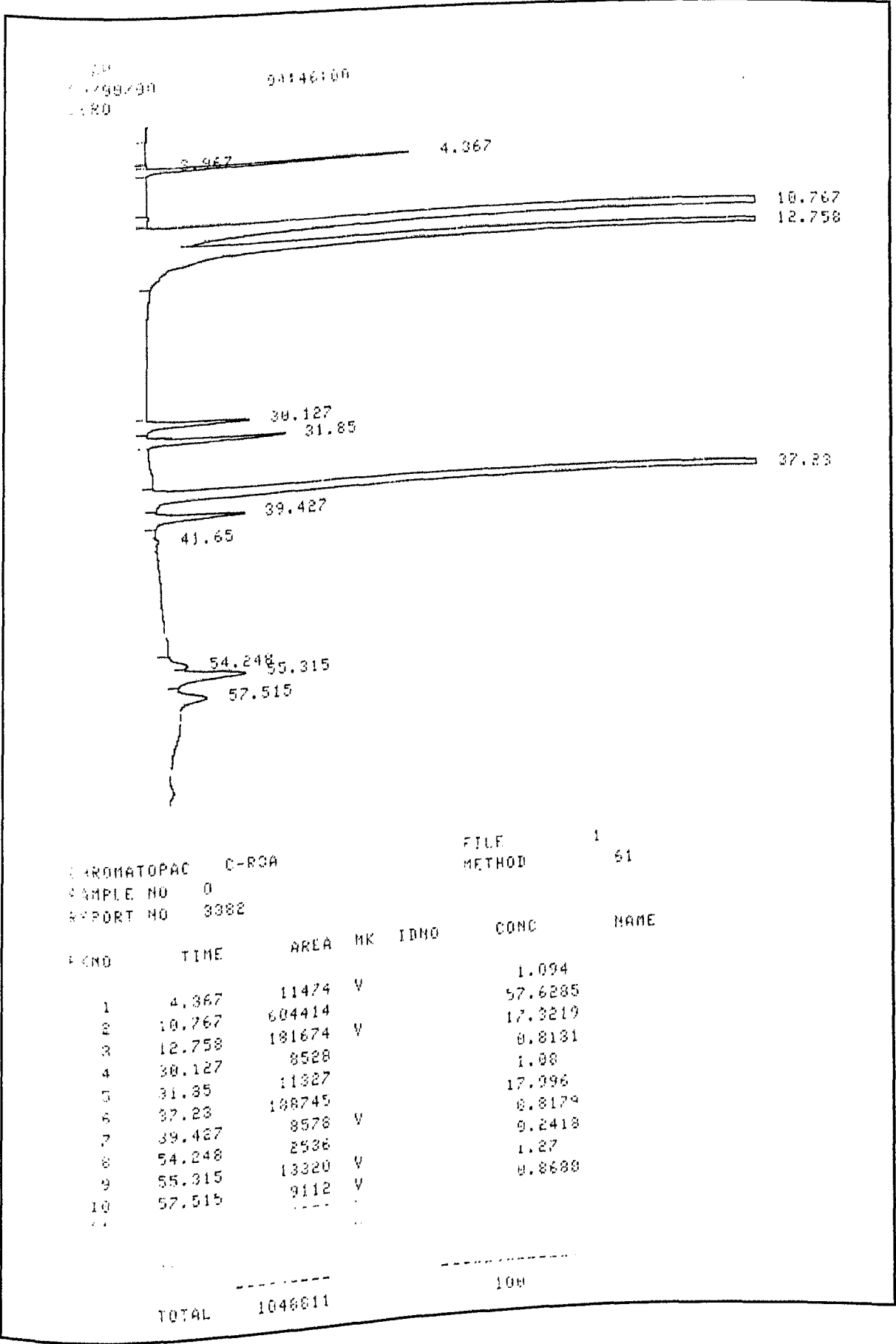


FIGURA III.2 – Ilustração de um Cromatograma Obtido Durante um Teste Reacional.

Logo, através de cálculos apropriados, descritos a seguir, os valores de conversão da acetona e de rendimento (ou seletividade) a um determinado produto foram obtidos a cada injeção.

➤ Rendimento:

$$Y_{MIBK} = \left(\frac{\text{mol acetona convertida em MIBK}}{\text{mol acetona alimentada}} \right) * 100$$

O procedimento adotado para calcular tanto a conversão como o rendimento através das análises de cada componente está listado abaixo, mostrando as equações empregadas.

➤ Conversão de Acetona (%):

$$X_{Ac} = \frac{F_{Ac0} - F_{AcS}}{F_{Ac0}} * 100 \quad [\%]$$

Onde F_{Ac} é o fluxo molar de acetona e pode ser equacionado da seguinte forma:

$$F_{Ac0} = \frac{w_{Ac} * Q_T * P}{R * T} \quad [mol / h]$$

$$X_{Ac} = 1 - \frac{F_{AcS}}{F_{Ac0}} * 100 = 1 - \frac{M_{AcS}}{M_{Ac0}} * 100 = 1 - \frac{M_{TS} * w_{AcS}}{M_{T0} * w_{Ac0}}$$

Assim,

$$X_{Ac} = 1 - \frac{A_{AcS}^C / \sum A_i^C}{A_{Ac0}^C / \sum A_i^C} * 100$$

Sendo as áreas corrigidas:

$$A_i^C = \frac{A_i}{f_i}$$

Desta forma:

$$X_{Ac} = \left(1 - \frac{A_{AcS}}{A_{Ac0}} \right) * 100 \quad [\%]$$

➤ Rendimento no Produto η_i (%):

$$\eta_i = \frac{v_{Ac}}{v_i} * \frac{F_i}{X_{Ac} * F_{Ac0}} * 1000 = \alpha_i * \frac{\frac{M_i}{PM_i}}{X_{Ac} * \frac{w_{Ac} * M_T}{PM_{Ac}}} * 100$$

Sendo a relação estequiométrica α_i :

$$\frac{v_{Ac}}{v_i} = \alpha_i$$

encontramos para a equação que:

$$\eta_i = \alpha_i * \frac{M_T * \frac{w_i}{PM_i}}{X_{Ac} * M_T * \frac{w_{Ac}}{PM_{Ac}}} = \alpha_i * \frac{\frac{w_i}{PM_i}}{X_{Ac} * \frac{w_{Ac}}{PM_{Ac}}} = \alpha_i * \frac{w_i * PM_{Ac}}{X_{Ac} * w_{Ac} * PM_i} * 100$$

$$\eta_i = \frac{\alpha_i}{X_{Ac} * w_{Ac0}} * \frac{PM_{Ac}}{PM_i} * \frac{A_i^C}{A_T^C} * 100$$

Pode-se relacionar a fração mássica de acetona com a razão molar H_2/Ac :

$$Rn = \left(\frac{n_{H_2}}{n_{Ac}} \right)_0$$

$$Rm = \frac{m_{H_2}}{m_{Ac}} = Rn * \frac{PM_{H_2}}{PM_{Ac}}$$

$$w_{Ac} = \frac{m_{Ac}}{m_{Ac} + m_{H_2}} = \frac{1}{Rm + 1}$$

$$w_{Ac} = \frac{PM_{Ac}}{PM_{Ac} + Rn * PM_{H_2}}$$

Assim:

$$\eta_i = \frac{\alpha_i}{X_{Ac}} * \frac{PM_{Ac} + Rn * PM_{H_2}}{PM_{Ac}} * \frac{PM_{Ac}}{PM_i} * \frac{A_i^C}{A_T^C} * 100$$

Portanto:

$$\eta_i = \frac{\alpha_i * (PM_{Ac} + Rn * PM_{H_2})}{X_{Ac} * PM_i} * \frac{A_i^C}{A_T^C} * 100 \quad [\%]$$

As condições operacionais e cromatográficas utilizadas nas análises estão apresentadas nas tabelas III.3 e III.4, respectivamente.

TABELA III.3 – Condições Reacionais

WHSV	7,3
	16,5 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$
	69
Vazão $\text{H}_2 + \text{Ac}$	20 ml/min
	50
Razão H_2/Ac	0,3
	1,47
	1,7
$T_{\text{Reação}}$	200 °C
T_{linha}	110 °C
$P_{\text{Reação}}$	1 atm

TABELA III.4 – Dados Operacionais do Cromatógrafo e da Coluna

Coluna	Comprimento = 3,048 m
	Diâmetro = $3,17 \cdot 10^{-2}$ m
	Fase = 3% SP TM – 1500 – Supelco
	Temperatura inicial = 55 °C por 5 minutos
	Taxa de aquecimento = 4 °C/min
Temperatura do Vaporizador	Temperatura final = 220 °C
	190 °C
Temperatura do Detector	180 °C
Vazão de Gases	$\text{H}_2 = 30 \text{ ml/min}$
	$\text{O}_2 + \text{N}_2 = 300 \text{ °C}$
	$\text{N}_2 = 20 \text{ ml/min}$

Além dos testes realizados a diferentes valores de WHSV e razão hidrogênio/acetona, o efeito SMSI na atividade e seletividade do catalisador foi avaliado em reações com catalisador reduzido em diferentes condições de temperatura e de fluxo de hidrogênio.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ÓXIDAS DOS CATALISADORES

IV.1.1 – ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta análise foi realizada com o fim de se conhecer o teor metálico real nos catalisadores. Vale ressaltar que os teores reais em relação ao nióbio, correspondem ao nióbio metálico e, portanto, os teores nominais e reais destes são obtidos multiplicando-se o teor de Nb_2O_5 por 0,7. Os resultados das análises de absorção atômica estão na tabela IV.1.

TABELA IV.1 - Resultados das Análises de Absorção Atômica

	Teor Nominal (%)		Teor Real (%)	
	Pd	Nb_2O_5	Pd	Nb_2O_5
			0,42	0
PA – N	0,50	---	0,80	0
PA – Cl	0,70	---	0,39	7,7
P5NA	0,70	5	0,57	13,8
P10NA	0,70	10	0,54	28,4
P20NA	0,70	20	0,49	---
PNb	0,60	---	0,63	---
PacNb	0,60	---		

Observa-se que os catalisadores apresentaram teores de Pd abaixo dos valores esperados, na maioria dos catalisadores. Esses valores diferentes podem ser atribuídos a perdas durante o preparo. Por outro lado, os teores de nióbio obtidos foram acima do previsto, provavelmente, devido à incerteza do teor exato de nióbio na carga de oxalato de nióbio

IV.1.2 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BRUNAUER – EMMETT - TELLER (BET)

De modo a verificarmos a influência da preparação, será calculada, teoricamente, a suposta área superficial específica de uma mistura física (S_{MF}) entre a alumina e o óxido de nióbio para cada catalisador. Assim, por exemplo, para o 10NA, S_{MF} é igual a 203,7, que é o resultado da aplicação da seguinte equação:

$$S_{MF} = \{ 13,8 * S_{BET}(Nb_2O_5) + 86,2 * S_{BET}(Al_2O_3) \} / 100$$

A tabela IV.2 e a figura IV.1 apresentam os resultados das análises de área específica BET e os valores correspondentes para mistura física.

TABELA IV.2 – Resultados de BET

Catalisadores	Teor real de Nb_2O_5 (%)	S_{BET} (m^2/g)	S_{MF} (m^2/g)
		231,97	231,97
Al_2O_3	0	229,47	215,85
5NA	7,7	212,41	203,07
10NA	13,8	160,5	172,5
20NA	28,4	22,57	22,57
Nb_2O_5	100	174,50 **	---
Ác.Nb	---		

a: A análise será determinada posteriormente

b: Análise realizada com pré-tratamento à 200 °C sob vácuo durante a noite

Verifica-se que a adição de nióbio provoca uma diminuição da área específica dos catalisadores. Estes resultados estão coerentes com aqueles encontrados por SOARES [19] para o mesmo sistema.

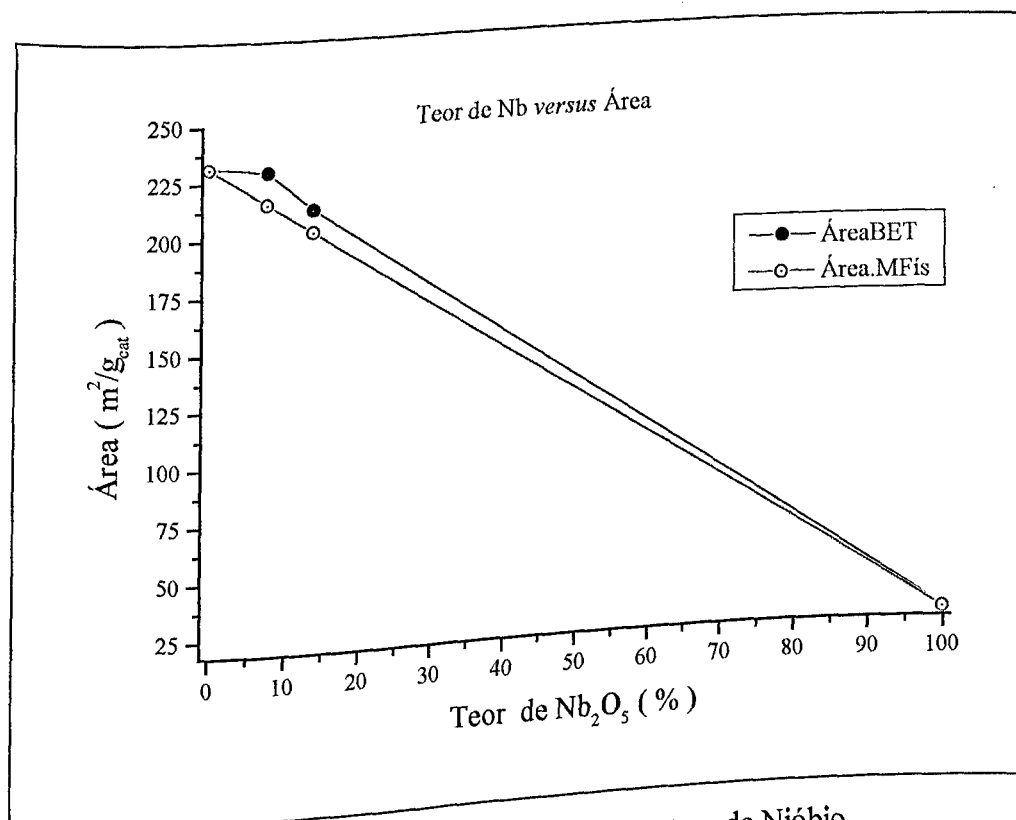


FIGURA IV.1 - Evolução da Área Específica com o teor de Níbio

A figura IV.1 mostra a evolução das áreas com a quantidade de níbio impregnada.

Pode-se também observar, claramente, que as áreas BET obtidas não correspondem aos valores relacionados se os sistemas tivessem sido preparados como simples mistura física. Os valores encontrados na primeira são maiores do que os esperados caso o método de preparo fosse apenas uma mistura física. Isto indica que os catalisadores foram bem preparados e que, realmente, houve um processo de interação entre o Nb₂O₅ e a Al₂O₃, ao contrário de uma precipitação preliminar.

IV.1.3 - ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA – ERD

IV.1.3.a – Espectros do Sistema Nb₂O₅/Al₂O₃

Os espectros de ERD dos sistemas a%Nb₂O₅/Al₂O₃ estão ilustrados na figura IV.2 e foram obtidos pela subtração do espectro da Al₂O₃.

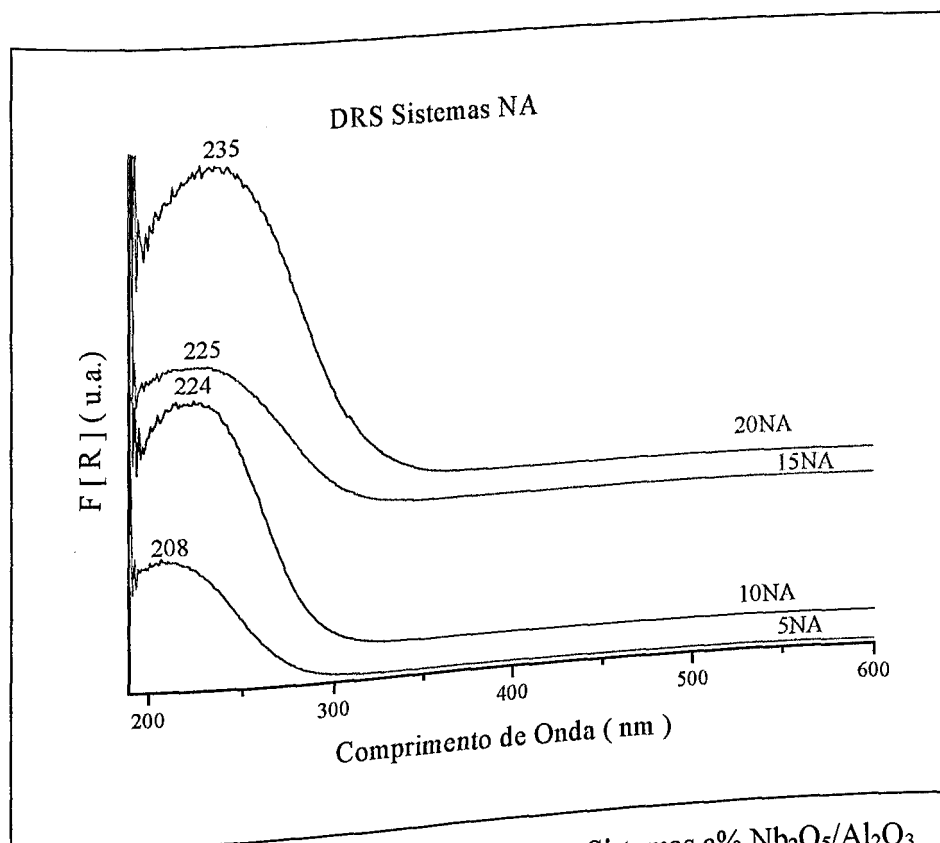


FIGURA IV.2 - Espectro de ERD dos Sistemas a% Nb₂O₅/Al₂O₃

Nota-se um deslocamento das bandas para números de onda maiores com o aumento do teor de Nb₂O₅. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Soares [19], que também realizou análises de ERD usando o mesmo sistema Nb₂O₅/Al₂O₃ e atribuiu às bandas encontradas a espécies de óxido de nióbio octaédricas bidimensionais distorcidas. Além disso, segundo o autor, à medida que o grau de polimerização do óxido de nióbio suportado aumenta, ocorre um deslocamento do comprimento de onda. Como os sistemas são semelhantes, é possível atribuir às bandas da figura IV.2 às mesmas espécies octaédricas de óxido de nióbio (NbO₆). Da mesma forma, pode-se dizer que o grau de polimerização destas espécies aumentaram com o teor de Nb₂O₅.

IV.1.3.b – Espectros dos Catalisadores Pd-a% Nb₂O₅/Al₂O₃

A figura IV.3 apresenta os espectros dos catalisadores obtidos nas análises de ERD, que foram encontrados subtraindo-se os espectros dos respectivos sistemas Nb₂O₅/Al₂O₃.

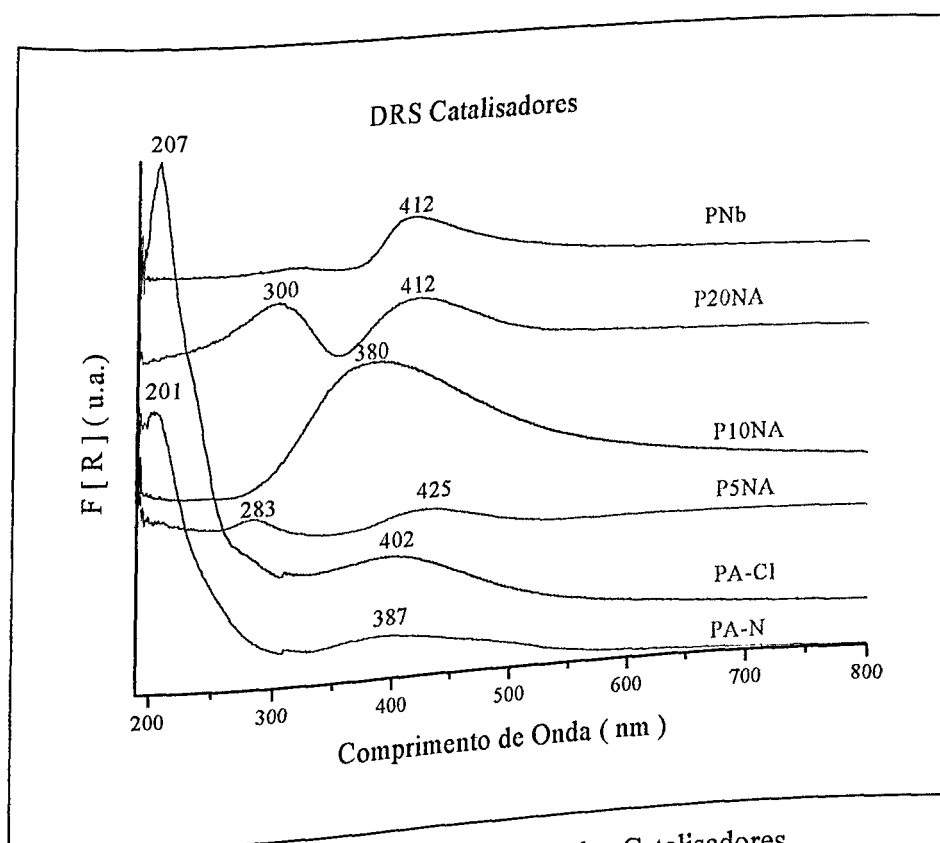


FIGURA IV.3 - Espectro de ERD dos Catalisadores

Os espectros dos catalisadores Pd/ Al_2O_3 provenientes dos precursores PdCl_2 e $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ apresentaram duas bandas situadas a 207 e 402 nm vindo do PdCl_2 e, a 201 e 387 nm com $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. As bandas situadas a 207 e 201 nm podem ser atribuídas, segundo RAKAI et al. [31], à transferência de cargas (TC) entre os ligantes Cl^{2-} e NH_3 , respectivamente, com o paládio ou o próprio “suporte”.

As bandas situadas a 402 nm e 387 nm, de transição d-d, estão relacionadas, provavelmente, à “clusters” de PdO, ou a complexos do tipo $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$, respectivamente. Segundo RAKAI et al. [28], “clusters” de PdO podem ter bandas situadas a 380 nm e complexos do tipo $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$ apresentam bandas de transição d-d a 420 e a 380 nm, respectivamente.

Com a adição de 5% Nb_2O_5 , verifica-se a presença de duas bandas: a 283 e a 425 nm. Esta última, tal como a banda do catalisador Pd/ Al_2O_3 a 402 nm, deve-se a “clusters” de PdO. O deslocamento observado, deve-se a uma maior interação com o “suporte” ou a um maior grau de polimerização de complexos polinucleares (RAKAI [28] e LOPEZ [30]).

Por outro lado, a banda a 283 nm pode estar relacionada com uma banda de TC entre o ligante Cl^{2-} e o Pd^{+2} .

Com o aumento do teor de nióbio para 20%, verifica-se o deslocamento destas duas bandas para 300 e 412 nm, Tal comportamento foi também observado por NORONHA et al. [31] em sistema semelhante ao do presente trabalho: 1%Pd-a%Nb₂O₅/Al₂O₃. Segundo os autores, a banda com menor comprimento de onda estaria relacionada com uma banda de transferência de carga do cloro mas, principalmente, com a fração de alumina exposta, onde a presença do cloro tem maior intensidade.

As diferenças nas posições das bandas, apresentadas no presente trabalho e no de NORONHA et al. [31], devem-se ao menor teor de paládio (1%) e à menor área de alumina (180 m²/g) usados nos catalisadores de NORONHA et al. Esta interpretação está coerente com a evolução do espectro, quando analisamos o catalisador Pd/Nb₂O₅. Neste, praticamente uma banda é visível; àquela referente ao PdO situada 412 nm.

O catalisador P10NA apresenta uma única e intensa banda situada a 380 nm, intermediária às duas que vinham sendo observadas no sistema. É provável que esta banda seja oriunda de complexos polinucleares de PdO formados após o processo de calcinação de Pd(H₂O)₄⁺² [28].

Pode-se propor que tal situação é atingida após completa cobertura da superfície da alumina com Nb₂O₅ bem disperso, o que leva à formação destes complexos de paládio observados em P10NA. Com o aumento do teor de Nb₂O₅, no caso do 20NA, o Nb₂O₅ se aglomera deixando mais alumina exposta.

IV.1.4 - ANÁLISES DE REDUÇÃO DE H₂ À TEMPERATURA PROGRAMADA - RTP

A figura IV.4 apresenta os perfis de redução dos catalisadores nas análises de RTP até 1273K.

Verifica-se a presença de três picos principais na maioria dos catalisadores, exceto com o catalisador PA. O primeiro pico surge a baixa temperaturas, entre 400 e 515 K, e pode ser atribuído à redução dos complexos envolvendo óxido de paládio, vistos por ERD. Esta interpretação está coerente com as de diversos trabalhos reportados na literatura [22; 23; 32; 33]. Pelas áreas obtidas nestes picos, apesar de não se ter calculado o número de moles de hidrogênio consumido, pode-se dizer que a maioria do paládio se reduz a temperaturas acima de 373 K (exceto em Nb₂O₅).

Comparando-se com o catalisador PA, o terceiro pico, com temperatura acima de 830 K, pode ser atribuído à redução do óxido de nióbio, pois se trata de um óxido redutível. Já

o segundo pico de redução, entre 655 e 670 K, provavelmente, refere-se à redução de uma “mistura” das duas fases (paládio e nióbio). Contudo, não pode ser descartada a hipótese deste pico ser referente à absorção e adsorção de H_2 pelo paládio, tal como foi visto em CHANG et al. [21].

Verifica-se que o catalisador PA apresenta pico de redução de paládio a 412 K e o catalisador PNb a 515 K. Há um deslocamento na temperatura de redução modificando-se o suporte.

Observa-se um deslocamento no pico a temperatura mais elevada, relativa à redução do nióbio: a temperatura diminui com o aumento do teor de nióbio dos catalisadores. Para PNb a 1273 K, para 1215 K com o catalisador P20NA e 833 K para o catalisador P5NA. Isto pode sugerir que há uma “interação” com o metal mais forte no catalisador com menos teor de nióbio.

Vale ressaltar que, pelos perfis apresentados, pode-se considerar todo paládio reduzido à 573 K com pouco, ou nenhum, Nb_2O_5 reduzido, o que demonstra a eficiência da metodologia de ativação utilizada.

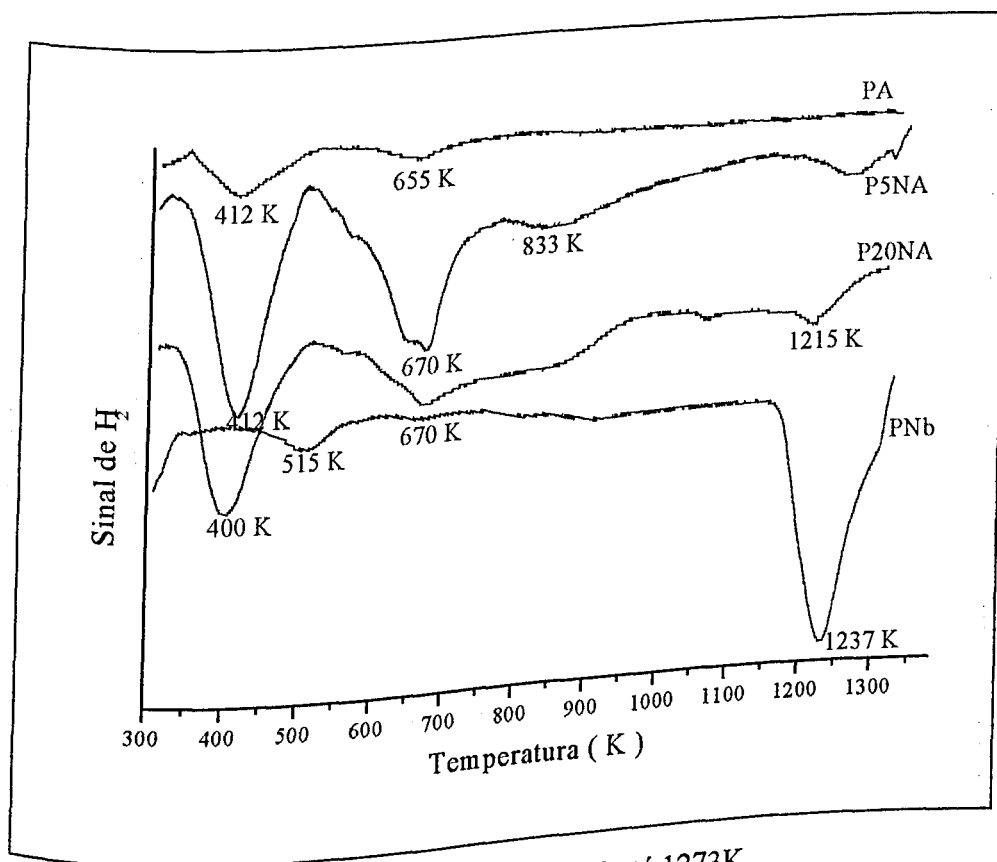


FIGURA IV.4 – RTP até 1273K

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ATIVOS

IV.2.1 - ANÁLISES DE QUIMISSORÇÃO E DTP DE NH_3 – SÍTIOS ÁCIDOS

A tabela IV.3 a seguir, apresenta os consumos de amônia durante as quimissorções e a quantidade dessorvida durante as DTPs de NH_3 . As figuras IV.5, IV.6 e IV.8 apresentam os perfis de dessorção dos catalisadores e dos suportes.

Verifica-se um aumento no consumo de NH_3 com o aumento do teor de nióbio, aparecendo um máximo em 10NA ($1,25 \text{ mol NH}_3 \cdot 10^{-3} / \text{g}_{\text{cat}}$). Com os sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, o consumo de NH_3 cai drasticamente para teores acima de 10NA. Nota-se, então, que o suporte 10NA é o que possui maior quantidade de sítios ácidos expostos; sendo maior até mesmo que o ácido nióbico ($0,92 \text{ mol NH}_3 \cdot 10^{-3} / \text{g}_{\text{cat}}$). Entretanto, se a evolução do número de moles com a massa de Nb_2O_5 presente ou com a área superficial específica existente for considerada, obtém-se diferentes perfis (com máximos diferentes). Por exemplo, se for considerado pelo primeiro critério, massa de Nb_2O_5 , o “suporte” 5NA é o que apresenta maior acidez; já pelo segundo critério, densidade de sítio (por m^2), verifica-se um aumento linear de acidez até o Nb_2O_5 . Deve-se ressaltar que o 20NA pode apresentar um máximo de densidade de sítios.

O comportamento acima descrito foi observado tanto para o consumo de amônia pelos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, como pelos catalisadores $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Contudo, os catalisadores P10NA e P20NA tiveram praticamente a mesma quimissorção ($0,87$ e $0,86 \text{ mol NH}_3 \cdot 10^{-3} / \text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente), e o catalisador com 100% de nióbio um consumo bastante baixo ($0,24 \text{ mol NH}_3 \cdot 10^{-3} / \text{g}_{\text{cat}}$).

Da mesma forma que para o suporte, o catalisador com 5% de Nb_2O_5 quimissorveu mais por grama de Nb_2O_5 existente.

Analisando os óxidos Nb_2O_5 e Al_2O_3 nota-se que há uma maior quantidade de sítios ácidos por grama de catalisador presentes no segundo; o cálculo por área, por sua vez, indica mais sítios ácidos presentes no óxido de nióbio. Contudo, percebe-se que os sítios presentes no óxido de nióbio são mais fortes, já que possuem uma maior temperatura de dessorção que os sítios presentes em Al_2O_3 , o que pode ser observado nas figuras IV.5 e IV.6.

TABELA IV.3 – Número de moles de NH_3 Quimissorvidos e Dessorvidos

	n_{NH_3} Quimissorvida			n_{NH_3} Dessorvida (mol/g _{cat})*10 ⁻³	Diferença entre Quimissorção e Dessorção (mol/g _{cat})*10 ⁻³
	n_{NH_3} quim. Mol/g _{cat} *	$n_{\text{NH}_3}/\text{Nb}$ Mol/g _{Nb} *	$n_{\text{NH}_3}/\text{área}$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$		
Al_2O_3	0,62	---	2,67	0,37	0,25
5NA	0,84	21,81	3,66	0,97	(-)0,13
10NA	1,25	9,08	5,88	0,53	0,72
20NA	0,83	5,83		0,76	0,07
Nb_2O_5	0,14	0,28	6,20	0,08	0,05
Ac.Nióbico	0,92	---	5,27	0,62	0,30
PA – Cl	0,43	---	1,85	0,32	0,11
PA – N	0,40	---		0,30	0,10
P5NA	0,65	16,95	2,83	0,91	(-)0,27
P10NA	0,87	12,62	4,10	0,64	0,23
P20NA-300	0,86	6,07		0,98	(-)0,12
P20NA-500	1,04	7,36		0,76	0,28
PN	0,24	0,48	1,06	0,26	(-)0,02
Pac.Nb	0,10	---	0,57	0,09	0,01

* mol de NH_3 * 10⁻³

Verifica-se, pela tabela acima e figura IV.8, que o sistema 10NA é o que possui a maior quantidade de amônia quimissorvida irreversivelmente abaixo de 573 K. O mesmo ocorre com P10NA, que também apresenta maior proporção de amônia não dessorvida até 573 K. Isto indica a presença de sítios ácidos mais fortes nestes catalisadores.

Observa-se que a adição de paládio aos suportes contendo pouco Nb_2O_5 provoca uma diminuição na acidez do sólido. Isto, provavelmente, ocorre por causa da perda de sítios ácidos da alumina após a impregnação do paládio, uma vez que a alumina apresenta mais sítios ácidos que o Nb_2O_5 .

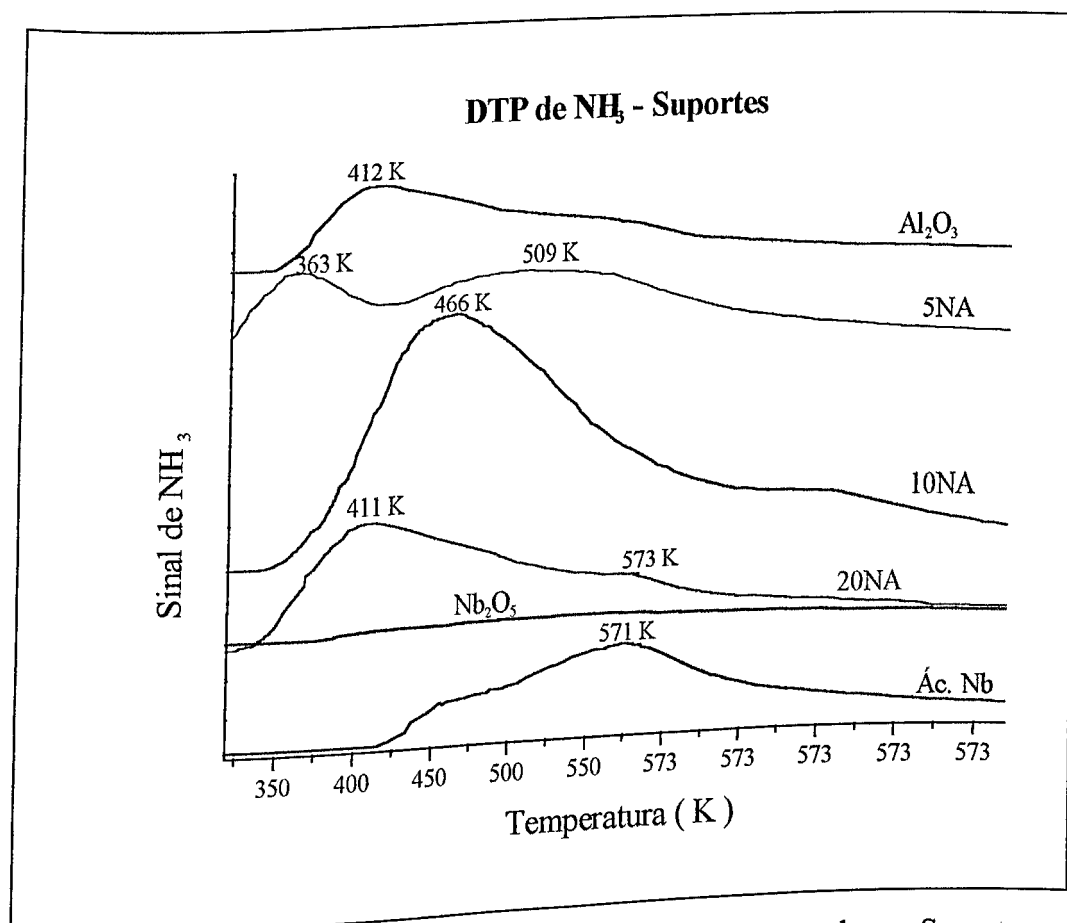


FIGURA IV.5 – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada nos Suportes

Este resultado é comprovado ao se analisar que a acidez do 20NA e do Nb_2O_5 são próximas à do P20NA e do PNB, respectivamente.

Nota-se, na figura IV.5, a presença de sítios fortemente ácidos no suporte Nb_2O_5 devido à alta temperatura de dessorção de amônia, o que também acontece com ácido nióbico; ambos têm dessorção em torno de 571 K, apesar de não estar tão nítido para o Nb_2O_5 .

ambos têm dessorção em torno de 571 K, apesar de não estar tão nítido para o Nb_2O_5 . Analisando-se os perfis de DTP de NH_3 dos catalisadores e suportes, observa-se que com a adição de paládio há o aparecimento de um segundo pico de dessorção. Havendo, ainda, uma queda na temperatura de dessorção do primeiro pico nos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, que é mais acentuada com relação ao suporte 10NA, de 466 K para 407 K. Esse fato pode estar relacionado com a presença de grupos cloretos provenientes do precursor de paládio, ou mesmo do próprio paládio, e que podem estar influenciando na força ou nos tipos de sítios ácidos presentes na superfície do catalisador.

A influência dos grupos cloretos fica evidenciada quando se compara os perfis de DTP- NH_3 dos catalisadores PA-N e PA-Cl na figura IV.7

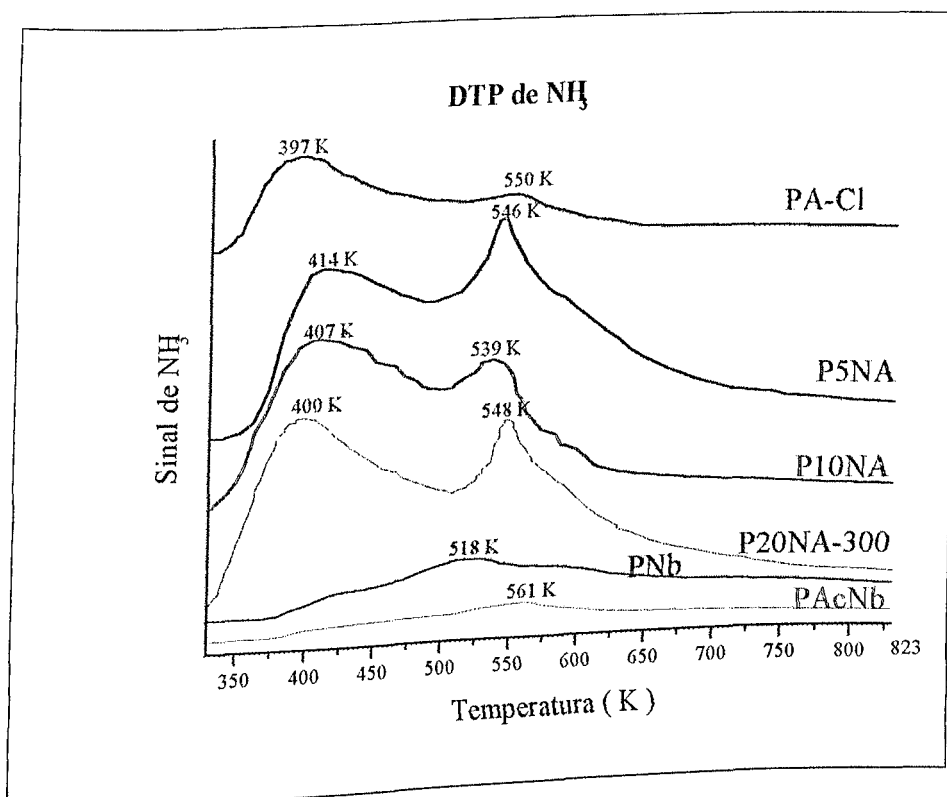


FIGURA IV.6 – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada nos Catalisadores

A influência do efeito SMSI na acidez pode ser observada no catalisador P20NA, que foi submetido à redução a 573 K com H_2/He e a 773 K com H_2 puro. A influência das condições de redução na acidez é claramente mostrada no perfil de DTP do catalisador, figura IV.8. Com a redução à temperatura mais baixa há um pico de dessorção a 407 e outro a 548 K, já para uma redução à alta temperatura provoca o aparecimento de apenas um pico de dessorção a 538 K, o que pode ser o resultado de sítios mais homogêneos e mais fortemente ácidos na superfície do catalisador. Além disso, observa-se pela tabela IV.3 que houve maior consumo de amônia com o aumento da temperatura de redução, isto pode ser relativo à acidez das espécies de óxido de nióbio parcialmente reduzidas, ou de outras formadas devido à redução à alta temperatura.

Apesar da diferença entre as técnicas de caracterização de acidez usadas entre o presente trabalho e outras que constam na literatura [16; 19; 34], verifica-se uma tendência semelhante na evolução dos sítios ácidos. Há a presença de um máximo em 10NA (que pode estar relacionado com sítios ácidos de Lewis) e um aumento na acidez com o teor de Nb_2O_5 (que pode estar relacionado com os sítios ácidos de Brønsted).

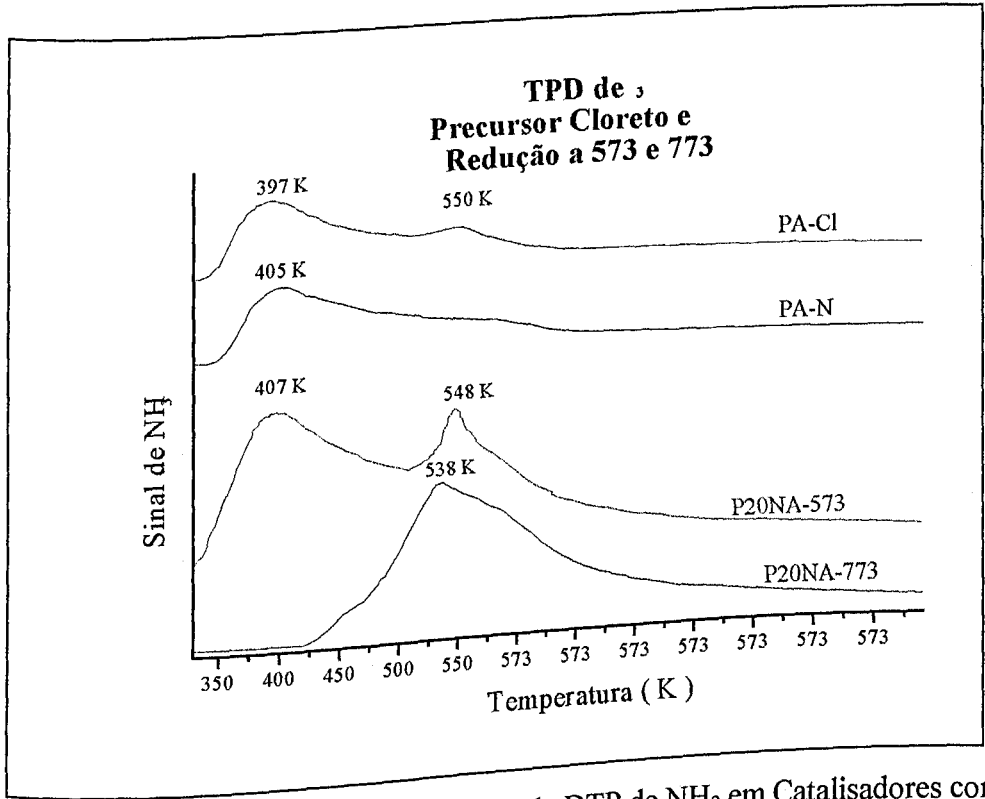


FIGURA IV.7 – Comparação entre os Perfis de DTP de NH₃ em Catalisadores com Precursores Cloreto e Nitrato e entre Catalisadores Reduzidos a 573 e a 773 K.

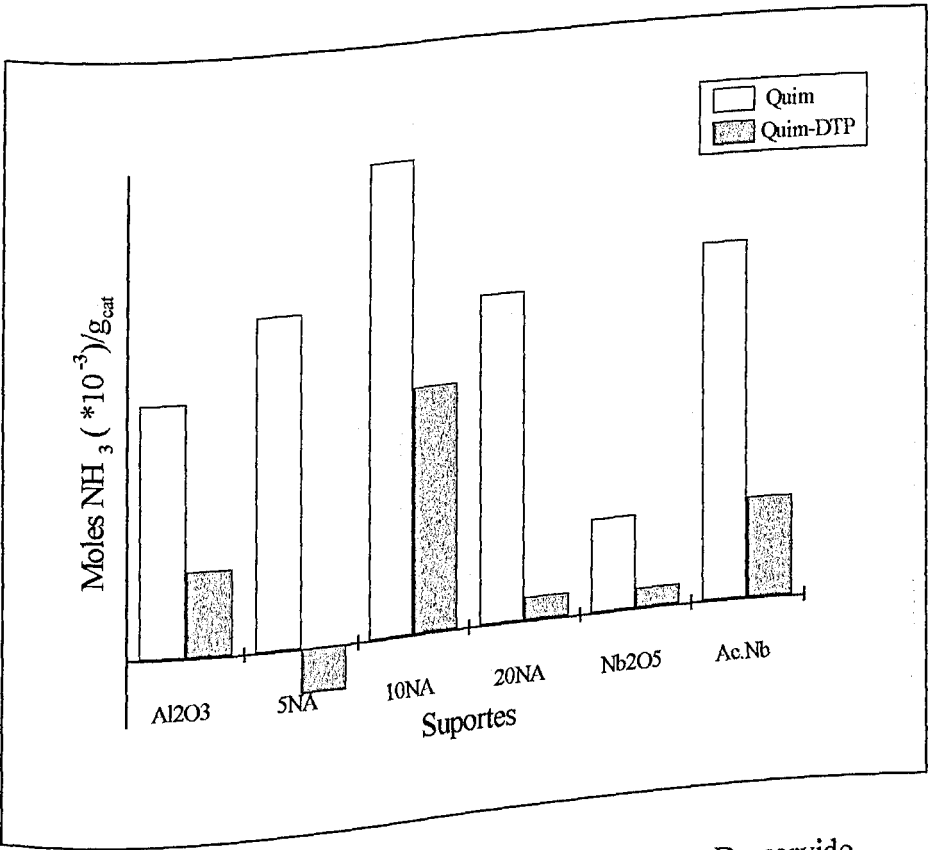


FIGURA IV.8 – NH₃ Quimissorvido e NH₃ não Dessorvido

IV.2.2 - ANÁLISES DE QUIMISSORÇÃO E DTP H₂ - SÍTIOS METÁLICOS

Na tabela IV.4 constam os resultados da quimissorção e dessorção de H₂ a temperatura programada dos catalisadores e na figura IV.9 pode-se observar os perfis desta dessorção.

Os valores observados de H₂ quimissorvido revelam a preparação de paládio com dispersão variada. Os catalisadores PA e P5NA mostraram ser o menos e o mais dispersos, 36,32 e 93,15%, respectivamente. A evolução apresentada com o teor de Nb₂O₅, com a presença de um máximo, deve-se provavelmente, à formação de diferentes complexos precursores após a calcinação, tal como foi revelado pelos espectros de ERD.

Os valores encontrados aqui são mais elevados do que aqueles apresentados em outros trabalhos, como NORONHA et al. [22; 31] Estas diferenças podem ser devidas a diversos fatores, como por exemplo:

- menor teor de Pd usado neste trabalho;
- maior área superficial da alumina;
- o uso de técnicas diferentes – quimissorção dinâmica versus estática.

Pelos perfis de DTP, figura IV.9, observa-se a presença de dois picos principais de dessorção de hidrogênio em todos os catalisadores: o primeiro a baixa temperatura, entre 492 e 520 K, e o segundo a alta temperatura, de 663 a 724 K. Nota-se que, com o aumento do teor de nióbio, há um deslocamento positivo da temperatura do primeiro pico de dessorção, com um máximo de intensidade em torno de 517 K para o catalisador P10NA.

TABELA IV.4 – Resultados da Quimissorção e Dessorção de H₂ – Dispersão de Pd

Catalis.	Teor de Pd (%)	Quimissorção		Dessorção – DTP				
		H ₂ /g _{cat} ^a	Dp (%)	Pico 1		Pico 2	Razão P2/P1	Total ^b H ₂ /g _{cat} ^a
				H ₂ /g _{cat} ^a	Dp (%)	H ₂ /g _{cat} ^a		
PA-Cl	0,80	13,68	36,32	2,29	6,08	15,60	6,81	17,89
P5NA	0,39	17,09	93,15	12,33	67,21	30,85	2,50	43.68
P10NA	0,57	20,67	77,09	15,93	59,42	9,16	0,58	25.09
P20NA-3	0,54	12,54	49,68	11,04	43,76	19,75	1,79	30.79
P20NA-5	0,54	0,79	3,12	0,15	0,60	0,63	4,20	0.78
PNb	0,49	11,79	51,19	8,23	35,72	6,04	0,73	14.27

a : valores em □ moles de H₂ por grama de catalisador
b : soma do número de moles dessorvidos no primeiro e no segundo picos de DTP

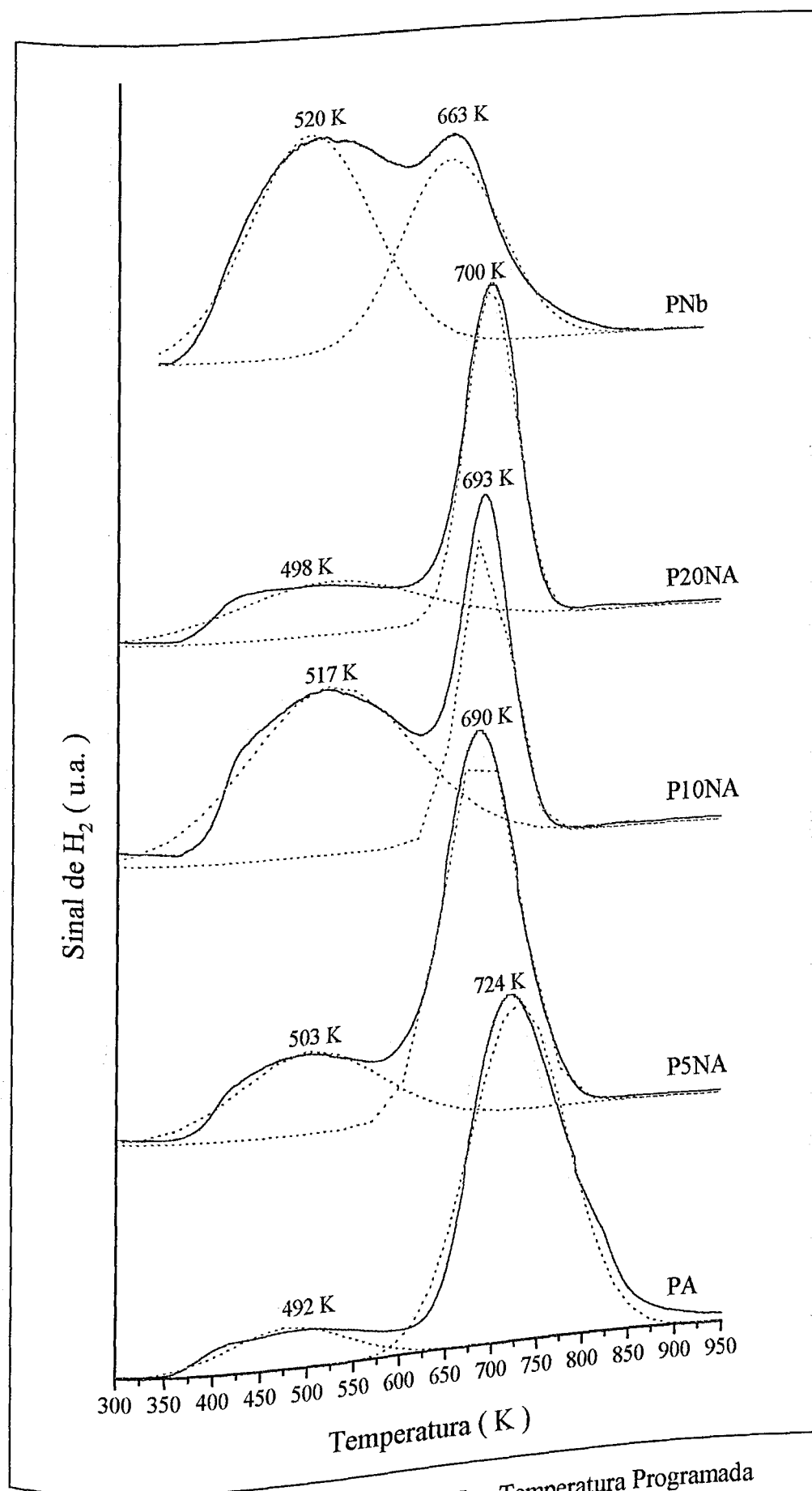


FIGURA IV.9 – Dessorção de H_2 a Temperatura Programada

Em relação ao segundo pico de dessorção de hidrogênio, é possível observar que também ocorre uma variação na intensidade de dessorção e um deslocamento da temperatura com o teor de nióbio. A temperatura cai de 724 K com PA para 690 e 693 K nos catalisadores com 5 e 10% de Nb_2O_5 , respectivamente, aumentando a partir deste último para 700 K no catalisador com 20% de Nb_2O_5 .

A evolução dos valores de H_2 dessorvidos no primeiro e no segundo pico seguem o mesmo comportamento em relação à temperatura de dessorção: máximo e mínimo no catalisador P10NA e P5NA, respectivamente. Naturalmente, a razão entre as intensidades dos dois, vide tabela IV.4, revela este mínimo em P10NA.

A presença de dois picos de dessorção também foi reportada por RIECK e BELL [27; 28] em sistemas Pd/ TiO_2 e Pd/ SiO_2 e por DYBOWSKI et al. [35] no sistema Rh/ TiO_2 . Estes autores atribuíram o pico situado à temperatura mais alta à decomposição de grupos hidroxilas da superfície do suporte. Tal conclusão pode justificar o comportamento dos perfis obtidos nesta dissertação. Uma vez que os catalisadores foram reduzidos à 573 K, e que foi observado uma cobertura maior da alumina no catalisador P10NA, o qual apresentou o segundo pico menos intenso, então, o pico à temperatura mais alta pode ser devido à decomposição das hidroxilas da alumina.

Entretanto, não se pode descartar que o H_2 dessorvido a temperaturas mais altas possa ser devido a outros fatores. BECK e WHITE [26] atribuíram o segundo pico, a alta temperatura, à dessorção de hidrogênio quimissorvido no suporte parcialmente reduzido, TiO_x . Este comportamento não está muito coerente com o que foi observado no presente trabalho pois, além da redução utilizada não proporcionar uma significativa redução do suporte, as maiores intensidades (maiores quantidades de H_2 dessorvido) deste pico se dão nos catalisadores com menor teor de Nb_2O_5 .

Analisando a evolução dos valores de H_2 dessorvidos à baixa temperatura – primeiro pico – relacionado, principalmente, ao Pd, verifica-se o mesmo comportamento daquele observado pelos valores de quimissorção. Porém, agora com menores magnitudes.

Assim, os valores de dispersão do paládio obtidos pela dessorção de H_2 do primeiro pico podem estar mais coerentes com a realidade pois se assemelham mais aos valores encontrados na literatura [22] e não levam em consideração o possível H_2 proveniente de “spillover” existente durante a quimissorção.

Comparando-se o consumo de hidrogênio quimissorvido e os perfis de dessorção para o catalisador P20NA reduzido a 573 K e 773 K, nota-se que, neste último, há uma queda na capacidade quimissorativa. Pouco hidrogênio foi consumido, saindo parte a baixa

temperatura e parte a temperatura final da DTP, assim pode-se observar a presença de sítios fracos e de sítios fortes de paládio no catalisador, como ilustrado na figura IV.10.

Há, também, uma queda na temperatura de dessorção do primeiro pico e um grande aumento na temperatura do segundo para o catalisador reduzido a temperatura mais elevada com H_2 puro. Esta diferença está relacionada com a maior extensão do efeito SMSI no catalisador P20NA-500. Verifica-se que, neste caso, o segundo pico de dessorção não é relativo a hidroxilas, já que devem ter sido eliminadas durante os tratamentos prévios efetuados.

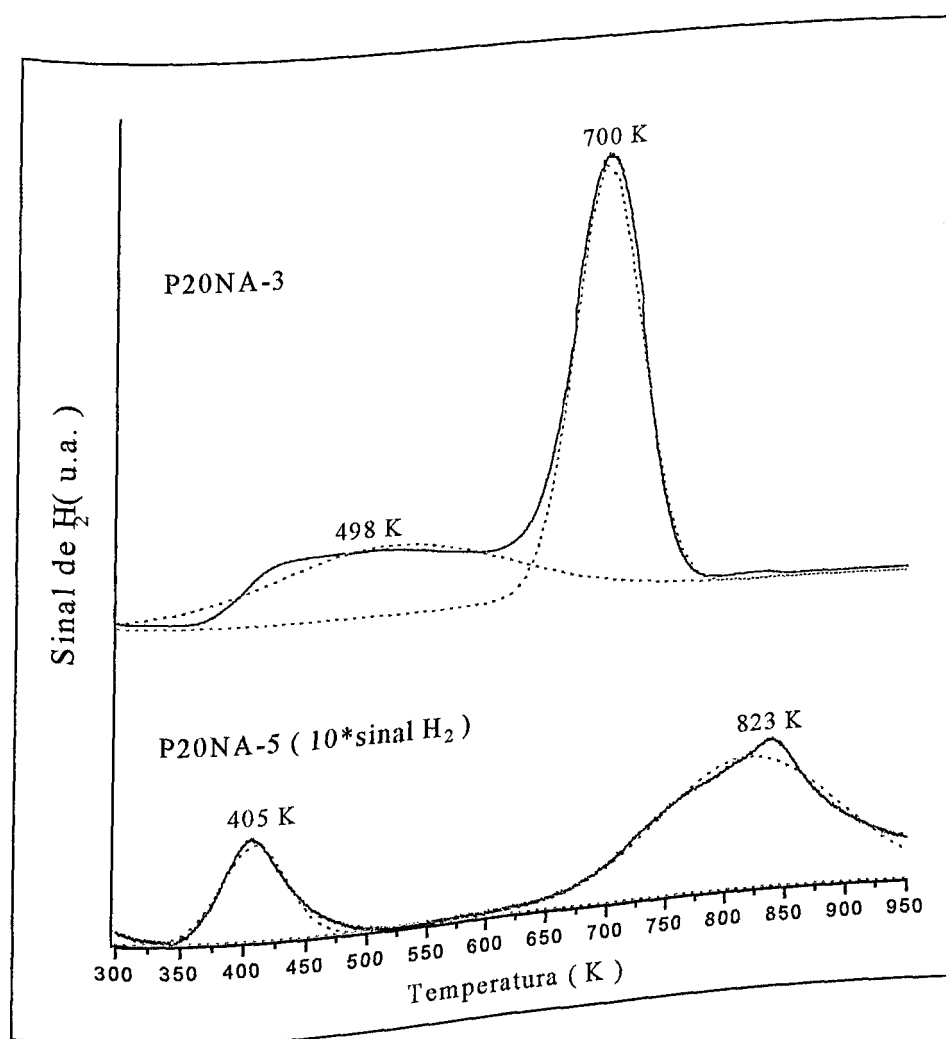


FIGURA IV.10 – DTP de H_2 em Catalisadores P20NA Reduzidos a 573 K com H_2/He e a 773 K com H_2 puro

IV.3 – TESTES REACIONAIS

IV.3.1 – CONVERSÃO E RENDIMENTO DOS CATALISADORES

Os resultados de conversão de acetona, rendimento em MIBK e razão MIBK/ISO estão ilustrados nas figuras IV.11, IV.12 e IV.13. Verifica-se que há um aumento inicial na conversão para todos os catalisadores, ou seja, um período de indução.

Na tabela IV.5 constam os valores, no regime estacionário, de conversão de acetona e de rendimento das reações efetuada com $R_n = 0,31$ e $WHSV = 7,3 \text{ h}^{-1}$, para os catalisadores com diferentes teores de Nb_2O_5 . Observa-se que a maior conversão é alcançada com o catalisador PA e a menor com PNb, 54,29 e 5,04 %, respectivamente, já o melhor rendimento é alcançado no catalisador P20NA (62,09 %), e os menores valores com PNb (5,48 %) e PAcNb (5,21 %).

O rendimento em MIBK com o tempo de reação está ilustrado na figura IV.12 e a razão entre o rendimento de MIBK e de ISO, pode ser verificada na figura IV.13.

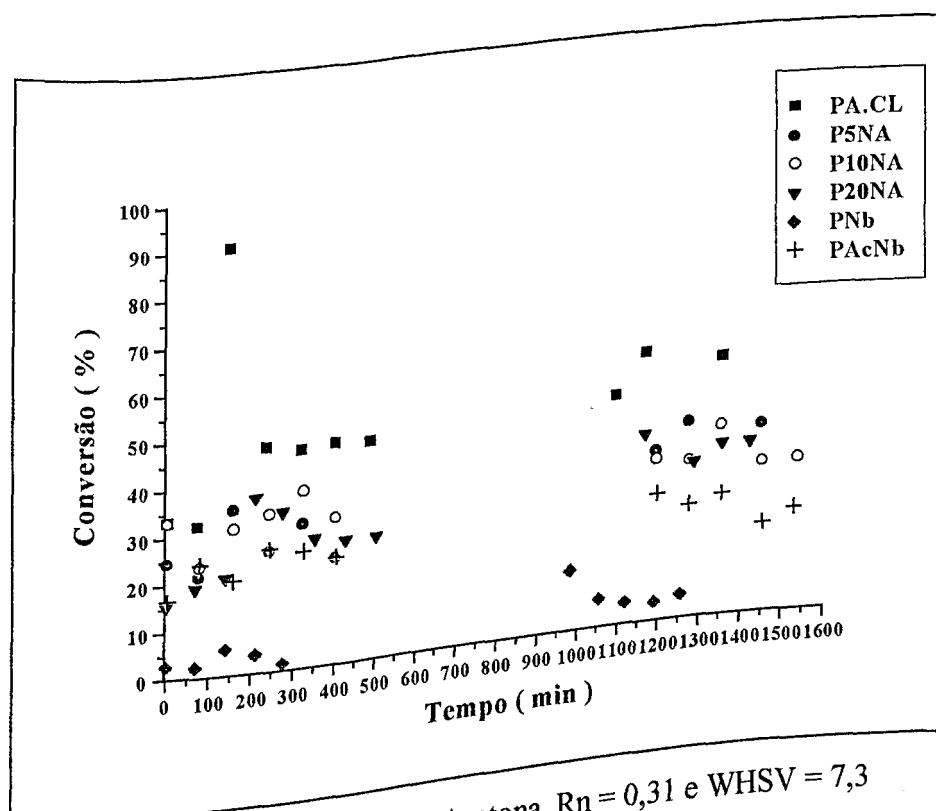


Figura IV.11 – Conversão da Acetona, $R_n = 0,31$ e $WHSV = 7,3$

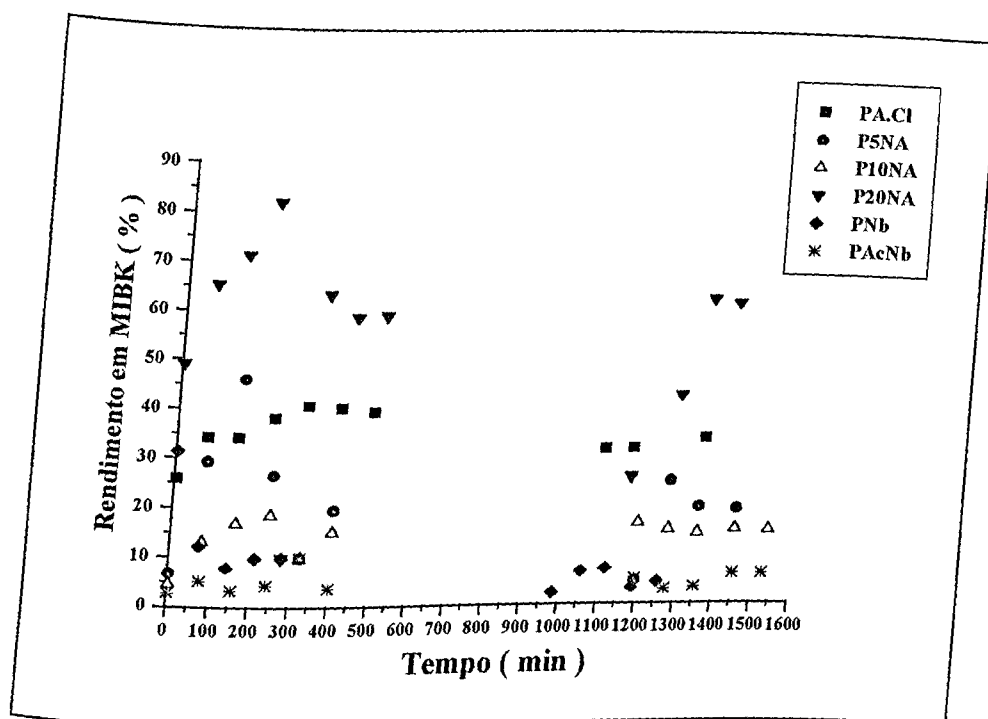


Figura IV.12 – Rendimento a MIBK

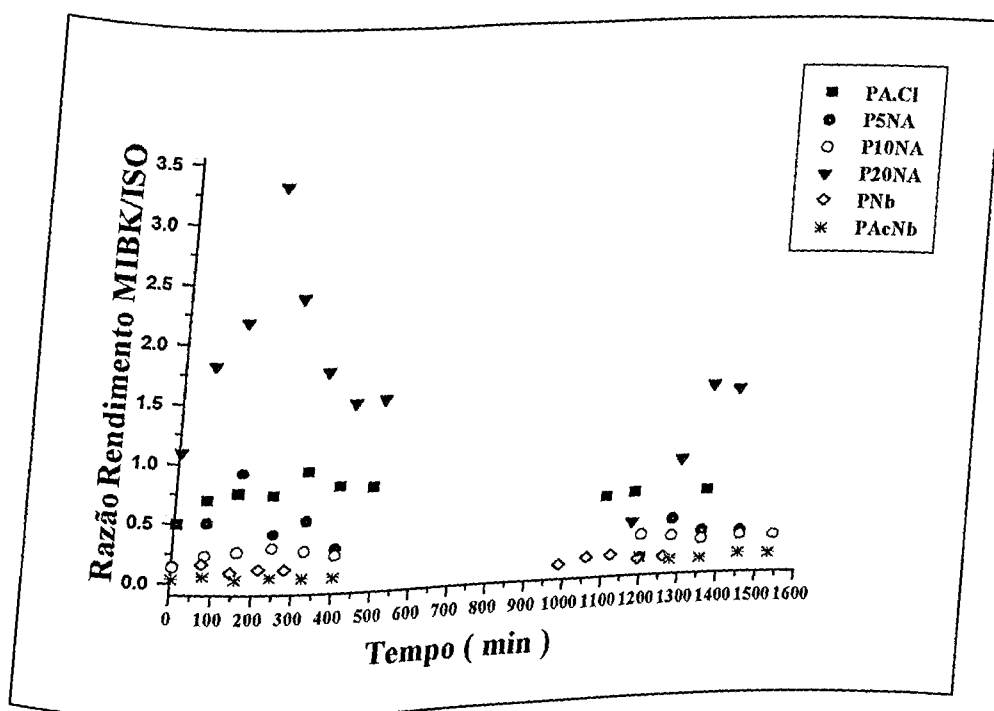


Figura IV.13 – Razão MIBK/ISO

TABELA IV.5 – Conversão e Rendimento para Diferentes Teores de Nb₂O₅ – Reações a 200°C, 1 atm, Rn=0,31, WHSV=7,3

Cat,	X _{Ac} (%)	Rendimento (%)							nPd μmol H ₂ /g _{cat}	NA μmol NH ₃ /g _{cat}	nPd/Na
		C3	ISO	2MP	MIBC	MIBK	MSO	DIBK			
PA	54,29	2,38	53,50	1,35	4,34	32,31	8,96	4,52	14	43	0,32
P5NA	41,33	2,95	70,90	1,18	3,22	21,41	1,74	2,29	17	65	0,27
P10NA	32,59	5,53	66,20	1,89	11,80	15,02	0,67	3,82	21	87	0,24
P20NA	37,11	0,76	41,50	1,09	0,39	62,09	2,89	0,55	13	86	0,15
PNb	5,04	4,36	89,39	0,00	0,67	5,48	0,00	0,00	12	24	0,49
PAcNb	22,41	1,49	89,16	0,20	2,78	5,21	0,62	0,13	----	10	---

TABELA IV.6 – Conversão e Rendimento para os Diferentes Precursores de Pd – Reações a 200°C, 1 atm, Rn=0,31, WHSV=7,3

Cat,	X _{Ac} (%)	Rendimento (%)							NA μmol NH ₃ /g _{cat}
		C3	ISO	2MP	MIBC	MIBK	MSO	DIBK	
PA-Cl	54,29	2,38	53,50	1,35	4,34	32,31	8,96	4,52	43
PA-N	40,45	1,66	59,72	0,76	5,10	26,57	9,83	2,21	40

TABELA IV.7 – Conversão e Rendimento – Efeito SMSI– Reações a 200°C, 1 atm, Rn=0,31, WHSV=7,3

Cat.	X _{Ac} (%)	Rendimento (%)							nPd μmol H ₂ /g _{cat}	NA μmol NH ₃ /g _{cat}	nPd/Na
		C3	ISO	2MP	MIBC	MIBK	MSO	DIBK			
P20NA-3	37,11	0,76	41,50	1,09	0,39	62,09	2,89	0,55	12,54	86	0,15
P20NA-5	50,87	2,24	64,88	0,91	6,01	17,36	8,34	5,27	0,79	104	0,008

TABELA IV.8 – Conversão e Rendimento para os Diferentes Teores de Nb₂O₅ e Rn (0,31 e 1,47) – Reações a 200°C, 1 atm, , WHSV=7,3

Cat,	X _{Ac} (%)	Rendimento (%)							nPd μmol H ₂ /g _{cat}	NA μmol NH ₃ /g _{cat}	nPd/Na
		C3	ISO	2MP	MIBC	MIBK	MSO	DIBK			
PA-0,31	54,29	2,38	53,50	1,35	4,34	32,31	8,96	4,52	13,68	43	0,32
PA-1,47	24,35	0,51	96,96	0,00	1,13	3,07	0,86	0,00			
P5NA-0,31	41,33	2,95	70,90	1,18	3,22	21,41	1,74	2,29	17,09	65	0,27
P5NA-1,47	44,94	3,27	81,46	0,72	8,69	8,76	1,69	1,43			
P20NA-0,31	37,11	0,76	41,50	1,09	0,39	62,09	2,89	0,55	12,54	86	0,15
P20NA-1,47	37,22	2,76	79,14	0,64	12,41	6,61	3,14	1,68			
PNb-0,31	5,04	4,36	89,39	0,00	0,67	5,48	0,00	0,00	11,79	24	0,49
PNb-1,47	33,45	20,78	72,55	1,96	11,80	2,62	0,20	0,00			

O catalisador mais seletivo em MIBK, como mostrado claramente na figura VI.12, o P20NA, apresentou conversão de 37,11% e rendimento em MIBK de 62,09%, produzindo 41,50% de isopropanol (valor mínimo encontrado para este subproduto). Já, o catalisador PA, mostrou a mais alta conversão de 54,29%, mas rendimento em MIBK de 32,31% e em ISO de 53,50%. Os subprodutos encontrados foram: isopropanol, MIBC, hidrocarbonetos leves (propano), DIBK, MSO e 2 metil pentano (2MP). PNB foi o catalisador com menos tipos de subprodutos, embora tenha sido pouco seletivo para MIBK.

Na tabela IV.5, além dos resultados de conversão e rendimento, estão listadas a densidade dos sítios metálicos (nPd) e ácidos (nA) e a razão entre os dois (nPd/nA).

Comparando os resultados encontrados para os catalisadores PA e P20NA, observa-se que estes possuem densidades de sítios metálicos próximas, (13,7 e 12,6, respectivamente), além de terem revelado os maiores rendimentos em MIBK, apesar do catalisador P20NA tenha apresentado praticamente o dobro do rendimento de PA. Esta diferença deve estar associada à acidez de ambos catalisadores, pois verifica-se que o P20NA tem exatamente o dobro de sítios ácidos presentes em PA. Estes resultados estão coerentes com os reportados na literatura, onde a seletividade de alguns catalisadores foi relacionada com a densidade de sítios ácidos e metálicos [1; 8; 9 e 39].

Com catalisadores 0,1%Pd/Nb₂O₅-H₂O, reação a 160 °C, 1 atm, LHSV = 2 h⁻¹ e pressão de H₂ de 20Kg/cm² com H₂, HIGASHIO e NAKAYAMA [1] descreveram que a reação de condensação aldólica da acetona procede via um mecanismo consecutivo, no qual MSO é primeiro transformado diretamente da condensação da acetona sobre os sítios ácidos, sendo, então convertido a MIBK por hidrogenação subsequente sobre Pd disperso no suporte. Neste mecanismo, DAA é um intermediário da formação de MSO. Os melhores resultados encontrados foram 92,5 % de rendimento em MIBK e conversão de acetona de 45,6 estabelecendo assim, as condições operacionais ótimas.

Os resultados encontrados nos testes catalíticos, tabela IV.5 estão de acordo com os que estes autores [1] obtiveram. No entanto, vale ressaltar que condições operacionais aqui empregadas foram mais drásticas, já que se acredita ser a temperatura de 160 °C a ideal, e não 200 °C, que termodinamicamente, é mais favorável a MIBK em detrimento da formação de isopropanol. Este fato é capaz de justificar os valores mais baixos de conversão e rendimento encontrados para a maioria dos catalisadores.

Os autores MELO et al. [9] utilizando Pt suportado em zeólitas na síntese de MIBK à 160°C, pressão de 1 atm, razão H₂/Acetona = 0,33, concluíram que há uma relação linear

entre a razão do número de centros metálicos acessíveis (n_{Pt}) e o número de sítios ácidos teóricos (n_A) e a atividade de hidrogenação do catalisador (medida pela hidrogenação do tolueno). Eles observaram que, com alta relação n_{Pt}/n_A , a transformação da acetona para MIBK ocorre através de mecanismo com etapa limitante sobre os sítios ácidos. A relação n_{Pt}/n_A foi considerada alta para valores acima de 0,015 (15 sítios metálicos por 1000 sítios ácidos, que é descrito como melhor valor nas condições operacionais utilizadas, rendendo um máximo de seletividade em MIBK e uma alta atividade residual - atividade após 265 min de reação). Os produtos de reação foram: MIBK, hidrocarbonetos leves (propano), MSO, 2MP e DIBK.

CHEN et al. [2] também observaram um aumento na seletividade em isopropanol com o aumento dos sítios metálicos em catalisadores de Pd e Ni suportados em hidrotalcitas Mg/Al. Segundo os resultados destes autores, a condensação aldólica da acetona é favorecida em sólidos com baixa densidade de sítios metálicos (o melhor resultado foi obtido para 18 μ moles de metal por grama de catalisador). CHEN et al. [2] descreveram que uma alta intensidade de sítios ácidos foi um fator positivo na reatividade dos catalisadores com 0,5%Pd/Mg/Al com razão Mg/Al = 2.

Os sítios ácidos mais ativos na reação da condensação aldólica da acetona devem ser os sítios de Brønsted, como foi relatado por PAULIS et al. [14] e PANOV e FRIPIAT [10]. Com o aumento do teor de óxido de nióbio, segundo JENGH e WACHS [33] e DAKTA et al. [20], há um aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted. De acordo com DAKTA et al. [20], a introdução de nióbio altera as características da superfície da alumina, que contém apenas sítios ácidos fortes de Lewis, criando novos sítios de Brønsted e diminuindo os de Lewis.

Então, é coerente o fato do catalisador P20NA possuir a maior acidez e conduzir à maior seletividade para MIBK, pois deve possuir mais sítios ácidos realmente ativos. A relação n_{Pd}/n_A é a menor para este catalisador

A acidez excessiva, ou melhor, sítios ácidos fortes, não apropriados para a reação podem levar a condensações aldólicas sucessivas da acetona formando produtos que depositem nos sítios ativos. O Nb_2O_5 como foi observado por PANOV e FRIPIAT [10], que apresenta tal comportamento.

A influência do cloro proveniente do precursor cloreto de paládio, na eficiência dos catalisadores foi avaliada comparando-se os testes realizados com o catalisador PA preparado

com precursor nitrato e cloreto. Os resultados obtidos constam na tabela IV.6 e estão ilustrados nas figuras IV.14 e IV.15.

Verifica-se que o catalisador PA-Cl teve conversão final um pouco maior que o PA-N. Na figura IV.14, onde estão ilustradas as conversões com o tempo reacional, observa-se que é pequena a diferença entre as duas conversões ao longo da reação. Esta diferença foi acentuada nos tempos finais de reação, pois PA-N apresentou uma queda na conversão, o que pode ser o indicio de que ele tenha começado a desativar, enquanto PA-Cl tem conversões finais que demonstram ainda sua atividade.

Quanto à seletividade, PA-Cl mostra maior rendimento em MIBK, tanto no regime estacionário, como ao longo do tempo. Este catalisador apresentou, também, uma menor quantidade de isopropanol do que PA-N. É possível que esta diferença na seletividade seja relativa à densidade de sítios ácidos presentes nos catalisadores, aquele com precursor cloreto tem 10 vezes mais sítios ácidos, que o catalisador preparado com precursor nitrato.

Com relação aos demais subprodutos, houve uma diferença muito pequena entre os dois precursores. Apenas em relação ao rendimento em DIBK é que se nota uma diferença "real", este apareceu em maior proporção no catalisador com precursor cloreto, PA-Cl teve um rendimento em MIBK duas vezes maior que o PA-N.

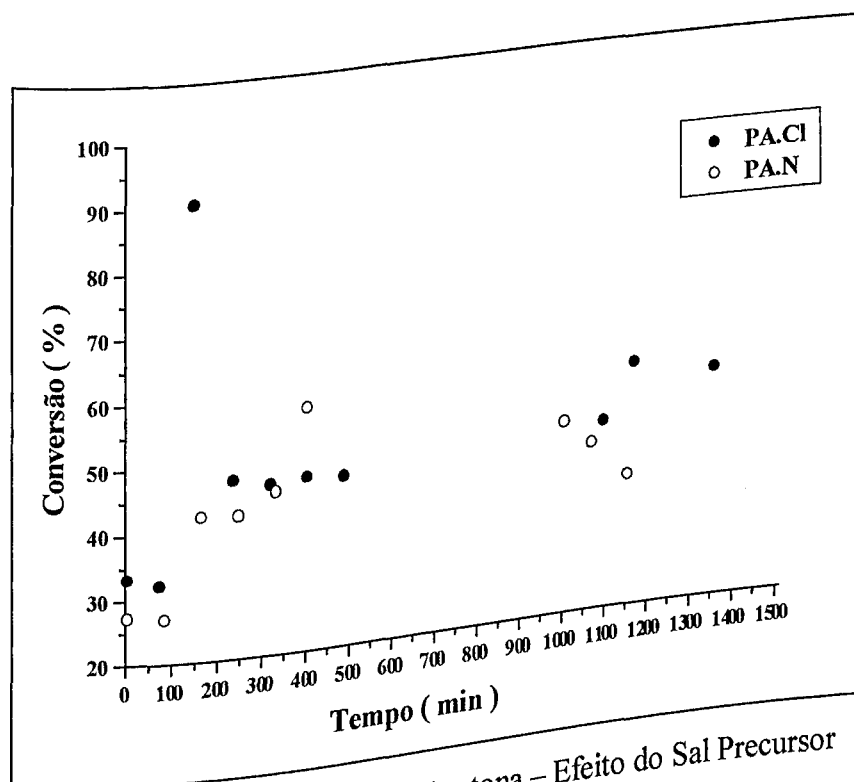


Figura IV.14 – Conversão da Acetona – Efeito do Sal Precursor

WHSV = 1,5KII - 0,51

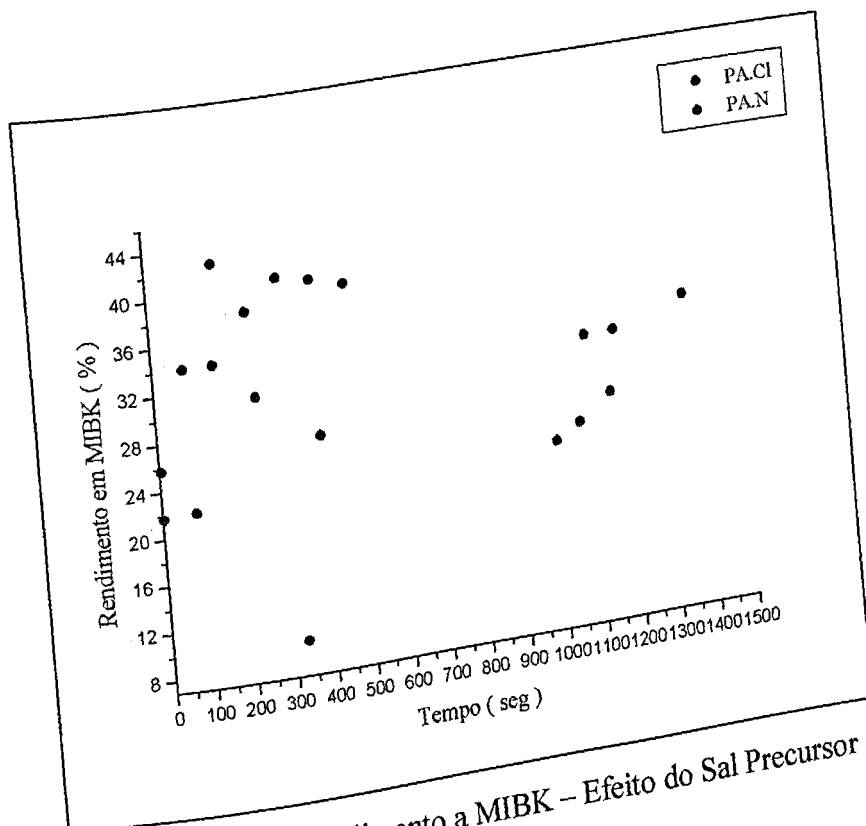


Figura IV.15 – Rendimento a MIBK – Efeito do Sal Precursor
 $WHSV = 7,3Rn = 0,31$

O efeito SMSI foi avaliado para o catalisador P20NA reduzido a 573 K com fluxo de H_2/He e à 773 K sob fluxo de H_2 puro. Observa-se na tabela IV.7 que com o aumento da temperatura de redução, de 573 K para 773 K, houve um aumento na conversão de acetona, de 37,11 % a 50,87 %. A figura IV.16 ilustra o comportamento da conversão com o tempo para diferentes condições de redução do catalisador.

Ocorreu, contudo, uma forte diminuição no rendimento em MIBK e um grande aumento na formação de isopropanol e de todos os demais subprodutos, exceto 2MP que ficou inalterado. Um comportamento parecido com este foi observado por GANDÍA e MONTES [40]. Os autores empregaram catalisadores Ni/MgO na síntese de MIBK e obtiveram com principais produtos MIBK e isopropanol, e DIBK e MIBK em pequenas quantidades em alguns experimentos. GANDÍA e MONTES descreveram que o aumento da temperatura de redução de 573 para 773 K, provocou uma queda na seletividade em MIBK, acompanhada do aumento da seletividade em isopropanol. O aumento na formação de ISO foi atribuído ao aumento na quantidade de sítios metálicos na redução à 773 K, o que foi observado pelo aumento na área metálica superficial. A diminuição na seletividade em MIBK foi relacionada, pelos autores, com o decréscimo dos sítios básicos responsáveis pela condensação aldólica da acetona e pela desidroxilação à temperatura de redução mais elevada.

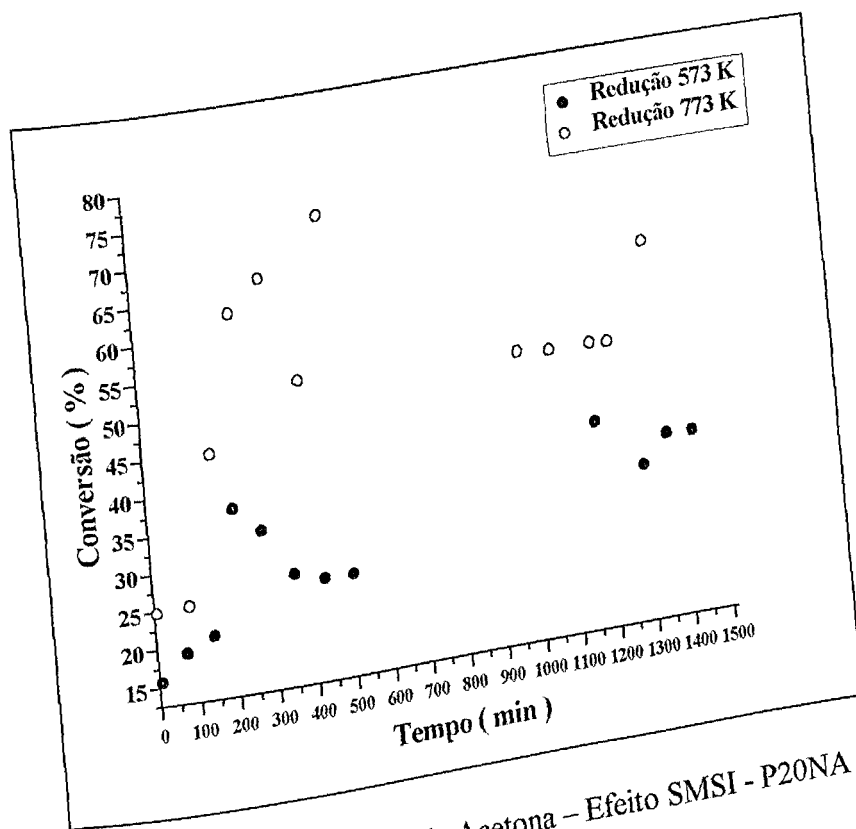


Figura IV.16 - Conversão da Acetona – Efeito SMSI - P20NA
 $R_n = 0,31$ e $WHSV = 7,3$

A perda de grupos hidroxilas estaria afetando a interação metal-suporte do catalisador, o que, segundo GANDÍA e MONTES, influencia muito na atividade do catalisador.

Embora os catalisadores utilizados pelos autores acima tenham caráter básico, enquanto os utilizados neste trabalho, tenham características ácidas, o mesmo fenômeno de aumento da área metálica pode estar acontecendo com Pd disperso no sistema Nb_2O_5/Al_2O_3 . Da mesma forma que a interação metal-suporte pode estar sendo alterada com o aumento da temperatura de redução. Além disso, parte do óxido de nióbio pode estar sendo parcialmente reduzido, o que compromete o balanço entre os sítios ácido e metálicos do catalisador.

A tabela IV.8 apresenta os resultados de conversão e rendimento obtidos nos testes catalíticos realizados com razões H_2 /Acetona iguais a 0,31 e 1,47.

Observa-se uma forte influência da razão H_2 /Acetona na conversão e, principalmente, seletividade dos catalisadores.

Com o aumento de R_n , verifica-se que a conversão de acetona cai pela metade no catalisador PA, enquanto que para o catalisador PNB, há um aumento em mais de seis vezes o seu valor. A maior conversão foi alcançada com o catalisador P5NA (44,94 %, que é um

pouco maior que a conversão obtida com baixa R_n) e a menor foi observada com PA (24,35 %); o catalisador P20NA não apresentou diferente valor de conversão com a R_n .

Verifica-se que houve rendimento máximo em isopropanol (96,96%) com o catalisador PA quando a razão H_2 /Acetona foi de 1,47, e que a formação deste subproduto diminuiu com o aumento do teor de Nb_2O_5 , até 72,55 % em PNb. Isto, provavelmente se deve ao fato de P5NA possuir o maior número de sítios metálicos.

O rendimento em MIBK foi máximo para P5NA e diminuiu à medida que o teor de nióbio aumentou.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Diante dos resultados e discussões apresentadas, pode-se concluir que :

1. O método de preparação do sistema Nb_2O_5 foi bastante eficiente pois, além de não provocar uma precipitação significativa do Nb_2O_5 na forma mássica, estes, em suas formas octaédricas, estão altamente dispersos sobre a alumina, como demonstraram os resultados de S_{BET} e de ERD,
2. Os resultados de ERD e de RTP revelaram que espécies PdO e/ou $\text{PdCl}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, altamente dispersas são formadas após a impregnação do paládio, seguido da secagem e calcinação. Tais resultados sugerem que o grau de cobertura da alumina máximo pelo Nb_2O_5 é atingido quando o teor deste é de 10 %,
3. A quantidade máxima de NH_3 quimissorvida irreversivelmente e fortemente, por grama de catalisador, foi obtida no catalisador contendo 10 % Nb_2O_5 . Entretanto, se considerarmos a quantidade por grama de Nb_2O_5 , ou por m^2 , os máximos passam a ser com 5 e 20% (provavelmente) de Nb_2O_5 , respectivamente,
4. A acidez total dos catalisadores aumenta com a presença de cloro, com a adição de paládio e com o efeito SMSI,
5. Os perfis da DTP de H_2 apresentaram dois picos principais de dessorção. O primeiro relativo à dessorção de H_2 quimissorvido sobre a superfície do paládio metálico e o segundo relativo, principalmente, ao processo de desidroxilação do suporte. Desta forma é proposto o cálculo da dispersão do paládio pela quantidade de H_2 dessorvido correspondente ao primeiro pico,

6. A dispersão máxima, calculada seja pela quantidade quimissorvida ou dessorvida referente ao primeiro pico (à temperatura mais baixa), foi obtida no catalisador P5NA e foi de 93 e de 73%, pelos respectivos métodos,
7. O catalisador P20NA apresentou o maior rendimento à MIBK (63%), o que demonstra a grande potencialidade do sistema $\text{Pd-x\%Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reação. Embora o balanço entre os sítios metálicos e ácidos seja importante, a natureza e a quantidade destes últimos são mais relevantes para a estabilidade do catalisador e seletividade à MIBK.

Este trabalho foi precursor, não somente dentro do Grupo de Catálise da FEQUI/UFU mas também, no Brasil. Logo, diversos estudos complementares podem ser sugeridos. Dentre estes, pode-se citar :

1. Realização dos experimentos que ficaram faltando (S_{BET} do 20NA, quantificação da RTP, etc..) e repetição de outros para uma melhor confirmação dos resultados obtidos.
2. O uso de outras técnicas de caracterização tais como XPS e DRX, para um detalhamento maior dos complexos de paládio presentes nos catalisadores calcinados. Além disso, pode-se repetir a RTP acompanhando os sinais $m/e = 71$ (Cl_2), etc.. , para uma melhor identificação destes complexos.
3. O uso de outras técnicas de medição da dispersão do paládio, tais como XPS e DRX “in situ”. O uso de diferentes pretratamentos antes da quimissorção-dessorção de H_2 para identificarmos melhor a natureza do sítio de dessorção do segundo pico. Por exemplo, efetuar um tratamento à 500°C previamente.
4. O estudo da evolução da natureza dos sítios ácidos através da técnica de Infravermelho de Piridina e de NH_3 quimissorvida. Assim sendo, identificaremos a evolução dos sítios de Bronsted e de Lewis presentes.
5. A realização da reação em condições mais industriais : a temperaturas mais baixas e a pressões mais elevadas.

6. O estudo da natureza e da quantidade do coque formado durante a reação mediante Infravermelho e oxidação à temperatura programada (OTP), por exemplos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HIGASHIO, Y. and NAKAYAMA, T. One-step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone Catalyzed by Palladium Supported on Niobic Acid. *Catalysis Today*, v 28, n 1, 127-131, 1996.
- 2 - CHEN, Y. Z; HWANG, C. M. and LIAW, C. W. One - Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone with Calcined Mg/Al Hydrotalcite-Supported Palladium or Nickel Catalysts. *Applied Catalysis. A, General*, v 169, 207-214, 1998;
- 3 - LIN, K. H. and KO, A. N. Na Promotion of Pd/MgO Catalysts for Low-Pressure One Step Synthesis of MIBK from Acetone + H₂. *Applied Catalysis. A, General* v 147, n 2. L265, 1996;
- 4 - NARAYANAN, S and UNNIKRISHNAN, R. Selective Hydrogenation of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) Over Co-Precipitated Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis. A, General*, v 145, 231-236, 1996;
- 5 - PODREBARAC, G. G; NG, F. T. T. and REMPEL, G. L. A Kinetic Study of the Aldol Condensation of Acetone Using an Anion Exchange Resin Catalyst. *Chemical Engineering Science*, v 52, n 17, 2991-3002, 1997;
- 6 - SUMITOMO. MIBK Direct Conversion of Acetone over Heterogeneous Catalysts – Process Evaluation. *Research Planning*;
- 7 - REICHLE, W. T. Pulse Microreactor Examination of the Vapor-Phase Aldol Condensation of Acetone. *Journal of Catalysis*, 1980, v. 63, 295-306;
- 8 - MELO, L; CARDOZO, L; LLANOS, A; GARCÍA, L; YANEZ, F; GUISNET, M. and GIANNETTO, G. Efecto de la Densidad de los Sitios Ácidos en la Transformación de Acetona a Metil Isobutil Cetona sobre Catalizadores Pt/H[Al]MFI.
- 9 - MELO, L; LLANOS, A; GARCÍA, L; MAGNOUX, P; ALVAREZ, F; GUISNET, M. and GIANNETTO, G. Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone Using Pt-H[Al]ZSM5 and Bifunctional Catalysis. III. Effect of the nPt/nA Parameter on the x Pt-H[Al]ZSM5(y) Catalysts. *Catalysis Letters*, 1998, v. 51, 207-212;
- 10 - PANOV, A. G. and FRIPIAT, J. J. Acetone Condensation Reaction On Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998 – 178, 188-197;
- 11 - ALLINGER, N.L; CAVA, M. P E OUTROS. *Química Orgânica. Livros Técnicos* Editora. Rio de Janeiro, 1976;
- 12 - GANDIA, L. M; MALM, R.; MARCHAND, R; CONANEC, R; LAURENT, Y. and MONTES, M. Application of a New Hydrogenated Aluminophosphate Oxynitride (ALPON) as a Catalytic Support for the One-Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone. *Applied Catalysis A, General*, 1994 - v 114, n 1, L1-L7;

- 13 - GARCÍA, L; MELO, L; VELÁZQUEZ, G; YÁNEZ, F; GIANNETTO, G. and GUINNET, M. Efecto de la Adición de cobre a Catalizadores a Base de Platino/HZSM-5 sobre la Actividad y la Selectividad de la Transformación de Acetona en Metil-Isobutil-Cetona.
- 14 - PAULIS, M; MARTÍN, M; SORIA, D. B.; DÍAZ, A; ODRIOZOLA, J. A and MONTES, M. Preparation and Characterization of Niobium Oxide for the Catalytic Aldol Condensation of Acetone. *Applied Catalysis A. General*, 1999, v. 180, 411-420;
- 15 - TANABE, K. *Catalysis Science and Technology*. (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds.), vol.2, 231-273. Spring-Verlag, Berlin, 1981;
- 16 - WACHS, I.E; JEHNG, J.-M; DEO, G; HU, H AND ARORA, N. Redox Properties Of Niobium Oxide Catalysts. *Catalysis today*, v. 28, 199-205, 1996;
- 17 - BURKE, P. A and KO, E. I. Acidic Properties Of Oxides Containing Niobia On Silica And Niobia In Silica. *Journal of Catalysis*, v. 129, 38-46, 1991;
- 18 - WEISSMAN, J. G. Niobia-alumina Supported Hydroprocessing Catalysts: Relationship Between Activity And Support Surface Acidity. *Catalysis Today*, v. 28, 159-166, 1996;
- 19 - SOARES, R. R. Estudo do Efeito Promotor do Óxido de Níbio ao Catalisador Pt/Al₂O₃ em Reações com Hidrocarbonetos . Tese de Doutorado. COPPE - UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 1997
- 20 - DAKTA, J; TUREK, A. M; JEHNG, J-H and WACHS, I, E. Acidic Properties Of Supported Niobium Oxide Catalysts: Na Infrared Spectroscopy Investigation. *Journal of Catalysis*, v. 135, 186-199, 1992;
- 21 - CHANG, T. -C; CHEN, J. -J. and YEH, C. -T. Temperature - Programmed Reduction and Temperature - Resolved Sorption Studies of Strong Metal - Support Interaction in Supported Palladium Catalysts *Journal of Catalysis*, 1985, v. 96, 51-57.
- 22 - NORONHA, F. B. Estudo de Catalisadores Bimetálicos Paládio - Cobre Suportados. Tese de Mestrado. COPPE - UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 1989;
- 23 - PINTO, M. F. C; BORGES, L. E. P. and NORONHA, F. B. Efeito da Natureza do Suporte na Oxidação Catalítica de Composto Orgânico Volátil (VOC) em Catalisadores de Paládio Suportado .
- 24 - SCHOLTEN, J. J. F. Metal surface Area And Metal Dispersion In Catalysts
- 25 - JUSZCZYR, W; KARPINSKI, Z; RATJCYKOWA, I; STANAZIUK, Z. et al. Characterization Of Supported Palladium Catalysts - III. Pd/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 120, 68-77, 1989;
- 26 - WANG, S.- Y; MOON, S. H and VANNICE, M. A. Tehe Effect Of SMSI (Strong Metal - support Interaction) Behavior On Co Adsorption And Hydrogenation On Pd Catalysts. *Journal of Catalysts*, v. 71, 167-174, 1981;

- 27 – RIECK, J. S. and BELL, A. T. Studies Of The Interactions Of H_2 And CO With Pd/TiO_2 and TiO_2 – Promoted Pd/SiO_2 . *Journal of Catalysis*, v. 99, 262-277, 1986;
- 28 - RAKAI, A; TESSIER, D. and BONZON-VERDURAZ, F. Palladium-Alumina Catalysts: A Diffuse Reflectance Study . *New J. Chemical*, 1992, v. 16, 869-875;
- 29 - REID
- 30 – LOPEZ T; ASOMOZA, M; BOSCH, P. et al. *Journal Of Catalysis*, 138, 463, 1992;
- 31 – NORONHA, F. B; ARANDA, D. A. G; ; ORDINE, A. P. and SCHMAL, M. *Anais do XVI Simposio Iberoamericano de Catalise*, vol.3, 1745, 1998;
- 32 - ARANDA, D. A. G; NORONHA, F. B; ORDINE, A. P. and SCHMAL, M. Influência do Óxido de Níobio na Fase Metálica de Catalisadores Pd/Al_2O_3 para Oxidação do Propano .
- 33 - JEHNG, J-M; WACHS, I. E. Niobium Oxalate: A New Precursor For The Preparation Of Supported Niobium Oxide Catalysts. *Symposium On New Catalytic Materials And Techniques Presented Before The Division Of Petroleum Chemistry, Inc. Miami Beach Meeting* , 1989, 546-550;
- 34 – SHIRAI, M; ICHIKUNI, N; ASAKURA, K and IWASAWA, Y. Preparations And Catalytic Properties Of Single, Pair, And Monolayer Niobium Catalysts. *Catalysis Today*, 8, 57-66, 1990;
- 35 - DYBOWSKI
- 36 – BECK, D. D. and WHITE, J. H. *Journal Phys. Chemical*, 88, 2764-2771, 1984;
- 37 - JEHNG, J-M; WACHS, I. E. Molecular Structures Of Supported Niobium Oxide Catalysts Under Ambient Conditions. *Journal Of Molecular Catalysis*, 1991, v.67, 369-387;
- 38 - LOMOT, D; JUSZCZYK, W; PIELASZEK, J; KASZKUR, Z; BAKULEVA, T. N. and KARPINSK, Z. Structure and Reactivity of Supported Palladium Catalysts. I. Pd/SiO_2 Prepared from Pd/Cl_2 . *New J. Chemical*, 1995, v. 19, 263-273;
- 39 -MELO, L; GIANNETTO, G; ALVAREZ, F; MAGNOUX, P. and GUINET, M. Effect of the Metallic/Acid Site (Npt/Na) Ratio on the Transformation of Acetone Towards Methyl Isobutyl Ketone . *Catalysis Letters*. 1997 v 44 n 3 / 4, 201;
- 40 - GANDIA, L. M. and MONTES, M. Highly Selective One-Step Formation of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone with a Magnesia Supported Nickel Catalyst. *Applied Catalysis. A, General*, 1993 - v 101, n 1, L1-L6;
- 41- RIECK, J. S. and BELL, A. T. The Influence Of Dispersion On The Interactions Of H_2 And CO With Pd/SiO_2 . *Journal of Catalysis*, 103, 46-54, 1987;

- 42 - NODA, C.; WERNECK, R. M.; HENRIQUES, C. A. and MONTEIRO, J. L. F.
Condensação aldólica da Acetona sobre catalisadores Sólidos Básicos.
- 43 - PODREBARAC, G. G. NG, F. T. T. and REMPEL, G. L. The Production of Diacetone
Alcohol with Catalytic Distillation. Part I: Catalytic Distillation Experiments .
Chemical Engineering Science, 1998, v. 53, 1067-1075;
- 44 - PODREBARAC, G. G. NG, F. T. T. and REMPEL, G. L. The Production of Diacetone
Alcohol with Catalytic Distillation. Part II: A Rate-Based Catalytic Distillation
Experiments Model for the Reaction Zone . Chemical Engineering Science, 1998, v.
53, 1077-1088;

ANEXO A

NOMENCLATURA EMPREGADA

o	- índice que se refere ao valor inicial, ou seja, à entrada do reator;
s	- índice que se refere ao valor final, ou seja, à saída do reator;
i	- índice que se refere a um determinado produto;
X_{Ac}	- conversão de acetona, em porcentagem (%);
S_i	- seletividade do catalisador para o produto i ;
Y_i	- rendimento da reação no produto i ;
r_i	- taxa de reação;
F_{Ac}	- fluxo molar de acetona;
F_i	- fluxo molar do produto i ;
Q_i	- fluxo volumétrico de i ;
M_i	- fluxo mássico de i ;
w_i	- fração mássica de i ;
n_i	- número de moles de i ; A_i - área do pico relativo ao produto i ;
A_i	- área do pico relativo ao produto i ;
A_i^c	- área corrigida do pico relativo ao produto i ;
f_i	- fator de correção de área do produto i ;
α	- relação estequiométrica;
η_i	- rendimento em i ;
R_n	- razão molar de H_2 por acetona na alimentação
$R_{n,i,j}$	- razão molar entre os produtos i e j ;
$R_{m,i,j}$	- razão mássica entre os produtos i e j ;
T	- temperatura, em Kelvin (K);
t	- tempo, em minutos (min);
p	- pressão, em atmosferas (atm);
V_i	- volume de i , em litros (l);

- R - constante universal dos gases;
- PM_i - massa molecular de i em gramas por grama mol;
- m_i - massa de i, em gramas (g);
- m_{cat} - massa de catalisador, em gramas (g);
- WHSV - 'weight hourly space velocity' – velocidade especial;
- b - percentagem de paládio no catalisador;
- a - percentagem de nióbio no sistema nióbio/alumina;
- SAR - razão Sílica/Alumina em zeólitas

ANEXO B

NOMENCLATURA IUPAC DAS PRINCIPAIS SUBSTANCIAS DE INTERESSE

Ac = Acetona

Propanona

Fórmula Química: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

MIBK = Metil isobutil Cetona

4-metil 2-pentanona, ou isopropilcetona, ou hexona

Fórmula Química: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$

DAA = Álcool Diacetona

4-hidroxi-4-metil-2-pentanona

Fórmula Química: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$

MSO = Óxido mesitílico

4-metil-3-penten-2-ona

Fórmula Química: $(\text{CH}_3)_2\text{CCHCOCH}_3$

MIBC = metil isobutil carbonil

4-metil-2-pentanol; metil amil álcool

Fórmula Química: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_3$

DIBK = Diisobutil Cetona

2,6-dimetil-4-heptanona

Fórmula Química: $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CO}$