



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

***“HIDROGENAÇÃO DO ADIPATO DE DIMETILA
SOBRE CATALISADORES SUPORTADOS”***

Autora: Sabrina Martins dos Santos

Orientadora: Prof^ª. Dra. Elizabete Jordão

Co-Orientador: Dr. Marco André Fraga

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

Campinas - São Paulo

Abril de 2004

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

Sa59h Santos, Sabrina Martins dos
Hidrogenação do adipato de dimetila sobre
catalisadores suportados / Sabrina Martins dos Santos. --
Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadores: Elizabete Jordão e Marco André Fraga

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Catalisadores. 3. Suportes de
catalisadores. 4. Metais preciosos. I. Jordão, Elizabete.
II. Fraga, Marco André. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Dissertação de Mestrado, defendida por Sabrina Martins dos Santos e aprovada em 15 de abril de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dra. Elizabete Jordão
(Orientador)

Dr. Marco André Fraga
(Co-orientador)

Prof^o. Dr. Renato Sprung

Prof^o. Dr. Wagner Alves Carvalho

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e aprovada pela banca examinadora em 15 de abril de 204.

Prof^a. Dra. Elizabete Jordão

Dedico,

Aos meus pais e em especial a Deus por sua força e amor inefável, capacitando-me assim, a concretizar aquilo que um dia foi um sonho e, hoje se torna realidade,

com todo o meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, que nos concedeu a vida e nos capacita a seguir e prosseguir com esperança, paciência e dedicação.

À **Profª Dra. Elizabete Jordão**, pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Dr. Marco André Fraga**, pela co-orientação, interesse, dedicação, amizade e pelo “vasto alicerce” fornecido para que com meus esforços este estudo fosse realizado.

Aos membros da banca examinadora: **Profº Dr. Renato Sprung e Profº Dr. Wagner Alves Carvalho**.

À **técnica** do Laboratório de Uso Comum (LUC), **Kelly Palma**, pela atenção e apoio técnico, na realização das análises de quimissorção de H₂.

À **Daniela Rueda Ogando**, do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pela realização das análises de TPR.

Ao **Profº Dr Lisandro**, do Instituto de Física (IFGW) da UNICAMP pela liberação do uso do equipamento de Difração de Raios-X e também ao técnico, **José Alfredo Frayman**, pela realização de tais experimentos.

Aos técnicos, **Daniel e Alexandre**, pela atenção e empenho em viabilizar e disponibilizar os equipamentos do laboratório para realização dos experimentos.

À **CAPES**, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa para execução desse estudo.

Aos amigos do LDPC, **José Wilson, Priscila, Flávia e Fabiana**, pela amizade e apoio.

A minha grande amiga e companheira de todos os momentos, **Adriana**, pelo acompanhamento durante os testes catalíticos e pelo estímulo.

A minha **família**, pelo amor, carinho e auxílio nos momentos mais difíceis.

Em especial, ao meu amado **Alexander**, pela constância do seu amor por mim, pela sua paciência e compreensão.

“Deleita-te também no Senhor, e ele te concederá o que deseja o teu coração. Entrega o teu caminho ao Senhor; confia nele, e ele tudo fará”.

(Sl 37:4-5)

RESUMO

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo desenvolver um sistema catalítico adequado à produção do 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação do adipato de dimetila em fase líquida, empregando condições de reação moderadas (250 °C e 50 atm).

Os catalisadores monometálicos e bimetálicos foram preparados, respectivamente pelo método de impregnação e co-impregnação. A carga nominal dos metais nobres foi de 2% em peso, independente do suporte, enquanto que a dos aditivos foi obtida usando uma razão atômica metal nobre:aditivo igual 1:2. Todas as amostras foram calcinadas e reduzidas a 400 °C, com exceção dos sistemas suportados em óxidos redutíveis, os quais foram também reduzidos a uma temperatura menor (250 °C), a fim de evitar o efeito SMSI. As principais técnicas utilizadas na caracterização dos sistemas catalíticos foram Redução à Temperatura Programada (TPR) e Quimissorção de H₂.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que catalisadores monometálicos são altamente ativos, mas totalmente não seletivos ao 1,6-hexanodiol. Por outro lado, o catalisador à base de Ru apresentou um desempenho bastante promissor em relação aos demais, pois minimizou as reações paralelas. A adição de potenciais promotores ao sistema Ru/Al₂O₃ influenciou tanto a atividade quanto a seletividade da reação. Os únicos aditivos que formaram o diol foram o Co, o Sn e o Zn, sendo o mais promissor o Sn.

As análises de TPR revelaram a existência de espécies Sn interagindo com o Ru bem como espécies isoladas, no caso do uso de suportes redutíveis (CeO₂ e Nb₂O₅). Todavia os perfis dos óxidos não redutíveis (Al₂O₃ e SiO₂) sugerem um maior contato entre as fases metálicas. A seletividade ao diol foi bastante promissora nas amostras suportadas em alumina, sílica e céria, variando entre 17-22%. No entanto, um valor significativamente mais baixo foi encontrado no caso da nióbia. Estas diferenças nos valores da seletividade estão associadas à localização das espécies de Sn em relação aos sítios de Ru responsáveis pela hidrogenação. Além disso, notou-se que a seletividade ao diol decresceu quando os catalisadores suportados em céria e nióbia foram submetidos a uma alta temperatura de redução. Dentre todos os sistemas estudados, o sistema catalítico RuSn/Al₂O₃ foi o mais seletivo ao 1,6-hexanodiol, atingindo uma seletividade de 49% em conversão total do adipato de dimetila. **Palavras Chaves:** Adipato de Dimetila; Ru-Sn; Hexanodiol; Hidrogenação Seletiva.

ABSTRACT

ABSTRACT

The aim of this work was to develop a suitable catalytic system to the production of the 1,6-hexanediol from the liquid phase hydrogenation of dimethyl adipate, over moderate reaction conditions (250 °C e 50 atm).

The monometallic and bimetallic catalysts were prepared by impregnation and coimpregnation methods, respectively. The nominal load of the noble metals was 2wt%, independent of the support, while additive was introduced at a molar ratio of noble metal to the additive of 1:2. All samples were calcined and reduced at 400 °C, except for the systems supported on reducible oxides, which were also reduced at a lower temperature (250°C) in order to avoid the SMSI effect. The main techniques used in the characterization of the catalytic systems were temperature-programmed reduction (TPR) and hydrogen chemisorption.

The reactions results showed that all monometallic catalysts were highly active, but totally unselective to 1,6- hexanediol. Moreover, Ru-based catalyst presented a quite promising performance as it minimized the parallel reactions. The addition of potentials promoters to the Ru/Al₂O₃ system influenced both activity and selectivity. The only additives that could lead to diol production were Co, Sn and Zn, being Sn the most promising.

The analyses of TPR revealed the existence of Sn species interacting with Ru as well as isolated ones, in the case of the use of reducible supports (CeO₂ and Nb₂O₅). Though, the profiles of the non reducible supports (Al₂O₃ and SiO₂) suggest a deeper contact between the metallic phases. The selectivity to diol was quite promising on the samples supported on alumina, silica and ceria, varying within 17-22%. However, a significantly lower value was found by using niobia. These differences are likely bounded to the Sn species distribution as regarding the Ru sites responsible for the hydrogenation. Besides, it was noticed that the selectivity to diol decreased when catalysts supported on ceria and niobia were submitted to a high temperature reduction. Among all systems studied, the RuSn/Al₂O₃ was found to be the most selective towards 1,6-hexanediol, reaching a selectivity of 49% at total dimethyl adipate conversion.

Keywords: Dimethyl adipate; Ru-Sn; Hexanediol; Selective hydrogenation.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

<i>Resumo</i>	9
<i>Abstract</i>	11
<i>Lista de Figuras</i>	17
<i>Lista de Tabelas</i>	21
<i>Introdução</i>	24
<i>Objetivos</i>	28
<i>Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica</i>	30
1.1 – Mecanismo da Reação	31
1.2 – Catalisadores Monometálicos	33
1.3 – Catalisadores Bimetálicos	35
1.3.1 – Sistema Ru-Sn	36
1.3.2 – Outros Sistemas	45
1.4 – Efeito do Substrato	48
1.5 – Efeito do Suporte	50
<i>Capítulo 2 – Metodologia Experimental</i>	55
2.1 – Tratamento dos Suportes	58
2.2 – Catalisadores Suportados em Alumina	59
2.3 – Catalisadores Suportados em Sílica, Céria e Nióbia	60

2.4 – Calcinação dos Catalisadores	61
2.5 – Redução dos Catalisadores	61
2.6 – Caracterização dos Catalisadores	62
2.6.1 – Determinação da Área Específica (Método B.E.T.)	62
2.6.2 – Redução à Temperatura Programada (TPR)	64
2.6.3 – Quimissorção de H ₂	65
2.6.4 – Difração de Raios-X (DRX)	68
2.7 – Testes Catalíticos	69
2.7.1 – Condições das Reações	69
2.7.2 – Descrição do Equipamento Experimental	70
2.7.3 – Metodologia Experimental	72
2.7.4 – Análise Cromatográfica	72
2.7.5 – Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados	74
Capítulo 3 – Catalisadores suportados em alumina	76
3.1 – Catalisadores Monometálicos	76
3.2 – Catalisadores Bimetálicos	81
Capítulo 4 – Catalisadores Ru-Sn suportados	91
4.1 – Área Superficial Específica dos Suportes	93
4.2 – Difração de Raios-X (DRX)	93
4.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR)	95
4.4 – Testes Catalíticos	100
4.4.1 – Efeito dos Suportes	100
4.4.2 – Efeito da Temperatura de Redução	108

4.4.2.1 – Sistemas Suportados em Nióbia	108
4.4.2.2 – Sistemas Suportados em Céria	112
<i>Conclusões</i>	118
<i>Sugestões</i>	121
<i>Referências Bibliográficas</i>	123
<i>Apêndice</i>	130

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	Esquema reacional da hidrogenação do adipato de dimetila (ADM).	25
1.2	Mecanismo da hidrogenação do grupo carbonila pelo hidreto de alumínio lítio.	31
1.3	Mecanismo envolvendo as principais espécies superficiais.	32
1.4	Mecanismo da hidrogenação direta do oleato de metila ao álcool insaturado sobre RuSnB/Al ₂ O ₃ .	33
1.5	Mecanismo para hidrogenação do grupo carboxílico sobre Ru/TiO ₂ .	33
1.6	Modelo representativo da superfície RuSnB com diferentes conteúdos de Sn: (1) Sn/Ru < 4; (2) 4 < Sn/Ru < 5,5 e (3) Sn/Ru > 5,5.	41
1.7	Migração das espécies CeO _x sobre o metal.	51
2.1	Equipamento usado para o tratamento térmico.	59
2.2	Tipos de isotermas de adsorção.	66
2.3	Esquema experimental empregado nos testes catalíticos.	71
2.4	Cromatograma dos principais produtos da hidrogenação do adipato de dimetila.	73
3.1	Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Pd.	78
3.2	Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Pt.	79
3.3	Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Rh.	79

3.4	Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Ru.	80
3.5	Evolução da seletividade do éster monometílico do ácido adípico (EMM) sobre catalisadores monometálicos.	80
3.6	Consumo de adipato de dimetila (ADM) durante a reação.	81
3.7	Conversão do adipato de dimetila (ADM) em 15 h de reação.	82
3.8	Seletividade dos produtos mais relevantes formados sobre catalisadores bimetálicos depois de 15 h de reação.	83
3.9	Seletividade (%) do 1,6-hexanodiol sobre os catalisadores bimetálicos em 15 h de reação.	85
3.10	Perfis dos produtos de concentração durante a reação em RuCo/Al.	86
3.11	Perfis dos produtos de concentração durante a reação em RuZn/Al.	86
3.12	Perfis dos produtos de concentração durante a reação em RuSn/Al.	87
3.13	Seletividade ao diol e conversão do adipato de dimetila (ADM) em 20 h de reação.	88
4.1	Difratograma do suporte Nb ₂ O ₅ (a) não calcinado; (b) calcinado.	94
4.2	Perfis de TPR dos sistemas suportados em alumina.	95
4.3	Perfis de TPR dos sistemas suportados em sílica.	95
4.4	Perfis de TPR dos sistemas suportados em céria.	96
4.5	Perfis de TPR dos sistemas suportados em nióbia.	96
4.6	Conversão do adipato de dimetila sobre diferentes suportes em função do tempo.	101
4.7	Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores bimetálicos.	103
4.8	Perfis de concentração dos produtos durante a reação em: (a) RuSn/Al; (b) RuSn/Si; (c) RuSn/Ce e (d) RuSn/Nb.	106
4.9	Seletividade (%) ao hexanodiol sobre os catalisadores bimetálicos em 15 h de reação.	107

4.10	Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores de Ru/Nb.	109
4.11	Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores de RuSn/Nb.	110
4.12	Seletividade (%) ao diol sobre RuSn/Ce durante a reação para ambas temperaturas de redução (250 °C e 400 °C).	111
4.13	Conversão do catalisador de Ru/Ce reduzido a 250 °C e 400 °C em 15 h de reação.	112
4.14	Conversão do adipato de dimetila sobre RuSn/Ce reduzido a 250 °C e 400 °C em 15 h de reação.	113
4.15	Seletividade (%) ao diol sobre RuSn/Nb durante a reação para ambas temperaturas de redução (250 °C e 400 °C).	115

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
1.1	Efeito do substrato na hidrogenação sobre catalisador RuSn/Al ₂ O ₃ preparado por sol-gel.	48
1.2	Hidrogenação de ácidos carboxílicos sobre catalisador Ru-Pt-Sn.	49
2.1	Catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em Al ₂ O ₃ .	56
2.2	Catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em SiO ₂ , CeO ₂ , Nb ₂ O ₅ .	56
2.3	Precusores Metálicos usados na preparação dos catalisadores.	57
2.4	Suportes comerciais empregados nos catalisadores.	57
2.5	Condições estabelecidas para os testes catalíticos.	69
2.6	Reagentes utilizados na reação de hidrogenação.	70
3.1	Dispersão e atividade catalítica dos sistemas monometálicos.	77
3.2	Seletividade dos produtos (%) e conversão (%) do ADM sobre catalisadores bimetálicos suportados em Al ₂ O ₃ em 15 h de reação.	84
4.1	Área superficial específica de diferentes suportes.	93
4.2	Temperaturas de redução e consumo de H ₂ calculado.	97
4.3	Grau de redução e consumo de H ₂ calculado.	98
4.4	Temperatura de redução e consumo de H ₂ calculado.	99

4.5	Seletividade dos produtos (%) e conversão do adipato de dimetila (%) sobre catalisadores monometálicos em 10 h de reação.	102
4.6	Seletividade dos produtos (%) e conversão do adipato de dimetila (%) sobre catalisadores bimetálicos suportados em diferentes suportes em 15 h de reação.	104
4.7	Seletividade dos produtos (%) e conversão (%) do adipato de dimetila sobre catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em Nb ₂ O ₅ em 10 h.	110
4.8	Seletividade dos produtos (%) e conversão (%) do adipato de dimetila sobre sistemas Ru/Ce e RuSn/Ce em 15 h.	114

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A hidrogenação catalítica de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres (C₃-C₆) é um processo importante tanto para a indústria como para a área acadêmica na produção de uma variedade de produtos químicos e farmacêuticos.

A síntese de di-álcoois a partir da hidrogenação de ácidos dicarboxílicos é muito complexa, tendo em vista a baixa reatividade do seu grupo carbonila e a ocorrência de inúmeras reações paralelas. Normalmente, dióis são formados como produtos majoritários dessa hidrogenação, porém também um número significativo de outros intermediários é produzido, tais como ácidos monocarboxílicos, lactonas, éteres cíclicos e hidrocarbonetos.

Este comportamento também pode ser visto claramente na hidrogenação do adipato de dimetila (ADM) para obtenção do 1,6-hexanodiol. Os produtos primários obtidos a partir dessa hidrogenação são: 1-6-Hexanodiol (Diol), ε-Caprolactona (CPL), Caproato de Metila (CM) e Éster Monometílico do Ácido Adípico (EMM), e os produtos secundários produzidos por reações paralelas de hidrogenólise, ciclização e outras são: Ácido Capróico (AC), Oxepano (OXE) e 1-Hexanol (HeOH), cujas estruturas estão apresentadas no esquema da Figura 1.1.

Os dióis são largamente empregados como matéria-prima na síntese de poliésteres, poliuretanos, vernizes, adesivos, fragrâncias, auxiliares têxteis e farmacêuticos e, mais recentemente, na produção de polímeros biodegradáveis (TOBA et al 1999).

As empresas multinacionais como a BASF, BAYER e UBE produzem o 1,6-hexanodiol pela hidrogenação do ácido adípico.

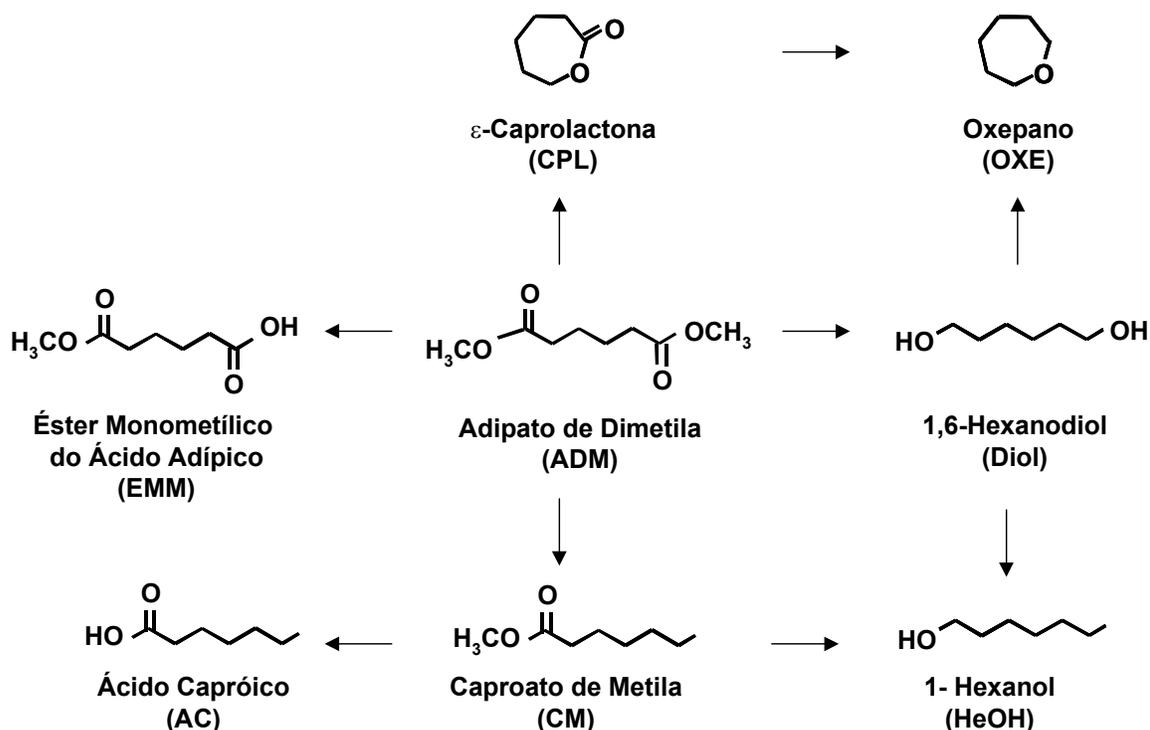


Figura 1.1- Esquema reacional da hidrogenação do adipato de dimetila (ADM).

Os catalisadores convencionalmente empregados nos processos industriais para obtenção dos dióis são constituídos de crometo de cobre ou zinco (TUREK e TRIMM, 1994), dióxido de rutênio, rutênio-carbono (CARNAHAN *et al*, 1955) e heptóxido de rênio (BROADBENT *et al*, 1959). Entretanto, os processos que utilizam estes catalisadores requerem severas condições de reação: pressão variando de 200-300 atm e temperaturas entre 150–250 °C para atingir uma produtividade razoável em álcoois. Recentemente, a combinação de metais nobres do grupo VIII e um segundo metal como Re, Ge, Sn e outros, têm sido os candidatos mais promissores para substituição desses catalisadores (HARA e ENDOU, 2003). Porém, tem-se observado que a combinação da natureza e a relação metal nobre/aditivo são sensíveis à estrutura molecular do substrato, estimulando o desenvolvimento de sistemas específicos para cada processo.

Tendo em vista tais informações, a Revisão Bibliográfica apresentada no Capítulo 1 exhibe estudos detalhados sobre a hidrogenação dos ácidos dicarboxílicos e ésteres, empregando sistemas catalíticos suportados.

Os materiais e os métodos usados na preparação dos catalisadores, as técnicas de caracterização bem como os testes catalíticos estão descritos no Capítulo 2. Os resultados experimentais obtidos estão relatados nos Capítulos 3 e 4. No Capítulo 3 é apresentado um estudo exploratório avaliando o comportamento dos catalisadores monometálicos (Pd, Pt, Rh e Ru) e o efeito dos aditivos (Co, Cu, Fe, Sn e Zn), ambos suportados em alumina na hidrogenação do adipato de dimetila. No Capítulo 4 foi abordado o efeito de diferentes suportes sobre o sistema bimetálico Ru-Sn e o efeito da temperatura de redução nos catalisadores suportados em óxidos redutíveis (Nb_2O_5 e CeO_2).

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Motivados pelo desafio de reduzir seletivamente o grupamento carbonila de um éster dicarboxílico em condições operacionais mais favoráveis para os processos industriais, este trabalho tem como objetivo geral estudar possíveis sistemas catalíticos adequados à produção de 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação do adipato de dimetila, um éster dimetílico do ácido adípico.

Mais especificadamente serão avaliados:

- a) O comportamento dos metais nobres Pd, Pt, Rh e Ru;
- b) O efeito de aditivos Co, Cu, Fe, Sn e Zn;
- c) O efeito de diferentes suportes Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 e Nb_2O_5 ;
- d) O efeito da temperatura de redução em catalisadores suportados em óxidos redutíveis, (CeO_2 e Nb_2O_5).

1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 1

Os álcoois são produzidos pela hidrogenação de compostos contendo o grupamento carbonila (C=O), tais como ácidos carboxílicos e seus correspondentes ésteres, bem como aldeídos e cetonas. Este processo é de grande interesse para a indústria da química fina, tendo em vista a vasta utilização desses álcoois na manufatura de diversos produtos.

É conhecido que a hidrogenação de ácidos carboxílicos e seus ésteres é mais complexa que a de aldeídos devido às diferenças de reatividade do grupo carbonila. A maioria dos trabalhos publicados na literatura a respeito de ácidos carboxílicos e seus ésteres se referem ao uso de catalisadores de crometo de cobre ou zinco (TUREK e TRIMM, 1994) sob severas condições de reação. Normalmente, pressões e temperaturas muito altas são economicamente desfavoráveis para os processos industriais, acarretando a formação de vários sub-produtos, como ésteres, éteres, hidrocarbonetos, ácidos e outros. Contudo, o caminho da reação pode ser drasticamente alterado pelo método de preparação, pelas condições da reação e, principalmente, pela introdução de aditivos ao sistema catalítico, bem como pelo suporte e pela estrutura do substrato.

Além do mais, catalisadores baseados em cobre são vulneráveis aos ácidos carboxílicos, levando a uma forma inativa juntamente com a perda de íons de Cu, necessitando assim converter os ácidos em seus ésteres antes do contato com o catalisador. Atualmente, muitos pesquisadores estão estudando o uso de catalisadores à base de metais nobres suportados para reações de hidrogenação de ácidos carboxílicos e seus ésteres, mas a literatura ainda é bastante restrita. Por outro lado, existem inúmeros trabalhos sobre a hidrogenação de aldeídos, principalmente α,β -insaturados.

A revisão bibliográfica, apresentada neste capítulo, abordará os trabalhos dos ácidos carboxílicos (mono e di) e seus respectivos ésteres, mostrando o efeito do método de preparação, o efeito do suporte, o efeito dos aditivos, o efeito do substrato e outros sobre a seletividade e atividade da reação.

1.1. MECANISMO DA REAÇÃO

Há pouca informação na literatura relativa ao mecanismo de hidrogenação de ácidos e ésteres usando catalisadores heterogêneos. Deve-se chamar atenção para o fato de que a maioria dos trabalhos abordados na literatura quanto à hidrogenação de ésteres são de caráter tecnológico, estando registrados em patentes.

Um esquema encontrado na literatura (Figura 1.2), sugerido por HUDLICKY *et al* (1984), está relacionado ao uso de hidreto de alumínio lítio (LiAlH_4) como um reagente para redução de ácidos e ésteres aos álcoois:

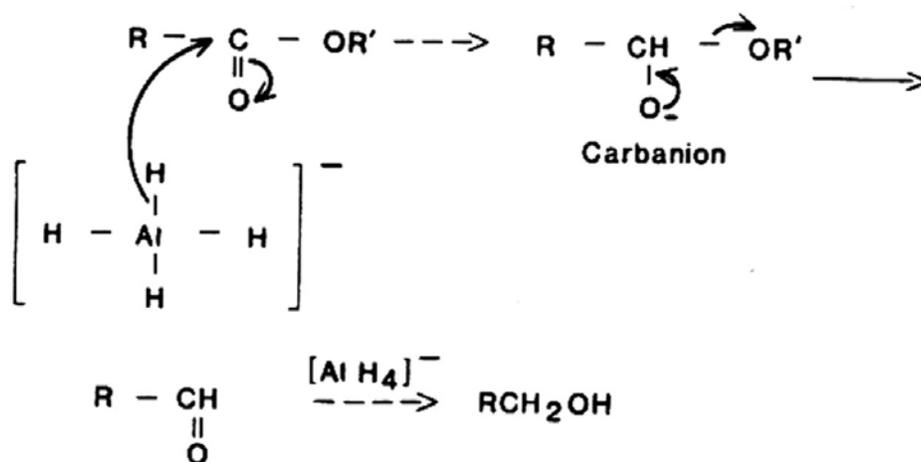


Figura 1.2 – Mecanismo da hidrogenação do grupo carbonila pelo hidreto de alumínio lítio.

Neste mecanismo, o ataque inicial do hidreto resulta na formação de um carbânion altamente instável, que dá origem ao aldeído e em seguida ao álcool.

No que diz respeito ao uso de catalisadores heterogêneos convencionais, os quais essencialmente são constituídos por sistemas bimetálicos, o mecanismo proposto envolve as principais espécies superficiais como ilustrado na Figura 1.3.

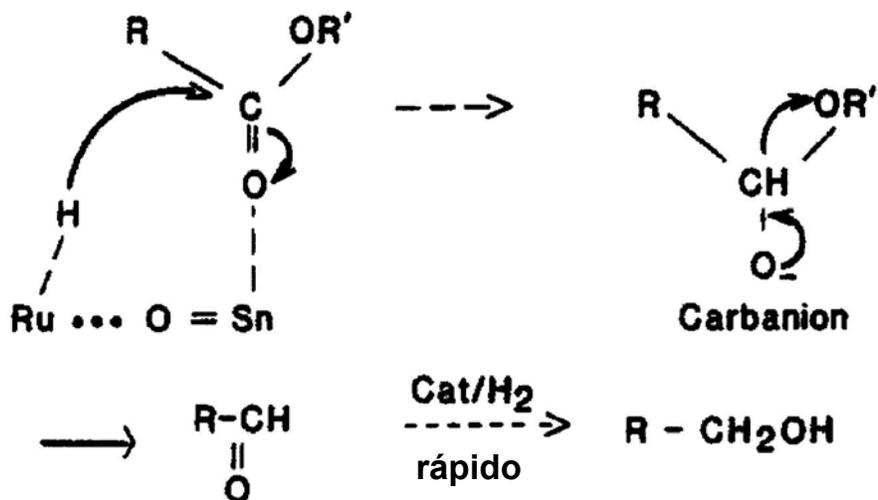


Figura 1.3 – Mecanismo envolvendo as principais espécies superficiais.

O esquema mostra que os sítios ácidos de Lewis Sn^{2+} e Sn^{4+} polarizam a carbonila do éster facilitando a transferência do hidrogênio de um sítio adjacente Ru-H. Esta primeira etapa leva à formação do carbânion instável que forma o aldeído espontaneamente ou pela eliminação não catalítica do OR^- . O aldeído forma rapidamente o álcool através da hidrogenação catalítica. As espécies eliminadas OR^- formarão o álcool $\text{R}'\text{OH}$, pela captura de um hidrogênio dissociado.

POUILLOUX *et al* (1998), por sua vez, mostraram que a hidrogenação do oleato de metila sobre o catalisador $\text{RuSnB}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocorre sobre sítios diferentes, onde o rutênio metálico ativa o hidrogênio e os óxidos de estanho, que estão em interação com o Ru, favorecem a adsorção da ligação $\text{C}=\text{O}$ do éster. Eles propuseram um mecanismo (Figura 1.4) onde o álcool é obtido diretamente por um hemiacetal adsorvido na superfície do catalisador.

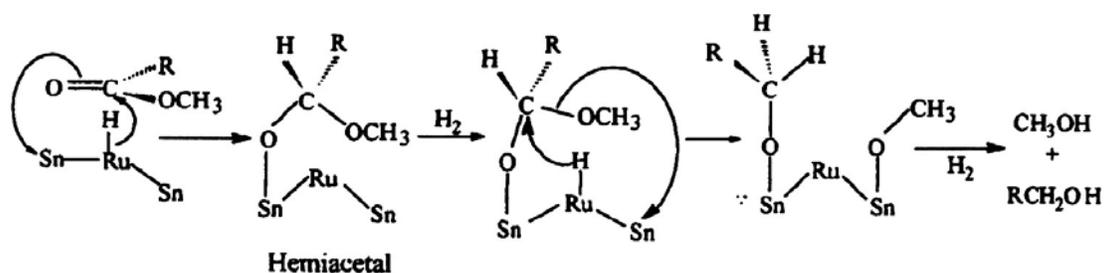


Figura 1.4 – Mecanismo da hidrogenação direta do oleato de metila ao álcool insaturado sobre RuSnB/Al₂O₃.

Finalmente, MENDES *et al* (2001) apresentaram um possível mecanismo para hidrogenação da ligação carboxílica sobre o catalisador monometálico Ru/TiO₂, considerando o efeito de interação forte metal-suporte na ativação do grupo C=O (Figura 1.5).

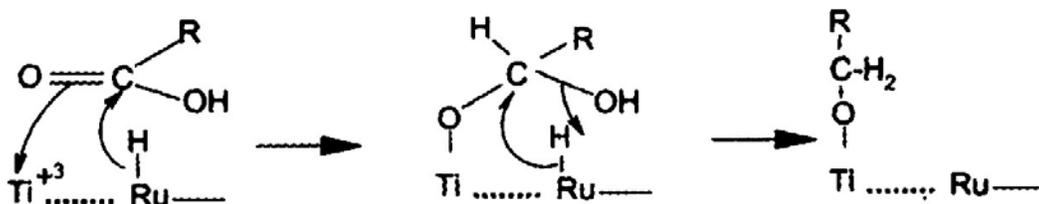


Figura 1.5 – Mecanismo para hidrogenação do grupo carboxílico sobre Ru/TiO₂.

1.2. CATALISADORES MONOMETÁLICOS

Os catalisadores mais utilizados em reações de hidrogenação são constituídos de metais do grupo VIII como, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Ni, Co e Pd, sendo que a seletividade destes metais ao ataque da ligação carbonila varia para cada metal. O Pd e o Rh são totalmente não seletivos à ligação C=O, enquanto que o Ni e o Co, em fase gasosa, conduzem a reações laterais. Por sua vez, os catalisadores à base de metais platínicos, tais como Os, Ir, Pt e Ru, são os mais usados para a hidrogenação do grupo C=O, os quais apresentam

seletividades intermediárias. PONEC (1997) determinou a seguinte ordem de atividade: Os $\approx \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh}$ em relação à redução da ligação carbonila de aldeídos α,β -insaturados.

Os estudos de CARNAHAN *et al* (1955) mostraram que os catalisadores de dióxido de rutênio (RuO_2) e 10%Ru/C foram sistemas efetivos na hidrogenação direta de ácidos mono e dicarboxílicos e um hidroxiácido aos correspondentes álcoois com bons rendimentos a uma temperatura de 150 °C. Contudo, melhores resultados foram obtidos a pressões superiores a 500 atm. Os catalisadores de Pt e Pd suportados em carbono foram totalmente ineficazes nas mesmas condições de reação, inclusive sob condições mais severas de temperatura e pressão.

BROADBENT *et al* (1959) estudaram o papel do rênio metálico na hidrogenação de ácidos carboxílicos aos correspondentes álcoois. Os catalisadores foram preparados pela hidrogenação do heptóxido em um solvente antes da adição do substrato redutível (*ex situ*), ou na presença do substrato (*in situ*). Estes sistemas catalíticos promoveram a conversão de uma variedade de ácidos mono e di-carboxílicos, respectivamente na faixa de temperatura de 150-170 °C e 200-250 °C, a pressões bastante elevadas, em torno de 200 atm, com excelentes rendimentos de álcoois acompanhado pela formação do éster como sub-produto.

BAUMGARTEM *et al* (2001) investigaram a hidrogenação do ácido hexanóico (ou capróico) a 130 atm e 300 °C usando três tipos de catalisadores diferentes. Os catalisadores utilizados foram de crometo de cobre (40% de Cu) e, também de 1%Pt/ Al_2O_3 e 1%Ni/ Al_2O_3 ambos preparados pelo método de impregnação e posteriormente calcinados. Estes autores estudaram o comportamento da hidrogenação deste ácido graxo de peso molecular baixo por ser um modelo valioso para ácidos graxos de cadeias mais longas, os quais são menos voláteis e com produtos de reação mais difíceis de serem separados. Eles verificaram que a principal reação em presença dos catalisadores de crometo de cobre foi a formação do éster a partir do ácido. A formação direta do álcool a partir do ácido mostrou-se muito lenta, sendo a hidrólise do éster mais rápida e, assim, a quantidade principal de álcool seria formada através do éster. A hidrogenação do éster seria, assim, de importância secundária. Notaram também que a adição de água acelerou a hidrólise do éster, diminuindo as conversões devido ao envenenamento do catalisador pela água. Não foi possível, entretanto, aumentar a produção do álcool. Os catalisadores de Ni e Pt mostraram ser mais ativos que os de crometo de cobre devido à formação direta do álcool. A alta

atividade foi descompensada pelo número pequeno de centros levando a conversões globais baixas.

MENDES *et al* (2001) mostraram que os catalisadores monometálicos de rutênio suportados em titânia preparados pelo método de impregnação foram mais ativos e seletivos na hidrogenação do ácido oléico ao álcool saturado do que as amostras obtidas por sol-gel suportado em alumina. Porém, ambos catalisadores monometálicos não foram adequados para a produção dos álcoois insaturados.

De uma maneira geral, os catalisadores monometálicos são muito ativos, mas pouco seletivos à redução do grupamento carbonila (GALLEZOT e RICHARD, 1998). Vale mencionar a necessidade de desenvolver sistemas mais efetivos para a produção dos álcoois utilizando condições de reação mais suaves.

1.3. CATALISADORES BIMETÁLICOS

Com o intuito de aprimorar a seletividade dos catalisadores constituídos de metais platinícos, a adição de um segundo elemento, tais como Re, Ge e Sn, têm se mostrado bastante eficaz. A inclusão deste componente inativo na superfície de um metal ativo acarreta em uma melhor atividade, seletividade e estabilidade para a reação desejada. Os aditivos podem alterar as propriedades do catalisador através de diferentes mecanismos, que são resumidos em termos de fatores eletrônicos e geométricos. Poucos são os sistemas bimetalícos que têm sido aplicados nesse tipo de reação.

O sistema RuSn tem apresentado um comportamento bastante promissor em relação aos catalisadores de crometo de cobre ou zinco na hidrogenação de ácidos carboxílicos e seus ésteres, justificando, assim, o grande interesse em estudá-lo detalhadamente.

1.3.1 Sistemas Ru-Sn

DESHPANDE *et al* (1990a) identificaram a natureza das espécies superficiais presentes no sistema catalítico RuSnB/Al₂O₃ através de técnicas de caracterização, como a quimissorção de H₂, DRX, XPS, e TEM/EDX. Os resultados de XPS mostraram que o rutênio está presente como Ru⁰ no catalisador RuSnB (suportado e não suportado), enquanto que o Sn existe em dois estados de oxidação diferentes, Sn²⁺ e Sn⁴⁺ em maiores concentrações e Sn metálico em menores quantidades. Todavia, foi observada uma forte interação do Ru⁰ com o Sn=O, a qual proporcionou um aumento da dispersão do Ru, tendo em vista que o óxido de Sn atua como espaçador dos sítios de Ru⁰. Finalmente, os dados de DRX evidenciaram a formação de ligas do tipo Ru₃Sn₇, onde o rutênio e o estanho estão presentes no estado de oxidação zero e em pequenas concentrações na superfície.

De posse dessas informações, DESHPANDE *et al*, (1990b) usaram esse sistema na hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e cinamaldeído a fim de avaliar a influência da razão atômica Ru/Sn, do método de preparação e outros na atividade e na seletividade das referidas reações. Os catalisadores foram preparados pela redução com borohidreto de sódio (NaBH₄) e depois reduzidos a uma temperatura de 300 °C sob fluxo de H₂. Os resultados revelaram que o catalisador ataca preferencialmente a ligação carbonila (C=O) do aldeído cinâmico, e que os ésteres dos ácidos graxos são hidrogenados aos álcoois em altos rendimentos. A razão atômica afetou o desempenho dos catalisadores estudados. Para uma razão Ru:Sn de 1:2 foram encontradas máximas atividade e seletividade ao 9-octadecanol-1. Este comportamento promissor foi atribuído à interação das espécies de Ru com o óxido de estanho via oxigênio, as quais atacam o grupo C=O ativado do éster, facilitando a transferência do hidrogênio do sítio Ru-H adjacente. O boro atua no aumento da densidade da carga eletrônica em torno do Ru, facilitando a ativação do H₂.

Os pesquisadores também estudaram a influência de promotores como Ge, Pb e Sn sobre o Ru para hidrogenação do hexanodecanoato de metila. O Sn foi o aditivo que apresentou maior atividade e seletividade ao 1-hexadecanol, enquanto que o Ge exibiu uma conversão e uma seletividade consideravelmente menor e o Pb inibiu totalmente a atividade do catalisador.

A hidrogenação do ácido oléico tem sido sinônimo de inúmeras pesquisas ao longo de muitos anos devido à sua importância industrial na obtenção de álcoois graxos, detergentes e outros produtos, e por também conterem o grupamento carbonila (C=O).

CHEAH *et al* (1992) investigaram os efeitos do método de preparação dos catalisadores bimetálicos de RuSn, empregando as técnicas sol-gel, impregnação e coprecipitação e também da razão atômica na hidrogenação seletiva do ácido oléico (250 °C e 56 atm) para álcool oléico. A carga metálica de Ru foi de 2% em peso variando-se apenas a razão atômica Ru:Sn de 1:0 a 1:3. Os catalisadores utilizados foram calcinados e reduzidos a 400 °C. Os autores verificaram que atividade e seletividade da reação foram afetadas pelo método de preparação dos catalisadores. A atividade decresceu na seguinte ordem: coprecipitação \approx sol-gel > impregnação. No que diz respeito à seletividade ao álcool total e ao álcool oléico, o catalisador preparado pela técnica sol-gel mostrou um desempenho bastante superior comparado aos demais métodos.

Segundo os resultados, o catalisador monometálico Ru/Al₂O₃ foi altamente ativo (97% de conversão), demonstrando uma habilidade de converter o ácido oléico aos álcoois saturados; no entanto, foi totalmente não seletivo à produção do álcool oléico. Um aumento considerável na seletividade de ambos os álcoois foi observado com a incorporação do Sn neste catalisador. A razão atômica Ru:Sn ótima encontrada foi de 1:2, atingindo-se uma produção de 79,1% de álcool oléico com uma conversão de 78,8%. Acima deste valor ótimo a seletividade começa a decrescer. O efeito benéfico da incorporação do Sn no sistema catalítico foi explicado pela presença de íons de Sn, os quais diminuem os átomos de rutênio superficiais, suprimindo a ligação C=C e, conseqüentemente, aumentando a reatividade do grupo C=O e tornando propícia sua hidrogenação. A adsorção do grupo carboxílico torna-se mais forte com o aumento do conteúdo de Sn. Isto ocasiona um decréscimo da atividade catalítica uma vez que o grupo carboxílico estará fortemente adsorvido nos sítios, inviabilizando a adsorção de hidrogênio na superfície do metal ativo. Os excelentes resultados apresentados pelo autor incentivaram outras pesquisas. Em continuidade, TANG *et al* (1994) também examinaram o papel do método de preparação e a natureza dos sítios ativos responsáveis pela seletividade do ácido oléico sobre o sistema Ru-Sn/Al₂O₃. Os resultados revelaram que o método de preparação, e especialmente a seqüência de incorporação do Ru e Sn exerceram uma acentuada influência no desempenho catalítico. O catalisador preparado pelo método sol-gel apresentou um comportamento

superior em relação aos demais catalisadores, em termos de atividade e seletividade. Este comportamento pode ser explicado pelos resultados de DRX, os quais mostraram que as partículas metálicas de Ru e Sn incorporadas pelo método sol-gel foram finamente e igualmente dispersas no suporte.

Outro trabalho referente à hidrogenação seletiva do ácido oléico foi apresentado por COSTA *et al* (1999), os quais analisaram o desempenho do catalisador RuSn/Al₂O₃ preparado pelo método sol-gel. Os catalisadores foram calcinados a 450 °C e reduzidos a 400 °C. Os resultados revelaram que a atividade global do catalisador bimetálico foi menor que a do catalisador monometálico à base de Ru. No que diz respeito à seletividade observou-se que a presença de Sn inibiu fortemente a redução da dupla ligação C=C, e promoveu a hidrogenação do grupo carboxílico aos correspondentes álcoois insaturados e a isomerização cis-trans do ácido oléico ao ácido elaídico. O efeito inibidor do Sn na hidrogenação da dupla ligação está associado a uma diluição dos átomos metálicos superficiais (efeito geométrico) pelas espécies de Sn⁰. Por sua vez, o efeito ativador do Sn na hidrogenação da C=O ou do grupo carboxílico, e também na reação de isomerização, está relacionado à criação de novos sítios catalíticos na superfície.

Recentemente, na hidrogenação do ácido oléico em fase líquida a 250 °C e 50 atm MENDES *et al* (2001) empregaram catalisadores bimetálicos Ru-Sn suportados em alumina e titânia, preparados respectivamente pelas técnicas de sol-gel e impregnação. A carga metálica do Ru foi mantida em torno de 2% em peso e a razão atômica Ru:Sn ótima foi de 1:2. Os catalisadores suportados em alumina foram calcinados em duas temperaturas, 450 °C e 800 °C enquanto que os suportados em titânia a temperatura usada foi de 400 °C. Todos os catalisadores foram reduzidos a 400 °C em fluxo de hidrogênio, independente do suporte. Os principais aspectos associados à introdução do estanho nos catalisadores monometálicos observados pelos autores foram a supressão quase total da hidrogenação da ligação olefínica e a forte ativação do grupo carboxílico para o álcool. A associação de ambas características resultou em um aumento na seletividade ao álcool insaturado sobre os catalisadores bimetálicos suportados em titânia e alumina. O desempenho do catalisador RuSn/TiO₂ na hidrogenação seletiva do ácido oléico aos correspondentes álcoois insaturados foi superior em termos de atividade e seletividade, tendo sido atribuído a um possível efeito combinado entre as espécies de Sn e aquelas parcialmente reduzidas provenientes do suporte.

Um outro substrato foi abordado por ISHII *et al* (1996), os quais estudaram o efeito dos precursores e do método de preparação do catalisador bimetálico de Ru-Sn/Al₂O₃ na hidrogenação seletiva do fenilacetato de etila ao correspondente 2-feniletanol, empregando uma temperatura de 240 °C e uma pressão de 80 atm. Os catalisadores foram reduzidos a 400 °C. O catalisador monometálico 2%Ru/Al₂O₃ foi altamente ativo (100% de conversão), mas totalmente não seletivo ao 2-feniletanol. Contudo, a presença de Sn neste catalisador aumentou consideravelmente a formação do 2-feniletanol, atingindo um máximo à razão atômica Ru:Sn de 1:2, mas acarretando um acentuado decréscimo na atividade. Os pesquisadores verificaram ainda que as amostras preparadas a partir de precursores clorados exibiram taxas de conversão significativamente menores que dos catalisadores não clorados, uma vez que os íons de cloro exercem um efeito negativo em catalisadores de metais nobres, principalmente naqueles à base de Ru, diminuindo a capacidade de adsorção do hidrogênio.

Os valores de seletividade foram compatíveis para ambos métodos de preparação, sol-gel ou impregnação, entretanto as amostras impregnadas exibiram os melhores resultados de atividade. Este comportamento foi explicado através das medidas de XPS, as quais indicaram um maior conteúdo de Sn na superfície dos catalisadores impregnados do que nos sistemas obtidos via sol-gel. Isto porque os metais impregnados no suporte encontram-se próximos à superfície, enquanto que na técnica sol-gel, os componentes estão homogeneamente dispersos no sólido.

Na mesma linha de pesquisa, MIZUKAMI *et al* (1997) investigaram o papel do estado de oxidação do estanho e do rutênio na hidrogenação do fenilacetato de etila ao 2-feniletanol (240 °C e 80 atm) sobre catalisadores suportados em alumina. Os resultados mostraram que os óxidos de rutênio suportados ou não em alumina foram facilmente ativados ao estado metálico sob as condições da reação. No entanto, o óxido de Sn²⁺ suportado em alumina não foi reduzido ao estado metálico sob tais condições e até mesmo na presença do Ru metálico. O estado de oxidação do Sn no catalisador RuSn/Al₂O₃ influenciou a hidrogenação do fenilacetato de etila. A conversão e a seletividade foram bastante baixas quando o estado de oxidação do Sn no catalisador foi zero ou quatro. O estado de oxidação ótimo encontrado para formação do 2-feniletanol foi Sn²⁺. Isto se deve ao fato de que as espécies Sn²⁺ atraem e ativam o grupo carboxílico do fenilacetato de etila, e então o hidrogênio ativado pelo metal Ru⁰, através da dissociação, migra para o grupo

carboxílico produzindo o 2-feniletanol em altos rendimentos (conversões e seletividade maiores que 70% e 84%, respectivamente).

Muitos dos trabalhos encontrados na literatura relatam a hidrogenação do oleato de metila. POUILLOUX *et al* (1996) reportaram a hidrogenação do oleato de metila (270 °C e 80 atm) na presença de catalisadores Ru/Al₂O₃ modificados com estanho e espécies de boro. Os catalisadores foram preparados de dois modos, um pelo método de co-impregnação seguido por uma pré-redução com uma solução de borohidreto de sódio, e outro apenas impregnado pelos sais precursores. Todos os catalisadores foram reduzidos em fluxo de H₂ a 400 °C. Os resultados mostraram que os catalisadores à base de Ru foram seletivos na hidrogenação da ligação olefínica produzindo principalmente o éster saturado (seletividade de 70%), mas não houve a formação do álcool. No entanto, ao reduzir este catalisador com NaBH₄, notou-se que houve uma supressão do período de indução e uma mudança na seletividade. Este catalisador formou menos hidrocarbonetos e ácidos resultantes de reações de hidrogenólise, sendo mais seletivo aos ésteres saturados. Os autores também verificaram a influência do conteúdo de Sn nas propriedades catalíticas. A presença do Sn levou a uma queda da atividade da reação, no entanto, foi crucial para a formação do álcool oléico. A razão atômica ótima situou-se entre 2 e 4, onde a seletividade ao álcool oléico foi de aproximadamente 50%, atingindo uma conversão quase total. A adição do Sn ao catalisador de Ru causou uma inibição na adsorção da ligação olefínica e, conseqüentemente, favoreceu a ativação do grupo carbonila, justificando, assim, seu efeito promissor na produção do álcool oléico.

Em 1998, os mesmos autores, POUILLOUX *et al* caracterizaram o catalisador RuSn/Al₂O₃ empregando as técnicas de TPR e XPS. Os resultados da hidrogenação do oleato de metila mostraram que o catalisador bimetálico foi seletivo à formação do álcool insaturado, enquanto que o sistema monometálico formou preferencialmente os ésteres saturados. A seletividade para o álcool oléico foi máxima para um razão atômica de Ru/Sn=4, com um rendimento de 75% e uma conversão de 90%. Notou-se ainda que o conteúdo de Sn afetou fortemente a seletividade do álcool insaturado, devido à reação lateral de transesterificação entre o oleato de metila e o álcool oléico, a qual é catalisada pelos óxidos de estanho que não interagem com as partículas de Ru. Além disso, o boro, como pré-redutor, modificou a redutibilidade das partículas metálicas e a composição da superfície, no entanto, não afetou as propriedades catalíticas das amostras. Os resultados

das caracterizações de TPR e XPS do RuSnB/Al₂O₃ mostraram que (1) as partículas de Ru⁰ são formadas na superfície dos catalisadores em presença de espécies de Sn; (2) a adição de Sn não modifica o conteúdo de Ru na superfície (Ru/Al ≈ constante); (3) há formação de duas espécies óxidas de Sn (SnO_x e SnO_y), as quais variam com o conteúdo de Sn; (4) as espécies SnO_x (x < y) interagem com o Ru (sem significativa formação de liga entre o Ru e o Sn). Baseados nessas informações, os autores propuseram uma representação esquemática da superfície do catalisador, conforme ilustrado na Figura 1.6. O esquema 01 da Figura 1.6 mostra que as espécies de Ru e Sn estão dispersas sem nenhuma interação, devido ao baixo conteúdo de Sn; no esquema 02, por sua vez, temos o aumento do conteúdo do Sn, o qual ocasionou uma aproximação de algumas espécies de Sn com as partículas de Ru, e formação de espécies misturadas (SnO-Ru) na superfície das partículas de Ru e alumina ou por decoração das partículas de Ru com os óxidos de Sn. No esquema 03, observou que o elevado teor de Sn relativo ao Ru levou a um recobrimento completo da alumina e uma decoração ou encapsulação das partículas de Ru pelos óxidos de Sn e também diminuiu os sítios ativos mistos (sítios favoráveis à formação dos álcoois insaturados).

Os autores concluíram que existe uma correlação entre a seletividade ao álcool oléico com as espécies de SnO_x e que a reação de transesterificação é favorecida pelos sítios de SnO_y. Finalmente, os sítios ativos na hidrogenação preferencial do grupo C=O possivelmente são constituídos de um átomo de Ru em interação com duas espécies SnO_x.

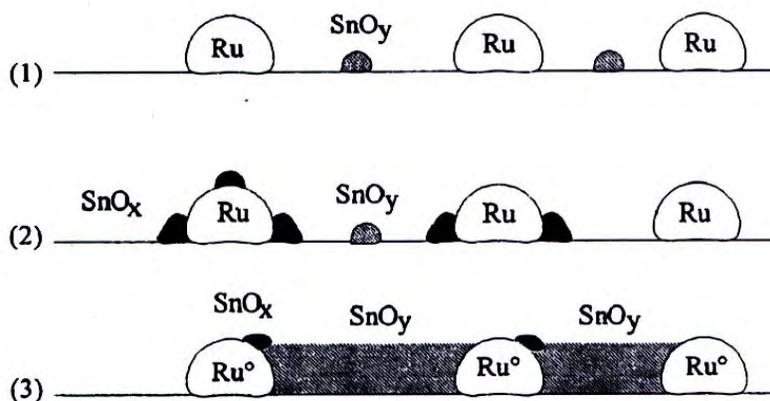


Figura 1.6 – Modelo representativo da superfície RuSnB com diferentes conteúdos de Sn: (1) $\text{Sn/Ru} < 4$; (2) $4 < \text{Sn/Ru} < 5,5$ e (3) $\text{Sn/Ru} > 5,5$.

A hidrogenação do ácido 1,4-ciclohexanodióico (CHDC) e outros carboxilatos ao 1,4-dimetanol ciclohexano (CHDM) foram estudados por TAHARA *et al* (1996), empregando os catalisadores Ru-Sn preparados pelo método de impregnação. A carga nominal foi de 5% para o Ru e de 11,7% para o Sn. Os catalisadores foram calcinados a 400 °C e reduzidos a 450 °C por 2h. Eles verificaram que o tipo de composto de estanho usado na preparação dos catalisadores bimetálicos exerceu um papel significativo na atividade da hidrogenação. Os materiais Sn(OEt)₄ e (Bu₃Sn)₂O foram os mais efetivos, produzindo um alto rendimento de CHDM, enquanto que os catalisadores preparados com SnCl₂ e não calcinados, mostraram uma baixa atividade. Por sua vez, a atividade da hidrogenação da C=O aumentou com um aumento da temperatura de calcinação, isto porque quanto maior a temperatura de calcinação, menor a presença de íons de cloreto no catalisador, os quais inibem a redução da C=O.

Em outros trabalhos, TAHARA *et al* (1997) reportaram a hidrogenação de ácidos carboxílicos em fase líquida (98 atm e 260 °C) usando catalisadores bimetálicos Ru-Sn suportados em alumina preparados pelo método de impregnação e confirmaram que este sistema foi efetivo na hidrogenação do grupo C=O. A carga nominal do Ru foi de 5% em peso e a razão atômica variou de 1 a 5. Os autores verificaram o efeito da razão atômica no desempenho catalítico da reação. Para uma razão Sn/Ru igual a 1, a hidrogenação da C=C foi o caminho preferencial da reação. A razão ótima Sn/Ru foi igual 2, onde a hidrogenação da dupla ligação C=O aumentou drasticamente e a redução da ligação olefínica foi praticamente suprimida. Para valores superiores a 3 ou 5, observou-se uma queda na atividade da redução C=O paralelamente a uma forte supressão do grupo C=C. O aumento no conteúdo do Sn ocasionou uma queda na concentração de Ru na superfície e, conseqüentemente, observou-se uma maior hidrogenação da C=O e uma menor atividade de hidrogenação da C=C. O efeito do Sn foi associado à alta afinidade deste com o hidrogênio do grupo carbonila C=O na superfície do catalisador.

Estes pesquisadores também estudaram o efeito da temperatura de calcinação e redução na hidrogenação dos ácidos carboxílicos. Tendo em vista que os óxidos de rutênio são voláteis quando submetidos a uma alta temperatura de calcinação, antes da impregnação do Ru os catalisadores de Sn/Al₂O₃ foram calcinados em diferentes temperaturas, 300 °C, 700 °C e 900 °C, e posteriormente reduzidos em fluxo de hidrogênio a 300 °C, 450 °C e 600 °C. Os resultados de quimissorção revelaram que o decréscimo da

capacidade de quimissorção de CO dos catalisadores com o aumento da temperatura de redução foi atribuído à formação de ligas entre o Ru e Sn pela redução do óxido de Sn no catalisador. Contrariamente, a baixa temperatura de redução (menor que 300 °C), ocasionaria a separação do Ru e do óxido de Sn, isto porque a temperatura de redução foi insuficiente para reduzir completamente o SnO a Sn metálico. Os autores concluíram que a atividade da hidrogenação da C=O aumenta com o aumento das temperaturas de calcinação e redução.

TOBA *et al* (1999) apresentaram um dos poucos trabalhos referentes à hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres, empregando o sistema catalítico Ru-Sn/Al₂O₃. Os catalisadores foram preparados por diferentes métodos, tais como sol-gel, impregnação e pela combinação de ambos métodos, com a finalidade de avaliar a influência da técnica de preparação sobre as propriedades catalíticas. Os resultados de XPS mostraram que o conteúdo de Sn na superfície dependeu do método de preparação. Os teores superficiais de Sn nos catalisadores obtidos por impregnação e pelo método combinado (Ru (sol-gel), Sn (impregnado)) foram maiores do que nos demais sistemas preparados por diferentes técnicas. Pode-se concluir que os métodos de preparação e a seqüência de carregamento dos íons metálicos influenciam as propriedades catalíticas, especialmente nas características de adsorção do catalisador e na reatividade.

Os autores também investigaram o efeito da razão atômica Ru:Sn na conversão e distribuição dos produtos na hidrogenação do ácido adípico. Os rendimentos a dióis foram dependentes da composição do catalisador. Os catalisadores não promovidos pelo Sn produziram apenas o ácido hidroxicarboxílico e o ácido monocarboxílico (ácido caprício: rendimento de 49,2%). Contrariamente, a conversão ao diol (1,6-hexanodiol) aumentou consideravelmente para uma razão Sn/Ru de 1:1. Subseqüentemente, para valores de razão atômica superiores a 1, nenhum aumento foi observado na produção do diol. De acordo com os resultados, o ótimo estado de oxidação do rutênio e do estanho foram respectivamente, zero e dois. Outra informação extraída desses resultados foi que a hidrogenação de ácidos carboxílicos e ésteres acontece em três etapas: (1) ativação do grupo carboxílico pelo Sn; (2) ativação do hidrogênio pelo Ru e (3) migração do hidrogênio ativo para o grupo carboxílico ativado. As análises de TPR dos catalisadores de razão Ru/Sn (0 e 0,5) mostraram que a ativação do grupo carboxílico não foi suficiente devido à escassez ou falta de Sn, resultando em baixos rendimentos de diol. Por sua vez, nos

catalisadores de razão Sn/Ru=2 foi verificado que tanto o Ru como o Sn não foram reduzidos em quantidades apreciáveis para produção seletiva do produto de interesse. O sistema catalítico RuSn/Al₂O₃ também foi considerado seletivo à formação de álcoois graxos com bons rendimentos a partir da hidrogenação dos ácidos. A conversão desses ácidos aumentou com o aumento no número de carbonos da molécula reagente.

HARA e ENDOU (2003) investigaram a hidrogenação de ácidos carboxílicos (230 °C e 85 atm) sob um sistema Ru-Pt-Sn suportado em carvão ativo. A incorporação da Pt ao catalisador bimetálico RuSn promoveu mudanças drásticas na atividade da reação, na seletividade aos álcoois e também na durabilidade do catalisador. O catalisador monometálico à base de rutênio é altamente ativo, mas totalmente não seletivo à formação do álcool. A introdução de um segundo metal, como o estanho, aumentou notadamente a seletividade, então pode-se dizer que o Sn é um componente indispensável para o catalisador de Ru na produção do álcool. A platina contribuiu para a durabilidade do catalisador. Os autores verificaram que a quantidade de Pt adicionada no sistema foi um fator crucial para determinar o desempenho do catalisador. A adição excessiva da Pt no catalisador binário teve um efeito negativo devido ao bloqueio dos sítios ativos de Ru expostos na superfície. Os resultados de caracterização por TPR, XPS e DRX mostraram que: (1) a presença da Pt no sistema catalítico Ru-Sn promoveu um profundo efeito na natureza dos sítios do catalisador, produzindo partículas finas, as quais estão bem dispersas no suporte; (2) a superfície do catalisador ternário reduzido é composto de rutênio metálico, platina metálica e estanho metálico em altas concentrações, além de espécies Sn²⁺ e Sn⁴⁺ em quantidades menores; (3) as diferenças significantes nas propriedades catalíticas no sistema binário foram atribuídas ao estado de valência das espécies de Sn. Todos estes resultados indicaram que a Pt auxiliou na redução das espécies de Sn, que são menos redutíveis no sistema binário Ru-Sn, as quais parecem modificar as propriedades do catalisador, aumentando a atividade catalítica e melhorando a sua estabilidade.

1.3.2 Outros Sistemas

POELS *et al* (1999) testaram uma série de catalisadores Cu/SiO₂ promovidos com manganês, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, magnésio e irídio na hidrogenólise do acetato de metila. As análises de TPR mostraram que o contato entre o cobre e o promotor foi geralmente bom, exceto para magnésio. Apesar das áreas superficiais Cu⁰ serem semelhantes, a conversão do acetato de metila variou consideravelmente com o tipo de promotor, na ordem: Mo > Co ≥ Zn ≥ Mn > Fe ≥ Y > Ni >> Mg. A alta atividade do catalisador promovido pelo Co foi notável, devido à baixa área superficial metálica do cobre e ao fato de que o Co sozinho não foi ativo para a hidrogenólise do acetato de metila. Os autores verificaram que os promotores afetaram a seletividade da reação, em função da força da ligação metal-oxigênio e da eletronegatividade. Os catalisadores contendo promotores com alta força de ligação oxigênio-metal como irídio e magnésio mostraram uma baixa formação de etano, sendo também menos ativos na reação de hidrogenólise, enquanto que promotores com média força de ligação metal-oxigênio, como ferro e especialmente o zinco e manganês, apresentaram efeitos bem promissores e uma formação limitada de etano. A correlação observada entre a formação do etano e a eletronegatividade permitiu deduzir que a formação de alcanos procede nos sítios ácidos de Lewis.

Recentemente, alguns estudos realizados por POUILLOUX *et al* (2000) demonstraram que o catalisador de Co pode ser efetivo na hidrogenação seletiva do oleato de metila, quando o Sn é adicionado ao cobalto. Os primeiros resultados obtidos mostraram que os catalisadores promovidos de Co possuem propriedades catalíticas mais ou menos similares (atividade e seletividade) às dos catalisadores bimetálicos RuSn. Neste trabalho foi investigada a influência do conteúdo de Sn, o método de preparação, juntamente com as características da superfície. Os catalisadores foram preparados pelo método de coimpregnação seguido pela redução com NaBH₄ e pela técnica sol-gel reduzido a 300 °C em fluxo de H₂. De acordo com os resultados, a conversão do oleato de metila sobre os catalisadores monometálicos e bimetálicos preparados pelo método sol-gel foi máxima para uma razão Sn/Co=1 (conversão de aproximadamente 80%). Porém, a seletividade foi sensível à variação da razão Sn/Co. Para uma razão menor que 1, o catalisador foi mais seletivo ao éster saturado (70%), tendo como principal reação a hidrogenação da ligação

olefínica. Todavia, para um razão igual ou maior que 1, os produtos principais foram os ésteres pesados (80%) e as principais reações foram a hidrogenação do éster metílico seguida imediatamente da transesterificação entre o álcool formado e o reagente.

Os testes catalíticos revelaram que a conversão do oleato de metila foi mais significativa na presença do catalisador CoSnB suportado do que na amostra preparada por sol-gel. Por outro lado, a seletividade foi similar para ambos os catalisadores, sendo que a produção do álcool insaturado aumentou quando a conversão do oleato de metila foi maior que 75%, indicando que a reação de transesterificação foi muito mais rápida para qualquer método de preparação. O Co e a alumina não foram ativos para transesterificação, mas as espécies de Sn atuaram como sítios ativos para essa reação.

As análises de XPS mostraram que a superfície dos catalisadores sol-gel possuem somente as espécies SnO_y , enquanto dois tipos de espécies óxidas (SnO_x e SnO_y) foram detectadas nos catalisadores impregnados. De acordo com essas análises, as espécies SnO_x são menos ativas do que as espécies SnO_y para a reação de transesterificação. Os catalisadores preparados pela técnica sol-gel favoreceram a reação de transesterificação, tendo em vista que a superfície dessas amostras são enriquecidas apenas pelas espécies de SnO_y . As reações de hidrogenação do oleato de metila foram catalisadas pelos sítios hidrogenantes ($\text{Co}^0-(\text{SnO}_x)_2$), enquanto que as reações de transesterificação entre o oleato de metila e o álcool oléico, ou a desidratação do álcool, ocorreram geralmente sobre sítios ácidos/básicos dos catalisadores.

CHAUDHARI *et al* (2002) investigaram a atividade, seletividade e distribuição dos produtos na hidrogenação do ácido succínico em fase líquida (250 °C e 103 atm) usando catalisadores monometálicos de Co metálico e 5%Ru/C e também catalisador bimetálico RuCo de várias composições. Os catalisadores foram calcinados a 700 °C e reduzidos a 300 °C em atmosfera de hidrogênio. Os dados de DRX mostraram que os metais Ru e Co estão no estado metálico, além disso, foi observada a presença de carbonatos e óxidos de cobalto (+2) e rutênio (+3) e que não há formação de ligas.

Os resultados das amostras bimetálicas Ru-Co revelaram um aumento significativo na atividade global da hidrogenação quando comparado aos catalisadores monometálicos de Co puro e Ru/C. Além disso, a atividade do catalisador bimetálico aumentou quando o conteúdo de Ru aumentou de 0,25 para 1%. A taxa de hidrogenação do catalisador

1%RuCo foi aproximadamente três vezes maior que a do catalisador de Co, indicando um efeito sinérgico do Ru. O alto consumo de hidrogênio em um pequeno tempo de reação para os catalisadores bimetalicos indicaram altas conversões de ácido succínico e altas seletividades para os produtos tais como tetrahidrofurano (THF) e 1,4-butanodiol (BDO).

Os autores verificaram que os catalisadores bimetalicos Ru-Co influenciaram na distribuição dos produtos promovendo etapas de hidrogenação específicas no esquema global da reação. Estes catalisadores Ru-Co favoreceram a hidrogenação do ácido succínico ao tetrahidrofurano (THF) a partir da γ -butirolactona (GBL), além da hidrogenação do 1,4-butanodiol (BDO) ao propanol (PrOH). Os catalisadores de Co metálico favoreceram a hidrogenação da γ -butirolactona (GBL) ao 1,4-butanodiol (BDO) e do tetrahidrofurano (THF) ao butanol.

Os trabalhos descritos anteriormente apresentaram discussões a respeito do papel do Sn na hidrogenação de ácidos carboxílicos catalisadas pelo sistema Ru-Sn. Os resultados mostraram que a adição do Sn ao Ru alterou drasticamente a atividade da reação e levou à produção seletiva do álcool. Contudo, pode-se observar uma discrepância em relação ao estado de oxidação do Sn.

Muitos autores, como por exemplo, TOBA *et al* (1999), DESHPANDE *et al* (1990) e outros sugeriram que os sítios ácidos de Lewis, Sn^{2+} ou Sn^{4+} , foram os responsáveis pela ativação da ligação carbonila C=O dos ácidos e seus ésteres, e conseqüentemente pela formação do álcool. Eles mostraram também que o Sn controla a adsorção do substrato e a reatividade dos grupos funcionais especialmente se o grupo funcional do adsorbato contém oxigênio, devido à forte interação entre o Sn^{2+} e o oxigênio.

Com efeito, os estudos de HARA e ENDOU (2003) mostraram que no catalisador binário Ru-Sn, o Sn está presente como Sn^{2+} e Sn^{4+} . Todavia, a adição da Pt gera um “spillover” de H_2 bastante ativo que reduziu as espécies de Sn ao estado de valência zero. O comportamento catalítico mostrou que essas espécies (Sn^0) são favoráveis à atividade da reação e, podem alterar as características de adsorção através do efeito eletrônico ou efeito de diluição, que resulta na modificação geométrica dos sítios ativos necessários para reação, levando assim à formação do álcool.

Tendo em vista tais divergências, o ótimo estado de oxidação do Sn ainda precisa ser estudado, a fim de determinar quais espécies de Sn são responsáveis pela ativação do grupo carbonila C=O.

1.4. EFEITO DOS SUBSTRATOS

TOBA *et al* (1999) estudaram o efeito dos substratos na conversão e distribuição dos produtos na hidrogenação de vários ácidos dicarboxílicos sobre RuSn/Al₂O₃, conforme visto na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Efeito do substrato na hidrogenação sobre catalisador^a RuSn/Al₂O₃ preparado por sol-gel.

<i>Substrato</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Rendimento (%)</i>			
		<i>Diol</i>	<i>Lactona</i>	<i>HCA^b</i>	<i>Outros</i>
Succínico	~100	10,8	30,4	0	58,8 ^c
Glutárico	85,4	75,6	5,6	0	4,2
Adípico	97,3	89,4	1,1	0	6,8
Pimélico	90,7	74,2	0	0,2	16,3
Subérico	~100	85,0	0	3,1	11,9
Azeláico	95,4	89,2	0	1,7	4,5
Ftálico	~100	0	80,4	0	19,6
Isoftálico	75,0	9,2	0	32,5	33,3
Tereftálico	97,5	19,3	0	7,5	60,5

^aTemperatura, 240 °C; Pressão de Hidrogênio, 65 atm; Catalisador, Sn/Ru=1 (alifático), 2 (aromático), 1,4g; Substrato, alifático, 42,3 mmol, aromático, 25,3 mmol; Solvente (1,4-dioxano), 100g. ^bÁcido Hidroxicarboxílico. ^c57,1% do Tetrahydrofurano foi produzido.

Os resultados catalíticos mostraram que os ácidos succínico (C₄) e ftálico (C₆) formaram facilmente as lactonas e outros produtos e a seletividade ao diol foi relativamente baixa. No entanto, os ácidos de cadeias longas tais como adípico (C₆), pimélico (C₇), subérico (C₈) e azeláico (C₉) formaram os dióis com excelentes rendimentos, respectivamente, 89,4%, 74,2%, 85% e 89,2%.

É interessante mencionar ainda que a distribuição dos produtos de hidrogenação dos ácidos dicarboxílicos aromáticos, dependeu da posição dos grupos carboxílicos. Os ácidos isoftálico e tereftálico produziram uma quantidade considerável de produtos indesejáveis com baixos rendimentos em dióis, mas atingiram conversões altas.

Outro trabalho que abordou o efeito do substrato foi o de HARA e ENDOU (2003). Estes autores estudaram a hidrogenação de vários tipos de ácidos carboxílicos sobre o catalisador ternário Ru-Pt-Sn suportado em carvão ativo, listados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Hidrogenação de ácidos carboxílicos sobre catalisador Ru-Pt-Sn suportado em carvão ativo.

<i>Substrato</i> (<i>mmol</i>)	<i>Conversão</i> (%)	<i>Rendimento (%)</i>					
		<i>THF</i> ^a	<i>GBL</i> ^b	<i>BD</i> ^c	<i>1,6-HD</i> ^d	<i>CHDM</i> ^e	<i>NPG</i> ^f
Ácido Piválico	99,4						99,3
Maléico	97,5	24,6	27,5	35,8			
Ácido Adípico	98,2				91,3		
CHDA ^g	98,4					81,6	

6%Ru-2%Pt-5%Sn suportado em carbono ativo= 4g, H₂O= 35g, H₂= 85 atm, 230 °C, 3h.
^aTHF: Tetrahydrofurano; ^bGBL: γ -Butirolactona; ^cBD: 1,4-Butanodiol; ^d1,6-HD: 1,6-Hexanodiol; ^eCHDM: Dimetanol Ciclohexano; ^fNPG: Neopentilglicol; ^gCHDA: Ácido 1,4-Ciclohexanodiólico.

Os resultados apontaram que este sistema pode ser aplicado para outros ácidos dicarboxílicos bem como ácidos monocarboxílicos como ácido pivalico. Dentre os ácidos estudados, o ácido adípico foi o mais seletivo ao diol, atingindo uma seletividade em torno de 91%. O ácido maléico, por sua vez, apresentou uma seletividade intermediária ao diol, de aproximadamente 36%.

1.5. EFEITO DOS SUPORTES

Os suportes desempenham um papel de vital importância nas propriedades de um catalisador metálico ou bimetálico disperso. Eles aumentam a atividade e a seletividade do metal, aumentando a sua dispersão e a área metálica ativa. A dispersão do metal é influenciada pela estrutura dos poros, área superficial e tamanho médio dos poros do suporte e também pela natureza da interação metal-suporte. Os suportes redutíveis, tais como titânia, céria e nióbia, quando submetidos a temperaturas de redução elevadas, apresentam uma interação metal-suporte forte, conhecida como SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*). A céria, por exemplo, em contato com a fase ativa, pode ser parcialmente reduzida formando espécies comumente denominadas CeO_x . A mobilidade de tais espécies permite sua migração sobre as partículas metálicas recobrando-as totalmente ou parcialmente num efeito denominado decoração (Figura 1.7).

A presença das espécies inativas CeO_x , modificaria a superfície do metal influenciando diretamente as características de adsorção de hidrogênio, bem como do substrato e do produto. A quantidade e a força de ligações das espécies adsorvidas seriam alteradas. Assim, a concentração destas espécies cataliticamente inativas pode ser relacionada com a perda de atividade, uma vez que quanto maior a concentração destas espécies, menor o número de sítios superficiais capazes de adsorver moléculas reagentes (FRAGA, 2000).

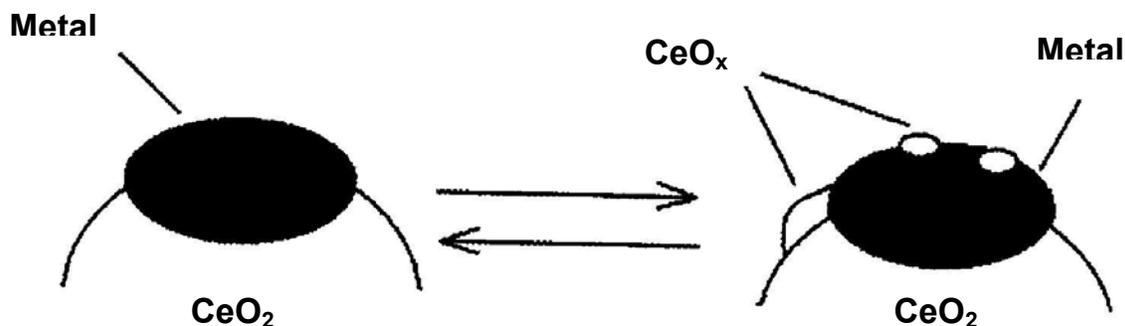


Figura 1.7- Migração das espécies CeO_x sobre o metal (AUGUSTINE, 1996).

Num dos primeiros trabalhos sobre o assunto, TAUSTER *et al* (1978) investigaram as interações entre metal e suporte com metais do grupo VIII suportados em TiO_2 . Os pesquisadores utilizaram catalisadores impregnados com Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt, todos com carga metálica de 2% em peso, reduzidos a duas temperaturas diferentes, 200 °C e 500 °C. As análises de quimissorção de H_2 e CO indicaram que as amostras reduzidas a 500 °C perderam a capacidade de quimissorção, o que, segundo os dados de microscopia eletrônica, não foi provocado pela aglomeração das partículas metálicas, mas sim pela forte interação química entre o metal nobre e o suporte (SMSI), ocasionado pela redução em alta temperatura.

DESHPANDE *et al* (1990b) abordaram o efeito dos suportes, $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 e SiO_2 na hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e cinamaldeído sobre a atividade e seletividade da reação. Entre os suportes estudados, a $\gamma-Al_2O_3$ mostrou a melhor atividade. A atividade da reação decresceu na seguinte ordem: $\gamma-Al_2O_3 > \alpha-Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2$. A mudança na conversão pelo suporte está associada à dispersão do rutênio. Contudo, a seletividade para a formação do álcool não foi afetada pela natureza do suporte.

CHEAH *et al* (1992) empregaram os catalisadores RuSn preparados via sol-gel para avaliar o efeito dos suportes, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e ZrO_2 na hidrogenação do ácido oléico. Segundo os autores, as atividades dos catalisadores dependeram do suporte e decresceram na ordem: $Al_2O_3 > ZrO_2 > SiO_2 > TiO_2$. A seletividade para formação ao correspondente álcool insaturado, obedeceu a seguinte ordem decrescente: $Al_2O_3 > SiO_2 >$

ZrO₂ ≈ TiO₂. A alumina foi o melhor suporte para o sistema Ru-Sn, em função da atividade e seletividade na reação de hidrogenação do ácido oléico.

TAHARA *et al* (1996) investigaram o efeito dos suportes dos catalisadores de Ru-Sn na hidrogenação do ácido 1,4-ciclohexanodióico (CHDC). Os resultados mostraram que o rendimento ao 1,4-dimetanol-ciclohexano (CHDM) nos catalisadores suportados em alumina (78%) e titânia (85%) foi maior que nos catalisadores suportados em zircônia (25%) e óxido de magnésio (22%). Então, conclui-se que o catalisador RuSn/Al₂O₃ foi o mais efetivo para hidrogenação de vários carboxilatos.

POUILLOUX *et al* (2000) estudaram o efeito dos suportes, sílica, carvão ativo, ZnO e alumina na hidrogenação do oleato de metila empregando o sistema catalítico CoSn. Os resultados mostraram que a natureza do suporte influenciou a atividade e a seletividade da reação. Os catalisadores CoSn suportados em Al₂O₃ ou em ZnO foram mais ativos do que os outros catalisadores especialmente suportados em sílica. Na sílica, a atividade hidrogenante foi menor devido ao grande excesso de Sn, o que levou ao parcial recobrimento das partículas de Co. Para conversões baixas foram favorecidas as hidrogenações das ligações C=O e C=C sobre os catalisadores suportados em alumina e carvão ativo, enquanto que o óxido de zinco e a sílica produziram principalmente ésteres pesados. A seletividade aos álcoois insaturados obedeceram à ordem: Al₂O₃ > carvão ativo > ZnO > SiO₂.

MENDES *et al* (2001) estudaram o desempenho dos catalisadores bimetálicos Ru-Sn suportados em TiO₂ e Al₂O₃ na hidrogenação seletiva do ácido oléico ao respectivo álcool insaturado. Eles verificaram que as amostras suportadas em titânia foram mais ativas e seletivas aos álcoois insaturados quando comparadas com os sistemas suportados em alumina. O catalisador RuSn/TiO₂ foi ainda mais seletivo do que o catalisador RuSn/Al₂O₃ reduzido com borohidreto de sódio, embora não tenha sido investigada a formação de ésteres pesados. De acordo com os autores, a interação entre a titânia e o Sn foi a responsável pelo efeito cooperativo na formação preferencial a álcoois insaturados.

Pode-se observar destes estudos que a natureza do suporte pode influenciar na atividade e seletividade da reação. Por sua vez, os resultados obtidos não foram esclarecedores, e sim conflitantes no que diz respeito às características dos suportes nas reações de hidrogenação de ácidos graxos e também de ácidos dicarboxílicos.

2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2

Neste trabalho os catalisadores monometálicos e bimetálicos foram preparados pelo método de impregnação e co-impregnação com excesso de solvente a partir de precursores clorados. A Tabela 2.1. mostra os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados a fim de avaliar o comportamento de diferentes metais nobres bem como de possíveis aditivos, em termos de atividade e seletividade. Além disso, foi investigado o efeito de diferentes suportes, CeO_2 , Nb_2O_5 e SiO_2 , na hidrogenação do adipato de dimetila, conforme ilustrado na Tabela 2.2.

Catalisadores de metais nobres são extremamente caros e por isso têm baixa carga metálica, em torno de 1% em peso, e estão altamente dispersos na superfície de óxidos, denominados suportes. Neste estudo, a carga nominal metálica dos catalisadores monometálicos, independente do suporte, foi de 2% em peso. Os catalisadores bimetálicos foram obtidos usando uma relação molar metal nobre: aditivo igual 1:2.

Tabela 2.1. Catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em Al₂O₃.

<i>Catalisadores</i>	<i>Metais Nobres (% peso)</i>	<i>Aditivos (% peso)</i>
Pd/Al ₂ O ₃	2	-
Pt/Al ₂ O ₃	2	-
Rh/Al ₂ O ₃	2	-
Ru/Al ₂ O ₃	2	-
RuCo/Al ₂ O ₃	2	2,4
RuCu/Al ₂ O ₃	2	2,4
RuFe/Al ₂ O ₃	2	2,4
RuZn/Al ₂ O ₃	2	2,4
RuSn/Al ₂ O ₃	2	4,7

Tabela 2.2. Catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em SiO₂, CeO₂, Nb₂O₅.

<i>Catalisadores</i>	<i>Metais Nobres (% peso)</i>	<i>Aditivos (% peso)</i>
Ru/SiO ₂	2	-
Ru/CeO ₂	2	-
Ru/Nb ₂ O ₅	2	-
RuSn/SiO ₂	2	4,7
RuSn/CeO ₂	2	4,7
RuSn/Nb ₂ O ₅	2	4,7

As Tabelas 2.3. e 2.4 exibem os precursores metálicos e os suportes comerciais utilizados na preparação dos catalisadores monometálicos e bimetálicos e seus respectivos fornecedores.

Tabela 2.3 – Precursores Metálicos usados na preparação dos catalisadores.

<i>Precursores Clorados</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Grau de Pureza</i>	<i>Fornecedor</i>
Cloreto de Paládio (II)	PdCl_2	99,99%	Aldrich
Cloreto de Platina (II) hidratado	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times 0,68 \text{ H}_2\text{O}$	98%	Aldrich
Cloreto de Ródio (III)	RhCl_3	98%	Aldrich
Cloreto de Rutênio (III) hidratado	$\text{RuCl}_3 \times 1,1 \text{ H}_2\text{O}$	99%	Aldrich
Cloreto de Cobalto (II) hidratado	$\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	98%	Fluka
Cloreto de Cobre (I)	CuCl	95%	Carlo Erba
Cloreto de Fe (III) hidratado	$\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	99%	Synth
Cloreto de Sn (II)	SnCl_2	98%	Aldrich
Cloreto de Zinco (II)	ZnCl_2	98%	Merck

Tabela 2.4 – Suportes comerciais empregados nos catalisadores.

<i>Suportes</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Fornecedor</i>
Óxido de Alumínio	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Degussa
Óxido de Nióbio hidratado (HY-340)	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$	CBMM
Óxido de Cério	CeO_2	Aldrich
Sílica	SiO_2	Aldrich

2.1. TRATAMENTO DOS SUPORTES

Várias características físicas dos suportes são importantes para o desempenho do catalisador, tais como dureza, densidade, volume dos poros, tamanho dos poros, distribuição dos poros, tamanho e forma da partícula. A área superficial está diretamente relacionada com o tamanho, distribuição e volume dos poros.

Neste trabalho, todos os suportes foram classificados em peneiras entre 250 e 400 mesh. O pó utilizado foi o retido na peneira de 400 mesh a fim de obter partículas com diâmetro médio de 0,045 mm.

As amostras de alumina, óxido de cério e sílica passaram por um tratamento térmico sob fluxo de N₂ a 500 °C por 4 h para remoção de impurezas superficiais. A vazão de gás utilizada foi de 40 ml/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Este tratamento térmico foi realizado em um equipamento constituído de uma célula de vidro pirex inserida em um forno cilíndrico conectado a um programador de temperatura, conforme o esquema apresentado na Figura 2.1.

O óxido de nióbio foi submetido a um tratamento distinto tendo em vista obter um material com área superficial na mesma faixa encontrada para os demais suportes. O material foi calcinado em mufla, a 500 °C por 4 h de acordo com as informações divulgadas pelo fornecedor (CBMM - PEREIRA e OLIVEIRA, 2003).

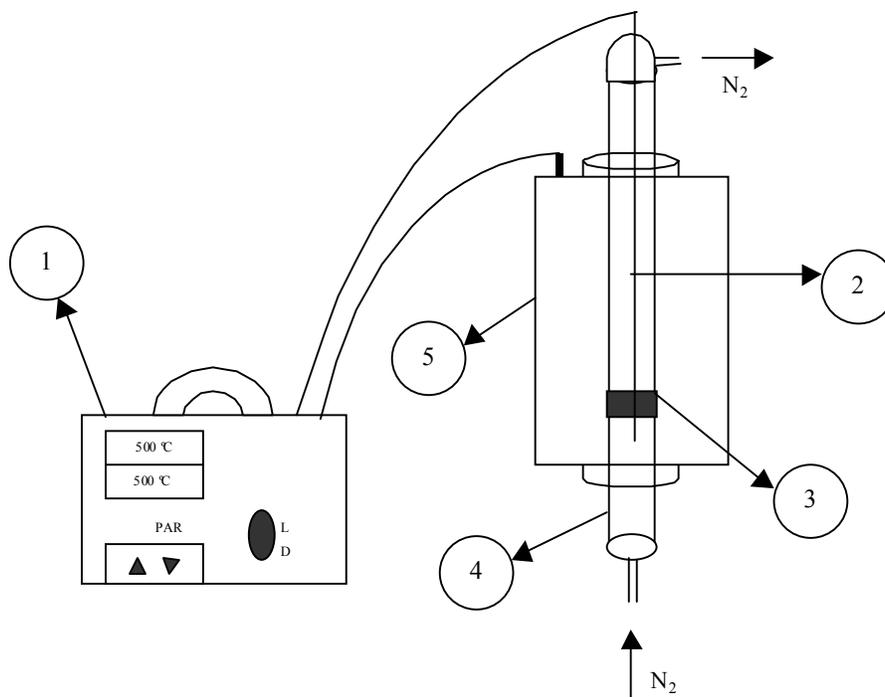


Figura 2.1 - Equipamento usado para o tratamento térmico

Legenda: 1= Programador de Temperatura;

2= Termopar;

3= Suporte / catalisador;

4= Célula de vidro ou quartzo;

5= Forno Cilíndrico.

2.2. CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINA

A alumina tratada foi transferida para um balão de 1000 ml de um rotaevaporador e umedecida com água deionizada a fim de formar uma pasta aderente às paredes do balão. O volume dos poros do óxido de alumínio foi determinado pelo método do ponto úmido.

Para os catalisadores monometálicos, foram preparadas soluções dos sais precursores de Pd, Pt, Rh e Ru, cujas massas foram determinadas conforme a carga nominal de cada metal.

Os catalisadores bimetálicos foram preparados pelo método de co-impregnação com excesso de solvente. Este método consiste em dissolver dois sais metálicos em uma mesma solução de um determinado solvente e, posteriormente colocar esta solução em contato com o suporte. Antes da impregnação, soluções dos sais precursores de rutênio e dos promotores Co, Cu, Fe, Sn e Zn foram preparadas separadamente, com diferentes massas metálicas de forma a obedecer a razão atômica Ru:Me igual a 1:2. As soluções contendo os promotores foram misturadas à solução de rutênio, agitando-se levemente para obtenção de uma fase homogênea.

Em seguida, a solução resultante dos precursores clorados foi colocada em contato com o suporte umedecido. Então, a mistura foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 10 h. Decorrido o período de impregnação, o excesso de solvente foi removido por evaporação a vácuo a 60 °C. Os catalisadores foram secos em estufa a 120 °C por 12 h, armazenados em vidro devidamente fechado e mantidos em dessecador até o uso.

2.3. CATALISADORES SUPTADOS EM SÍLICA, CÉRIA E NIÓBIA

Os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em SiO₂, CeO₂ e Nb₂O₅ foram preparados pelo método de impregnação e co-impregnados respectivamente. O procedimento experimental foi o mesmo descrito no item anterior. Os suportes tratados foram umedecidos com água deionizada.

Os catalisadores monometálicos foram obtidos, adicionando ao suporte uma solução do sal precursor de Ru, considerando que massa do cloreto de rutênio (III) hidratado foi estipulada de acordo com a carga metálica nominal, especificada para cada catalisador.

Para os catalisadores bimetálicos foram preparados separadamente duas soluções, uma contendo o cloreto de rutênio (III) e outra o cloreto de estanho (II). As massas dos sais precursores foram calculadas de acordo com as cargas metálicas, a fim de atender a razão atômica Ru:Sn de 1:2. Estes catalisadores foram preparados com o objetivo de comparar o efeito do suporte nas reações de hidrogenação do adipato de dimetila.

2.4. CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES

A calcinação tem como objetivo principal a formação de fases óxidas bem definidas a partir dos complexos iônicos usados na impregnação.

Então, os catalisadores após a secagem foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera oxidante de ar sintético para obtenção do precursor na forma de óxidos metálicos e também para a eliminação do cloro residual.

A calcinação dos catalisadores foi realizada em uma célula de vidro pirex. Esta célula foi inserida em um forno cilíndrico vertical equipado com um programador-controlador de temperatura, onde foram estabelecidas as condições de tratamento. A Figura 2.1 ilustra o esquema do equipamento. O fluxo ascendente passou pela parte inferior da célula com uma vazão de 50 ml/min. Os catalisadores foram calcinados a 400 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.5. REDUÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores calcinados estão na forma de óxidos metálicos e para que exerçam a função hidrogenante ou desidrogenante é necessário reduzir estes óxidos ao seu estado metálico. Portanto, estes catalisadores foram submetidos a uma redução em atmosfera de H₂ puro com uma vazão de 40 ml/min durante 2 h. O sistema utilizado foi o mesmo descrito no item anterior, trocando apenas a linha de gás de alimentação.

A temperatura de redução para os catalisadores suportados em alumina e sílica foi de 400 °C e para os catalisadores suportados em céria e nióbia adotou-se duas diferentes temperaturas, 250 °C e 400 °C. A variação da temperatura de redução para esses óxidos redutíveis teve como objetivo investigar o efeito da interação metal-suporte na atividade e seletividade na hidrogenação do adipato de dimetila.

2.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As reações catalíticas ocorrem sobre sítios específicos da superfície de um catalisador, os quais permitem que a reação transcorra por um mecanismo alternativo, diferente da reação não catalisada. Estes sítios ativos podem consistir em uma grande variedade de espécies. Assim, em reações catalíticas que ocorrem em solução, complexos de metais de transição, receptores e doadores de prótons podem ser os sítios ativos; em reações que ocorrem sobre uma superfície sólida, estes sítios podem ser superfícies metálicas, óxidos, espécies sulfuradas, sítios ácidos ou básicos.

Para uma melhor compreensão dos catalisadores, da quantidade e a natureza dos sítios e também para poder conhecer mais em detalhes os caminhos da reação, é essencial utilizar técnicas de caracterização que permitam sua detecção e determinação.

Neste trabalho, em particular, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

2.6.1. Método B.E.T. (área B.E.T.) – determinação da área superficial dos suportes;

2.6.2. Redução à Temperatura Programada (TPR) – estudo da redutibilidade do catalisador e possíveis interações metálicas;

2.6.3. Quimissorção de H₂ – determinação da área metálica dos catalisadores;

2.6.4. Difração de Raios-X (DRX) – identificação da estrutura cristalina dos suportes;

2.6.1. Determinação da Área Específica (Método B.E.T.)

A adsorção de um gás é um fenômeno de equilíbrio bifásico gás-sólido, líquido-sólido de interação física (fisissorção) ou química (quimissorção), com a concentração de partículas na superfície metálica. A fisissorção caracteriza-se por uma fraca interação entre o gás e o metal, de natureza eletrostática, forças do tipo de Van der Waals. A área

específica de um sólido poroso foi determinada pelo modelo de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), utilizando a equação 2.1, formulada através de dados experimentais:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1)P}{C.V_m.P_0} \quad (2.1)$$

onde: P_0 = pressão de saturação do gás;

P = pressão do gás na temperatura do experimento;

V = volume de gás adsorvido à pressão P ;

V_m = volume de gás correspondente à monocamada;

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V . Desta forma, é possível construir um gráfico de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ em função de P , ou de P/P_0 , e assim obter a equação da reta $y = a.x - b$, com constantes a e b dependentes de V_m e C . Então, determina-se a constante V_m e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido facilmente pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = s_m.N_m \quad (2.2)$$

onde: S_g = área específica

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada

N_m = número de moléculas adsorvidas na monocamada

Geralmente, muitos trabalhos utilizam o método de B.E.T para determinar área específica dos catalisadores. Neste trabalho, o método B.E.T. foi empregado apenas para determinar a área específica dos suportes.

Os suportes foram analisados em um aparelho ASAP 2010 da Micromeritics empregando o N₂ como gás de adsorção. As medidas de adsorção física de nitrogênio foram realizadas a uma temperatura de -196 °C, com pressões na faixa de 10 a 925 mmHg.

2.6.2. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada é uma técnica amplamente empregada na caracterização físico-química de catalisadores metálicos, pois permite analisar os efeitos do método de preparação dos catalisadores, dos suportes e de tratamentos térmicos, na formação das fases ativas. Além disso, os perfis de TPR podem ainda fornecer informações a respeito de interações entre os metais, interações metal-suporte, formações de ligas, natureza das fases, influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, dispersões dos metais na superfície dos catalisadores e medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos.

Essa técnica tem como fundamento a medida da quantidade de hidrogênio consumido (agente redutor) associado à redução de espécies oxidadas presentes na amostra, quando submetida a um aquecimento programado.

O material sólido é colocado em contato com uma mistura de gás redutor, normalmente hidrogênio diluído em um gás inerte com um aumento linear de temperatura. O perfil de redução do material é obtido pela diferença entre a concentração da mistura gasosa na entrada e saída do reator, medida por um detector de condutividade térmica.

Geralmente, um perfil de redução é composto de um ou mais picos de consumo, dependendo da amostra analisada. A posição do pico fornece informações qualitativas relativas aos estados de oxidação das espécies redutíveis e as respectivas áreas dão informações quantitativas relacionadas ao consumo de H₂.

Nos ensaios de TPR foram utilizados 300 mg do catalisador calcinado. A amostra foi reduzida sob fluxo de uma mistura de gás redutor, contendo 5% H_2 e 95% He à vazão de 60 ml/min. A temperatura da análise foi programada para variar de 25 °C até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Durante a análise, os perfis de consumo de hidrogênio foram registrados através de um Espectrômetro de Massas Quadrupolar Ominstar Balzers, modelo QMS200, em função da temperatura.

2.6.3. Quimissorção de H_2

A quimissorção é um método analítico empregado para determinar a área metálica acessível aos reagentes, a dispersão do metal no suporte e o tamanho médio de partículas metálicas. O método consiste em expor o catalisador, a um gás que irá adsorver fortemente sobre a superfície metálica. A medida do gás adsorvido pode ser realizada por métodos estáticos, tais como volumetria e gravimetria e, métodos dinâmicos baseados na condutividade térmica, tais como sistemas de fluxo contínuo e de pulso. Os gases mais usados para adsorção são geralmente o H_2 , O_2 e CO .

O método volumétrico estático é mais comumente utilizado para as análises de quimissorção de gases. O aparelho consiste esquematicamente de um dispositivo de dosagem de gás, um medidor de pressão, um sistema de bombeamento, uma célula para a amostra e um forno. O catalisador é previamente pré-tratado e submetido a vácuo e em seguida o sólido entra em contato com uma quantidade conhecida de gás. A quantidade de gás adsorvida é determinada por medidas de pressão em um determinado tempo até alcançar o equilíbrio de adsorção. Doses sucessivas de gases permitem determinar a quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio.

Os resultados da adsorção geram dois tipos de isotermas, conforme ilustrado na Figura 2.2. A primeira isoterma, chamada de total refere-se à adsorção (gás quimissorvido fortemente e fracamente) sobre o metal. A segunda isoterma, nomeada reversível corresponde à adsorção física sobre o suporte. A diferença entre estas duas isotermas produz uma isoterma resultante que corresponde somente à quantidade de gás quimissorvido fortemente. A quantidade de gás requerida para formar a monocamada é determinada extrapolando-se a parte linear da isoterma resultante para pressão nula.

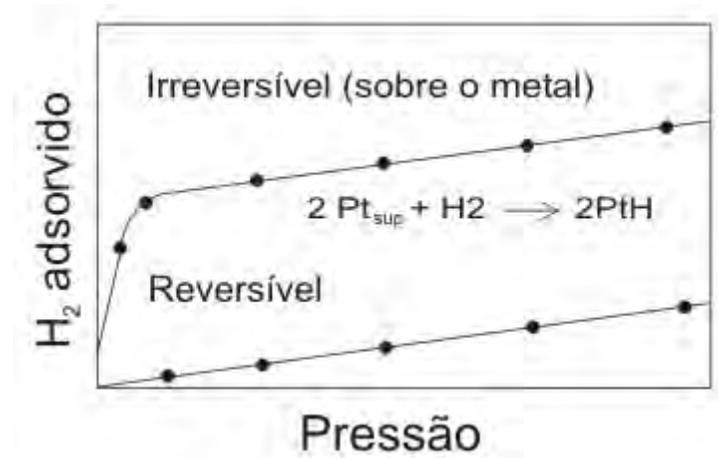


Figura 2.2 – Tipos de isotermas de adsorção.

A medida da quantidade de gás adsorvido seletivamente na superfície do metal formando uma monocamada, fornece a área da superfície metálica e a dispersão do metal, se a estequiometria de quimissorção é conhecida.

A dispersão do metal (D) é definida como a razão entre o número de átomos de metal que estão na superfície do catalisador (N_s) e o número total de átomos metálicos presentes no catalisador (N_T). A área metálica específica (A) é obtida através da área ocupada por um átomo do metal, multiplicada pelo número de átomos de metal na superfície. Estes parâmetros também podem ser determinados através das equações:

$$A(m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{V_m}{22414} N_A n \frac{1}{m} a_m \frac{100}{C_m} \quad (2.3)$$

$$D(\%) = \frac{\left(\frac{V_m \cdot n}{22414 \cdot m} \right)}{\left(\frac{C_m}{100 \cdot M} \right)} \quad (2.4)$$

sendo,

V_m = volume de H₂ na monocamada quimissorvida, (cm³);

n = estequiometria de quimissorção (átomos de metal:átomos de hidrogênio);

m = massa de catalisador, (g);

C_m = carga metálica do catalisador, (%);

N_A = número de Avogadro;

a_m = área superficial ocupada por um átomo, (m²);

M = massa atômica do metal;

22.414 é igual ao volume em cm³ para um átomo grama (gás ideal).

Neste estudo empregou-se a quimissorção de H₂ com o objetivo de determinar área metálica dos catalisadores monometálicos de Pd, Pt, Rh e Ru suportados em alumina. Estas análises foram realizadas em um aparelho de adsorção da Micromeritics, modelo ASAP 2010 Chem.

As amostras, aproximadamente 0,1 g, foram introduzidas em um micro reator e inicialmente passaram por um tratamento de secagem pela evacuação do sistema sob fluxo de He a uma temperatura de 120 °C. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos “*in situ*” a 400 °C por 2 h sob fluxo de H₂ e novamente o sistema foi evacuado sob fluxo de H₂ por 1 h até atingir a temperatura de adsorção, iniciando-se então a análise de quimissorção. As pressões variaram de 10 até 400 mmHg, sendo que o tempo de evacuação entre a primeira e a segunda isoterma foi de 15 mim.

Vários metais, tais como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais de transição ao absorverem H₂ formam hidretos. De acordo com REYES (2001) o Pd forma hidretos à pressão atmosférica e a temperatura de até 27 °C. Para evitar que a quantidade de H₂ medida durante a análise seja maior que a real, as análises de quimissorção de H₂ foram realizadas a pressões baixas e a temperaturas da ordem de 70 °C.

A estequiometria de adsorção metal:H usada para os cálculos foi de 1:1 segundo a reação de quimissorção:

$$2Me + H_2 \rightarrow 2Me - H$$

2.6.3. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X é uma técnica de caracterização que auxilia na identificação das fases sólidas cristalinas presentes nas amostras.

O método de DRX está fundamentado na detecção da radiação X espalhada pelo cristal. A radiação utilizada com o comprimento de onda λ , e o material composto de átomos com a distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como uma rede de difração, produzem máximos de interferência de ordem n para ângulos θ de modo a satisfazer a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (2.5)$$

onde: d = a distância interplanar (Å) ;

θ = o ângulo de incidência do feixe;

n = a ordem de difração;

λ = o comprimento de ondas (Å)

Na análise por difração de raios-X faz-se a varredura de uma amostra do material, por uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe monocromático de raios-X. Os feixes, em ângulos onde a difração é construtiva, são detectados e os resultados são fornecidos em um difratograma, mostrando a intensidade do sinal refletido pela amostra em função de um determinado ângulo θ .

A aplicação dessa técnica neste projeto visa identificar as fases e obter informações sobre a estrutura do suportes de nióbia. As análises foram realizadas em um equipamento X'Pert, da Phillips, utilizando uma radiação de $\text{FeK}\alpha$, uma tensão de 40 Kv e uma corrente de 30 mA. A faixa de ângulo variou de 10-100°, o ângulo por passo foi de 0,02 por segundo.

2.7. TESTES CATALÍTICOS

2.7.1. Condições das Reações

As condições experimentais das reações de hidrogenação do adipato de dimetila foram estabelecidas através de ensaios preliminares realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC), exceto a velocidade de agitação que foi determinado por SILVA (1997) como suficiente para manter o sistema isento de limitações difusionais.

A Tabela 2.5 apresenta as condições empregadas nos testes catalíticos. Os reagentes usados na reação estão listados na Tabela 2.6.

Tabela 2.5 – Condições estabelecidas para os testes catalíticos.

<i>Condições da Reação</i>	
Pressão de H ₂	50 atm
Temperatura da Reação	255 °C
Agitação	1500 rpm
Massa de Catalisador	1,4 g
Concentração do Substrato	407,43 mmol/l
Volume do Meio Reacional	100 ml

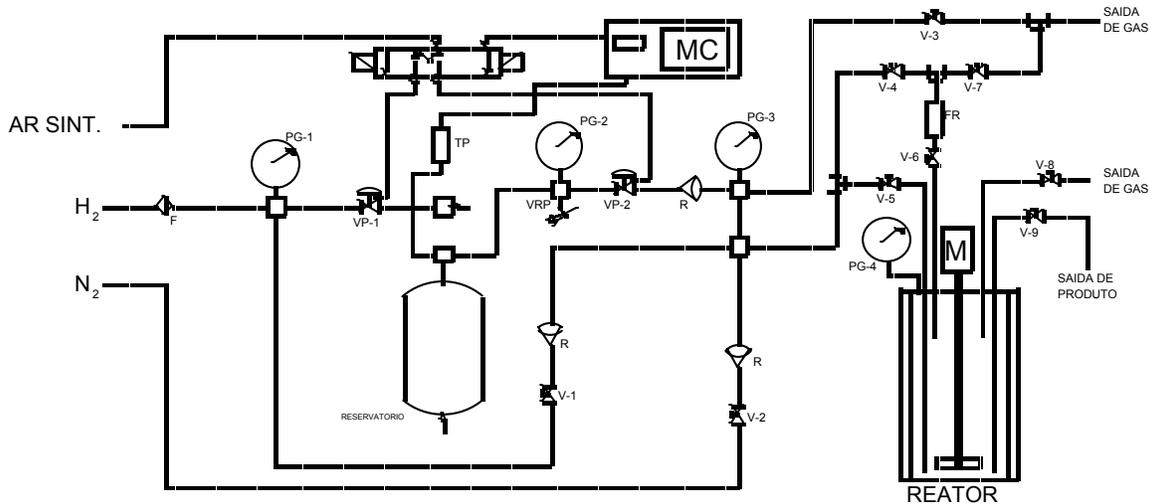
Tabela 2.6 – Reagentes utilizados na reação de hidrogenação.

<i>Reagentes</i>	<i>Grau de Pureza (%)</i>	<i>Fornecedores</i>
Adipato de Dimetila		Aldrich
n-Tetradecano		ICN
1,4-Dioxano		Carlo Erba
Hidrogênio 5.0 analítico	99,999%	White Martins
Nitrogênio 5.0 analítico	99,999%	White Martins

2.7.2. Descrição do Equipamento Experimental

O esquema experimental demonstrado na Figura 2.3 foi usado na avaliação do desempenho dos catalisadores monometálicos e bimetálicos na hidrogenação do adipato de dimetila. O sistema é constituído basicamente de um reator Parr de alta pressão e um sistema de alimentação gasosa da Autoclave Engineers.

O reator é uma autoclave em aço inoxidável 316 com capacidade de 300 ml, equipado com um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade. A agitação é realizada por uma hélice com quatro pás em ângulo, atingindo um máximo de 1700 rpm. Na parte superior da autoclave temos um frasco de aço para acomodação dos reagentes a serem injetados ao meio reacional por ação de um gás reagente em alta pressão. A coleta das amostras é efetuada por meio de uma válvula agulha adaptada com uma placa porosa para retenção do catalisador. O sistema reacional é acoplado a um módulo controlador de temperatura que, por meio de um termopar instalado dentro do reator, possibilita o controle da temperatura durante o ensaio catalítico. A faixa de pressão de operação permitida no reator é de 1 a 50 atm e o limite de temperatura é de 260 °C.



Legenda: PG-1= medidor de pressão de linha; PG-2= medidor de pressão do reservatório; PG-3= medidor de alimentação do reator; VRP= válvula reguladora de pressão; V-1, V-2 e V-3= válvulas-agulha do módulo de alimentação; V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9= válvulas operacionais do reator; PG-4= medidor de pressão do reator; FR= ampola de reagente; MC= módulo de controle; TP= transdutor de pressão; VP-1 e VP-2= válvulas pneumáticas; M= motor para agitação dos reagentes; R= válvula de retenção (evita retorno do gás); F= filtro de gases.

Figura 2.3 – Esquema experimental empregado nos testes catalíticos.

O sistema de alimentação de gases é composto de um reservatório de alta pressão com capacidade máxima de armazenamento gasoso de 126 atm, uma válvula pneumática que controla manualmente a saída de gás do reservatório e um módulo controlador de pressão. O reservatório possui um transdutor que permite medir a quantidade de gás liberado por monitoramento da queda de pressão durante o teste catalítico. Estes valores de queda de pressão são registrados em um microcomputador conectado ao sistema.

2.7.3. Metodologia Experimental

Todos os testes seguiram o procedimento abaixo:

- 1) Introduziram-se 1,4 g de catalisador previamente reduzido juntamente com 80 ml de 1,4-dioxano no reator, que foi hermeticamente fechado.
- 2) Por meio de uma seringa de 20 ml foi introduzida no frasco de reagente uma solução contendo 7,09 g de adipato de dimetila e 3,60 g de n-tetradecano diluídos em dioxano até somar um volume de 20 ml.
- 3) O sistema foi purgado com N₂ para eliminar o ar e, em seguida, o processo de purga foi repetido com H₂, ambos por quatro vezes.
- 4) Para ativação “*in situ*” do catalisador, o reator foi pressurizado a 50 atm e aquecido a 255 °C, sob agitação constante de 1500 rpm, nessas condições deu-se o início ao processo de ativação do catalisador, com a duração de 1 h.
- 5) Após o período de ativação, manteve-se a temperatura em 255 °C e a pressão de H₂ em 50 atm. Então, interrompeu-se momentaneamente a alimentação de H₂, e diminuiu-se a pressão do reator em 10 atm. Esta queda de pressão, juntamente com a abertura da alimentação de gás reagente ao frasco, possibilitou a injeção dos reagentes ao meio reacional. Imediatamente restabeleceu-se a alimentação de H₂, o frasco de reagentes foi isolado do processo, e simultaneamente o sistema de aquisição de dados foi acionado, dando-se início à reação de hidrogenação. Em intervalos regulares de tempo, as amostras foram coletadas do reator e analisadas por cromatografia gasosa. O tempo de reação variou conforme o desempenho catalítico de cada catalisador.

2.7.4. Análise Cromatográfica

A hidrogenação catalítica do adipato de dimetila pode levar a diferentes produtos tais como álcoois, ácidos, hidrocarbonetos e éteres. Os principais produtos obtidos foram:

1-Hexanol, ϵ -Caprolactona, 1,6-Hexanodiol, Ácido Capróico, Adipato de Dimetila e Metanol. Para estes compostos foram construídas curvas de calibração para determinação de sua concentração durante a reação. Além desses, é interessante ressaltar que alguns compostos resultantes de reações secundárias, como ciclização e hidrogenólise, tais como Oxepano, Caproato de Metila e Éster Monometílico do Ácido Adípico puderam também ser detectados. A identificação dos produtos de reação foi feita com auxílio de um Espectrômetro de Massas modelo CG/MS 5988 A. No entanto, os produtos de menor importância, detectados na forma de traços foram por conveniência denominados como “outros”.

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, empregando-se o método do padrão interno. O n-tetradecano foi escolhido como Padrão Interno por ser inerte na reação e por apresentar excelente separação em relação ao demais compostos presentes na reação. O cromatógrafo utilizado foi um Thermoquest / Trace, equipado com uma coluna capilar (100% dimetil-siloxano) de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro. O detector usado foi de ionização em chama e o gás de arraste foi o hélio. A Figura 2.4 mostra o cromatograma dos principais produtos obtidos na hidrogenação do adipato de dimetila.

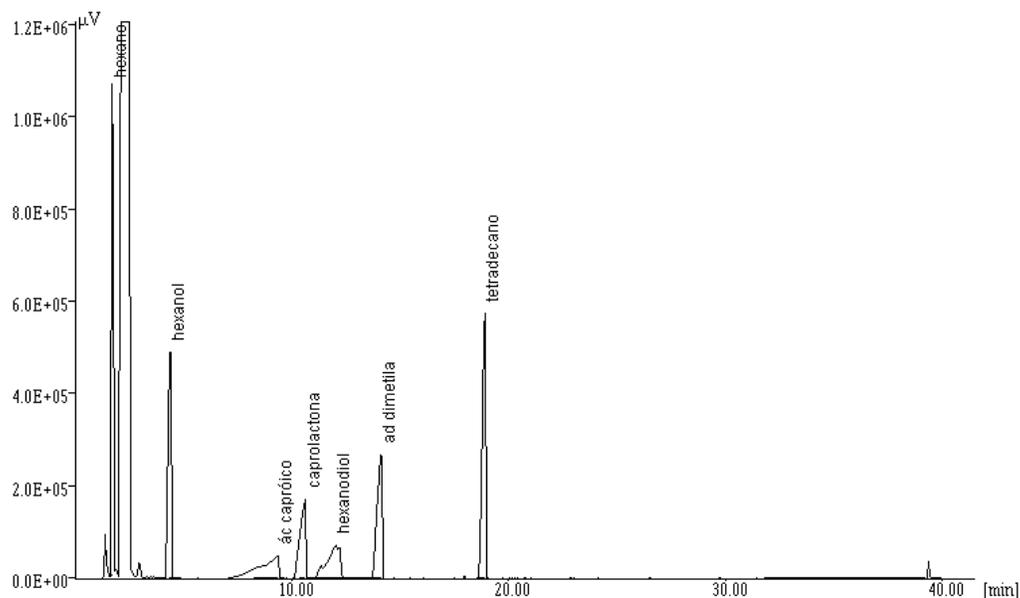


Figura 2.4 – Cromatograma dos principais produtos da hidrogenação do adipato de dimetila.

2.7.5. Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados

A seletividade dos produtos foi calculada pela expressão:

$$Seletividade(\%) = \frac{(C_i)_t}{\sum_i^n (C_{produtos})_t} * 100 \quad (2.6)$$

onde: $(C_i)_t$ = concentração de um determinado composto num dado tempo t , em mmol/l.

$\sum_i^n (C_{produtos})_t$ = soma das concentrações de cada produto encontrado na amostra para o instante t , em mmol/l.

A fração de adipato de dimetila consumida na reação, ou a conversão de adipato de dimetila para um dado instante analisado foi dada por:

$$X_{ADM} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (2.7)$$

onde: X_{ADM} = conversão percentual de adipato de dimetila no tempo t , (%);

C_0 = concentração inicial de adipato de dimetila, (mmol/l);

C_t = concentração de adipato de dimetila no tempo t , (mmol/l);

3

*CATALISADORES SUPORTADOS
EM ALUMINA*

CAPÍTULO 3

A hidrogenação catalítica do adipato de dimetila é uma reação bastante complexa, uma vez que pode levar à formação de uma série de produtos, conforme ilustrado na Figura 1.1. O produto de interesse, o 1,6-hexanodiol, é obtido pela hidrogenação de ambos grupos carbonila do éster dicarboxílico. Entretanto, ainda podem ocorrer reações laterais, como hidrogenólise e ciclização formando vários subprodutos como lactonas, éteres cíclicos, álcoois e hidrocarbonetos. Além disso, também é possível a formação do correspondente monoéster.

Neste capítulo serão abordados os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em alumina. O objetivo é avaliar o comportamento de catalisadores à base de Pd, Pt, Rh e Ru na reação do adipato de dimetila e, também, verificar o efeito da adição de potenciais promotores, Co, Cu, Fe, Sn e Zn, no catalisador que teve um melhor desempenho.

3.1. CATALISADORES MONOMETÁLICOS

Vários fatores podem influenciar uma reação catalítica, particularmente as características do catalisador, ou seja, a fase ativa, o suporte, as propriedades ácido-base dos suportes, a dispersão do metal no catalisador, dentre outros.

Como os catalisadores estudados neste capítulo são suportados em uma alumina comercial, o cálculo da dispersão é fundamental para avaliar o desempenho dessas amostras.

A medida da quantidade de H₂ adsorvido no metal pelo recobrimento da monocamada fornece a área superficial, a dispersão e o tamanho médio das partículas metálicas. A quantidade de H₂ adsorvido varia de metal para metal.

A Tabela 3.1 mostra os resultados das análises de quimissorção e o desempenho dos catalisadores. Podemos notar uma drástica diferença na dispersão dos metais nobres, 8% para o Ru e 42% para o Pd. As razões de H/Me calculadas nos experimentos de quimissorção foram usadas para avaliação da atividade intrínseca (TOF).

Tabela 3.1 – Dispersão e atividade catalítica dos sistemas monometálicos.

<i>Catalisador</i>	<i>D (%)</i>	<i>d (nm)</i>	<i>A (m²/g)</i>	<i>*X_{ADM} (%)</i>	<i>TOF (s⁻¹)</i>
Pd/Al ₂ O ₃	42	2,41	207,25	56	0,05
Rh/Al ₂ O ₃	13	7,85	61,63	59	0,17
Pt/Al ₂ O ₃	19	5,49	50,95	53	0,11
Ru/Al ₂ O ₃	8	16,54	29,48	76	0,31

Legenda: D= dispersão, d= tamanho médio, A= área superficial das partículas metálicas, *X= conversão do adipato de dimetila em 10 h de reação, TOF= atividade intrínseca.

O rutênio apresentou maior atividade enquanto que a amostra baseada em paládio revelou-se bastante tímida. Uma seqüência de atividade para os metais nobres pode ser estabelecida: Ru > Rh > Pt > Pd.

Deve-se ressaltar que todos os catalisadores monometálicos foram totalmente não seletivos à formação do 1,6-hexanodiol. Pelo contrário, estes catalisadores metálicos não promovidos levaram a uma excessiva hidrogenação do adipato de dimetila.

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram os perfis de concentração dos produtos até 10 h de reação para os catalisadores de Pd, Pt e Rh respectivamente. Ressalta-se que os dados apresentados mostram apenas os produtos detectados em quantidades mais relevantes (caprolactona, caproato de metila e éster monometílico do ácido adípico), embora tenham sido encontrados traços de outros produtos como oxepano e hexanol. De fato, o comportamento dos catalisadores de Pd, Pt e Rh foram semelhantes no que diz respeito à distribuição de produtos. O catalisador de Ru, por outro lado, apresentou uma estreita faixa

de produtos apesar da sua alta atividade, minimizando, assim, as reações paralelas, conforme a Figura 3.4.

Uma mudança na distribuição de produtos ao longo do tempo foi verificada sobre esses catalisadores, à exceção da amostra à base de Ru. Como pode ser visto na Figura 3.5, a produção do éster monometílico do ácido adípico (EMM) sobre os catalisadores de Pd, Pt e Rh diminuiu após 1 h de reação, passando de 60-70% a 10-20% com a formação concomitante de subprodutos altamente hidrogenados tais como álcoois e hidrocarbonetos.

O catalisador Ru/Al mostrou-se capaz de quebrar seletivamente a ligação O-CH₃ do grupo éster produzindo majoritariamente o éster monometílico do ácido adípico (EMM) com uma seletividade por volta de 70% durante toda a reação. Na verdade, todos os sistemas monometálicos parecem atacar preferencialmente um grupo do éster logo no início da reação formando o éster monometílico do ácido adípico. Estes resultados são coerentes com aqueles relatados na literatura, acerca de ésteres monocarboxílicos (TUREK e TRIMM, 1994).

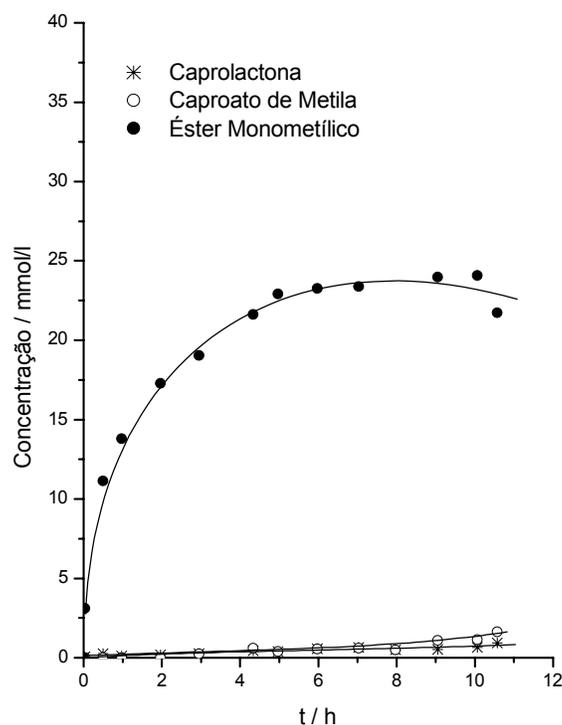


Figura 3.1– Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Pd.

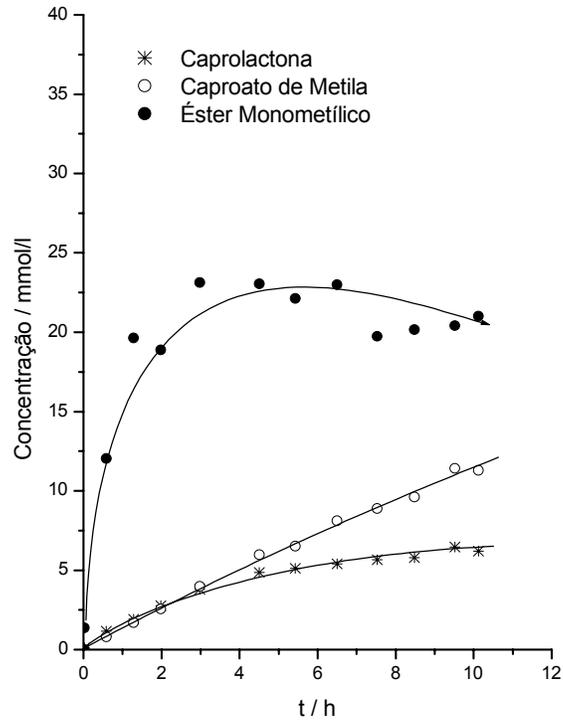


Figura 3.2 – Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Pt.

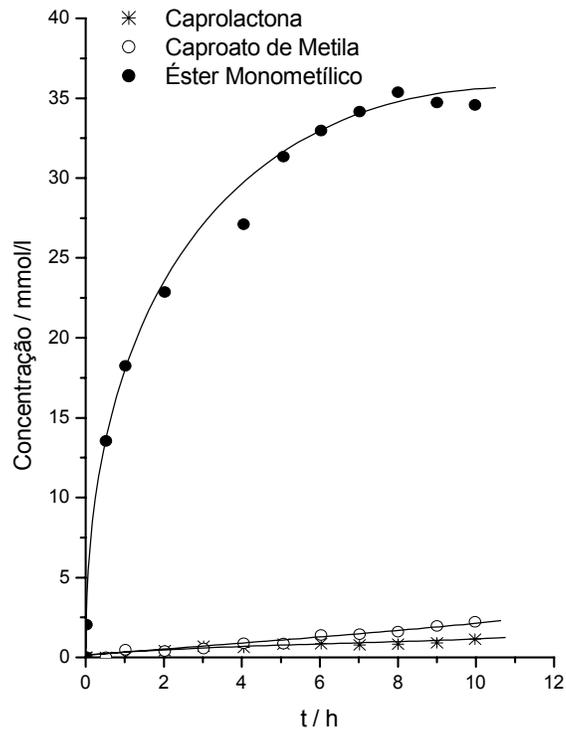


Figura 3.3 – Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Rh.

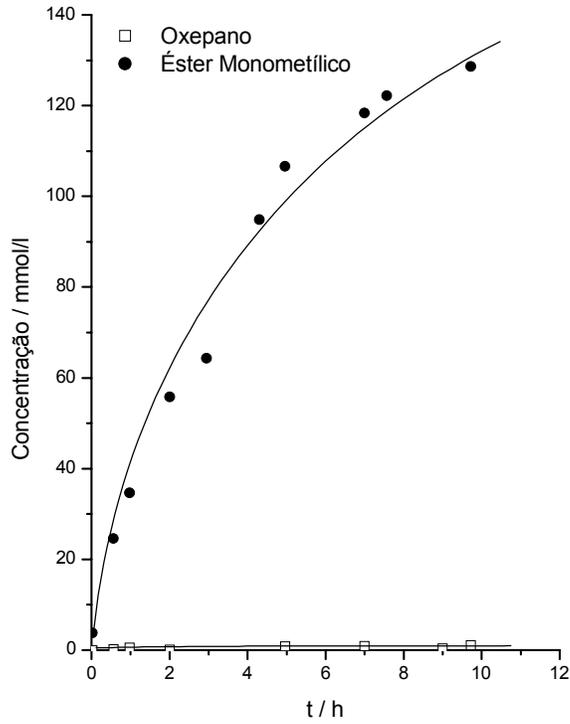


Figura 3.4 – Perfil da concentração dos produtos para o catalisador de Ru.

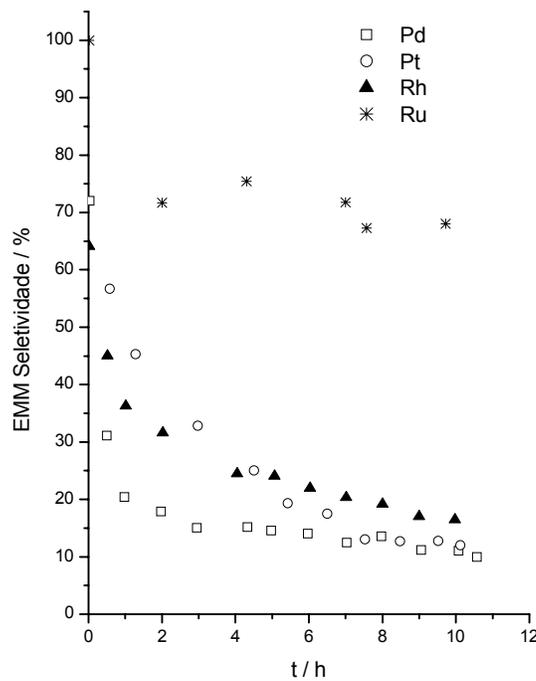


Figura 3.5 – Evolução da seletividade do éster monometílico do ácido adípico (EMM) sobre catalisadores monometálicos.

Com base nestes resultados, o catalisador Ru/Al foi utilizado como o sistema básico para avaliar os efeitos provocados pela adição de um segundo metal na hidrogenação do adipato de dimetila. Geralmente, a adição de aditivos em catalisadores monometálicos pode melhorar a seletividade ao produto desejado, apesar de ocorrer um decréscimo na atividade global da reação (MENDES *et al*, 2001 e SILVA *et al*, 2003).

3.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS

A introdução de um segundo metal ao sistema Ru/Al pode influenciar o comportamento do Ru quanto à quimissorção de hidrogênio. Então, a atividade global dos catalisadores bimetálicos foi comparada diretamente pelo consumo de adipato de dimetila, conforme ilustrado na Figura 3.6. Pode-se verificar uma queda de atividade em todos os catalisadores após a adição de qualquer aditivo.

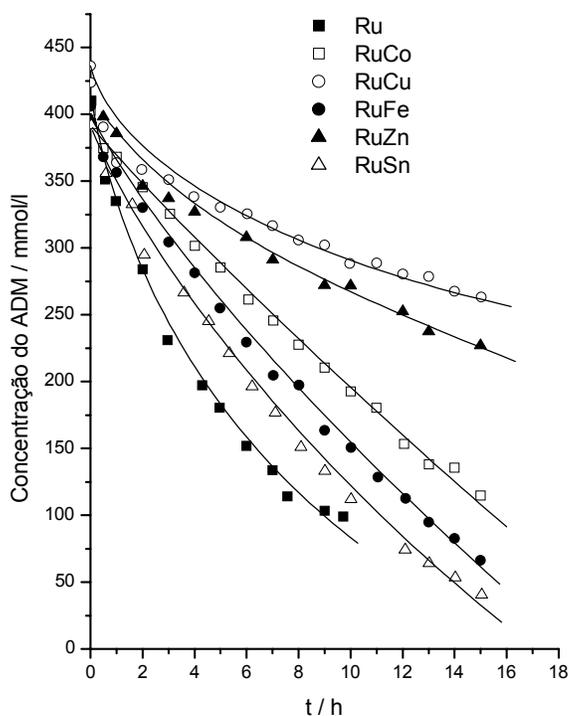


Figura 3.6 - Consumo de adipato de dimetila (ADM) durante a reação.

A introdução de Sn, Fe e Co levou a um decréscimo relativamente pequeno da atividade comparando com o do catalisador Ru/Al de referência, enquanto que os metais Zn e Cu reduziram drasticamente a atividade catalítica. Esta tendência de queda na atividade pode estar relacionada a uma perda de área superficial ativa devido ao recobrimento parcial da superfície de Ru pelos óxidos metálicos não ativos dos aditivos ou, então, pela formação de uma nova fase bimetálica menos ativa.

A Figura 3.7 mostra que o catalisador mais ativo foi o promovido pelo Sn atingindo uma conversão de 90%, e o menos ativo foi o promovido de Cu com uma conversão de 40% em 15 h de reação. Então, pode-se dizer que a atividade dos catalisadores bimetálicos obedece a seguinte ordem: $\text{Sn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Zn} \approx \text{Cu}$.

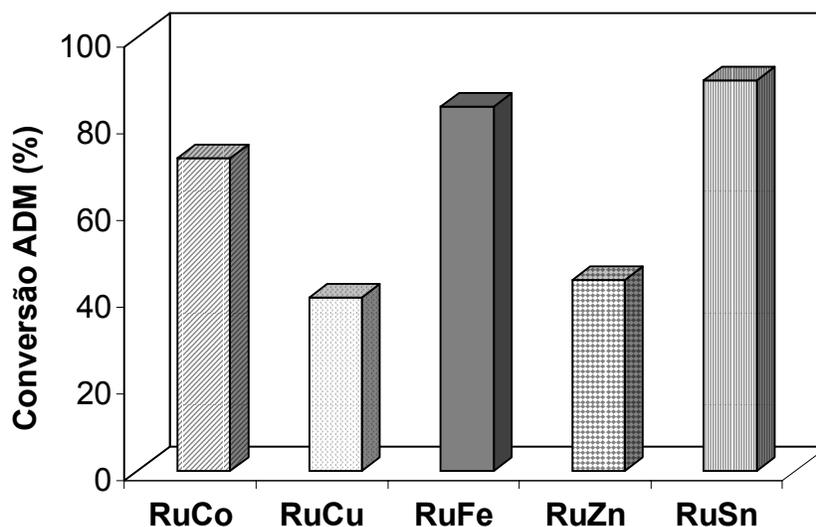


Figura 3.7 – Conversão do adipato de dimetila (ADM) em 15 h de reação.

A baixa atividade detectada nesses últimos catalisadores poderia ser atribuída a um recobrimento do Ru pela presença de uma fase óxida. De fato, da-SILVA *et al* (2003) verificaram a ocorrência da fase ZnO em sistemas RuZn/SiO₂.

No caso dos outros catalisadores, a alta atividade deve estar associada à formação de uma fase bimetálica, uma vez que pode haver a formação de ligas desses aditivos com o Ru (HASEN, 1958).

A Figura 3.8 exibe as seletividades aos produtos mais relevantes formados sobre os catalisadores bimetálicos depois de 15 h de reação, embora tenham sido detectadas pequenas quantidades de alguns outros compostos, tais como hexanol. Estes resultados comprovam uma modificação profunda dos sítios superficiais metálicos causados pela adição de alguns potenciais promotores sobre a amostra Ru/Al.

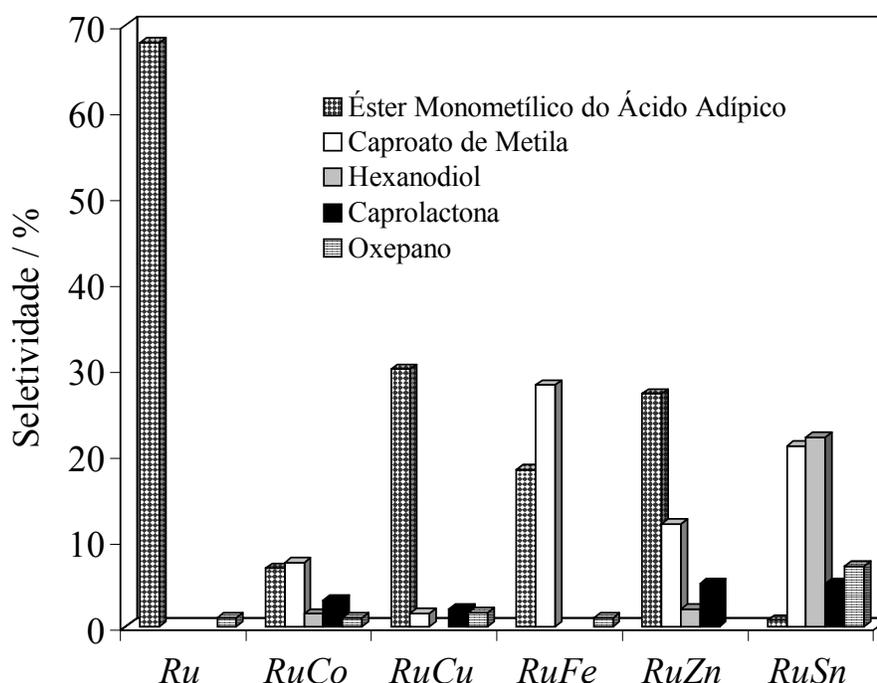


Figura 3.8 - Seletividade aos produtos mais relevantes formados sobre catalisadores bimetálicos depois de 15 h de reação.

A presença dos aditivos não influenciou apenas a atividade da reação como foi visto anteriormente, mas também mudou claramente a seletividade aos produtos. A Tabela 3.2 apresenta os dados de seletividade e conversão dos catalisadores bimetálicos suportados em alumina.

Tendo em vista a excessiva produção do éster monometílico do ácido adípico (EMM) no catalisador monometálico (68%) pode-se dizer que o Ru possui sítios de hidrogenólise que quebram preferencialmente a ligação O-CH₃ do grupamento éster do adipato de dimetila. Essa reação foi suprimida nas amostras bimetálicas, cujas seletividades a níveis de conversões altas, variaram de acordo com o aditivo usado. Para os catalisadores RuSn/Al e RuCo/Al os valores do éster monometílico do ácido adípico (EMM) foram extremamente baixos, em torno de 1-7%, no entanto, sua presença foi ainda detectada em quantidade considerável nas amostras RuFe/Al, RuCu/Al e RuZn/Al (de aproximadamente 20-30%).

Tabela 3.2 - Seletividade aos produtos (%) e conversão (%) do ADM sobre catalisadores bimetálicos suportados em Al₂O₃ em 15 h de reação.

<i>Catalisadores</i>	<i>OXE</i>	<i>HeOH</i>	<i>CPL</i>	<i>Diol</i>	<i>CM</i>	<i>EMM</i>	<i>Outros</i>	<i>Conversão</i>
Ru*	0,60	-	-	-	-	68,00	31,40	76
RuCu	1,71	0,03	1,61	-	1,52	29,93	65,20	40
RuFe	0,50	0,02	0,18	-	28,10	18,20	53,00	84
RuCo	0,56	1,45	3,30	1,04	7,45	6,80	79,40	72
RuSn	6,70	1,20	4,98	22,10	21,00	0,72	43,30	90
RuZn	0,49	0,44	5,32	2,03	11,90	27,10	52,72	44

* Seletividade e Conversão para 10 h de reação.

Legenda: OXE= oxepano, CPL= caprolactona, HeOH= hexanol, CM= caproato de metila, EMM= éster monometílico do ácido adípico.

Outro produto gerado na reação foi o caproato de metila (CM), que requer a hidrogenação/hidrogenólise total de um dos grupos éster do substrato. No catalisador monometálico sua presença não foi detectada, entretanto, a introdução de aditivos foi crucial para sua formação.

Entre os elementos investigados, Co, Zn e Sn foram os únicos seletivos à formação do 1,6-hexanodiol. A Figura 3.9 mostra que a seletividade ao diol foi relativamente baixa nos catalisadores RuZn e RuCo, respectivamente, 2% e 1%. Por outro lado, a introdução do Sn aumentou expressivamente a produção de diol, para aproximadamente 22%.

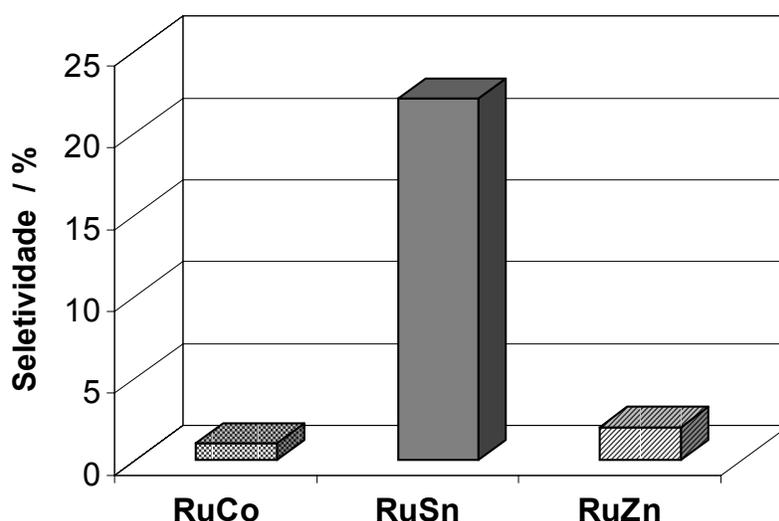


Figura 3.9 – Seletividade (%) do 1,6-hexanodiol sobre os catalisadores bimetalicos em 15 h de reação.

As Figuras 3.10 a 3.12 apresentam alguns perfis de concentração dos produtos ao longo da reação nos três sistemas selecionados. Tais curvas sugerem que a reação procede por caminhos semelhantes quando os catalisadores foram modificados pelo Co e Zn (Figuras 3.10 e 3.11). A produção da caprolactona, do éster monometílico do ácido adípico, 1,6-hexanodiol e caproato de metila parece ocorrer concomitantemente via reações competitivas do adipato de dimetila. No entanto, um mecanismo de reação diferente parece ocorrer sobre os catalisadores promovidos pelo Sn (Figura 3.12). Pode-se ver que nenhuma formação significativa de hexanodiol foi registrada até 6 h de reação. Porém, depois desse tempo a concentração de diol aumenta drasticamente. Essa tendência sugere um tempo de indução para a formação seletiva do diol sobre o catalisador RuSn/Al. A formação do EMM diminui ao longo da reação, podendo-se pensar então que este contribui para produção do diol.

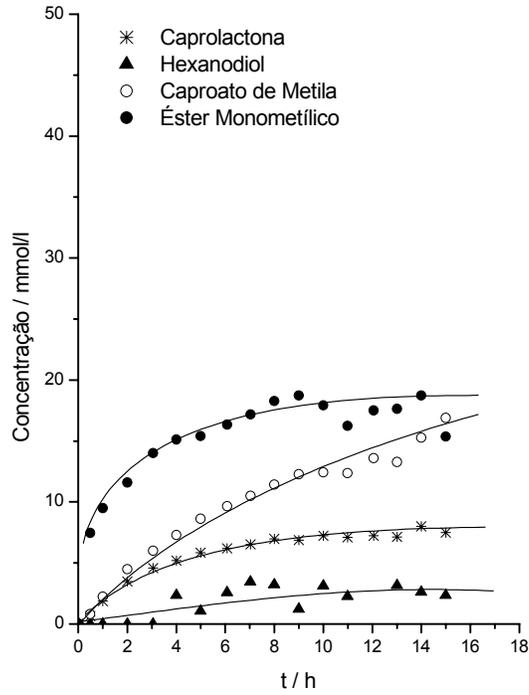


Figura 3.10 – Perfis dos produtos de concentração durante a reação em RuCo/Al.

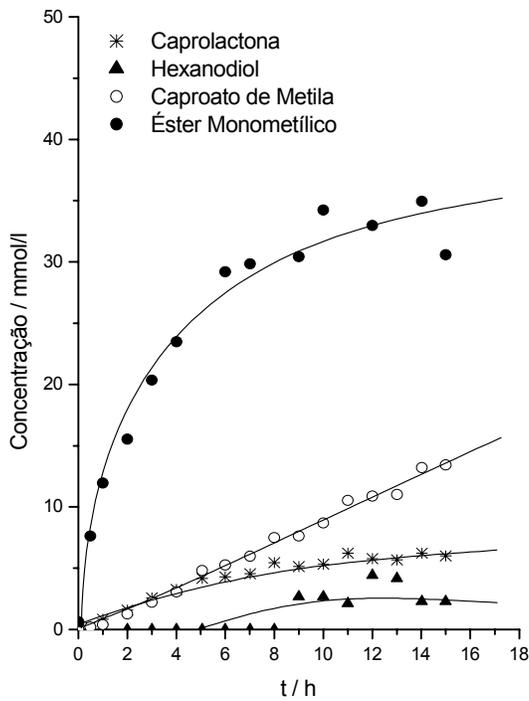


Figura 3.11 – Perfis dos produtos de concentração durante a reação em RuZn/Al.

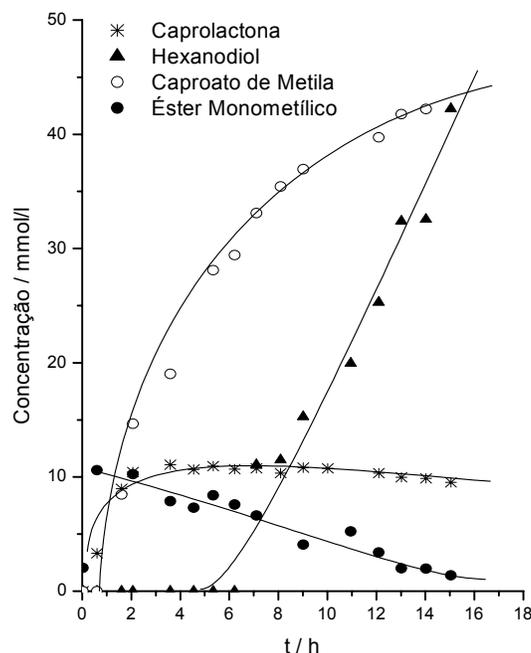


Figura 3.12 – Perfis de concentração dos produtos durante a reação em RuSn/Al.

É sugerido na literatura (POUILLOUX *et al*, 1998 e TOBA *et al*, 1999) que a hidrogenação de ácidos dicarboxílicos consiste em três etapas, essencialmente, a ativação do grupo carboxílico por espécies óxidas com caráter ácido de Lewis, a ativação do hidrogênio pelo metal nobre e finalmente a migração do hidrogênio para o grupo carboxílico ativado.

Nos sistemas estudados nesse trabalho, os sítios de Ru⁰ são responsáveis pela quimissorção dissociativa do H₂. Além disso, verificamos que são atuantes na hidrogenólise da ligação O-CH₃ do adipato de dimetila. A ativação da ligação C=O do éster é proporcionada pelas espécies óxidas de Co, Zn e Sn, permitindo a transferência de hidrogênio e garantindo a seletividade ao diol.

De fato, encontram-se na literatura registros a respeito do efeito benéfico do Co (CHAUDHARI *et al*, 2001) e do Sn (TOBA *et al*, 1999) na hidrogenação de ácidos dicarboxílicos. e seus ésteres. No entanto, não há nenhum trabalho sobre o uso de Zn como aditivo para esse tipo de reação.

Sabe-se que a força da ligação metal-oxigênio é um importante parâmetro durante uma ou mais etapas da reação de ésteres para formação dos álcoois, onde os átomos de oxigênio da molécula são ligados à superfície do catalisador. Logo, as diferenças observadas na seletividade ao diol entre essas amostras devem estar relacionadas às diferenças na afinidade ou capacidade de ativar a ligação C=O de cada espécie óxida. Nos catalisadores contendo Co e Zn esta ativação é bem menor que no catalisador de Sn, justificando, assim, a baixa seletividade apresentada.

Tendo em vista o resultado promissor encontrado com o catalisador RuSn/Al, a reação foi monitorada até quase todo adipato de dimetila ser consumido (conversão de 98%), o que levou em torno de 20 h. A produção do hexanodiol sobre o catalisador RuSn/Al aumentou continuamente atingindo uma seletividade máxima em cerca de 50%, conforme mostra a Figura 3.13.

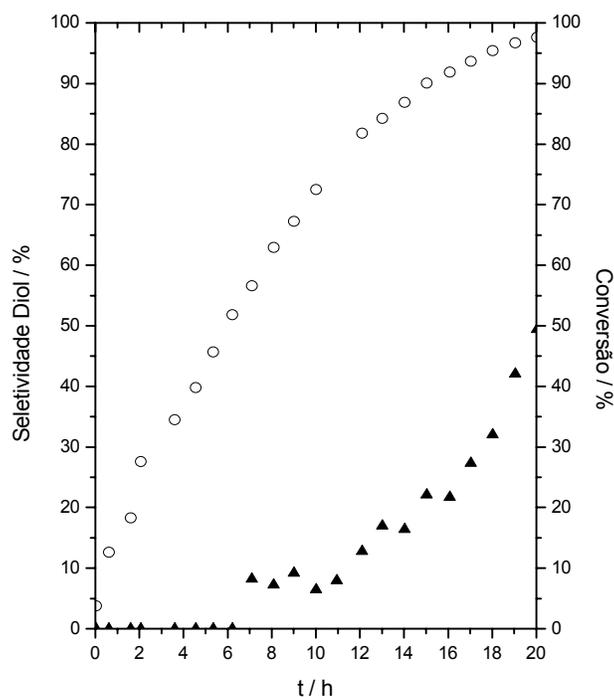


Figura 3.13 – Seletividade ao diol e conversão do adipato de dimetila (ADM) em 20 h de reação.

Estes resultados apontam o sistema RuSn como o mais promissor na hidrogenação do adipato de dimetila para obtenção do 1,6-hexanodiol, considerando que as condições de operações usadas neste trabalho foram moderadas, especialmente a baixa pressão de hidrogênio (50 atm).

4

CATALISADORES Ru-Sn
SUPORTADOS

CAPÍTULO 4

No início, muitos autores achavam que os suportes usados em catálise eram inertes e simplesmente serviam como um veículo para manter as espécies cataliticamente ativas separadas, minimizando, assim, a sinterização. Entretanto, descobriu-se que o uso do suporte poderia influenciar a atividade do catalisador de dois modos:

- (i) o suporte modificaria o caráter eletrônico das partículas metálicas e isto afetaria a adsorção e a reação característica de locais cataliticamente ativos;
- (ii) a extensão da interação entre o suporte e o metal poderia influenciar a geometria das partículas do catalisador.

As interações estabelecidas entre o metal e o suporte podem ser definidas como fracas, médias e fortes. Os óxidos metálicos não redutíveis, como sílica e alumina, apresentam geralmente uma interação metal-suporte fraca, enquanto que metais suportados em óxidos redutíveis, quando reduzidos a temperaturas altas, exibem uma interação metal-suporte forte, conhecida na literatura como SMSI (*Strong Metal Support Interaction*) (TAUSTER *et al*, 1978).

De uma forma geral, os óxidos redutíveis apresentam propriedades redox, as quais favorecem sua redução parcial ou total, dependendo da temperatura empregada. O efeito SMSI é evidenciado por uma supressão quase completa da quimissorção de H₂ nas partículas metálicas após a redução a alta temperatura. O fenômeno chamado de decoração ocorre depois da redução à temperatura alta, onde as espécies reduzidas do suporte migram para a superfície das partículas metálicas levando a uma drástica modificação das propriedades adsorptivas e catalíticas do metal. A temperatura de redução é, portanto, um dos importantes fatores no desempenho catalítico da reação sobre catalisadores suportados em óxidos redutíveis.

Paulatinamente, tem-se reconhecido que os óxidos redutíveis e os metais nobres estão sujeitos a interações mútuas, que dependem também do metal nobre utilizado, e da atmosfera gasosa onde o catalisador se encontra. A natureza dessas interações é explicada por várias hipóteses:

- (i) formação de ligas suporte-metal;
- (ii) promoção de reações redox sobre o suporte;
- (iii) envolvimento de vacâncias aniônicas do suporte na estabilização do metal nobre ou como sítios catalíticos parciais.

Neste contexto, e considerando os resultados apresentados no capítulo precedente, foram avaliados os efeitos de diferentes suportes na reação de hidrogenação do adipato de dimetila usando catalisadores bimetálicos RuSn. O efeito da temperatura de redução foi também estudado nos catalisadores suportados em óxidos redutíveis, nomeadamente Nb₂O₅ e CeO₂.

4.1. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS SUPORTES

A Tabela 4.1 mostra os resultados da área específica dos respectivos suportes, utilizando o método B.E.T.

Tabela 4.1 - Área superficial específica de diferentes suportes.

Material	Área Superficial (m ² /g)
Al ₂ O ₃	104
SiO ₂	258
CeO ₂	24
Nb ₂ O ₅	78

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O estudo de difração de raios-X (DRX) foi realizado com o intuito de identificar as fases cristalinas presentes nos suportes. A identificação das fases foi feita por comparação com a base de dados disponíveis na “The Power Diffraction File (PDF)”.

Os difratogramas permitiram identificar a alumina como sendo da fase gama (γ -Al₂O₃). A céria apresentou um padrão de difração típico de estrutura cristalina do sistema cúbico (*c*-CeO₂).

No caso da nióbia, deve-se lembrar que o óxido foi obtido pela calcinação de um óxido de nióbio hidratado, referido comumente na literatura como ácido nióbio.

Assim, a eficiência do pré-tratamento térmico foi avaliada pelos difratogramas obtidos com ambas as amostras e são mostrados na Figura 4.1. O padrão de DRX da amostra comercial (não calcinado) revela que o material possui uma estrutura amorfa.

Entretanto, pode-se ver que o material sofre mudanças significativas após o tratamento térmico. O difratograma da Nb_2O_5 calcinada apresentou picos agudos, podendo-se concluir que houve uma cristalização da amostra. As intensidades dos picos e seus ângulos de difração foram identificados como característicos da estrutura hexagonal da Nb_2O_5 . Os resultados encontrados neste trabalho estão condizentes com as informações divulgadas pelo fornecedor do suporte (CBMM - PEREIRA e OLIVEIRA, 2003).

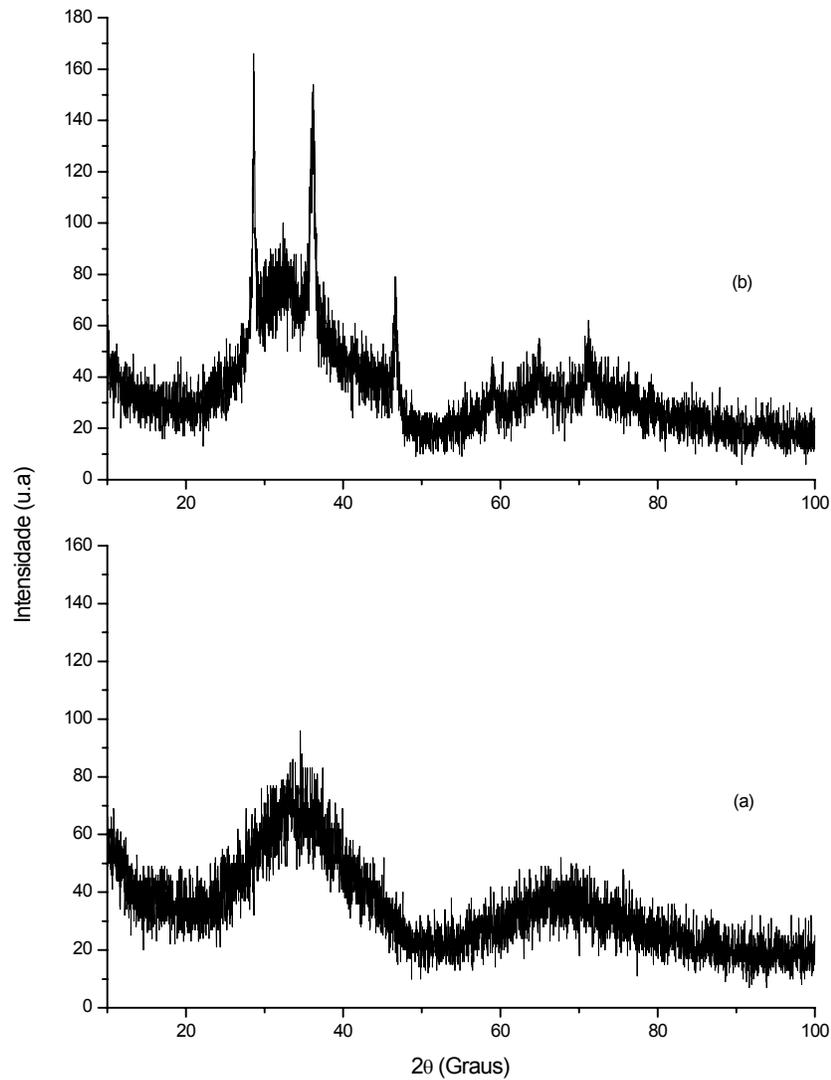


Figura 4.1 – Difratograma do suporte Nb_2O_5 (a) não calcinado; (b) calcinado.

4.3. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A análise dos perfis de TPR dos sistemas catalíticos permite estudar a redutibilidade do catalisador e as possíveis interações metálicas. As Figuras 4.2 a 4.5 mostram os perfis dos catalisadores monometálicos e bimetálicos sobre diferentes suportes, respectivamente alumina, sílica, céria e nióbia. As curvas apresentadas foram bastante diferentes indicando que a natureza do suporte influencia consideravelmente a redutibilidade dos metais.

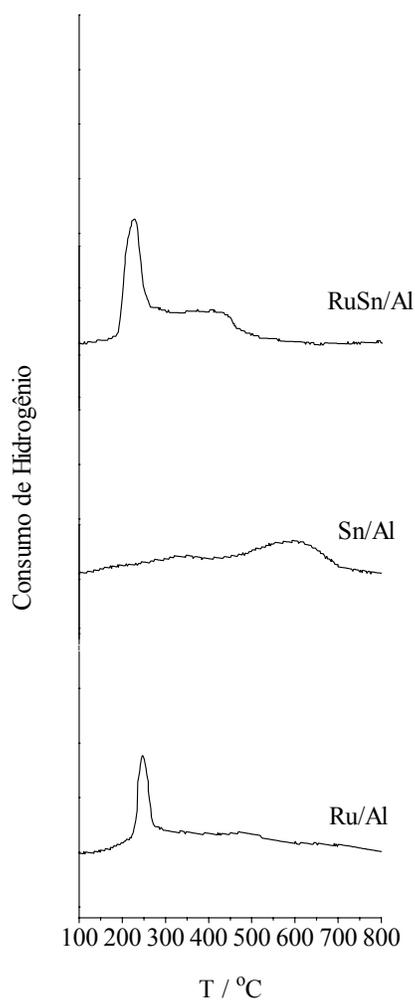


Figura 4.2 – Perfis de TPR dos sistemas suportados em alumina.

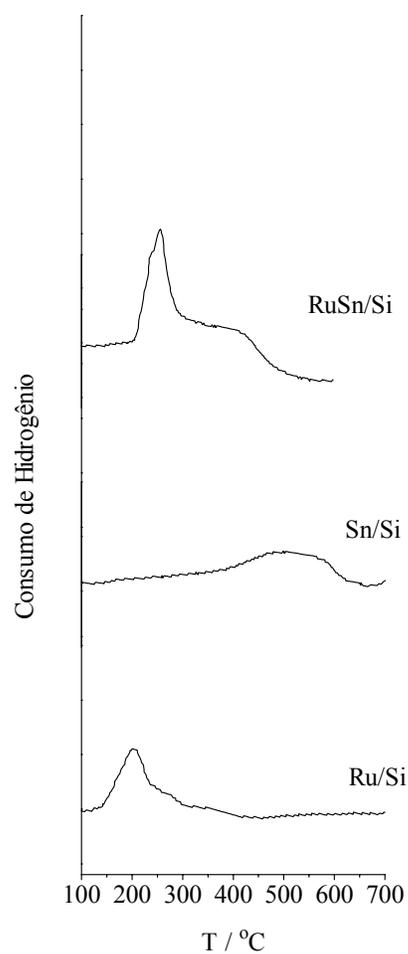


Figura 4.3 – Perfis de TPR dos sistemas suportados em sílica.

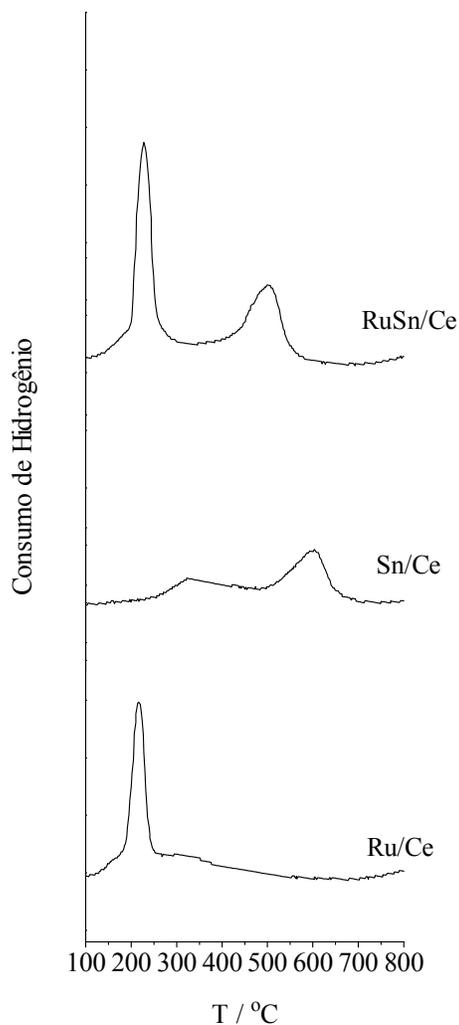


Figura 4.4 – Perfis de TPR dos sistemas suportados em ceria.

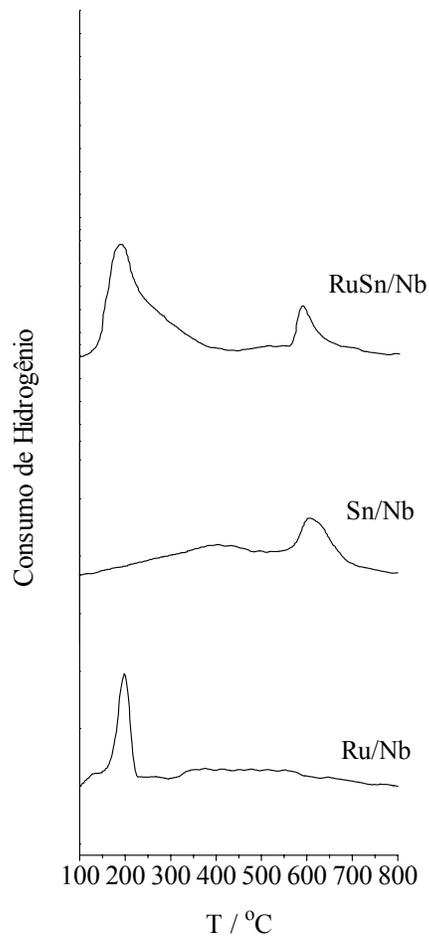


Figura 4.5 – Perfis de TPR dos sistemas suportados em nióbia.

De uma forma geral, as curvas de TPR dos catalisadores monometálicos à base de Ru apresentaram um único pico de redução na faixa entre 200 - 250 °C. A Tabela 4.2 lista as temperaturas de redução correspondentes, bem como o consumo de hidrogênio calculado. Este pico é relativo à redução das espécies Ru^{4+} a Ru^0 , uma vez que o Ru encontra-se principalmente na forma de RuO_2 após calcinação a 400 °C (REYES *et al*, 1997).

Pode-se observar também que o consumo de H₂, e conseqüentemente o grau de redução, é afetado pela natureza do suporte. A seqüência Ru/Ce > Ru/Si > Ru/Al \cong Ru/Nb obtida sugere que a redução do Ru é influenciada pelas propriedades ácido-base dos suportes uma vez que obedece a mesma seqüência de acidez dos respectivos óxidos (BADLANI e WACHS, 2001).

Tabela 4.2- Temperaturas de redução e consumo de H₂ calculado.

Amostra	T _{Red} (°C)	H ₂ (μ molH/g _{cat})	Grau de Redução (%)
Ru/Al	250	292	73,74
Ru/Si	200	312	78,79
Ru/Ce	210	359	90,66
Ru/Nb	200	290	73,23

Um comportamento diferenciado de redução do Sn foi observado em função dos suportes (Figura 4.2 a 4.5). Nos catalisadores suportados em alumina, céria e nióbia verificou-se a presença de dois picos de redução, um situado a temperatura baixa, variando entre 300 – 400 °C e o outro a temperatura mais elevada, em torno de 600 °C. Esse perfil seria decorrente da redução do óxido de estanho, formado pela calcinação das amostras, em duas etapas: Sn⁴⁺ a Sn²⁺ e Sn²⁺ a Sn⁰ (LIESKE e VOLTER, 1984).

Por outro lado, a curva do Sn/Si (Figura 4.3) apresentou uma única etapa de redução, a uma temperatura elevada de ~540 °C, que pode ser atribuída à redução direta do Sn⁴⁺ a Sn metálico. Esse comportamento pode estar associado a uma baixa dispersão do SnO₂ no suporte, conforme sugerido por AUROUX *et al* (2000).

O consumo total de H₂ dessas amostras é também apresentado na Tabela 4.3. Considerando-se a quantidade teórica de hidrogênio necessário para reduzir todo estanho contido nos catalisadores, pode-se verificar novamente o efeito do suporte sobre a redutibilidade do SnO₂.

Deve-se notar o baixo grau de redutibilidade do Sn/Al. Este fato deve estar associado a uma forte interação entre o SnO₂-alumina, extensivamente citada na literatura (BURCH 1981, AUROUX *et al*, 2000). No entanto, os altos valores encontrados nos catalisadores Sn/Ce e Sn/Nb sugerem que a interação do SnO₂ com esses suportes é mais fraca.

Tabela 4.3- Grau de redução e consumo de H₂ calculado.

Amostra	H ₂ (μmolH/g _{cat})	Grau de Redução (%)
Sn/Al	294	37,12
Sn/Si	373	47,10
Sn/Ce	554	69,95
Sn/Nb	534	67,42

Deve-se lembrar que os suportes céria e nióbia são óxidos redutíveis. É conhecido na literatura que o óxido de cério começa a sofrer redução de sua superfície a partir de 550 °C (VIDAL *et al*, 2000). Mediante o resultado de TPR do SnO₂ apresentado neste trabalho (Figura 4.4), não se pode descartar a possibilidade do consumo de H₂ estar associado também à redução da superfície do óxido de cério, tendo em vista a sua temperatura de redução (~600 °C). No caso da nióbia isto não aconteceria porque, como relatado na literatura, a superfície desse material é reduzido a temperaturas elevadas, de aproximadamente 800 °C (ZIOLEK, 2003), ou seja, superior à faixa de temperatura utilizada nas análises.

As curvas de redução dos sistemas bimetálicos são fortemente alteradas de acordo com a natureza do suporte. O perfil de TPR do RuSn/Al (Figura 4.2) exibiu um pico de redução a ~220 °C e um ombro por volta de ~400 °C. Nota-se que este perfil não pode ser obtido pela superposição das curvas separadas das amostras monometálicas de Ru/Al e Sn/Al, indicando, assim, a existência de uma forte interação entre o Ru e o Sn.

De fato, avaliando os dados de consumo de H₂ coletados na Tabela 4.4, pode-se verificar que parte do SnO₂ está sendo reduzido juntamente com Ru⁰, indicando um íntimo contato entre os metais. A redução das espécies de Sn que não estão em contato direto com o Ru são também facilitadas, produzindo um ombro a temperatura mais elevada (400 °C).

Nota-se que o perfil de TPR do catalisador bimetálico RuSn/Si é bem parecido com o registrado para RuSn/Al, podendo, portanto, ser interpretado de maneira semelhante.

Tabela 4.4- Temperatura de redução e consumo de H₂ calculado.

Amostra	T _{Red} (°C)	H ₂ (μmolH/g _{cat})
RuSn/Al	220	674
RuSn/Si	250	710
RuSn/Ce	210 (1° pico)	581
	480 (2° pico)	407
RuSn/Nb	200 (1° pico)	641
	570 (2° pico)	185

A curva de TPR do catalisador bimetálico RuSn/Ce apresenta apenas dois picos de redução bem separados e definidos, um a ~210 °C e outro a ~480 °C. Considerando os valores obtidos na Tabela 4.4, pode-se constatar que o consumo de H₂ do primeiro pico é equivalente à soma do consumo de H₂ para redução do Ru e parte do Sn (referente ao pico de baixa temperatura, Figura 4.4). Isto evidencia um forte contato entre o Ru e o Sn que se reduzem em uma mesma etapa.

O pico de redução a temperatura elevada é referente às espécies de Sn isoladas do Ru, uma vez que se pode observar um deslocamento desse pico para temperaturas inferiores. Pode-se verificar ainda que a quantidade de H₂ relativo a este pico é equivalente àquela encontrada no perfil da amostra monometálica Sn/Ce.

O perfil da amostra bimetálica RuSn/Nb mostra dois picos de redução do Sn, um bem alargado com centro em 200 °C e outro por volta de 570 °C. Pode-se notar que o comportamento do catalisador RuSn/Nb é similar ao do RuSn/Ce. Neste caso, verifica-se também que o primeiro pico de redução envolve a redução do Ru e do Sn conforme indicam os valores da Tabela 4.4. A ocorrência de um pico à temperatura elevada, bastante semelhante àquele da amostra Sn/Nb, sugere, mais uma vez, a existência de SnO₂ isolado no catalisador.

É interessante observar a similaridade do comportamento de redução das amostras em função da natureza dos suportes. No caso do uso de suportes redutíveis (CeO₂ e Nb₂O₅) verificou-se a existência de espécies Sn interagindo com o Ru bem como espécies isoladas. Ao utilizar óxidos não redutíveis (Al₂O₃ e SiO₂) os perfis sugerem um maior contato entre as fases metálicas.

4.4. TESTES CATALÍTICOS

4.4.1. Efeito dos Suportes

Nesta seção, os catalisadores suportados em óxidos redutíveis foram reduzidos a temperatura baixa (250 °C), com a finalidade de evitar a ocorrência do fenômeno SMSI, reportado no início do capítulo, viabilizando, assim, a comparação do efeito dos suportes.

As curvas de conversão do adipato de dimetila ao longo da reação, apresentadas na Figura 4.6, revelam a atividade global de cada amostra monometálica. Um comportamento bastante diferenciado pode ser claramente observado em função do suporte utilizado. O sistema catalítico Ru/Nb aparece como o mais ativo, atingindo praticamente a conversão total em 10 h de reação. O Ru/Ce, por sua vez, revelou baixa atividade com uma conversão inferior a 20% no mesmo intervalo de tempo.

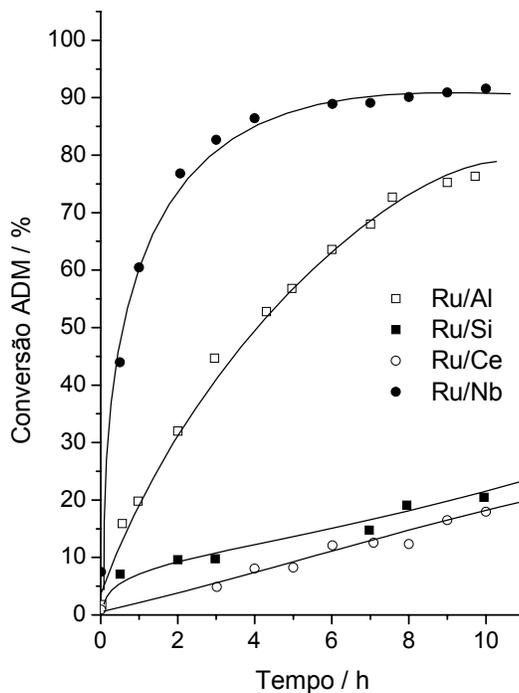


Figura 4.6 – Conversão do adipato de dimetila sobre diferentes suportes em função do tempo.

A Tabela 4.5 mostra a distribuição dos produtos de reação desses catalisadores. Pode-se notar a baixa seletividade desses sistemas monometálicos na hidrogenação do adipato de dimetila. Em sua grande maioria, detecta-se a formação de produtos provenientes da excessiva hidrogenação do substrato.

No sistema Ru/Nb foi verificada a presença de traços de ácido capróico (AC), que pode estar sendo produzido pela hidrogenação do caproato de metila formado a partir do substrato, conforme mostrado na Figura 1.1.

Deve-se chamar a atenção para os valores de seletividade do éster monometílico do ácido adípico (EMM) sobre esses catalisadores. Como foi discutido no capítulo anterior, o catalisador de Ru/Al mostrou-se capaz de quebrar seletivamente a ligação O-CH₃ do grupo éster formando preferencialmente o éster monometílico do ácido adípico (EMM), ao redor de 70% em 10 h de reação. Entretanto, a seletividade desse produto revelou-se bastante diferente nos demais sistemas, indicando que os sítios de hidrogenólise, responsáveis por tal reação, foram modificados pela natureza do suporte.

Tabela 4.5 – Seletividade dos produtos (%) e conversão do adipato de dimetila (%) sobre catalisadores monometálicos em 10 h de reação.

<i>Catalisadores</i>	<i>Seletividade (%)</i>						<i>Conversão (%)</i>
	<i>OXE</i>	<i>CPL</i>	<i>AC</i>	<i>CM</i>	<i>EMM</i>	<i>Outros</i>	
Ru/Al ₂ O ₃	0,60	-	-	-	68,00	31,40	76
Ru/SiO ₂	-	8,83	-	12,60	15,72	62,85	21
Ru/CeO ₂	0,55	2,50	-	2,55	38,47	55,93	18
Ru/Nb ₂ O ₅	0,12	0,12	0,95	0,32	10,68	87,81	92

Legenda: OXE= oxepano, CPL= caprolactona, AC= ácido capróico, CM= caproato de metila, EMM= éster monometílico do ácido adípico.

A atividade dos sistemas bimetálicos suportados também foi comparada pela conversão do adipato de dimetila (Figura 4.7). A conversão dos respectivos catalisadores monometálicos foi adicionada para melhor comparação.

Pode-se verificar um decréscimo relativamente pequeno na atividade do catalisador RuSn/Al (Figura 4.7 a) quando comparado à amostra monometálica, enquanto que alterações mais significativas são observadas para o RuSn/Nb (Figura 4.7 d). Com efeito, resultados semelhantes são encontrados na literatura no que diz respeito à adição de Sn em sistemas monometálicos para hidrogenação de moléculas orgânicas polifuncionais (MENDES *et al*, 2001 e SILVA *et al*, 2003). A queda na atividade desses catalisadores é correntemente explicada pela perda de área superficial ativa sendo a superfície de Ru recoberta pelo óxido de Sn não ativo na hidrogenação.

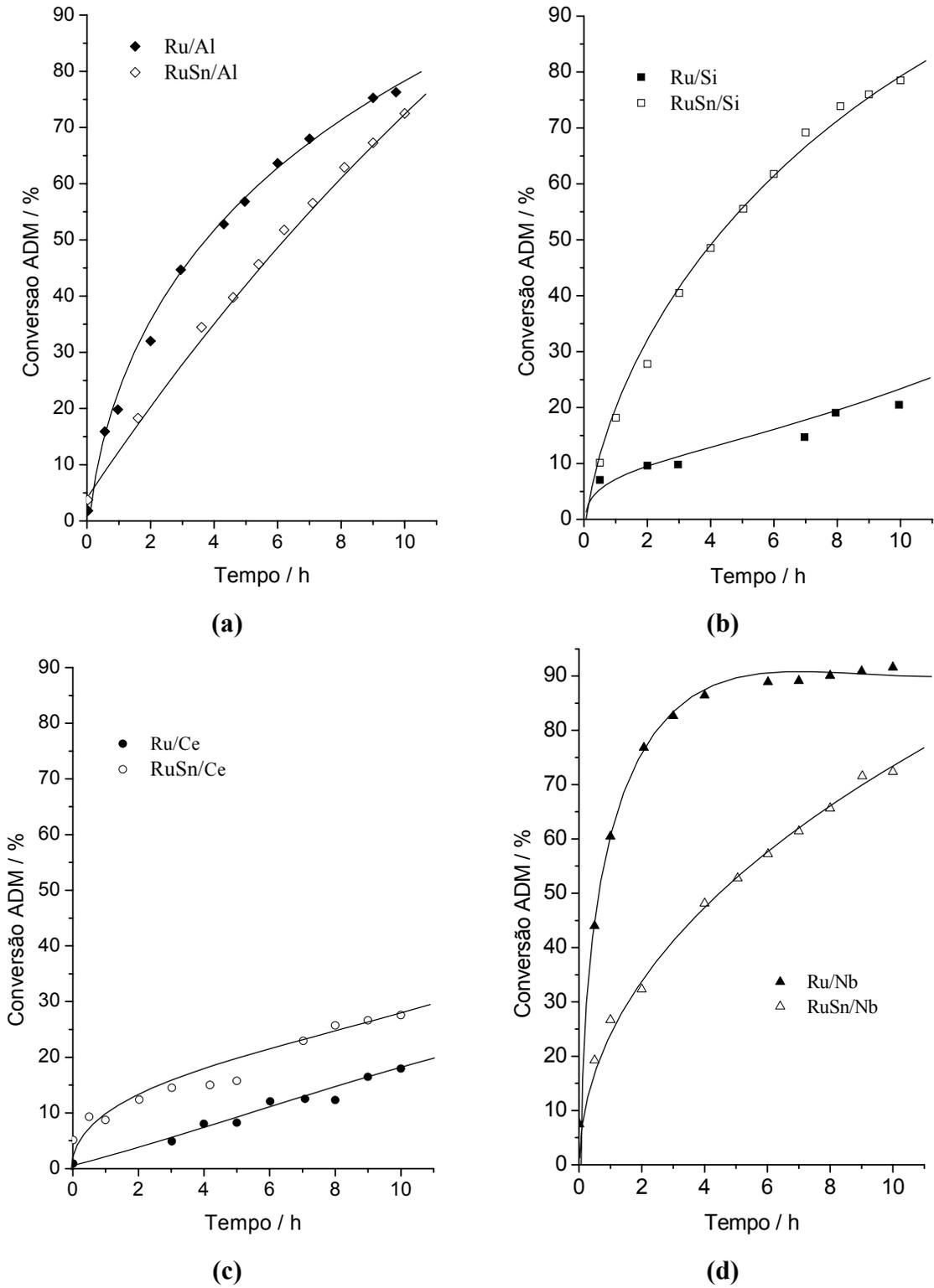


Figura 4.7 – Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores bimetálicos.

Um comportamento totalmente diferenciado foi encontrado nos sistemas bimetalícos suportados sobre sílica e céria (Figuras 4.7 b e c), onde a atividade foi relativamente maior comparando com os respectivos catalisadores monometalícos. Nesses casos, o aumento na atividade pode ser atribuído à formação de uma fase bimetalíca ativa. De fato, sabe-se que pode ocorrer a formação de ligas ou compostos intermetalícos entre o Ru e o Sn como relatado na literatura através da análise de parâmetros hiperfinos (STIEVANO *et al.*, 1999).

A Tabela 4.6 apresenta os valores de seletividade da reação sobre esses catalisadores. Pode-se notar que os produtos formados foram os mesmos em todos os catalisadores bimetalícos, essencialmente oxepano, hexanol, caprolactona, caproato de metila, éster monometílico do ácido adípico e hexanodiol.

Tabela 4.6 – Seletividade dos produtos (%) e conversão do adipato de dimetila (%) sobre catalisadores bimetalícos suportados em diferentes suportes em 15 h de reação.

<i>Catalisadores</i>	<i>Seletividade (%)</i>							<i>Conversão (%)</i>
	<i>OXE</i>	<i>HeOH</i>	<i>CPL</i>	<i>CM</i>	<i>Diol</i>	<i>EMM</i>	<i>Outros</i>	
RuSn/Al ₂ O ₃	6,70	1,20	4,98	21,00	22,10	0,72	43,30	90
RuSn/SiO ₂	0,75	1,37	5,60	31,06	17,34	0,11	43,77	87
RuSn/CeO ₂	0,25	2,48	6,95	19,20	17,81	-	53,29	40
RuSn/Nb ₂ O ₅	-	4,84	4,37	20,36	8,22	1,31	60,86	87

Legenda: OXE= oxepano, HeOH= hexanol, CPL= caprolactona, CM= caproato de metila, DIOL= hexanodiol, EMM= éster monometílico do ácido adípico.

Conforme visto, no capítulo anterior a produção do éster monometílico do ácido adípico nos catalisadores monometalícos foi bastante expressiva, principalmente no suportado em alumina. Entretanto, sua presença foi amplamente suprimida em todas as amostras pela adição de Sn, independente do suporte usado. Assim, mais uma vez os resultados evidenciam que este comportamento pode estar relacionado ao bloqueio dos sítios de Ru ativos na hidrogenólise pelas espécies de Sn.

A produção do caproato de metila pela hidrogenação / hidrogenólise total de um dos grupos éster do adipato de dimetila foi relativamente maior em todos os suportes quando comparados aos catalisadores monometálicos, sugerindo a presença de novos sítios nesses sistemas pela introdução de Sn, conforme sugerido no capítulo precedente.

Vale mencionar a formação de oxepano, um éter cíclico que pode ser proveniente da hidrogenação da caprolactona ou da desidratação do hexanodiol pelos sítios ácidos. Somente traços de oxepano foram detectados sobre a sílica e céria, sendo sua produção um pouco mais relevante no caso da alumina. Tendo em vista as propriedades ácidas dos suportes (BADLANI e WACHS, 2001), pode-se inferir que a reação de desidratação seria a responsável por tal comportamento.

É interessante citar ainda que a formação do ácido capróico observada na amostra Ru/Nb (Tabela 4.5) é suprimida pela adição de Sn (Tabela 4.6).

A Figura 4.8 apresenta os perfis de concentração ao longo da reação. As curvas sugerem que a reação procede por caminhos semelhantes em todos os catalisadores. Todos os produtos seriam formados similarmente por reações paralelas a partir do adipato de dimetila. Em relação à produção de hexanodiol, entretanto, uma curiosa diferença é observada. No catalisador RuSn/Al, nenhuma formação significativa de hexanodiol foi verificada até 6 h de reação; porém, depois desse tempo, a concentração de diol aumentou atingindo o máximo de 42,23 mmol/l. Tal comportamento estaria associado a um período de indução para obtenção de sítios seletivos sobre esse sistema. Com efeito, resultados semelhantes foram relatados com esse sistema quando aplicado à hidrogenação de outros substratos orgânicos contendo o grupamento carbonila (MENDES *et al*, 2001). Nos demais catalisadores este tempo de indução não foi notado sendo, a formação do diol detectada desde o início da reação.

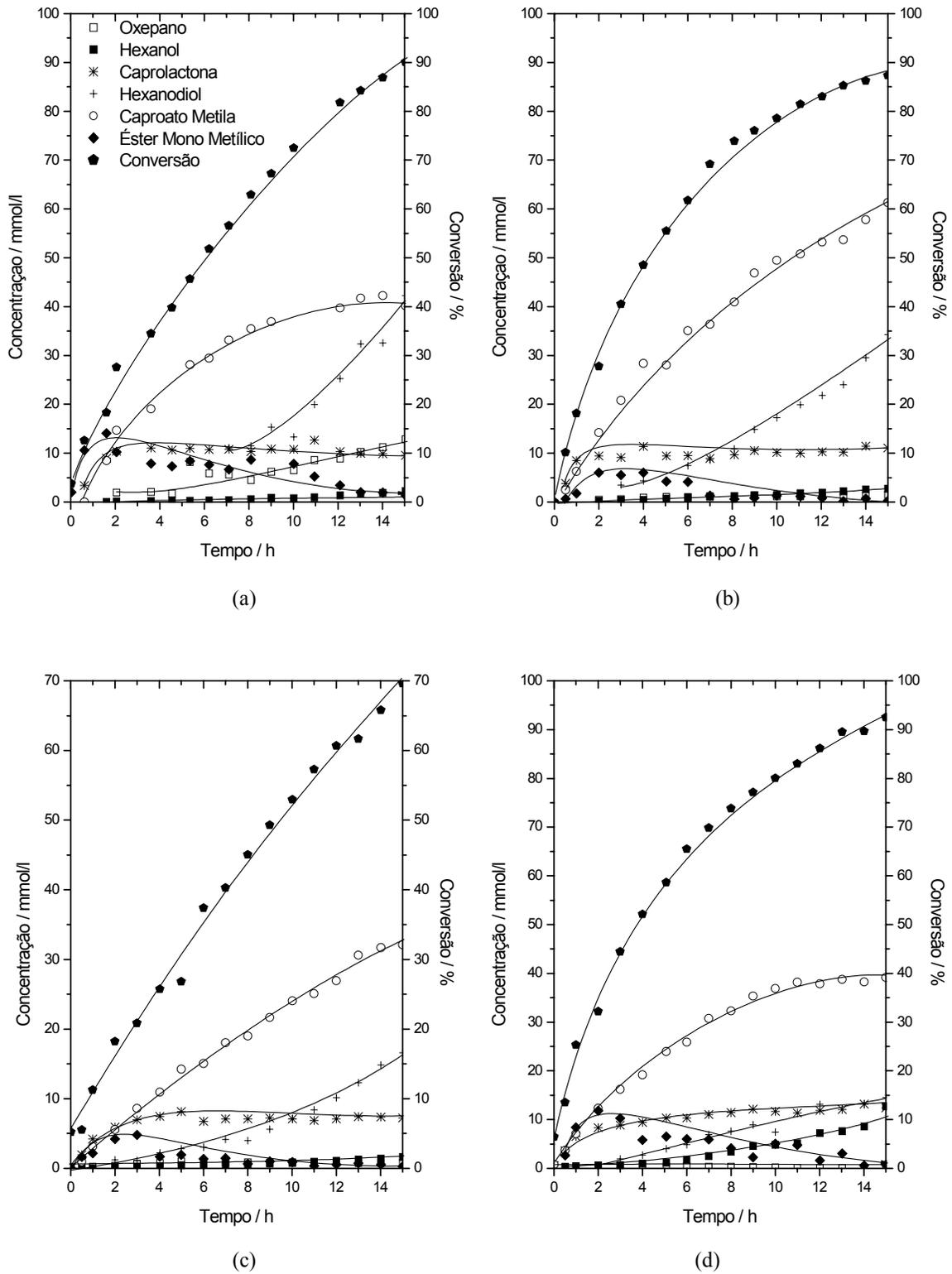


Figura 4.8 – Perfis de concentração dos produtos durante a reação em: (a) RuSn/Al; (b) RuSn/Si; (c) RuSn/Ce e (d) RuSn/Nb.

A Figura 4.9 mostra a seletividade a hexanodiol sobre RuSn em 15 h de reação. Pode-se observar que a seletividade foi bastante promissora nas amostras suportadas em alumina, sílica e céria, variando entre 17-22%. No entanto, um valor significativamente mais baixo foi encontrado no caso da nióbia.

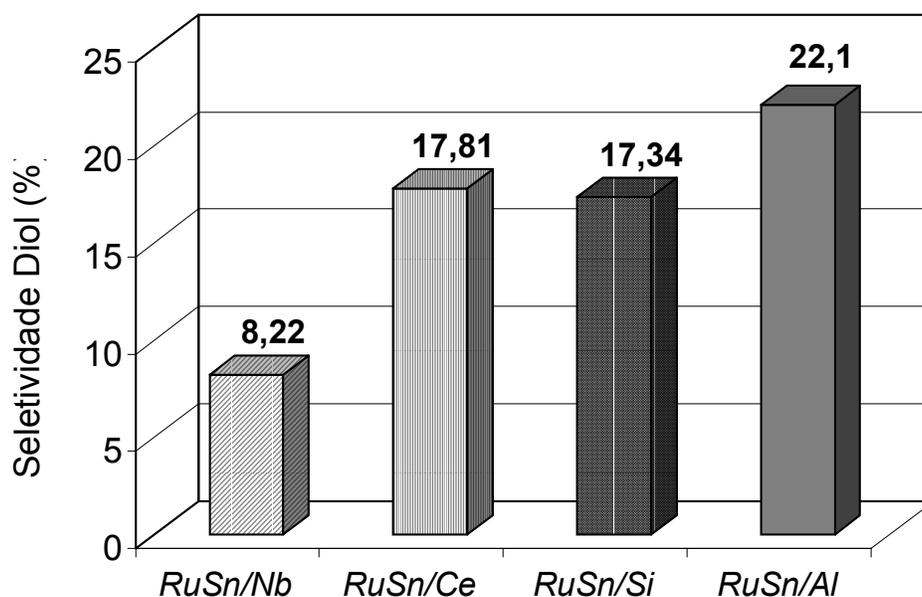


Figura 4.9 – Seletividade (%) ao hexanodiol sobre os catalisadores bimetalícos em 15 h de reação.

A produção de diol está relacionada à presença de Sn. Tendo em vista a redutibilidade dos sistemas, e considerando a temperatura de redução usada na ativação dos catalisadores pode-se esperar a existência de espécies óxidas de Sn em todas as amostras. Portanto, as diferenças verificadas na Figura 4.9 podem estar associadas à localização dessas espécies em relação aos sítios responsáveis pela hidrogenação.

Como pode ser visto nos perfis de TPR, as interações entre o Ru e o Sn são favorecidas nos sistemas RuSn/Al e RuSn/Si (Figuras 4.2 e 4.3). Em contrapartida, espécies isoladas de Sn podem ser observadas nos sistemas RuSn/Ce e RuSn/Nb. Porém, o deslocamento do pico de redução referente a tais espécies registrado na amostra suportada em céria (Figura 4.4) sugere sua maior proximidade com o Ru. Avaliando a Figura 4.5

pode-se facilmente verificar que o mesmo não ocorre com o RuSn/Nb. Isso pode ser esperado tendo em vista as diferenças texturais dos suportes comerciais usados (Tabela 4.1). Logo, pode-se concluir que a distribuição das espécies de Sn é essencial à produção de diol.

4.4.2 Efeito da Temperatura de Redução

O efeito da temperatura de redução foi avaliado apenas nos suportes parcialmente redutíveis. Os catalisadores foram reduzidos em duas temperaturas distintas, em 250 °C e 400 °C. O emprego de uma temperatura elevada teve como finalidade caracterizar o efeito forte de interação entre o suporte e o metal.

4.4.2.1. Sistemas suportados em nióbia

A Figura 4.10 mostra as curvas de conversão do adipato em ambas temperaturas, a fim de avaliar sua influência sobre a atividade global dos sistemas monometálicos. Pode-se observar que o catalisador reduzido a 400 °C revelou ser mais ativo do que o reduzido a 250 °C.

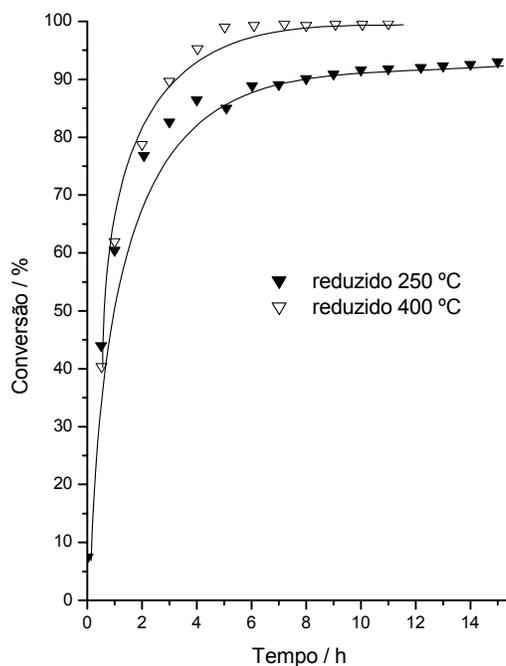


Figura 4.10 – Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores de Ru/Nb.

A alta atividade verificada para a temperatura de redução a 400 °C pode ser explicado pela criação de novos sítios ativos na interface metal-suporte quando o efeito SMSI é estabelecido. Este resultado é coerente ao observado anteriormente por ARANDA *et al*, (1993 a) para o sistema Pt/Nb₂O₅.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de conversão do substrato em 250 °C e 400 °C, com a finalidade de avaliar o efeito da adição do Sn aos sistemas monometálicos.

A adição de Sn provoca uma queda na atividade independente da temperatura de redução aplicada. Tal fato indica que o efeito da introdução do Sn é mais relevante que aquele causado pela temperatura de redução. Dessa forma, a adição de Sn parece favorecer interações metal-metal em detrimento da interação metal-suporte. Com efeito, ARANDA *et al* (1993 a) verificou que o Sn inibe a ocorrência do efeito SMSI em sistemas suportados em nióbia.

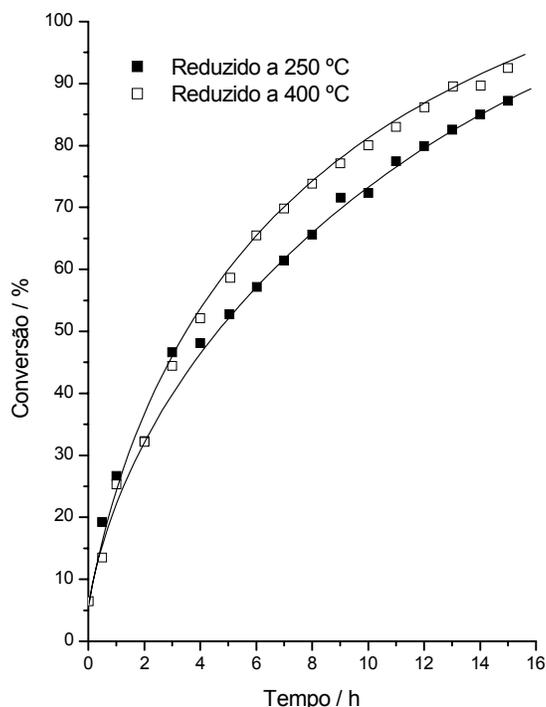


Figura 4.11 – Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores de RuSn/Nb.

A Tabela 4.7 mostra a influência da temperatura de redução sobre a seletividade em 10 h de reação.

Tabela 4.7 - Seletividade dos produtos (%) e conversão (%) do adipato de dimetila sobre catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em Nb₂O₅ em 10 h.

Catalisadores	Conversão (%)	T _{RED} (°C)	Seletividade (%)							
			OXE	HeO H	CPL	AC	CM	Diol	EMM	Outros
Ru/Nb ₂ O ₅	92	250	0,12	-	0,12	0,95	0,32	-	10,68	87,82
	99,50	400	-	0,13	-	5,12	0,95	-	-	93,80
RuSn/Nb ₂ O ₅	72	250	-	2,74	5,85	-	22,97	7,42	4,12	56,90
	80	400	0,08	2,04	4,95	-	15,61	3,15	2,13	72,04

Legenda: OXE= oxepano, HeOH= hexanol, CPL= caprolactona, AC= ácido caprótico, CM= caproato de metila, DIOL= hexanodiol, EMM= éster monometílico do ácido adipico.

No caso do sistema monometálico, nota-se que o principal efeito da temperatura de redução reflete-se na produção do éster monometílico do ácido adípico. A supressão desse produto pode estar relacionado ao bloqueio dos sítios de hidrogenólise pelas espécies reduzidas de NbO_x conforme sugerido por ARANDA *et al* (1993b), sendo semelhante àquele observado pelo uso do Sn.

No que se refere aos bimetálicos, verifica-se que a temperatura mais elevada provoca uma queda na seletividade a diol.

A Figura 4.12 apresenta a evolução da seletividade ao hexanodiol sobre RuSn/Nb reduzido a 250 °C e 400 °C em 5, 10 e 15 h de reação. A seletividade ao diol em 5 h de reação foi relativamente baixa e bastante semelhante para ambas temperaturas, respectivamente, 2,35 % e 2,26%. A partir desse período a produção de diol no catalisador reduzido em temperatura baixa (250 °C) aumentou expressivamente atingindo 8,22% após 15 h. O catalisador reduzido em temperatura alta apresenta uma evolução semelhante sendo, entretanto, menos expressiva.

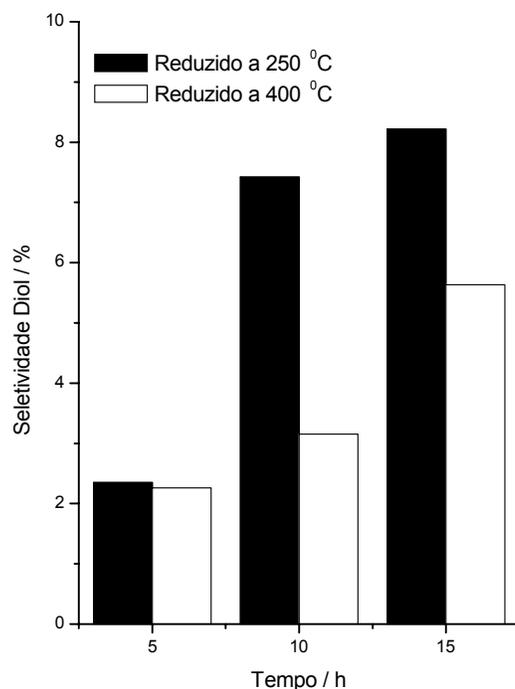


Figura 4.12 – Seletividade (%) ao diol sobre RuSn/Nb durante a reação para ambas temperaturas de redução (250 °C e 400 °C).

4.4.2.2. Sistemas suportados em céria

A Figura 4.13 mostra a conversão dos catalisadores monometálicos suportados em óxido de cério. A atividade da reação para os catalisadores reduzidos à temperatura de 400 °C foi relativamente menor que a encontrada nos catalisadores reduzidos a 250 °C, ao contrário do verificado sobre os catalisadores suportados em nióbia (Figura 4.10).

Essa diferença pode estar relacionada à redutibilidade de cada suporte. É conhecido da literatura que a redução do CeO_2 inicia-se por volta de 550 °C (VIDAL *et al*, 2000) enquanto que no caso da Nb_2O_5 o processo ocorre acima de 800 °C (ZIOLEK, 2003). Portanto, o uso de uma temperatura de redução elevada favoreceria o fenômeno de decoração e, nesse caso, as espécies reduzidas de CeO_x recobririam as partículas metálicas em maior extensão.

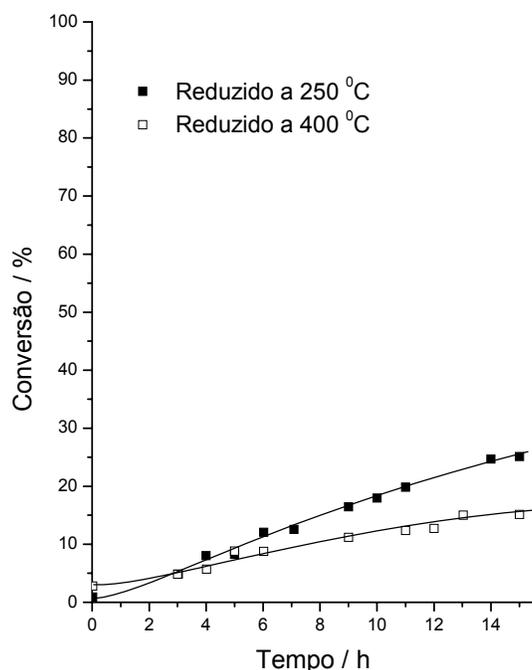


Figura 4.13 - Conversão do catalisador de Ru/Ce reduzido a 250 °C e 400 °C em 15 h de reação.

A Figura 4.14 mostra a atividade dos catalisadores bimetálicos. Contrastando essas curvas com aquela apresentadas na Figura 4.13 observa-se um efeito positivo da adição do Sn, que pode ser atribuído à formação de fases metálicas mais ativas, como discutido anteriormente. Nesse caso, ao contrário do observado nas amostras suportadas em nióbia, há um efeito significativo da temperatura de redução.

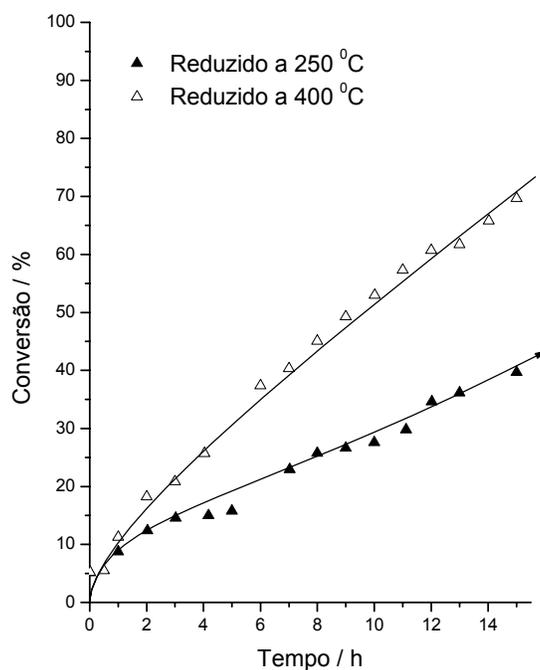


Figura 4.14 – Conversão do adipato de dimetila sobre RuSn/Ce reduzido a 250 °C e 400 °C em 15 h de reação.

A Tabela 4.8 mostra a seletividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em CeO₂ para ambas temperaturas de redução.

Tabela 4.8 - Seletividade dos produtos (%) e conversão (%) do adipato de dimetila sobre sistemas Ru/Ce e RuSn/Ce em 15 h.

<i>Catalisadores</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>T_{RED} (°C)</i>	<i>Seletividade (%)</i>						
			<i>OXE</i>	<i>HeOH</i>	<i>CPL</i>	<i>CM</i>	<i>Diol</i>	<i>EMM</i>	<i>Outros</i>
Ru/CeO ₂	25	250	0,34	-	1,65	1,62	-	35,08	61,31
	15	400	-	-	4,85	6,98	-	5,90	82,37
RuSn/CeO ₂	40	250	0,25	2,50	6,95	19,20	17,81	-	53,29
	70	400	0,39	0,81	3,63	16,14	8,31	-	70,68

Legenda: OXE= oxepano, HeOH= 1-hexanol, CPL= caprolactona, CM= caproato de metila, Diol= 1,6-hexanodiol, EMM= éster monometílico do ácido adípico.

Mais uma vez, nota-se a queda da seletividade do éster monometílico do ácido adípico, quando reduzido a temperatura elevada. Como já sugerido para o sistema Ru/Nb, as espécies óxidas CeO_x afetam fortemente os sítios de hidrogenólise. Essa queda é ainda mais drástica nas amostras RuSn/Ce, provavelmente devido ao efeito conjunto do Sn e das espécies reduzidas do suporte.

Chama-se atenção para a promissora formação do diol, porém, como ocorre no sistema RuSn/Nb, sua produção é inibida quando temperaturas elevadas são usadas.

A Figura 4.15 apresenta a evolução da seletividade ao hexanodiol sobre o sistema bimetálico RuSn/Ce reduzido a 250 °C e 400 °C em 5, 10 e 15 h de reação.

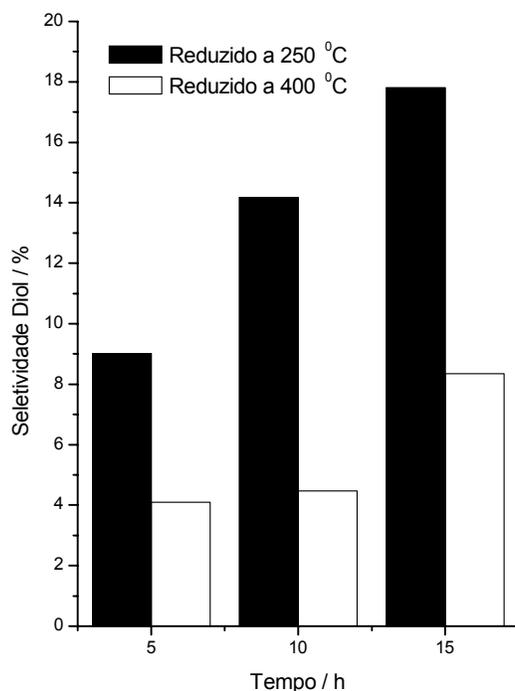


Figura 4.15 – Seletividade (%) ao diol sobre RuSn/Ce durante a reação para ambas temperaturas de redução (250 °C e 400 °C).

A seletividade ao diol na amostra reduzida a 250 °C foi extremamente superior ao catalisador reduzido a 400 °C no decorrer da reação. Nota-se que a produção do diol aumentou gradativamente, em 5h temos uma seletividade de 9%, em 10h de 14%, atingindo um máximo de 18% em 15h de reação. Para uma temperatura alta de redução, a produção do diol foi praticamente a mesma em 5h e 10h de reação, respectivamente 4,01% e 4,5%, contudo em 15h temos um aumento significativo para 8,35%. A evolução da seletividade a diol é semelhante àquela observada no sistema suportado em nióbia. Entretanto sua produção é superior nesses sistemas.

Os resultados apresentados neste capítulo referente ao uso de suportes redutíveis permitem fazer uma curiosa observação. Apesar de ambos os óxidos CeO_2 e Nb_2O_5 serem capazes de estabelecer o efeito SMSI pela formação de espécies CeO_x e NbO_x , respectivamente, o seu efeito sobre a reação de hidrogenação seletiva é distinto. De igual modo, pode-se questionar o comportamento desses materiais no tocante à inibição do efeito SMSI pela adição de estanho. Tem-se da literatura, e como sugerido também neste trabalho, que tal inibição ocorre no caso do uso da nióbia. Entretanto, nenhuma evidência tem sido

relatada no que diz respeito à titânia, um clássico suporte que proporciona a interação SMSI. O desempenho observado neste trabalho para os catalisadores preparados sobre céria levam a crer que a inibição do efeito SMSI também não ocorre com esse óxido.

Essas observações são bastantes relevantes pois, associadas aos resultados exploratórios aqui apresentados, permitem evoluir na busca de um maior entendimento de catalisadores bimetálicos RuSn suportados em óxidos redutíveis aplicados a reações de interesse na indústria da química fina.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Os resultados dos testes catalíticos revelam que:

- Os catalisadores monometálicos à base de Pd, Pt, Rh e Ru foram altamente ativos e totalmente não seletivos à formação do diol.
- O catalisador Ru/Al minimizou as reações paralelas, gerando uma estreita faixa de produtos.
- Os sítios de Ru foram os responsáveis pela hidrogenólise do grupamento OCH₃ do substrato.
- A adição de potenciais promotores ao sistema Ru/Al influenciou a atividade e seletividade aos produtos da reação.
- Os únicos aditivos que formaram o diol foram o Co, Zn e Sn. Dentre os catalisadores bimetálicos, o sistema RuSn/Al foi o mais seletivo ao diol.
- A natureza do suporte afetou a atividade dos catalisadores monometálicos.
- O efeito do suporte não foi tão relevante nos catalisadores bimetálicos, no entanto, a presença do Sn foi crucial para formação do diol.
- As diferenças na seletividade ao diol estão associadas à localização das espécies de Sn em relação aos sítios de Ru responsáveis pela hidrogenação.
- O efeito da temperatura de redução sobre a atividade da reação dependeu do óxido redutível.

- O efeito do Sn nos catalisadores suportados em nióbia foi mais significativo que aquele causado pela temperatura de redução. Entretanto, um comportamento oposto foi observado sobre as amostras suportadas em céria, o efeito da temperatura foi mais marcante.
- A produção do diol foi mais relevante no catalisador RuSn/Ce do que na amostra RuSn/Nb, independente da temperatura de redução.
- A alta temperatura de redução levou a um decréscimo na seletividade ao diol para ambos suportes (céria e nióbia).

SUGESTÕES

SUGESTÕES

Tendo em vista os excelentes resultados apresentados pelo sistema Ru-Sn, seguem abaixo algumas sugestões:

- Otimização dos catalisadores RuSn/Al₂O₃:
 - a) utilizando diferentes métodos de preparação, tais como, impregnação sucessiva, sol-gel e rota de organometálicos.
 - b) variando a razão atômica Ru:Sn.

- Avaliar as diferenças do efeito SMSI dos óxidos redutíveis, céria e nióbia, através de análises de quimissorção de CO ou H₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANDA D. A. G., PASSOS F.B., NORONHA F. B. e SCHMAL M. Activity and Selectivity of Pt-Sn/Nb₂O₅ in n-Heptane Conversion. *Catalysis Today*, v.16, p.397, 1993a.

ARANDA D. A. G., NORONHA F. B. e SCHMAL M. Characterization of Pt-Sn Bimetallic Catalysts Supported on Alumina e Niobia. *Applied Catalysis A: General*, v.100, p.77, 1993b.

AUGUSTINE, R. L., Heterogeneous Catalysis for the Organic Chemist, *Marcel Dekker, Inc.*, 1996.

AUROUX A., SPRINCEANA D. e GERVASINI A. Support Effects on de-NO_x Catalytic Properties of Supported Tin Oxides. *Journal of Catalysis*, v.195, p.140, 2000.

BADLANI M. e WACHS I. E. Methanol: A “Smart” Chemical Probe Molecule. *Catalysis Letters*, v.75, p.137, 2001.

BAUMGARTEN E., ALY M. Hydrogenation of Hexanoic Acid with Different Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 210, p.1, 2001.

BROADBENT H. S., CAMPBELL G.C., BARTLEY W.J. e JOHNSON J. H. Rhenium and Its Compounds as Hydrogenation Catalysts. *J. Org. Chem.*, v. 24, p.1847, 1959.

BURCH R. Platinum-Tin Reforming Catalysts-I. The Oxidation State of Tin and the Interaction between Platinum and Tin. *Journal of Catalysis*, v.71, p.348, 1981.

CARNAHAN J. E., FORD T. A., GRESHAM W.F., GRIGSBY W. E. e HAGER G.F. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Acids to Alcohols. *J. Am. Chem Soc.*, v.77, p.3766, 1955.

CHAUDHARI R. V., DESHPANDE R. M., BUWA V.V., MILLS P.L. Tailoring of Activity and Selectivity using Bimetallic Catalyst in Hydrogenation of Succinic Acid. *Catalysis Communications*, v.3, p.269, 2002.

CHEAH K. Y., TANG T. S., MIZUKAMI F., NIWA S. I., TOBA M. E CHOO Y. M. Selective Hydrogenation of Oleic Acid to 9-Octadecen-1-ol: Catalyst Preparation and Optimum Reaction Conditions. *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 69, p.410 1992.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO – **CBMM**, Araxá, MG, Antonio Telhado Pereira e Kensley Alves de Oliveira, 2003.

CORDEIRO R.L. Caracterization de Catalizadores por TPR,TPO y TPS – *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, 2001.

COSTA C. M. M., JORDÃO E., MENDES M. J., SANTOS O. A. A. e VERDURAZ F. B. Hydrogenation of Oleic Acid Sol-Gel Ruthenium Catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 66, p.155, 1999.

Da-SILVA J. W., COBO A. J. G. The role of the titânia and sílica supports in Ru-Fe Catalysts to Partial Hydrogenation of Benzene. *Applied Catalysis A: General*, v. 252, p.9, 2003.

DESHPANDE V. M., PATTERSON W.R. e NARASIMHAN C. S. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts - I.Characterization. *Journal of Catalysis*, v.121, p.165, 1990a.

DESHPANDE V. M., RAMNARAYIAN K. e NARASIMHAN C. S. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts - II.Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols. *Journal of Catalysis*, v.121, p.174 1990b.

ERTL G., KNOZINGER H. e WEITKAMP J., Handbook of Heterogeneous Catalysis. *Germany:VHC*, v.2, p.442, 1997.

FRAGA, M. A. Preparação, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Heterogêneos a base de Pt na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila em presença de Cinconidina. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP/SP, 2000, *Tese de Doutorado*.

GALLEZOT P. e RICHARD D. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.40 (1&2), p.81, 1998.

HARA Y., ENDOU K. The Drastic Effect of Platinum on Carbon-Supported Ruthenium-tin Catalysts used for Hydrogenation Reactions of Carboxylic Acids. *Applied Catalysis A: General*, v. 239, p.181, 2003.

HASEN P. M. e ANDERKO K. Constitution of Binary Alloys-Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, *Mc Graw-Hill*, New York, 1958.

HUDLICKY, M. Reduction in Organic Chemistry. *Elis Horwood Ltda*, 1984.

ISHII K., MIZUKAMI F., NIWA S. I., TOBA M., USHIJIMA H. e SATO T. Effects of Raw Materials and Preparation Methods of Catalysts on the Selective Hydrogenation of Ethyl Phenylacetate. *Journal of American Oil Chemical Society*, v.73, p.465, 1996.

JONES ALAN, B. McNicol. Temperature-Program Reduction for Solid Materials Characterization. *New York: M. Dekker*, 1986.

LIESKE H. e VOLTER J. State of Tin in Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming Catalysts Investigated by TPR and Chemisorption, *Journal of Catalysis*, v. 90, p.96, 1984.

LOBÃO V. B. *Comportamento de Catalisadores Rh-Sn e Pt-Fe Suportados por Sílica e Titânia na Reação de Hidrogenação do Citral*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999. *Tese de Doutorado*.

MARÍN F. L. M. Efeito do Tratamento Térmico na Hidrogenação Seletiva do Citral sobre Pt-Sn/SiO₂ e Pt-Sn/TiO₂, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. *Dissertação de Mestrado*.

MENDES, M. J., SANTOS, O. A. A., JORDÃO, E. e SILVA, A. M. Hydrogenation of Oleic Acid over Ruthenium Catalysts. *Applied Catalysis A: General* v.217, p.253, 2001.

MIZUKAMI F., KIKUCHI R., NIWA S., TOBA M. USHIJIMA H., ITOU K. Hydrogenation of Ethyl Phenylacetate to 2-Phenylethanol by Ruthenium/tin/alumina Catalysts. Elimination of need for high temperature activation of the catalysts with hydrogen; optimum oxidation state of tin. *Applied Catalysis A: General*, v.165, p.309, 1997.

POELS E. K., BRANDS D. S. e BLIEK A. Ester Hydrogenolysis over Promoted Cu/SiO₂ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 184, p.279, 1999.

PONEC V. On the Role of Promoters in Hydrogenations on Metal; α,β -unsaturated Aldehydes and Ketones. *Applied Catalysis A: General*, v.149, p.27, 1997.

POUILLOUX Y., PICCIRILLI A., e BARRAULT J. Selective Hydrogenation into Oleyl Alcohol of Methyl Oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.108, p.161, 1996.

POUILLOUX Y., AUTIN F., GUIMON C. e BARRAULT J. Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, v.176, p.215, 1998.

POUILLOUX Y., AUTIN F. e BARRAULT J. Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into unsaturated alcohols. Relationships between Catalytic Properties and Composition of Cobalt-Tin Catalysts. *Catalysis Today*, v.63, p.87, 2000.

REYS P., KONIG M. E., PECCHI G., CONCHA I., GRANADOS M.L e FIERRO J.L.G. O-xylene Hydrogenation on Supported Ruthenium Catalysts. *Catalysis Letters*, v.46, p.71, 1997.

REYES P., Quimissorção de Gase em Catalisadores - *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, 2001.

SAAVEDRA A., - Catalisadores e Difração de Raios-X - *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, 2001.

SALES E. A. Catalisadores de Paládio Suportados na Hidrogenação Seletiva de Hexadienos em Fase Líquida. Efeito da Adição de Estanho e Prata, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. *Tese de Doutorado*.

SANTOS O. A. A. Hidrogenação Seletiva do Ácido Oleico em Catalisadores de Rutênio, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999. **Tese de Doutorado**.

SILVA A. M., SANTOS O.A.A, MENDES M., J JORDÃO E. e FRAGA M. A. Hydrogenation of Citral over Ruthenium-Tin Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.241, p.155, 2003.

SILVA A. M. Hidrogenação Seletiva do Citral sobre Catalisadores Suportados de Ru-Sn, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999. **Dissertação de Mestrado**.

STIEVANO L., CALOGERO S., WAGNER F. E., GALVAGNO S. e MILONE C. Mössbauer Characterization of Carbon Supported Ruthenium – Tin Catalysts. **J. Phys. Chem. B**, v.103, p.9545, 1999.

TAHARA K., TSUJI H., KIMURA H., OKAZAKI T., ITOI Y., NISHIYAMA S., TSURUYA S. e MASAI M. Liquid-phase Hydrogenation of Dicarboxylates Catalyzed by Supported Ru-Sn Catalysts. **Catalysis Today**, v.28, p.267, 1996.

TAHARA K., NAGAHARA E., ITOI Y., NISHIYAMA S., TSURUYA S. e MASAI M. Liquid-Phase Hydrogenation of Carboxylic Acid on Supported Bimetallic Ru-Sn-Alumina. Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.154, p.75, 1997.

TANABE K., Catalytic Application of Niobium Compounds. **Catalysis Today**, v.78, p.65, 2003.

TANG T. S., CHEAH K. Y., MIZUKAMI F., NIWA S.I. e TOBA M. Hydrogenation of 9-octadecenoic Acid by Ru-Sn-Al₂O₃ Catalysts: Effects of Catalyst Preparation Method. **Journal of American Oil**, v.71, p.501,1994.

TAUSTER S. J., FUNG S. C. e GARTEN R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. **Journal of American Society**, v.100, p.170, 1978.

TOBA M., TANKA S. I., NIWA S. I., MIZUKAMI F., KOPPÁNY S., GUEZI L., CHEAH K. Y. e TANG T. S. Synthesis of Alcohols and Diols by Hydrogenation of Carboxylic Acids and Esters over Ru-Sn-Al₂O₃ Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.189, p.243, 1999.

TUREK T. E TRIMM D. L. The Catalytic Hydrogenolysis of Esters to Alcohols. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.36(4), p.645, 1994.

VIDAL H., KASPAR J., PIJOLAT M., COLÓN A., PERRICHON V., FALLY F. Redox Behavior of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides. I. Influence of Redox Treatments on High Surface Area Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.27, p.49, 2000.

ZIOLEK M. Niobium-Containing Catalysts-the State of the Art. *Catalysis Today*, v.78, p.47, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE

A seguir são listados os artigos provenientes deste trabalho até então publicados ou submetidos:

1) **Hydrogenation of Dimethyl Adipate over Bimetallic Catalysts.**

S. M. Santos, A. M. Silva, E. Jordão, M.A. Fraga.

Catal. Comm., submetido em Dez/2003.

2) **Hidrogenação do Adipato de Dimetila sobre RuSn: Efeito do Suporte.**

S. M. Santos, A. M. Silva, E. Jordão, M. A. Fraga.

XIX Simpósio Ibero-americano de Catálise, submetido em Jan/2004.

3) **Hidrogenação do Adipato de Dimetila sobre Catalisadores RuSn/TiO₂.**

A. M. Silva, S. M. dos Santos, E. Jordão, M. A. Fraga.

IX Simpósio Ibero-americano de Catálise, submetido em Jan/2004.

4) **Catalisadores Suportados para Hidrogenação do Adipato de Dimetila.**

Adriana M. Silva, Sabrina M. dos Santos, Elizabete Jordão, Marco A. Fraga.

Publicado nos Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, vol.2, p.27, Angra dos Reis, 2003.