

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC

**ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO NÍQUEL E
DA NATUREZA DO SUPORTE DE γ -ALUMINA, SOBRE AS
PRÓPRIEDADES DO CATALISADOR DE NI/ γ -AL₂O₃,
NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO
2-ETIL-2-HEXENAL EM FASE LÍQUIDA**

Dissertação de Mestrado

ARTHUR ROMUALDO J. DE MELLO MATTOS JR.

MAIO/1994

O TAO que pode ser pronunciado
não é o TAO eterno.
O nome que pode ser proferido
não é o nome eterno
Ao princípio do Céu e da Terra chamo "Não-ser".
A mãe dos seres individuais chamo "Ser".
Dirigir-se para o "Não-ser" leva
a contemplação das limitações espaciais.
Pela origem, ambos são uma coisa só,
diferindo apenas no nome.
Em sua Unidade, esse Um é mistério
O mistério dos mistérios
é o portal por onde entram as maravilhas

Lao-Tzu, TAO-TE KING

**ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO NÍQUEL
E DA NATUREZA DO SUPORTE DE γ -ALUMINA, SOBRE
AS PROPRIEDADES DO CATALISADOR DE NI/ γ -AL₂O₃,
NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO 2-ETIL-2-
HEXENAL.**

ARTHUR ROMUALDO J. DE MELLO MATTOS JR.



PROF. SÔNIA MARIA HICKEL PROBST, Dr.
Orientadora



PROF. MARTIN SCHAMAL, Dr.
Co-Orientador

BANCA EXAMINADORA



PROF. SÔNIA MARIA HICKEL PROBST, Dr.



PROF. MARTIN SCHAMAL, Dr.



PROF. NIVALDO CABRAL KUHNEN, Dr.



PROF. LUIZ FERNANDO DIAS PROBST, Dr.

*Em memória de meu
Pai*

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, meu tio e irmãos pelo incentivo e apoio incondicional.

A Prof^a Sônia Hickel Probst pela orientação e amizade.

Ao Prof. Martin Schmal pela valiosa colaboração e amizade.

Ao Prof. Júlio Carlos Afonso pela ajuda na interpretação dos espectros de massa.

Ao Dr. Arnaldo Faro Jr. pela ajuda na interpretação dos espectros de DRS.

Aos técnicos do NUCAT:

Ricardo Silva Aderne pelas análises no DRS;

Helena de Souza Torquilha pelas análises no espectômetro de massa;

Antônio José de Almeida (Macarrão) pela ajuda inicial com os testes catalíticos;

Carlos André de Castro Perez, pela ajuda na interpretação dos espectros de DRX;

Maria Amélia Fernandes pelas análises no espectômetro de absorção atômica;

Wânia Waléria da Silva pelas análises no ASAP 2000

Ao Eng^o Químico Gustavo Torres do DICAT / SEDEC (CENPES) pelas análises de Raios-X.

Ao Sr. Valdenir Rosa Rodrigues (COPPE) pela confecção da vidraria.

A UFSC e a COPPE pela oportunidade.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao CENPES e ao NUCAT pelas análises de caracterização.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o êxito desse trabalho.

ÍNDICE

CAPÍTULOS	Pág.
I. INTRODUÇÃO	02
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
II.1. Reação de Hidrogenação do 2-etil-2-hexenal	07
II.1.1 - Estudo Catalítico	07
II.1.2 - Estudo Cinético	09
II.2. Catalisadores de Níquel	11
II.2.1 - Métodos de Preparação	11
II.2.2 - Caracterização	16
III. MATERIAIS E MÉTODOS	20
III.1. Introdução	20
III.2. Descrição da Aparelhagem usada no teste catalítico	20
III.2.1 - Sistema de Ativação-Reação	20
III.2.2 - Sistema Elétrico da Unidade	21
III.3. Condições de Operação	25
III.3.1 - Ativação	25
III.3.2 - Reação	26
III.4. Análise Cromatográfica	26

III.5.	Análise pelo Espectrômetro de Massa	29
III.6.	Preparo do Suporte do γ-Alumina	31
III.7.	Preparo dos Catalisadores	32
	III.7.1 - Método de preparo de catalisadores	32
III.8.	Caracterização por Raios X	33
	III.8.1 - Determinação da fase do suporte por Difração de Raios X	33
	III.8.2 - Teor de Sulfato	33
III.9.	Área Superficial	34
III.10.	Caracterização das Espécies Metálicas Superficiais por Espectrometria de Refletância Difusa	34
III.11.	Determinação da Concentração Metálica de Níquel por Espectrometria de Absorção Atômica	34
III.12.	Determinação da Faixa de Temperatura de Redução por RTP	35
III.13.	Determinação da Área Metálica e da Dispersão pelo Método da Quimissorção Dinâmica	36
IV.	APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	38
IV.1.	Introdução	38
IV.2.	Testes Catalíticos	39
	IV.2.1 - Espectrometria de Massa	41
IV.3.	Caracterização dos Suportes e Catalisadores	54
	IV.3.1 - Caracterização dos Suportes	54
	<input type="checkbox"/> Área Superficial B.E.T.	54
	<input type="checkbox"/> Difração de Raios X	55

IV.3.2 - Caracterização dos Catalisadores	55
□ Absorção Atômica	55
□ Área Superficial B.E.T.	57
□ Difração de Raios X	58
□ Espectrometria de Refletância Difusa	58
□ Redução da Temperatura Programada	63
□ Quimissorção Dinâmica	64
V. DISCUSSÃO	71
V.1. Interpretação dos Resultados do DRX, DRS e RTP	71
V.1.1 - Introdução	71
V.1.2 - Difração de Raios X	71
V.1.3 - Espectrometria de Refletância Difusa	72
V.1.4 - Redução a Temperatura Programada	74
V.2. Influência das Concentrações Metálicas	78
V.3. Cálculo do Número de TURNOVER	84
V.4. Influência da Temperatura de Reação	85
V.5. Influência do Suporte de γ -Alumina	89
V.6. Análise dos Resultados do Acoplamento do Cromatógrafo à Gás - Espectrômetro de Massa	95
VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	103
VI.1. Conclusões	103
VI.2. Sugestões	104
BIBLIOGRAFIA	105

BIBLIOGRAFIA DE APOIO	107
APÊNDICE A - A REAÇÃO	111
APÊNDICE B - CÁLCULOS EFETUADOS	115
B.1. Preparo do Catalisador	115
B.1.1 - Massa do Sal Precursor	115
B.1.2 - Massa do Suporte	115
B.1.3 - Volume de Solução Impregnante	115
B.2. Determinação do Grau de Redução	116
B.3. Determinação da Área Metálica, Dispersão e Tamanho do Cristalito	117
B.4. Cálculo da Frequência de TURNOVER	119
APÊNDICE C - PROPRIEDADES DOS PRODUTOS DE REAÇÃO	120

TABELAS

- IV.1. Taxa inicial da reação (r) em função do produto intermediário da reação; o 2-etil-hexanal. pág 42.
- IV.2. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSS (S_1O_2 - 10,0% Ni, 1,5% Cr). pág 43
- IV.3. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-1 (H1 - 4,4% Ni). pág 44
- IV.4. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-2 (H1 - 9,0% Ni). pág 45
- IV.5. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-3 (H1 - 17,0% Ni). pág 46
- IV.6. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-6 (H1 - 7,3% Ni) Trea = 120°C. pág 47
- IV.7. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-6 (H1 - 7,3% Ni) Tread = 140°C. pág 48
- IV.8. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-5 (H2 - 8,4% Ni). pág 49
- IV.9. Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativos e produtos.
Catalisador comercial: NSA-4 (UFSC - 16,0% Ni). pág 50
- IV.10. Teor Metálico do Níquel nos catalisadores, obtidos por análises de absorção atômica. pág 57
- IV.11. Resultados do B.E.T.. pág 57
- IV.12. Intensidade dos picos de difração das amostras dos catalisadores. pág 59
- IV.13. Valor da Função SKM para as Amostras dos Catalisadores. pág 59
- IV.14. Resultados do RTP. pág 63
- IV.15. Resultados da quimissorção. pág 64
- V.1. Influência da concentração metálica na seletividade a 130°C. pág 81
- V.2. Cálculo do número de turnover. pág 84
- V.3. Dados para o cálculo da energia de ativação. pág 85

FIGURAS

- III.1. Esquema da unidade. pág 22
- III.2. Reator. pág 23
- III.3. Sistema elétrico. pág 24
- III.4. Cromatograma característico de uma análise cromatográfica dos produtos de reação. pág 28
- III.5. Espectro de massa do reagente 2-etil-2-hexenal. pág 30
- III.6. Cromatograma característico de uma análise do espectrometro de massa cromatógrafo a gás. pág 30

- IV.1. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador comercial. pág 43
- IV.2. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA-1. pág 44
- IV.3. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NAS-2. pág 45
- IV.4. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA-3. pág 46
- IV.5. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA-6. pág 47
- IV.6. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA-6. pág 48
- IV.7. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA-5. pág 49
- IV.8. Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA-4. pág 50
- IV.9. Espectro de massa do 2-etil-hexenal e do seu respectivo padrão. pág 51
- IV.10. Espectro de massa do 2-etil-2-hexenal e do seu respectivo padrão. pág 51
- IV.11. Espectro de massa do ácido 2-etil-hexanóico e do seu respectivo padrão. pág 51
- IV.12. Espectro de massa dos possíveis produtos de hidrogenólise com o respectivo padrão. pág 52
- IV.13. Espectro de massa do 2-etil-2-hexenol com o respectivo padrão. pág 52
- IV.14. Espectro de massa do 2-etil-1-hexanol com o respectivo padrão. pág 52
- IV.15. Espectro de massa do isômero do 2-etil-2-hexenal com o respectivo padrão. pág 53
- IV.16. Espectro de massa do ácido 2-etil-hexenóico com o respectivo padrão. pág 53
- IV.17. Espectro de DRX dos suportes de γ -alumina. pág 56
- IV.18. Espectro de DRX dos catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃. pág 60
- IV.19. Espectro de DRS dos catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃. pág 61

- IV.20. Perfis de RTP dos catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃. pág 62
- IV.21. Picos de adsorção e desorção do catalisador NSS. pág 65
- IV.22. Picos de adsorção e desorção do catalisador NSA-1. pág 66
- IV.23. Picos de adsorção e desorção do catalisador NSA-2. pág 67
- IV.24. Picos de adsorção e desorção do catalisador NSA-3. pág 68
- IV.25. Picos de adsorção e desorção do catalisador NSA-5. pág 69
- IV.26. Picos de adsorção e desorção do catalisador NSA-6. pág 70

- V.1 Modelo esquemático das fases encontradas na superfície dos catalisadores de NiO / γ -Al₂O₃. pág 76
- V.2. Influência da concentração de níquel sobre a formação do HAL. pág 82
- V.3. Influência da concentração de níquel sobre a formação do HOL. pág 82
- V.4. Influência da concentração metálica sobre a seletividade do HAL. pág 83
- V.5. Influência da concentração metálica sobre a seletividade do HOL. pág 83
- V.6. Influência da temperatura de reação sobre a formação do HAL. pág 87
- V.7. Influência da temperatura de reação sobre a formação do HOL. pág 87
- V.8. Influência da temperatura de reação sobre a seletividade do HAL. pág 88
- V.9. Influência da temperatura de reação sobre a seletividade do HOL. pág 88
- V.10. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a formação de HAL. pág 91
- V.11. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a formação de HOL. pág 91
- V.12. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a seletividade de HAL. pág 92
- V.13. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a seletividade de HOL. pág 92
- V.14. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a formação de HAL. pág 93
- V.15. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a formação de HOL. pág 93
- V.16. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a seletividade de HAL. pág 94
- V.17. Influência da natureza do suporte de γ -alumina sobre a seletividade de HOL. pág 94
- V.18. Esquema das rotas reacionais: principal e secundárias. pág 102

NOMENCLATURAS

C_A	- Concentração molar de A
\bar{d}	- Diâmetro médio do cristalito metálico
D_{Ni}	- Dispersão metálica do níquel
E_A	- Energia de ativação
EPA	- 2-Etil-2-hexenal
HAL	- 2-Etil-hexanal
HOL	- 2-Etil-1-hexanol
HEL	- 2-Etil-2-hexenol
ISOMEPA	- Isômero de dupla ligação do 2-etil-2-hexenal
PHIDROG	- Produto de hidrogenólise
AHEXA	- Ácido 2-etil-hexanóico
AHEXE	- Ácido 2-etil-2-hexenóico
α	- Grau de redução
κ	- Velocidade específica da reação
m	- Ordem da reação
m_{Cat}	- Massa de catalisador
m_{Ni}	- Massa de níquel reduzido
n_A	- Número de moles de A
N_{AV}	- Número de avogrado
p	- Pressão
V	- Volume
R	- Constante real dos gases
\overline{PM}	- Peso molecular médio
r_i	- Taxa inicial de reação
S	- Seletividade
S_{BET}	- Área específica superficial total
S_{Ni}	- Área específica metálica de níquel
T	- Temperatura
TON	- Frequência de turnover
T_{RED}	- Temperatura de redução
X	- Conversão
V	- Vazão volumétrica
ΔT	- Taxa de aquecimento
Φ_S	- Átomos metálicos por área superficial
λ	- Comprimento de onda

SKM	- Função de remissão de Shuster-Kubelka-Munck
A.A.	- Absorção atômica
Trea	- Temperatura de reação
H1	- Suporte de γ -Alumina da Harshaw-1
H2	- Suporte de γ -Alumina da Harshaw-2
w	- Massa de catalisador

RESUMO

Estudo do efeito da concentração do Níquel e da natureza do suporte de γ -Alumina, sobre as propriedades do catalisador de Ni / γ -Al₂O₃, na reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida

ARTHUR ROMUALDO J. DE MELLO MATTOS JR.

Maio 1994

Mestre : Prof^a Sônia Hickel Probst
Departamento : Química

Catalisadores de Ni/ γ -alumina foram preparados, caracterizados por DRX, DRS, RTP, e testados na reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida. A reação foi executada em um reator semi-batelada de leito de lama, a pressão atmosférica.

O objetivo do trabalho foi o de otimizar a faixa de concentração ideal, de forma a se obter um catalisador com a melhor atividade associada a uma alta seletividade, em relação ao produto intermediário. Também foi realizado um estudo sobre a influência da natureza do suporte de γ -alumina na performance do catalisador.

Os resultados dos ensaios de caracterização demonstraram a presença de três espécies óxidas de níquel: Óxido de níquel mássico, Ni²⁺ em simetria octaédrica e Ni²⁺ em simetria tetraédrica.

O catalisador que apresentou a melhor atividade associada a uma alta seletividade foi o catalisador de 7,3% de Ni/ γ -Al₂O₃. A taxa inicial de reação e a seletividade aumentavam com a elevação da concentração metálica do catalisador.

O suporte de γ -alumina de maior grau de cristalinidade e área B.E.T. favorecia a dispersão e gerava catalisadores com maior área metálica.

ABSTRACT

Effect of Nickel loading and nature of γ -Alumina Support, on properties of Catalyst Ni/ γ -Al₂O₃, in Hydrogenation reaction of 2-Ethyl-2-Hexenal in liquid fase

ARTHUR ROMUALDO J. DE MELLO MATTOS JR.

May 1994

Chairman : Prof^a Sônia Hickel Probst
Department : Chemistry

Ni/ γ -alumina catalyst was prepared, characterized for XRD, DRS, TPR and tested in Hydrogenation reaction of 2-Ethyl-2-hexenal in liquid fase. The reaction was carried out in a semi batch slurry reactor, at atmospheric pressure.

The objective of present work was optimize the ideal loading range of nickel so that if obtained a catalyst with the best activity partner the a high selectivity, in relation the intermediary product. Was realized too a study about the influency of the nature of γ -alumina support in catalyst performance. The results of characterizations essays demonstrated the presence of three species of nickel: nickel oxide bulk, Ni²⁺ in octahedral simmetry and Ni²⁺ in tetrahedral simmetry. The catalyst that presented the best activity partner the a high selectivity was the catalyst of 7,3% Ni/ γ -Al₂O₃. The initial rate reaction and selectivity increased with the elevation of nickel loading of catalyst.

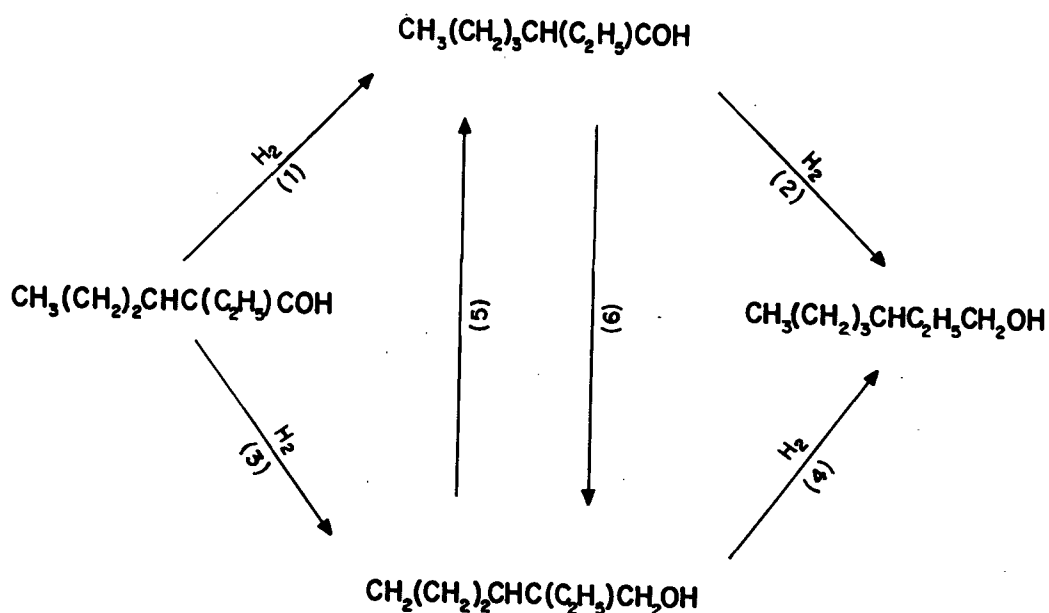
The γ -alumina support of the best degree of cristalinity and B.E.T. area favored the dispersion and generated catalyst with larger metallic area.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal, é uma reação bastante conhecida, sendo muito utilizada na indústria petroquímica como uma das etapas do processo de fabricação do octanol. Existem duas rotas clássicas para a obtenção do octanol industrialmente, uma a partir do eteno (Aldolização do Butiraldeído) e a outra a partir do propano (Hidroxiperoxidação do propeno ou síntese oxo). Em ambas as rotas o 2-etil-2-hexenal é hidrogenado, numa primeira etapa, a 2-etil-hexanal, aldeído saturado, e este, numa segunda etapa, é hidrogenado a 2-etil-1-hexanol na realidade, a reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal se dá por meio da seguinte sequência de etapas, que podem ser visualizadas no esquema abaixo:



A reação que tem como produto intermediário o aldeído saturado (sequência 1 + 2), é a favorecida na maior parte dos casos. O favorecimento desta rota é explicado pelo fato de ser mais fácil hidrogenar uma dupla ligação do que uma carbonila estando ambos os grupos funcionais presentes na mesma molécula.

Ambos os produtos de reação (intermediário e final) tem grande importância comercial e industrial devido as suas enormes utilidades. O álcool 2-etil-hexanol-1 é

Ambos os produtos de reação (intermediário e final) tem grande importância comercial e industrial devido as suas enormes utilidades. O álcool 2-etil-hexanol-1 é utilizado na produção de ésteres plastificantes, principalmente Ftalatos, muito usados para a formulação de PVC flexível. O álcool também é utilizado na fabricação de tensoativos. O 2-etil-hexanol-1 pode ser usado diretamente como solvente em produtos químicos para mineração, revestimentos superficiais, formulações de cosméticos, eletrodeposição e como precursor para aditivos de óleo diesel e lubrificantes. Compostos do 2-etil-hexanol-1 como a tri - 2-etil-hexilamina são utilizados em processos de extração por troca iônica em fase líquida, e o dietil-hexil-fosfato é utilizado para extração de urânio e zinco.

A partir do aldeído saturado 2-etil-hexanal pode-se produzir o ácido 2-etil-hexanóico e conseqüentemente os esteres utilizados como plastificantes. O 2-etil-hexanal pode ser utilizado diretamente na preparação de espumas flexíveis e elásticas de poli (vinil-acetal). Desinfetantes a base de 2-etil-hexanol tem comprovado efeito anti-microbiano.

O etil-hexanal é também empregado na preparação de anti-oxidantes para polímeros e óleos lubrificantes.

Os trabalhos desenvolvidos normalmente no estudo da reação de hidrogenação do 2-etil 2-hexenal, em fase líquida utilizam catalisadores de Ni e Ni-Cr suportados em sílica. O objetivo principal do presente trabalho foi de preparar catalisadores de Ni/ γ -alumina, e estudar o efeito da influência da concentração metálica de níquel e das características do Suporte de γ -alumina utilizado na reação de hidrogenação do 2-etil 2-hexenal em fase líquida. O comportamento dos catalisadores de Ni / γ -alumina foi comparado com a de um catalisador comercial de Ni-Cr suportado em sílica.

A dispersão e o grau de redução dos vários catalisadores preparados, foi estudado com o intuito de otimizar a faixa de concentração ideal para preparar catalisadores com alta seletividade e atividade.

Os catalisadores, na forma óxido, foram estudados morfologicamente por DRX, DRS e RTP visando esclarecer o tipo de interação entre a fase ativa e o suporte.

A seletividade e a atividade dos catalisadores foram analisadas com o intuito de verificar a influência do suporte de γ -alumina e da concentração metálica sobre a hidrogenação da insaturação e da carbonila.

A reação foi acompanhada por um espectrômetro de massa / cromatógrafo a gás que tinha por objetivo identificar os sub-produtos da reação. Esse acompanhamento visava verificar principalmente o nível de concentração de produtos pesados no meio reacional (produtos oriundos de reação de polimerização).

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente trabalho, o levantamento bibliográfico abrangeu o período de 1970 até 1993. A estruturação da revisão bibliográfica, segundo os temas abordados nos artigos, foi feita da seguinte maneira: Artigos sobre a reação de hidrogenação do 2-etil- 2-hexenal, subdivididos em estudo cinético e estudo catalítico da reação. Artigos sobre os catalisadores de níquel, subdivididos em métodos de preparação e caracterização. Os principais artigos, do levantamento bibliográfico realizado, foram resumidos e apresentados neste capítulo.

II.1. REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO 2-etil- 2-hexenal

II.1.1. Estudo Catalítico

Da Silva, Salim, Schmal e Frety (4) realizaram um estudo sobre a influência do suporte FC celite macroporoso e dos parâmetros de preparação, em catalisadores de níquel suportados, com o objetivo de otimizar as condições de preparação e verificar o grau de interação do suporte.

Foi verificado também a performance do catalisador frente a reação de hidrogenação do 2-etil- 2-hexenal. Os catalisadores foram preparados por deposição-precipitação (usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente de partida e NaHCO_3 como agente precipitante / e por impregnação úmida. A dispersão e redutibilidade destes catalisadores foram estimadas através de RTP. O uso de suporte FC celite na preparação de catalisadores de Ni por precipitação a temperatura ambiente, seguido por um período de envelhecimento, originou um catalisador facilmente reduzível e com uma dispersão satisfatória. Não houve nenhuma influência nas propriedades do catalisador ao mudar o agente precipitante. Os catalisadores eram cerca de 3 ou 4 vezes mais ativos que o catalisador comercial de Ni-Cr utilizado como referência, frente a reação de hidrogenação do 2-etil- 2-hexenal em fase líquida. A concentração de sub-produtos pesados se manteve em um nível aceitável.

Aguiar e Schmal (3) estudaram a hidrogenação seletiva do 2-etil- 2-hexenal, em reator de leito de lama, semi-batelada com catalisadores a base de níquel, suportados ou não.

Verificou-se a influência da carga catalítica, temperatura de reação, vazão volumétrica de hidrogênio e o tipo de catalisador empregado na reação. O aumento da carga catalítica da vazão volumétrica de hidrogênio e da temperatura, provocava um aumento da taxa inicial da reação mas com uma queda da seletividade. Com relação aos catalisadores de níquel que foram testados, verificou-se que a acidez dos mesmos tinha uma marcada influência sobre a reação de hidrogenação seletiva do 2-etil- 2-hexenal. Foi constatado que um aumento na acidez do catalisador de níquel aumentava a seletividade da reação.

Marcelin, Vogel e Swift (23) realizaram um estudo sobre o uso de alumina - alumínio fosfato como suporte catalítico de poros largos e seu respectivo uso em reações de

hidrogenação em fase líquida. Amostras de alumina - alumínio fosfato preparadas com diferentes composições tiveram suas propriedades bem caracterizadas. Os catalisadores preparados com estes suportes foram submetidos ao teste de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida.

Observou-se que a área B.E.T. do suporte e o raio médio do poro podiam ser controlados pela variação da razão Al/P. Observou-se que as atividades dos catalisadores de níquel suportados em alumina - alumínio fosfato aumentava até a um valor máximo com o decréscimo da razão estequiométrica de Al/P até o valor de 1,25, diminuindo para valores menores que 1,25. Os resultados desse trabalho demonstraram que catalisadores de níquel suportados em alumina - alumínio fosfatos eram bastante adequados para reações de hidrogenação em fase líquida, pois este material catalítico permitia o preparo de catalisadores de níquel com altas dispersões e com possibilidade de controle da distribuição do tamanho de poros pela variação da composição da alumina - alumínio fosfato.

Raddi ⁽²⁾ estudou o efeito da redução e da preparação em catalisadores de níquel suportados em Diatomita na reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida. Os catalisadores foram preparados por impregnação e precipitação, sendo suas condições de preparo bem controladas. As condições de ativação foram alteradas de forma a se poder verificar que influências estas variações tinham sobre a atividade do catalisador frente a reação.

O estudo demonstrou que os catalisadores, reduzidos a temperatura de 450°C, apresentavam uma atividade catalítica máxima.

Os catalisadores reduzidos a temperatura de 450°C e preparados por impregnação mostraram-se mais ativos e menos seletivos que aqueles preparados por precipitação. A eliminação da etapa de calcinação aumentou sensivelmente a atividade, pois a área superficial do níquel e a dispersão eram significativamente maiores para o catalisador não calcinado. O catalisador de níquel suportado em Diatomita apresentou um desempenho, na hidrogenação do 2-etil-2-hexenal, da mesma magnitude que o catalisador de níquel suportado em sílica, que possuía uma área metálica superior.

Almeida ⁽¹⁾ estudou a reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal, em fase líquida, utilizando catalisadores de níquel suportados. A reação foi realizada em reator de leito de lama semi-batelada a pressão atmosférica. O objetivo do trabalho era produzir o aldeído saturado 2-etil-hexanol. A primeira etapa do trabalho foi a de

determinar as condições da reação para que a mesma se desse em regime cinético. Foram preparados catalisadores de níquel suportados em sílica, magnésia e γ -alumina e catalisadores bimetálicos de Ni-Cr e Ni-Cu. O catalisador de níquel suportado em sílica se mostrou mais seletivo e os catalisadores suportados em γ -alumina foram os mais ativos. Todos os catalisadores foram caracterizados com o objetivo de conhecer as suas características físicas de maneira que se pudesse associar estas características ao seu desempenho catalítico.

II.1.2. Estudo Cinético

Collins, Grimes e Davis (22) realizaram um estudo da hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida utilizando catalisadores de borato de níquel e níquel raney em reatores de leito de lama. Foram estudados vários aspectos da cinética da reação utilizando ambos os catalisadores e o resultado desse estudo foi comparado. A diferença fundamental encontrada no uso dos dois catalisadores nesta reação de hidrogenação, é a de que o catalisador de borato de níquel não era capaz de hidrogenar o grupamento carbonila do 2-etil-hexenal. Era provável que isto se desse devido ao impedimento estérico da carbonila devido ao grupo etil, na adsorção sobre os sítios catalíticos desse catalisador. Os dados cinéticos obtidos com este estudo não foram suficientes nem adequados para se chegar a conclusões sobre o mecanismo da reação.

Niklassou e Smedler (24) realizaram o estudo cinético da reação da hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase gasosa utilizando catalisadores de Ni/SiO₂. Foram realizados experimentos de hidrogenação, utilizando um sistema em fase gasosa como um reator CSTR (constante stirred tank reactor - reator contínuo com agitação), e experimentos de adsorção executados em uma microbalança acoplada a um sistema de fluxo contínuo. A análise dos dados do experimento de hidrogenação revelou que a cinética da reação podia ser satisfatoriamente descrita por um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, onde a primeira etapa da reação ocorria sobre um tipo de sítio diferente daquele em que a segunda etapa da reação ocorria. Os dados do experimento de adsorção mostraram que apenas uma pequena fração dos sítios de adsorção sofria dessorção indicando que a maior parte da superfície do catalisador era coberta por aldeído irreversivelmente adsorvido.

Bel'chikova et alli (7) realizaram um estudo sobre a produção industrial do 2-etil-hexanol a alta pressão. Foi proposto um simples modelo numérico apropriado para

descrever a cinética da reação. Eles assumiram que todas as reações eram de 1ª ordem em relação aos hidrocarbonetos e de ordem zero em relação ao hidrogênio, uma consideração bastante razoável para altas pressões de hidrogênio. Semelhante modelo revelou entretanto muito pouca informação concernente ao mecanismo detalhado das diferentes etapas elementares do processo na sua totalidade.

Carreiro e Baerns (7) estudaram a cinética da reação da hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase gasosa. Eles usaram o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para descrever os dados de velocidade. As significâncias estatísticas encontradas para os parâmetros de velocidade eram baixas, provavelmente devido as altas correlações entre os diferentes parâmetros.

Ioffe et alii (63) realizaram o estudo cinético da hidrogenação em fase líquida do 2-etil-2-hexenal, usando catalisadores de Ni-Cr. A reação era de 1ª ordem em relação ao 2-etil-2-hexenal e ao hidrogênio sendo o 2-etil-hexanol o único intermediário observado.

II.2. CATALISADORES DE NÍQUEL

II.2.1. Métodos de Preparação

lenwhei Chen, Shyan Lin e Dar-Woei Shiuo⁽³⁶⁾ estudaram os tamanhos da partícula e como esta variava no óxido de níquel e níquel, em amostras de NiO/ γ -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃. O estudo basicamente se destinou a otimizar as condições de preparação, para obtenção de catalisadores de Ni/Al₂O₃. O estudo revelou que o tamanho das partículas de óxido de níquel suportado, era função da temperatura de calcinação, tempo de calcinação, concentração de níquel, velocidade de aquecimento, velocidade de fluxo de oxigênio, sal de níquel precursor e quantidade de água usada para impregnação.

Os resultados desse estudo, com óxido de níquel suportados, foram comparados com os respectivos catalisadores de níquel suportados, e concluiu-se que previsões acerca do tamanho das partículas de níquel podiam ser feitas a partir das amostras de óxido de níquel suportados calcinados a temperaturas superiores a 873K (600°C).

James T. Richardson e Regis J. Dubus⁽⁶⁾ realizaram um estudo do método de precipitação - deposição homogênea do hidróxido de níquel sobre suportes de sílica e alumina. O objetivo era avaliar se o método era capaz de produzir catalisadores de níquel, com altas concentrações e altas dispersões. Foram estudadas as variações de vários parâmetros de preparação, calcinação e redução, tais como: tempo de precipitação, concentração da solução, pH inicial, tempo de redução, temperatura de redução, velocidade do fluxo de hidrogênio, temperatura de calcinação, efeito da passivação por oxigênio e o efeito do suporte (uso da alumina).

O método mostrou-se adequado para sintetizar catalisadores com alta dispersão e alta concentração de níquel, além de uma estreita e reprodutível distribuição dos tamanhos de cristalitos. O tempo de precipitação era o parâmetro que mais influenciava, aumentando-se o tempo de precipitação, aumentava-se a concentração de níquel, e alargava-se a distribuição do tamanho dos cristalitos após a redução. O estudo revelou que a distribuição dos tamanhos dos cristalitos, era independente do grau de redução, a uma determinada temperatura. A quantidade de níquel reduzida podia ser controlada pela velocidade de fluxo de

hidrogênio. A calcinação e a passivação praticamente não tinham efeito sobre a distribuição do tamanho dos cristalitos.

A explicação para este comportamento pareceu ser a nucleação do hidrosilicato de níquel, que se reduzia lentamente, para cristalitos de níquel altamente dispersos e uniformes. Estudos de sinterização demonstraram que estes catalisadores eram altamente resistentes ao crescimento do tamanho dos cristalitos. Não sendo um método adequado para preparar catalisadores de níquel suportado em γ -alumina.

Calvin H. Bartholomew e Robert J. Farrauto ⁽¹⁶⁾ desenvolveram um estudo sobre as técnicas de preparação, calcinação e redução de catalisadores de níquel suportados em γ -alumina. Os catalisadores foram preparados por impregnação e os parâmetros das etapas de calcinação e redução foram estudados e otimizados para formular uma sequência de operação, com parâmetros bem definidos, de forma a se conseguir reprodutibilidade na preparação e uso de catalisadores de níquel suportados em γ -alumina.

A temperatura de calcinação, na qual ocorria a decomposição do nitrato de níquel a óxido de níquel, segundo ensaios termogravimétricos, era de 400°C. Esta temperatura foi estipulada para estudar os efeitos da calcinação sobre a área metálica e a dispersão do níquel metálico. Algumas amostras sofreram calcinação a 400°C antes da redução a 500°C em fluxo de hidrogênio e outras não.

Suas áreas e dispersões foram comparadas. Concluiu-se que a calcinação prévia antes da redução diminuía a área superficial do níquel metálico e a dispersão. A velocidade de aquecimento durante a etapa de redução de amostras de nitrato de níquel e óxido de níquel suportados em γ -alumina foi estudada e concluiu-se que para baixa velocidade de aquecimento a área e a dispersão eram mais altas para ambos os tipos de amostra. A temperatura de redução foi estudada e verificou-se que para a faixa de temperatura de 350-400°C a área metálica atingia o seu valor máximo e que a percentagem de redução para níquel metálico atingia seu valor mais alto na faixa de 450-500°C estando em evidente contraste com a faixa de temperatura cuja área atingia o seu valor máximo. A velocidade espacial de hidrogênio foi estudada e verificou-se que para valores maiores que 2000h⁻¹ a área metálica e o grau de redução dos catalisadores de níquel suportados em γ -alumina praticamente não variavam. Foram estudados também os efeitos da concentração do níquel. O resultado desse estudo mostrou que a área metálica do níquel aumentava muito pouco com concentração de níquel acima de 25,0%. O processo

de passivação do níquel reduzido foi estudado e não foi detectada alteração na área metálica, no grau de redução, na redução das amostras passivadas.

A partir dos dados obtidos com este estudo, pode-se estipular as condições ótimas de trabalho com catalisadores de níquel suportados em γ -alumina.

J.Cervello, F.Hermana, J.F.Jimenez e F.Nelle (62) realizaram um estudo sobre os efeitos das variáveis de impregnação, sobre a distribuição interna da concentração de espécies ativas de catalisadores de $\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na forma de pellets. As variáveis investigadas foram: tempo de impregnação, estado prévio da alumina, concentração inicial da solução impregnante, insolubilizações intermediárias e impregnações sucessivas. O perfil da concentração interna de Ni foi determinado por fluorescência de raios X por microsonda. O estudo revelou que o aumento do tempo de impregnação, também elevava a concentração interna da espécie ativa, e a camada externa, de alta concentração tendia a desaparecer. Para as amostras com vinte horas de impregnação, a camada externa tinha baixa concentração, devido a esta amostra ter uma maior homogeneidade, o que era uma consequência de um maior tempo de impregnação. O estado prévio do suporte (seco ou umedecido por 0,5 hora com água destilada) tinha influência na absorção e distribuição interna da espécie ativa. Verificou-se que a absorção da espécie ativa era maior quando se usava um suporte seco, e quando se utilizava soluções de baixa concentração e pequenos períodos de tempo de impregnação.

Para concentrações altas da solução impregnante e maiores períodos de impregnação, os efeitos cinéticos tendiam a diminuir o gradiente de concentrações, para a entrada da solução, e diminuíam a velocidade de absorção, quando o suporte impregnado era previamente seco. No que se refere à concentração da solução da espécie ativa concluiu-se que a concentração interna aumentava quando a concentração da solução elevava-se. Não ocorreu alteração significativa do perfil de distribuição interna da espécie ativa. A precipitação de níquel na forma do hidróxido $\text{Ni}(\text{OH})_2$ afetava a distribuição interna e provocava uma migração da espécie ativa para a boca do poro ali precipitando-se. As sucessivas impregnações provocavam heterogeneidades e o aumento da quantidade de níquel da camada externa. Concluiu-se que a quantidade absorvida para um determinado tempo de impregnação, dependia da concentração inicial, razão volumétrica, suporte/solução e método de impregnação.

Pa Ho Hsu e Thomas F. Bates (20) desenvolveram um estudo sobre a formação do hidróxido de alumínio, amorfo e cristalino, analisados por raios X. O hidróxido de

alumínio era obtido por precipitação, de soluções de sulfato e cloreto de alumínio, pela adição de solução de hidróxido de sódio. O objetivo principal do trabalho, diferentemente dos anteriores, que abordaram o mesmo assunto, era estabelecer o mecanismo pelo qual ocorria a formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalino na forma de bayerita, Gipsita ou Nordansdrita. Amostras de precipitados obtidos a partir de razões molares de $\text{NaOH}/\text{Al}^{3+}$ variando de 0 até 3,3 foram analisadas quimicamente e por raios X. O resultado destas análises demonstrou que, nas amostras cujas razões molares era de 3 a 3,3, o produto precipitado era $\text{Al}(\text{OH})_3$ na forma de bayerita, gipsita ou nordansdrita, a composição química desse precipitado era de cerca de 34,6 +/- 2,0% de alumínio, característico de $\text{Al}(\text{OH})_3$. O precipitado apresentava traços de sulfato, que eram removidos facilmente pela lavagem do precipitado com ácido clorídrico 1N. Os produtos precipitados, quando a razão molar de $\text{NaOH}/\text{Al}^{3+}$ era da ordem de 0 à 2,7, eram amorfos aos raios X. As análises químicas indicavam que estes precipitados amorfos tratavam-se de sulfatos básicos de alumínio. Na faixa de $\text{NaOH}/\text{Al}^{3+}$ de 0,3 até 2,1 o precipitado apresentava uma composição constante de $\text{Al}(\text{OH})_{2,2}(\text{SO}_4)_{0,4}$

Na faixa da razão de $\text{NaOH}/\text{Al}^{3+}$ de 2,1 a 2,7, os sulfatos básicos de alumínio apresentavam uma composição variável e uma basicidade crescente. Com base nesses resultados formulou-se o mecanismo de formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, baseado na polimerização das unidades de anéis de íon alumínio de seis membros ($\text{Al}_6(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). A medida que a polimerização dos anéis de seis membros prosseguia a carga líquida por íon alumínio decrescia. Os ânions sulfatos (cloreto no caso da precipitação a partir de AlCl_3) ocupavam as posições entre os polímeros positivamente carregados para manter a neutralidade elétrica do precipitado (isto explica a presença de sulfato básico de alumínio). A partir da razão molar de $\text{NaOH}/\text{Al}^{3+}$ de 3,0 a carga líquida por íon alumínio se anulava, fazendo desaparecer as forças de repulsão entre os polímeros, provocando a aglomeração e a precipitação dos mesmos na forma de cristais de $\text{Al}(\text{OH})_3$, depois de um período de envelhecimento.

R.K. Iler (17) estudou o comportamento de três tipos de amostras de Boehmita, quando calcinadas a temperaturas de 30 a 1150°C. O estudo visava esclarecer o mecanismo de conversão da boehmita em gama, theta e alfa aluminas. As amostras eram calcinadas em ar, seguindo um programa de aquecimento, resfriadas também em ar, e caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica, análise química, área específica superficial pelo método B.E.T. As amostras de boehmita não apresentavam nenhuma alteração de seu padrão de

raios X, a temperatura abaixo de 300°C. A modificação da estrutura das amostras de boehmita, começava a ocorrer a temperatura acima de 400°C. A temperatura de 500°C a estrutura cristalina da boehmita era inteiramente convertida a gama, e a superfície específica permanecia essencialmente constante. A temperatura de 900°C começava a ocorrer a transição de gama alumina para theta alumina, e os picos do padrão de raios X da fase gama tornavam-se mais pontiagudos, a medida que a transição se processava, indicando que a fase theta era constituída essencialmente pela mesma estrutura cristalina básica que a fase gama só que de maior cristalinidade e melhor ordenação. As amostras de boehmita fibrilar não apresentavam as linhas 2,59 e 1,95 a.u. características da fase delta.

As outras duas amostras de boehmita, em placas e macrocristalina, apresentavam misturas da fase gama e delta ou uma estrutura entre as duas. Não foi observado nenhum caso de kappa alumina neste estudo. A formação da alfa alumina a partir da theta ou delta, envolvia o aparecimento de uma nova e separada fase. O mecanismo envolvia a presença de uma fase tendo a aparência de um fluido viscoso, que conectava a diminuição dos cristais de theta alumina com o crescimento dos cristais alfa. O crescimento dos cristais de alfa alumina, as custas de theta, ocorria pelo transporte de Al^{3+} e O^{2-} ions através dessa fase, aparentemente amorfa. A hipótese para explicar a transformação de uma forma cristalina em outra era que alguma coisa similar a um eutético líquido podia existir entre duas formas cristalinas da mesma substância, e que esta podia fornecer o mecanismo pelo qual, o material era transportado da fase inicial para a fase final, até mesmo quando a temperatura estava muito abaixo do ponto final. Depois da completa transformação em α -alumina a fase intermediária amorfa desaparecia e os cristais de α -alumina tomavam a forma hexagonal angular e completa.

II.2.2. Caracterização

Donald G. Mustard, e Calvin H. Bartholomew (35) realizaram um estudo para determinar e comparar a exatidão e as limitações das técnicas de quimissorção por hidrogênio, difração de raios X e microscopia por transmissão de elétrons, para medir o tamanho das partículas de níquel metálico em catalisadores de níquel suportados em alumina, sílica e dióxido de titânio. O estudo também visava determinar os efeitos da preparação do catalisador, pré-tratamento, propriedades do catalisador e sinterização, na medida do tamanho da partícula metálica. Concluiu-se que a quimissorção por hidrogênio era a técnica mais exata e de maior aplicabilidade na estimativa do tamanho médio de cristalitos de níquel suportados. A microscopia por transmissão eletrônica era uma técnica demorada, tediosa porém mais exata para medir o tamanho médio e a distribuição dos tamanhos de cristalitos de níquel, suportado em materiais de partículas não porosas. Sua aplicação em catalisadores de níquel suportados em α -alumina era restrito a concentração de níquel acima de 10,0% e abaixo de 20,0%. Devido a efeitos de contrastes da fase metálica e do suporte, a técnica de difração de raios X não era indicada para estimar tamanho de partículas em níquel suportado. Devido a insensibilidade para partículas metálicas de pequeno tamanho, sua aplicação em catalisadores de níquel suportados em gama - alumina era restrita, devido a superposições dos picos de difração da gama-alumina, com os picos do níquel metálico. As técnicas de microscopia por transmissão de elétrons e quimissorção por hidrogênio sugeriam uma razão de $H/Ni_S = 1$ em catalisadores de 3 - 15,0% Ni/SiO_2 e 15 - 20,0% $Ni/\gamma - Al_2O_3$. Microscopia por transmissão de elétron e quimissorção por hidrogênio eram também duas excelentes técnicas para realizar investigação das interações metal suportes e sinterização em catalisadores de níquel suportados.

Daniele A.M. Monti e Alfous Baiker (37) desenvolveram um estudo sobre a alteração das variáveis de operação e seu efeito sobre as medidas, da temperatura máxima de consumo de hidrogênio e a estimativa dos parâmetros cinéticos usando redução a temperatura programada de amostras de óxido de níquel. Foi investigado como variava a sensibilidade em relação a temperatura máxima de redução, com a alteração da velocidade de aquecimento, concentração de hidrogênio, velocidade do fluxo total, e a quantidade da espécie reduzível. também foram estudadas as influências das limitações de transferência de massa interna e externa, nas medições usando redução a temperatura programada. As seguintes conclusões foram obtidas nesse estudo:

A velocidade de aquecimento e a concentração de hidrogênio apresentavam um efeito mais pronunciado sobre a temperatura máxima de redução, do que a quantidade de amostra reduzível e a velocidade de fluxo total. Os estudos dos fenômenos de transporte de massa inter e intra partículas, permitiu que critérios para estimar os limites difusionais inter e intra partículas fossem propostos e aplicados para estudar os efeitos da influência de suportes materiais sobre a reduzibilidade de catalisadores suportados. Estes critérios foram adotados para o estudo da redução do óxido de cobre suportado em γ -alumina.

Jerzy Zielinski ⁽¹¹⁾ estudou o efeito da morfologia de catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃ sobre a morfologia de catalisadores de Ni / γ -Al₂O₃ obtidos por redução. A morfologia dos catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃ foram investigadas pelo acompanhamento do processo de redução, acreditando-se que o óxido de níquel e o aluminato de níquel, presentes no catalisador, comportavam-se diferentemente durante a reação de redução. Essa diferença de comportamento, permitia que as duas espécies químicas fossem determinadas, e as suas respectivas quantidades fossem mensuradas. As medidas de redução foram executadas por meio de redução a temperatura programada (RTP). A área superficial e a quantidade de níquel foram determinadas a partir da medida de adsorção de oxigênio após o RTP.

Vera M.M. Salim e Lídia C. Dieguez ⁽¹⁶⁾ realizaram um estudo comparativo entre os métodos de adsorção de H₂ estático e dinâmico. O objetivo era avaliar a margem de erro do método dinâmico em relação ao método estático.

Utilizou-se catalisadores de Ni/SiO₂ preparados por impregnação e precipitação, com suportes porosos e não porosos. A caracterização pelo método estático consistiu na obtenção das isotermas de H₂ total e reversível, usando o procedimento de adsorção em aparelhagem volumétrica clássica. A caracterização pelo método dinâmico foi realizado usando um equipamento convencional de RTP. A dispersão do níquel reduzido foi estimada, no final de cada experimento de RTP, através de um resfriamento / aquecimento rápido, na presença da mistura Ar / 1,5% H₂. Observou-se que o aumento do tempo de vácuo provocava um aumento de quantidade de H₂ reversível que era removido. Os resultados comparativos para os valores da área metálica, obtido pelas duas técnicas foram consistentes e apresentaram tendências qualitativas semelhantes. Pode-se concluir que houve uma concordância geral para os valores de quimissorção obtidas pelo método dinâmico e estático. O uso generalizado da medida da área metálica pelo método dinâmico era justificado pela não influência da textura dos catalisadores na aferição do H₂ quimissorvido.

M.Lo Jacono, M.Schiavello e A.Cimino ⁽⁹⁾ realizaram um estudo da interação que ocorria entre o óxido de níquel e suportes de η e γ -aluminas, em catalisadores de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiO}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. As amostras do $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiO}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram caracterizadas por difração de raios X, (DRX) espectroscopia de refletância difusa (DRS) e por medidas magnéticas. Os catalisadores foram preparados por impregnação, e calcinados a temperaturas de 350°C e 600°C em quatro tipos de atmosfera: (a) Ar; (b) Ar seco; (c) Nitrogênio seco e (d) Nitrogênio saturado com água. Os resultados dos ensaios de caracterização, indicaram a presença de espinélio superficial NiAl_2O_4 .

Os dados do espectro de refletância mostraram a presença de ions de níquel em sítios tetraédricos e octaédricos semelhante a estrutura de um espinélio. A grande inversão, da estrutura do espinélio formado, dependia da atmosfera utilizada durante a calcinação, e da natureza do suporte utilizado. Os resultados obtidos pelos espectros de raios X, indicam a formação incipiente de espinélio superficial nas amostras de $\text{NiO}/\gamma, \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. A partir dos resultados das medidas magnéticas, chegou-se as mesmas conclusões qualitativas que pelas medidas por DRX e por DRS. A análise dos dados dos três métodos de caracterização utilizados levou as seguintes conclusões: o grau de inversão do espinélio superficial era afetado pela atmosfera de calcinação, pela concentração de níquel e pela natureza do suporte. A distribuição dos ions Ni^{2+} entre os sítios octaédricos e tetraédricos no espinélio superficial era explicado levando-se em consideração as diferentes estruturas da γ e η -aluminas. O efeito do tratamento de calcinação foi relacionado com a insaturação da superfície, que era favorecido por uma atmosfera seca.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. INTRODUÇÃO

Descreveremos o tipo de aparelhagem utilizada para efetuar os testes catalíticos, as condições de operação, os procedimentos adotados na realização destes testes, os equipamentos utilizados no acompanhamento da reação, a forma como esse acompanhamento foi realizado e os métodos de preparo de suportes, catalisadores e suas respectivas caracterizações.

III.2. DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM USADA NOS TESTES CATALÍTICOS

A aparelhagem utilizada era constituída de uma única unidade, onde se efetuava a ativação e a reação. Detalhes do reator e da unidade encontram-se nas figuras III.1, III.2, III.3.

III.2.1. Sistema de Ativação-Reação

A unidade de ativação-reação era constituída de um cilindro de hidrogênio (C), acoplado com um manômetro de pressão (M), conectado a linha de reação por meio de uma válvula agulha (V), através de um tubo de cobre de 1/8", que regulava o fluxo de entrada do gás hidrogênio ao sistema de reação-ativação. Um dessecador (DS) contendo Pd / SiO₂ / CaCl₂, era conectado em série a válvula agulha (V), através da linha de reação, com o objetivo de desumidificar o hidrogênio. A seguir um rotametro (RT), conectado em série com o dessecador e a Válvula, efetuava um ajuste grosseiro do fluxo de hidrogênio, que era introduzido no reator. O reator apresentava mais três conexões, as quais se acoplavam as seguintes peças:

- Um termopar de ferro - constantan, posicionado no interior do reator, acima da placa de vidro sinterizada, através da conexão (C2). O termopar era conectado a um milivoltímetro, através do sistema elétrico da unidade, e por

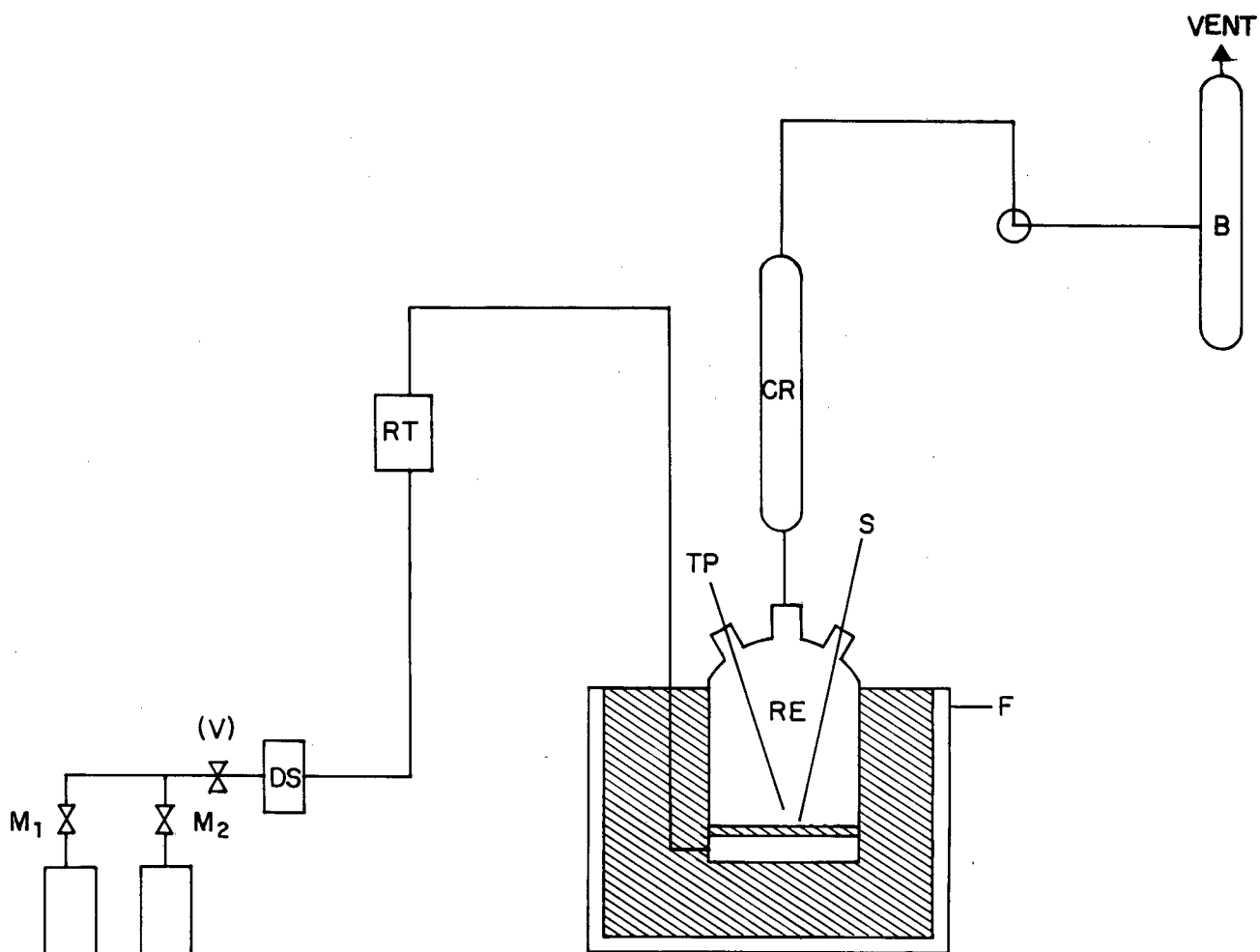
meio dele se fazia o monitoramento da temperatura, durante as etapas de ativação e reação.

- Uma seringa (S) para retiradas de amostras através da conexão (C4).
- Um condensador reto (CR) através da conexão (C3), para evitar a perda de reagente, por vaporização, durante a etapa de reação. O reator era colocado no interior do forno elétrico (F), sendo a resistência do forno ligado ao sistema elétrico da unidade. Um bolhometro (B) era conectado com a saída de gás do condensador reto (CR). O hidrogênio não-reagido era eliminado para o meio ambiente pela saída do bolhometro através de uma tubulação de borracha. A unidade funcionava a pressão atmosférica. As peças das unidades foram confeccionadas em vidro Pyrex.

III.2.2. Sistema Elétrico da Unidade

O sistema elétrico da unidade de ativação-reação (vide Fig. III.3) era constituído de um variador de voltagem (V), conectado a um relé (RL), ligados ao relé tinhamos um amperímetro (A) e a resistência (R) do forno elétrico. O controlador de temperatura (CT) era conectado ao relé, e ao primeiro estavam conectados um termopar (TP) de ferro constantan e um milivoltímetro (MV). O funcionamento da unidade era o seguinte:

Aplicava-se uma determinada voltagem no sistema elétrico através do variac (V), e ajustava-se a temperatura que a resistência do forno deveria alcançar, através do controlador de temperatura (CT), enquanto a temperatura da resistência (R) do forno elétrico, não atingisse a temperatura estipulada no controlador de temperatura, o relé permitia a passagem da corrente pela resistência (R). Quando a temperatura da alta resistência alcançava a temperatura marcada no controlador (CT) o relé era desligado e impedia a passagem da corrente pela resistência do forno (R). Ocorria o inverso, quando a temperatura da resistência elétrica do forno estava a uma temperatura abaixo da temperatura estipulada no controlador de temperatura (CT). O monitoramento da temperatura, durante as etapas de ativação, era feita através do milivoltímetro, que estava conectado ao controlador de temperatura e ao termopar de ferro-constantan, introduzido no interior do reator, acima da placa de vidro sinterizado, durante a ativação e reação.



- W₁ - CILINDRO DE N₂
- W₂ - CILINDRO DE H₂
- CR- CONDENSADOR
- DS- DESSECADOR
- F - FORNO ELÉTRICO
- M - MANÔMETRO DE PRESSÃO
- RE- REATOR
- RT- ROTÂMETRO
- S - SERINGA
- TP- TERMOPAR
- V - VÁLVULA
- B - BOLHÔMETRO

Figura III.1 - ESQUEMA DA UNIDADE

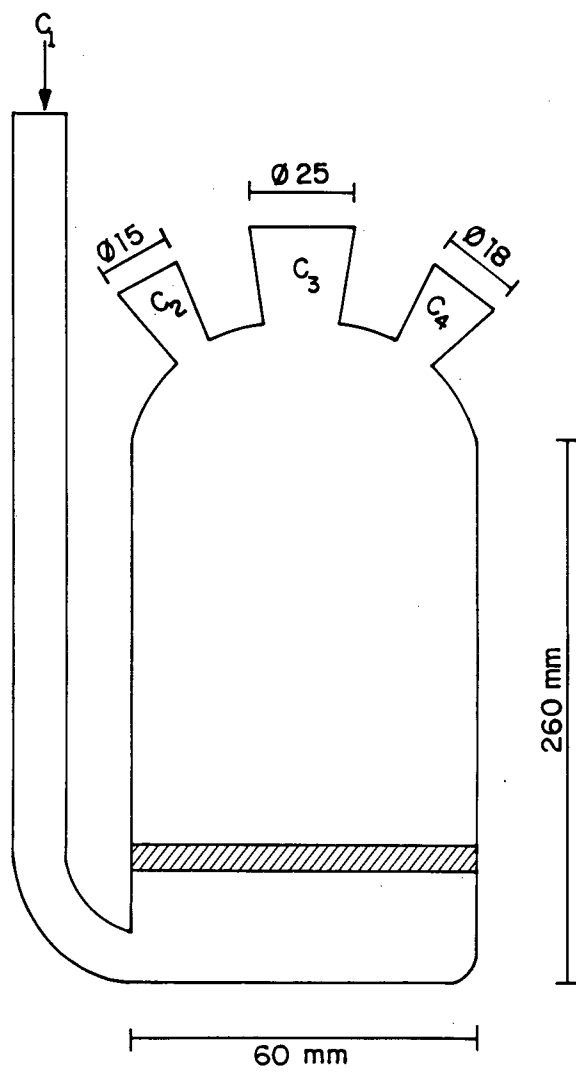


Figura III.2 - REATOR

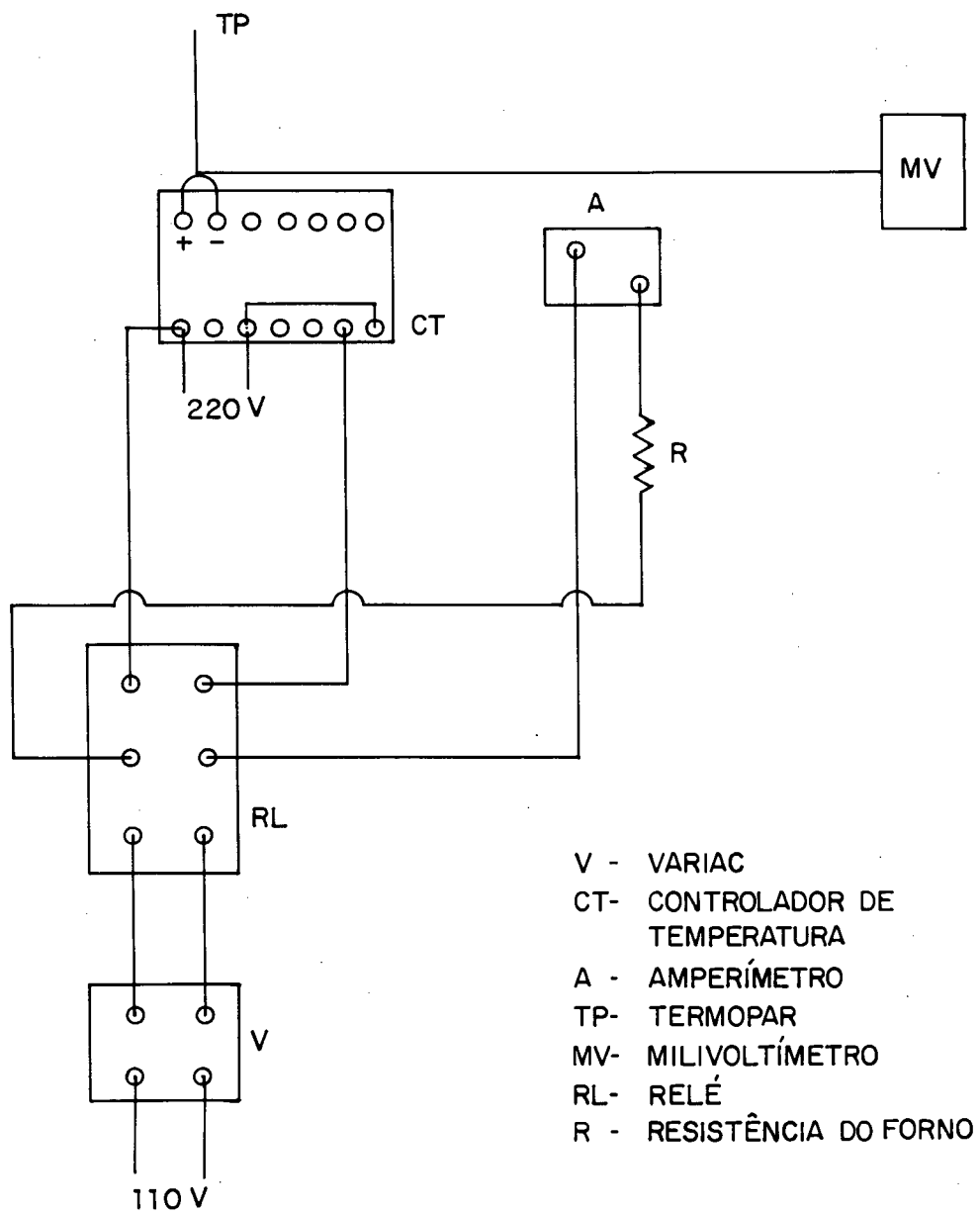


Figura III.3 - SISTEMA ELÉTRICO

O forno elétrico da unidade era constituído de um cilindro de aço inoxidável fechado na região inferior, com uma resistência metálica isolada por miçangas de cerâmica, enrolada em espiral pelo corpo do cilindro de aço. O cilindro, com a resistência enrolada, era isolado com lã de vidro. Uma das extremidades da resistência era conectada ao relé (RL) e a outra ao amperímetro (A).

III.3. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

As condições em que as reações foram realizadas, estabeleceram-se segundo os dados levantados pelo trabalho de Almeida⁽¹⁾, que garantia o regime cinético para a reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida.

III.3.1. Ativação

A ativação do catalisador foi realizada nas seguintes condições:

Uma massa de 2,24 g de catalisador foi introduzida no reator, semi-batelada de leito de lama trifásico, o reator foi introduzido no forno elétrico e conectado ao sistema de reação. O fluxo de hidrogênio introduzido no reator era ajustado pela válvula micrométrica, com a ajuda do bolhometro, de forma a se ter uma velocidade espacial de 1000 h^{-1} . Após o ajuste da vazão de hidrogênio, iniciava-se o aquecimento do forno até a temperatura de redução de 400°C , a uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ao se atingir a temperatura de redução, mantinha-se esta temperatura por um período de 20h.

III.3.2. Reação

Após a ativação do catalisador, iniciava-se a etapa de reação, que efetuava-se nas seguintes condições: A temperatura do forno era abaixada até a temperatura da reação de 130°C, em atmosfera de nitrogênio. Após a temperatura da reação estar estabelecida e estável, o fluxo de hidrogênio era iniciado e a vazão era estabelecida para 100 l/h, nestas condições e por meio de um funil de decantação introduzia-se, através da abertura (C4) do reator, 150ml de EPA no mesmo. A abertura (C4) do reator era novamente fechada, e esse instante correspondia ao tempo zero da reação. A adição do EPA no reator era feita com fluxo de hidrogênio, para evitar que parte do reagente se depositasse abaixo da placa de vidro sinterizada. O meio reacional era assim saturado pelo hidrogênio, e o borbulhamento do mesmo provocava a homogenização do meio. No período de 1 em 1 h, contados a partir do instante zero, retiravam-se amostras do meio reacional, filtravam-se e injetavam-se as mesmas simultaneamente, num cromatógrafo à gás tradicional e num espectrômetro de massa - cromatógrafo à gás, com o objetivo de acompanhar a evolução dos produtos da reação de hidrogenação do EPA.

III.4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As amostras coletadas durante os testes catalíticos foram analisadas por um cromatógrafo à gás da marca VARIAN modelo 2400D. Utilizou-se uma coluna cromatográfica, da marca CARBOWAX - 20M, com 4,5 m de comprimento e com 1/8" de diâmetro. O cromatógrafo era conectado a um integrador processador CG 300. Devido a dificuldade de obtenção do produto de reação intermediário, 2-etilhexanal, para a confecção de padrões cromatográficos, e a ausência de dados na literatura, os fatores de resposta foram tomados como unitários. As análises foram realizadas nas seguintes condições:

- Temperatura da Coluna = 150°C
- Temperatura do Injetor = 205°C
- Temperatura do Detector = 210°C
- Vazão de N₂ (Gás de arraste) = 15 ml/min
- Vazão de H₂ = 30 ml/min
- Vazão de Ar Sintético = 300 ml/min

Os tempos de retenção dos reagentes e dos produtos de reação foram os seguintes:

- 2-etil-hexanal = 192s
- 2-etil-2-hexenal = 255s
- 2-etil-1-hexanol = 410s

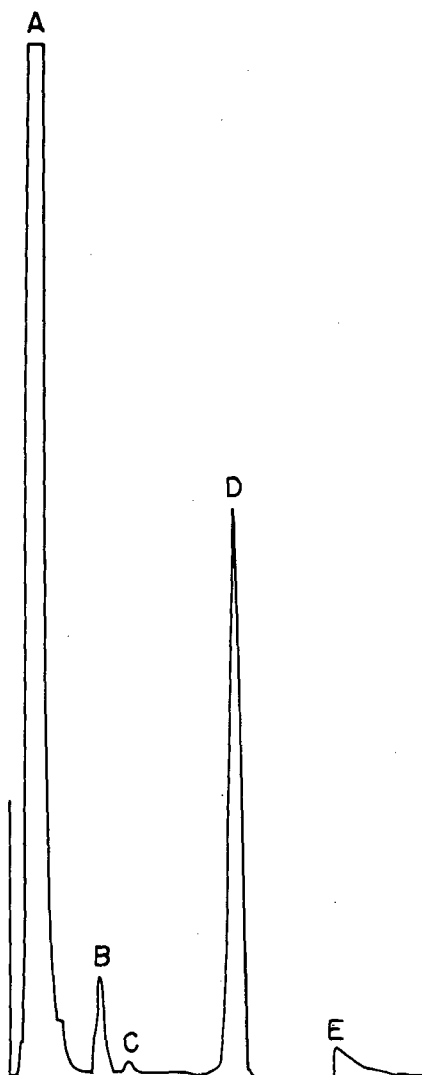


Figura III.4 - Cromatograma característico de uma análise cromatográfica dos produtos de reação.

- A- 2-etil hexanal
- B- 2-etil-2-hexenal
- C- Isômero do 2-etil-2-hexenal
- D- 2-etil-1-hexanol
- E- Ácido-2-etil hexanóico

III.5. ANÁLISE PELO ESPECTRÔMETRO DE MASSA - CROMATÓGRAFO À GÁS

As amostras coletadas durante a reação foram analisadas simultaneamente em um espectrômetro de massa - cromatógrafo à gás, da marca Shimadzu GC14A Modelo MS-QP 2000A. Utilizou-se uma coluna cromatográfica, da marca CARBOWAX 20 M, capilar com 50 m de comprimento.

O espectrômetro de massa - cromatógrafo à gás era computadorizado, munido com um terminal de vídeo onde os picos desconhecidos dos cromatogramas das amostras eram caracterizados, com a ajuda dos espectros de massa das respectivas substâncias desconhecidas. Ao sistema era acoplado um registrador - Integrador. Utilizaram-se padrões para identificação dos picos do reagente (2-etil-2-hexenal) e do produto final (2-etil-hexanol-1). Não foram utilizados padrões para identificação do produto intermediário (2-etil-hexanal), devido a grande dificuldade de obtenção do mesmo. As condições em que as análises foram realizadas são as seguintes:

Método não Isotérmico

- Temperatura do Injetor = 250°C
- Temperatura Inicial da Coluna = 40°C
- Temperatura Final da Coluna = 200°C
- Taxa de Aquecimento = 6°C/min
- Tempo de Análise = 40 min
- Temperatura do Interface = 250°C
- Volume Injetado = 0,2 µl

Os tempos de retenção dos reagentes e dos produtos principais foram:

- 2-etil-hexanal = 465s
- 2-etil-2-hexenal = 548s
- 2-etil-1-hexanol = 575s
- 2-etil-2-hexenol = 582s
- Ácido 2-etil-hexanóico = 833s
- Ácido 2-etil-2-hexenóico = 993s
- Produto de hidrogenólise = 480s
- Isômero do EPA = 555s

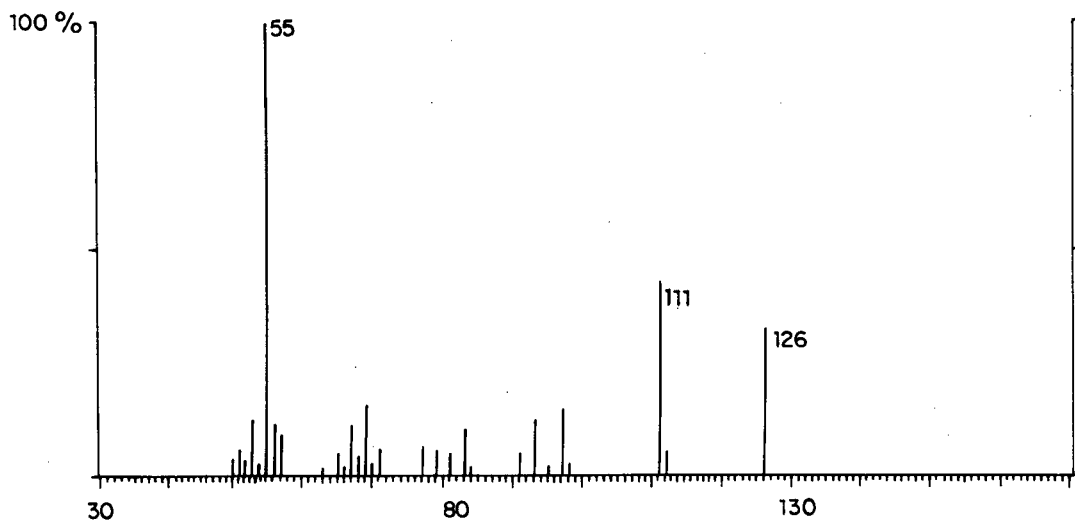


Figura III.5 - Espectro de massa do reagente 2-etil-2-hexenal.

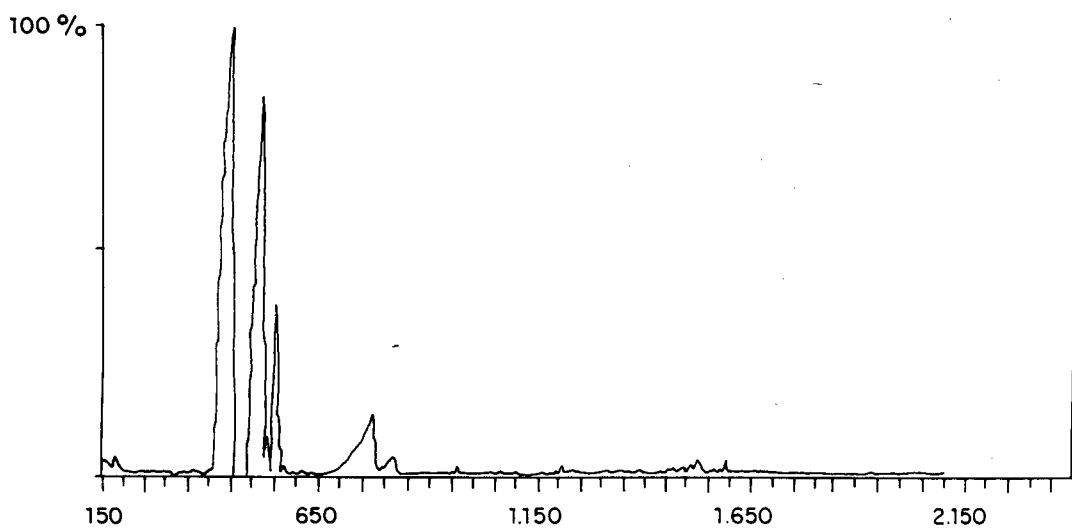


Figura III.6 - Cromatograma característico de uma análise do Espectrômetro de massa cromatográfico a gás.

III.6. PREPARO DO SUPORTE DE γ -ALUMINA

O Suporte de γ -alumina foi obtido pela calcinação do trihidróxido de alumínio, segundo o procedimento adotado por Iler (17). O trihidróxido de alumínio foi obtido por precipitação, adicionando-se uma solução de hidróxido de sódio 0,275N a uma solução de sulfato de alumínio N, segundo os critérios adotados por Hsu e Bates (20).

Foram preparados 10 g de trihidróxido de alumínio e obtidos cerca de 7g de γ -alumina, após a calcinação do trihidróxido.

III.7. PREPARO DOS CATALISADORES

Foram preparados catalisadores de níquel suportados em γ -alumina. Os catalisadores foram preparados utilizando suporte de γ -alumina comercial da marca Harshaw com área superficial de 199 m²/g. Um catalisador foi preparado utilizando o suporte de γ -alumina preparado a partir do sulfato de alumínio (VETEC) com área superficial de 198 m²/g. A performance desse catalisador foi comparada com a de um catalisador, de mesma concentração metálica de níquel, preparado com um suporte comercial (HARSHAW).

III.7.1. Método de Preparo dos Catalisadores

O método de preparo utilizado foi o da impregnação úmida, que consistia no uso de um volume de solução impregnante maior que o volume total dos poros do suporte. A uma determinada massa de γ -alumina, umidecida com água destilada, contida no balão do rota vapor, adicionou-se 50,0 ml da solução de nitrato de níquel hexahidratado, da marca Riedel, com a concentração desejada de níquel. A mistura do suporte e solução de nitrato de níquel foi homogeneizada durante 24h, seca por evaporação a vácuo, a temperatura de 70°C, em um rota vapor da marca IKA-WERK. Após a secagem, o suporte impregnado foi seco em estufa sem aeração a 110°C durante 24 h. O material impregnado seco foi calcinado em forno mufla a temperatura de 300°C durante 4 horas e a temperatura de 500°C durante 1 hora.

III.8. CARACTERIZAÇÃO POR RAIOS X

As espécies metálicas superficiais foram caracterizadas por difração de raios X dos Catalisadores suportados. O aparelho utilizado foi um difractômetro de raios X da marca Joel modelo 6BX-8P. Os difractogramas das amostras de catalisadores foram identificados utilizando as cartas dos padrões de difração.

III.8.1. Determinação da Fase do Suporte por Difração de Raios X

A fase cristalina do suporte foi caracterizada por difração de raios X. O aparelho utilizado foi um difractômetro de raios X da marca Joel modelo 6BX-8P, fonte de radiação Cu K α na faixa de 2-70 $^{\circ}$. O difractograma das amostras do suporte de γ -alumina foram identificados utilizando as cartas de padrões de difração.

III.8.2. Teor de Sulfato

O suporte preparado a partir do sulfato de alumínio, teve o seu teor de sulfato quantificado no CENPES, na Divisão de catalisadores (DICAT).

III.9. ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial do suporte e dos catalisadores foram determinados pelo método da adsorção física de N_2 utilizando o equipamento Asap 2000.

III.10. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS SUPERFICIAIS POR ESPECTROMETRIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

As espécies metálicas superficiais dos catalisadores foram caracterizadas por espectrometria de refletância difusa. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro da marca VARIAM Cary 5, com acessório de refletância difusa Harrick, de geometria "Praying Mantis". A faixa de varredura foi de 180 a 799 nm e utilizou-se na referência o próprio suporte do catalisador. As espécies metálicas foram caracterizadas pela comparação das bandas do espectro da amostra com o espectro de padrões conhecidos.

III.11. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO METÁLICA DE NÍQUEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O teor metálico de níquel dos catalisadores foi determinado por espectrometria de absorção atômica, utilizando um aparelho da marca Perkin Elmer modelo 1100B. As amostras dos catalisadores foram preparadas pela digestão de 100mg de catalisador em 100ml de H_2SO_4 (1:1).

III.12. DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE TEMPERATURA DE REDUÇÃO POR RTP

A faixa de temperatura de redução e o grau de redução das amostras de catalisadores foram determinados utilizando um equipamento tradicional de redução a temperatura programada. A determinação da faixa de temperatura de redução efetuava-se da seguinte maneira: Pesava-se uma massa de catalisador, que continha cerca de 20mg de Ni, secava-se essa amostra em estufa a 110°C durante 24 horas. Introduzia-se a amostra do catalisador seco no reator de quartzo, sobre a placa porosa de quartzo no reator, colocava-se este no forno. O monitoramento da temperatura do sistema forno-reator era feito utilizando dois termopares de Chromel-Alumel. Um termopar ficava posicionado externamente no reator, na altura da placa sinterizada do reator e era conectado a um milivoltímetro, o outro termopar ficava posicionado na parte inferior do forno conectado a um programador linear de temperatura. Abria-se os cilindros de argônio e argônio/hidrogênio, abria-se as válvulas do painel junto ao aparelho colocando as duas válvulas na posição do argônio, verificava-se se estava passando gás no bolhómetro. A seguir ligava-se a corrente e o mostrador de leitura. Colocava-se a atenuação em 16 e a corrente em 4mA. Ligava-se o registrador e esperava-se a estabilização da linha de base. Ajustava-se a vazão de Ar/H₂ em 30 ml/min e mudava-se a válvula para a posição de Ar/He em by pass. Colocava-se a válvula de by pass para o reator. Esperava-se a saída do pico de Argônio. Ajustava-se os parâmetros do programador multicanal. Quando a linha de base retornava a sua posição ligava-se o programador multicanal. Acompanhava-se o perfil de redução anotando-se periodicamente a temperatura. Através do perfil de temperatura conseguia-se determinar a faixa de temperatura ótima em que ocorria a redução do catalisador e pela área do pico de consumo podia-se estimar o grau de redução do catalisador.

III.13. DETERMINAÇÃO DA ÁREA METÁLICA E DA DISPERSÃO PELO MÉTODO DA QUIMISSORÇÃO DINÂMICA.

A determinação da área metálica e da dispersão pelo método da quimissorção dinâmica foram feitas em um equipamento comum de redução à temperatura programada. Procedia-se da seguinte maneira: pesava-se uma massa de 0,4 g de catalisador e introduzia-se o mesmo em um reator de vidro, sobre a placa porosa de vidro, e reduzia-se a amostra nas mesmas condições da ativação do catalisador para a reação (velocidade espacial 1000h^{-1} , temperatura de redução 400°C , taxa de aquecimento $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e período de redução de 20h). Após a redução, mantinha-se a atenuação em 16, mudava-se a velocidade do papel ($\times 10$) e produzia-se um rápido resfriamento/aquecimento do reator, contendo o catalisador reduzido, na presença de uma mistura gasosa de 1,75% H_2/Ar , segundo o procedimento adotado por Salim e Diegues⁽¹⁶⁾. O rápido resfriamento/aquecimento, geravam um pico de adsorção e um de dessorção respectivamente, que após as correções para as variações de fluxo era convertido em volume de H_2 . Para a realização dos cálculos de dispersão assumiu-se que a temperatura de 673K e 298K, a cobertura de hidrogênio era 0 e 1 respectivamente. Assumiu-se também que "a área superficial de um átomo de níquel é $6,33\text{A}^{\text{O}2}$ e que a estequiometria $(\text{H}/\text{Ni})_{\text{S}} = 1$ ou seja um átomo de hidrogênio por sítio catalítico de níquel.

**CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO
DOS RESULTADOS**

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo iremos apresentar os resultados dos testes catalíticos, e os resultados obtidos com os ensaios de caracterização dos catalisadores.

Os testes catalíticos foram executados segundo as condições estipuladas anteriormente. Verificou-se a influência do aumento da temperatura de reação, da concentração metálica dos catalisadores e da natureza do suporte de γ -alumina utilizado, na atividade e seletividade dos catalisadores. Os testes catalíticos foram acompanhados por um cromatógrafo a gás tradicional, e simultaneamente por um espectrômetro de massa - cromatógrafo a gás, que tinha por objetivo identificar subprodutos de reação e ajudar na elucidação e identificação das rotas de reações secundárias.

Os dados fornecidos pelo espectrômetro de massa - cromatógrafo a gás possibilitaram o levantamento das rotas das reações secundárias, além de fornecerem informações, a respeito do comportamento das mesmas, quando os parâmetros de reação eram alterados. Estes dados, juntamente com os dados de caracterização do suporte e do catalisador, nos forneceram uma visão mais ampla e detalhada da natureza dos sítios presentes nos catalisadores.

O suporte de alumina, comercial e preparado a partir do sulfato de alumínio, foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e medida da área superficial pelo método B.E.T.

Os catalisadores foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica, medida de área superficial pelo método B.E.T., difração de raios X (DRX), espectrometria de reflectância difusa (DRS), redução a temperatura programada (RTP) e pelo método de quimissorção dinâmica.

IV.2. TESTES CATALÍTICOS

O objetivo dos testes catalíticos era o de mensurar a atividade e a seletividade dos catalisadores, e verificar a variação destes parâmetros com a alteração da temperatura da reação, do suporte utilizado e da concentração metálica do catalisador.

A atividade do catalisador foi medida pela taxa inicial da reação.

A taxa inicial da reação foi calculada em relação ao aparecimento do produto intermediário da reação, 2-etil-hexanal, pela tangente a curva de % molar vs tempo para o tempo zero. A taxa inicial de reação definida em relação ao produto intermediário foi calculada em relação a massa de níquel, usada na reação

$$r_{\text{HAL}} = \frac{1}{w} \cdot \frac{dC_{\text{HAL}}}{dt}$$

A seletividade foi definida e calculada em relação ao número de moles de HAL, número de moles de HOL formados, e o número de moles totais de produtos de reação.

$$S_{\text{HAL}} = \frac{n_{\text{HAL}}}{n_{\text{HAL}} + n_{\text{HOL}}} \quad S_{\text{HOL}} = \frac{n_{\text{HOL}}}{n_{\text{HAL}} + n_{\text{HOL}}}$$

O acompanhamento dos testes catalíticos através do espectrômetro de massa permitiu a identificação de vários subprodutos de reação, que não eram possíveis de serem identificados através do cromatógrafo a gás tradicional, devido a baixa concentração desses produtos no meio reacional e ao pequeno poder de resolução da coluna. Como estes subprodutos estavam presentes em concentrações muito baixas (abaixo de 1,0%), não foram utilizados nos cálculos de seletividade.

O grau de conversão foi definido e calculado pelo nº de moles do EPA consumido em relação ao nº de moles de EPA inicial.

$$X = \frac{\text{moles de EPA consumido}}{\text{moles de EPA inicial}}$$

A variação provocada na atividade e seletividade dos catalisadores, com a alteração da concentração metálica, foi verificada, utilizando-se catalisadores de 4,4%, 9,0% e 17,0% de níquel. Os testes foram executados utilizando uma temperatura de redução de 400°C e uma temperatura de reação de 130°C. Constatou-se que a taxa inicial de reação e a conversão aumentavam ao elevar-se a concentração metálica de 4,4 para 9,0% e desta para 17,0% de níquel.

O catalisador de 4,4% de níquel apresentou a mais baixa taxa inicial de reação (tabela IV.1) e uma baixa conversão em relação aos outros dois catalisadores. Constatamos que a seletividade, em relação ao produto intermediário, diminuía com o aumento da concentração de níquel metálico, e a seletividade em relação ao produto final aumentava.

As conclusões acima podem ser confirmadas verificando-se as tabelas IV.3, IV.4, IV.5, e as figuras IV.2, IV.3 e IV.4.

A influência da temperatura de reação foi verificada, utilizando catalisadores com 7,3% de níquel. Executaram-se dois testes catalíticos, utilizando temperaturas de reação de 120° e 140°C respectivamente.

Constatou-se que o aumento de temperatura de 120° para 140°C provocava um aumento na taxa inicial de reação (tabela IV.1), e na conversão. A seletividade do produto intermediário e do produto final permaneceu constante. As conclusões acima podem ser confirmadas verificando as tabelas IV.6 e IV.7, e as figuras IV.5 e IV.6.

A influência da natureza do suporte, também foi verificado em dois testes catalíticos usando catalisadores preparados com suportes diferentes. Um dos catalisadores foi preparado com um suporte comercial da Harshaw com uma área de 183 m²/g. Este catalisador tinha uma concentração metálica de 8,4% de níquel (NSA-5). O teste catalítico com este catalisador foi realizado utilizando uma temperatura de 140°C e sua performance comparada com a do catalisador de 7,3% de Ni (NSA-6), cuja área superficial de suporte é de 198 m²/g, na mesma temperatura de reação e redução.

Constatou-se que a taxa inicial da reação e a conversão decresciam ao se utilizar o suporte de menor área superficial. A seletividade em relação ao produto intermediário permanecia constante ao utilizarmos o catalisador preparado com o

suporte de menor área. Não houve alteração quanto a natureza das reações secundárias e notou-se que as mesmas eram menos intensas quando se utilizava o catalisador com suporte de menor área.

Outro catalisador foi preparado, utilizando um suporte de γ -alumina, preparado a partir de sulfato de alumínio. O suporte tinha uma área superficial de 199 m²/g. Este catalisador tinha uma concentração de 16,0% Ni (NSA-4). Foi realizado um teste catalítico com este catalisador, utilizando uma temperatura de reação de 130°C, e sua performance foi comparada com a do catalisador de concentração de 17,0% Ni (NSA-3) na mesma temperatura.

Constatou-se que a taxa inicial e a conversão decresciam, e a seletividade, em relação ao produto intermediário aumentava quando se utilizava o catalisador preparado com o suporte obtido a partir do sulfato de alumínio.

As conclusões acima podem ser confirmadas, verificando-se as tabelas IV.5, IV.7, IV.8, IV.9 e figuras IV.4, IV.6, IV.7 e IV.8.

IV.2.1. Espectrometria de Massa

Condições de Análise

Aparelho: Espectrômetro de Massa - Cromatógrafo a Gás

Marca: Shimadzu G.C 14A Modelo MS-QP20000A

Coluna Cromatográfica: CARBOWAX 20M

50m de comprimento Capilar

Método de Análise: Não-Isotérmico

Resultado

Foram identificados os seguintes sub-produtos de reação: Ácido 2-etil-hexanóico, Ácido 2-etil-2-hexenóico, 2-etil-2-hexen-1-ol, 2-etil-1-hexanol, 5-metil-3-hexanol ou 3-heptanol, 2-etil-hexanal, 2-etil-3-hexenal ou 2-butil-2-butenal.

TABELA IV.1

Taxa inicial de reação (r) calculada em função do produto intermediário da reação; o 2-etil-hexenal

CATALISADOR	T _{RFA} (°C)	r _{HAI} (gmol / g.Ni . min) x 10 ²	r _{HAI} (gmol / gcat . min) x 10 ⁴
NSA-1 (H ₁ - 4,4% Ni)	130°C	1,11	7,44
NSA-2 (H ₁ - 9,0% Ni)	130°C	2,27	20,00
NSA-3(H ₁ - 17,0% Ni)	130°C	2,35	40,00
NSA-4 (UFSC - 16,0% Ni)	130°C	0,19	2,98
NSA-5 (H ₂ - 8,4% Ni)	140°C	0,55	4,64
NSA-6 (H ₁ - 7,3% Ni)	120°C	1,02	7,45
NSA-6 (H ₁ - 7,3% Ni)	140°C	3,10	22,68
NSS (SiO ₂ - 10,0% Ni, 1,5% Cr)	130°C	0,82	8,17

T_{red} = 400°

TABELA IV - 2: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador Comercial: NSS (Sílica - 10,0% Ni, 1,5% Cr)

TEMPO (min.)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA (%)	HAL (%)	HOL (%)
0	100	-	-
60	89,35	10,09	0,06
120	80,55	18,85	0,19
180	67,97	27,33	0,55
240	59,63	34,66	0,82
300	50,56	42,84	1,43
360	40,99	51,28	2,27
420	32,66	59,03	3,44

NSS Tred = 400°C
 Trea = 130°C

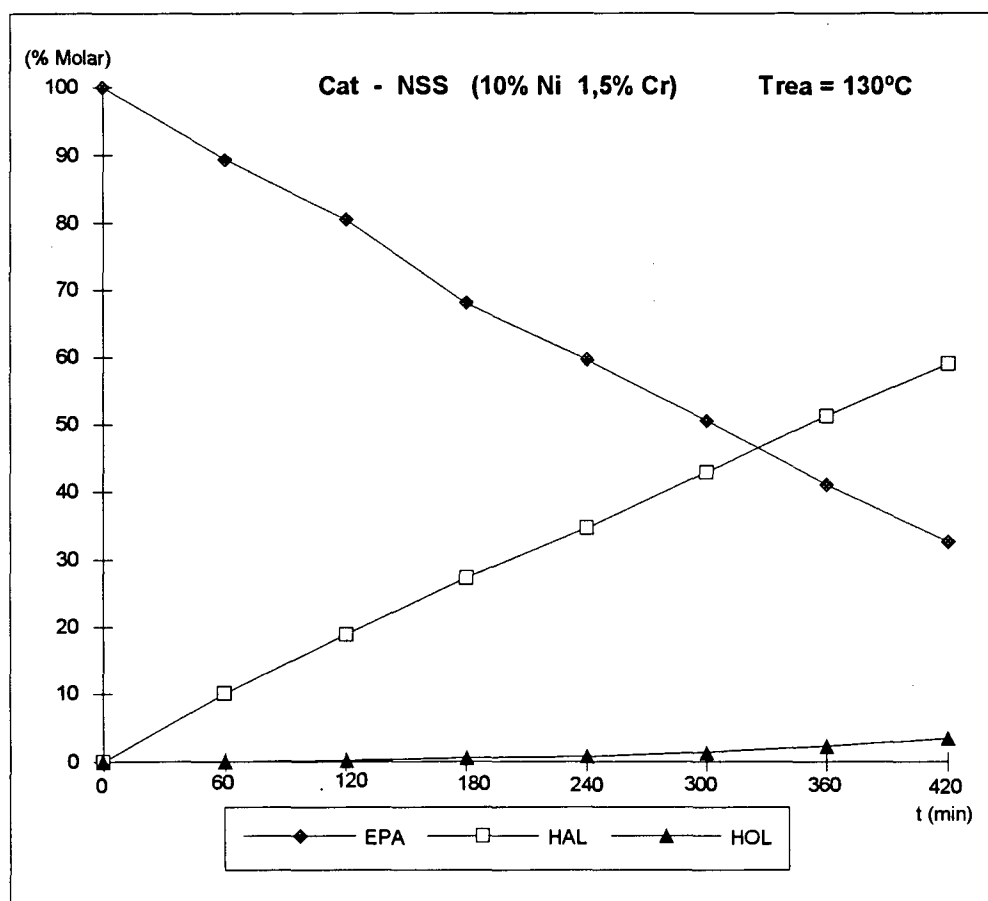


FIGURA IV.1 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSS

TABELA IV - 3: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 1 (H1 - 4,4% Ni)

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA (%)	HAL (%)	HOL (%)
0	100	-	0
60	93,45	6,2	0,02
120	88,95	10,3	0,04
180	85,87	13,72	0,06
240	82,74	16,58	0,09
300	81,08	18,51	0,13
360	78,85	20,57	0,17
420	77,72	21,83	0,18

NSA-1 Tred = 400°C
Trea = 130°C

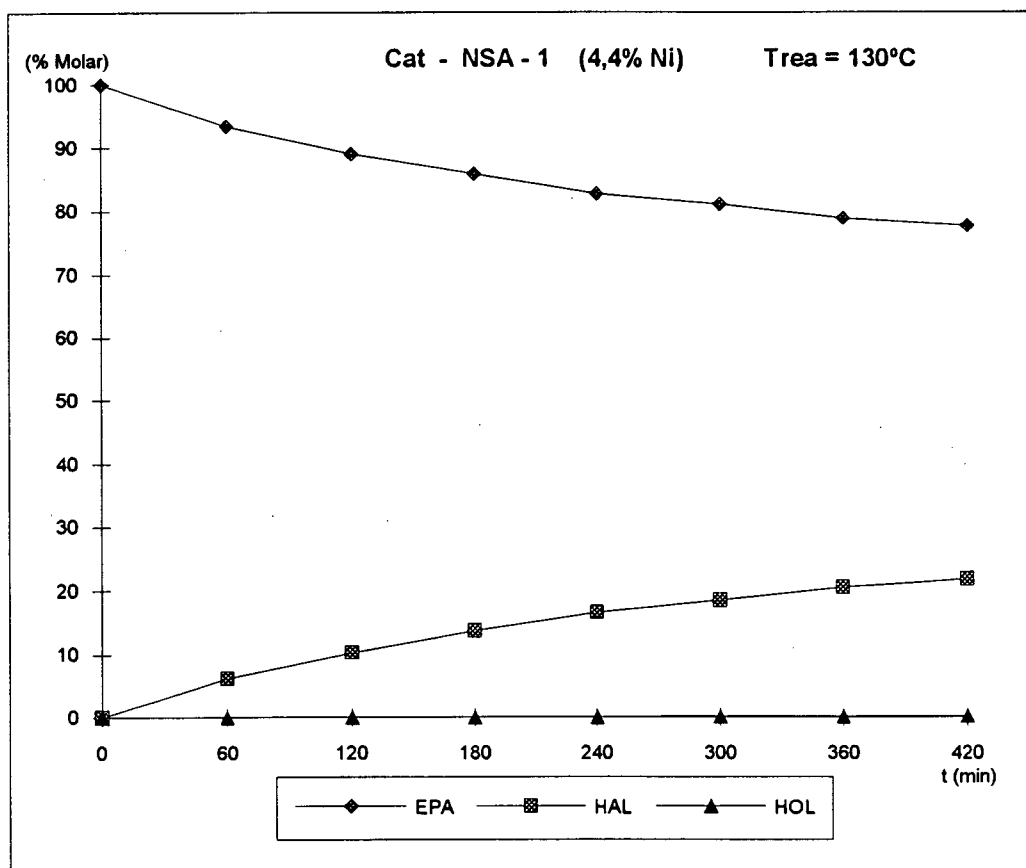


FIGURA IV.2 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 1

TABELA IV - 4: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 2 (H1 - 9,0% Ni)

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA	HAL	HOL
0	100	0	-
60	70,68	24,69	0,17
120	45,26	48,19	0,88
180	22,09	54,93	2,09
240	7,35	65,36	3,91
300	1,14	75,08	10,04
360	0,08	73,34	18,40
420	-	71,70	24,89

NSA-2 Tred = 400°C
 Trea = 130°C

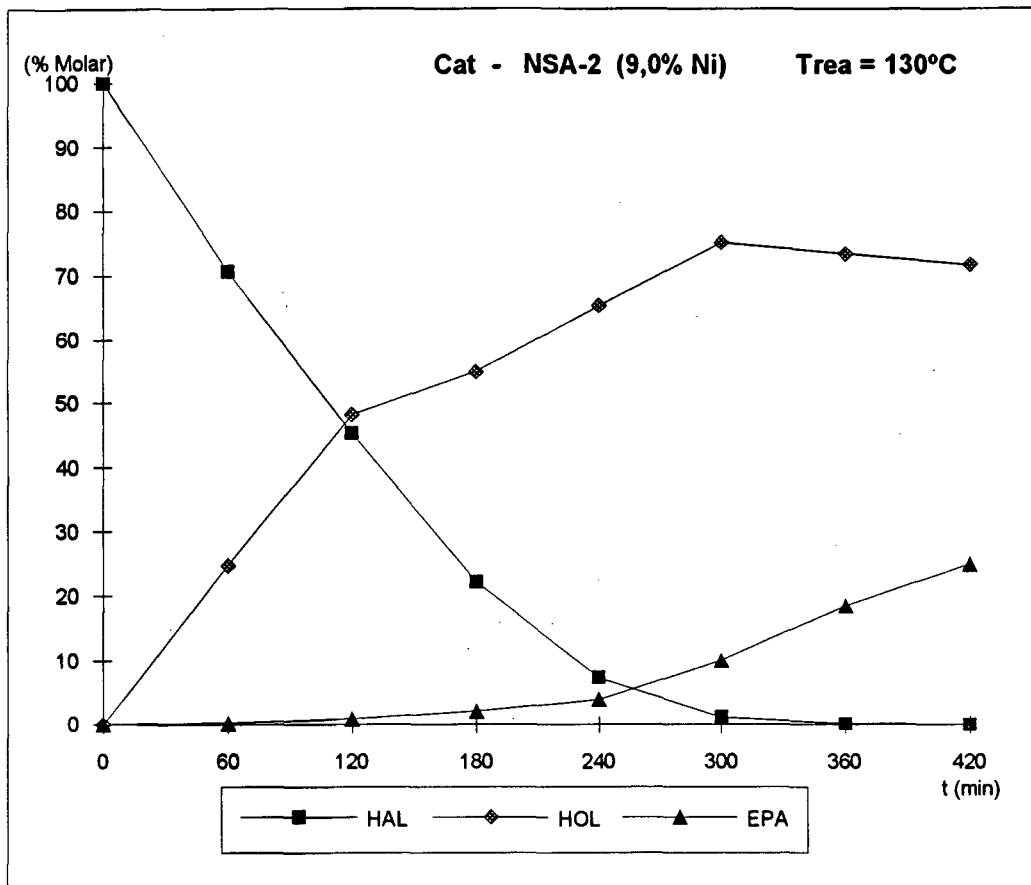


FIGURA IV.3 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 2

**TABELA IV - 5: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 3 (H1 - 17,0% Ni)**

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA	HAL	HOL
0	100	-	-
60	57,82	36,90	0,99
120	47,07	46,20	2,28
180	36,48	53,31	4,76
240	24,86	62,13	8,78
300	12,99	67,12	16,18
360	3,96	66,55	24,76
420	0,54	63,59	34,61

NSA - 3

Tred = 400°C

Trea = 130°C

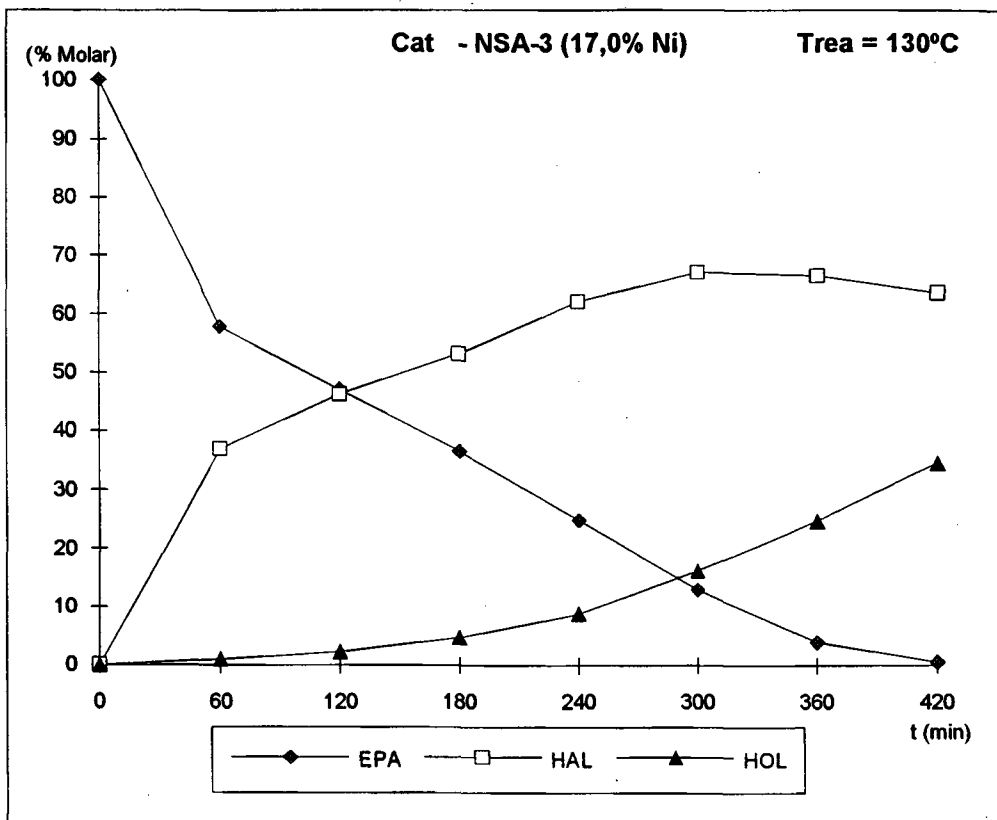


FIGURA IV.4 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 3

**TABELA IV - 6: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 6 (H1 - 7,3% Ni)**

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA	HAL	HOL
0	100	-	-
60	92,60	7,74	-
120	86,82	12,77	0,22
180	80,43	18,41	0,40
240	74,60	23,81	0,67
300	65,08	28,96	1,03
360	61,81	32,43	1,25
420	57,89	35,42	1,63

NSA-6

Tred = 400°C

Trea = 120°C

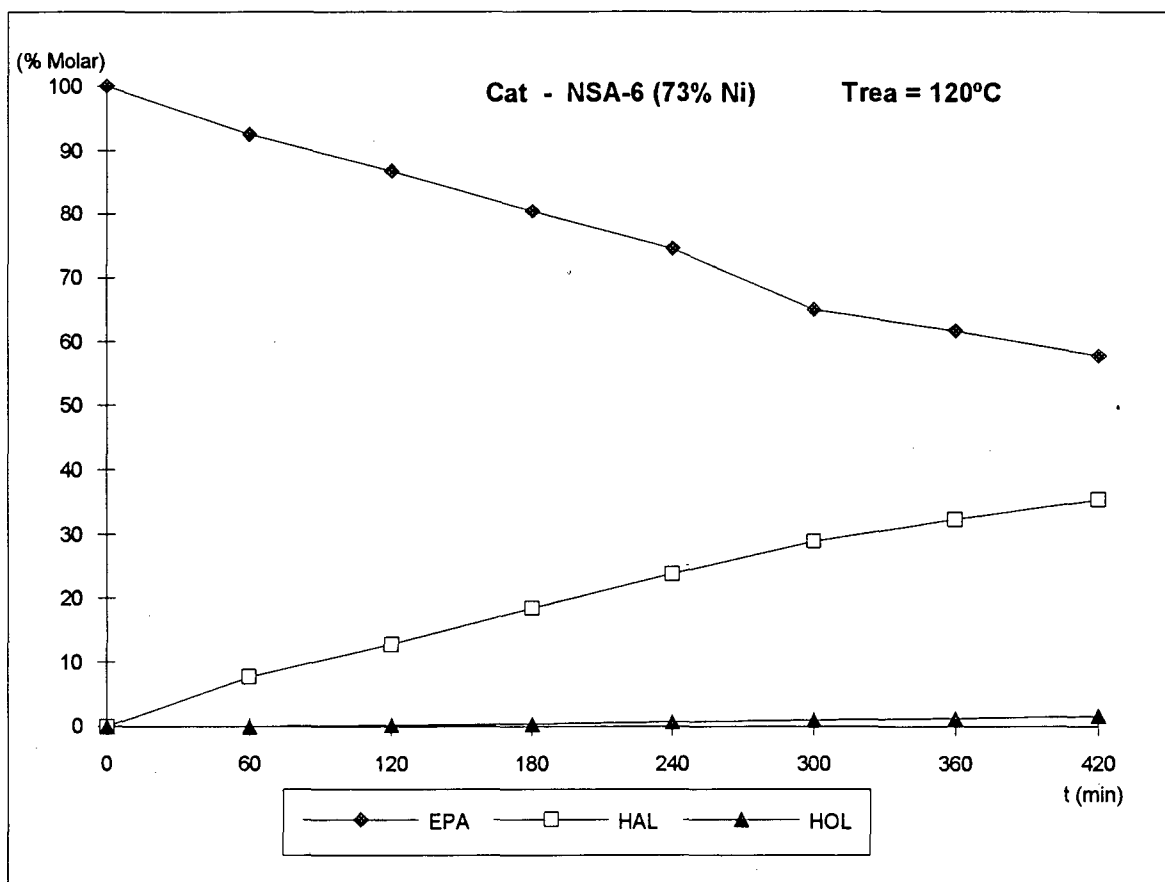


FIGURA IV.5 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 6

TABELA IV - 7: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 6 (H1 - 7,3% Ni)

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA	HAL	HOL
0	100	-	-
60	71,06	27,23	0,35
120	43,68	49,73	0,91
180	29,46	63,80	1,74
240	18,01	75,42	2,66
300	10,70	82,95	3,84
360	6,36	86,69	5,30
420	3,16	88,69	6,89

NSA - 6 Tred = 400°C
 Trea = 140°C

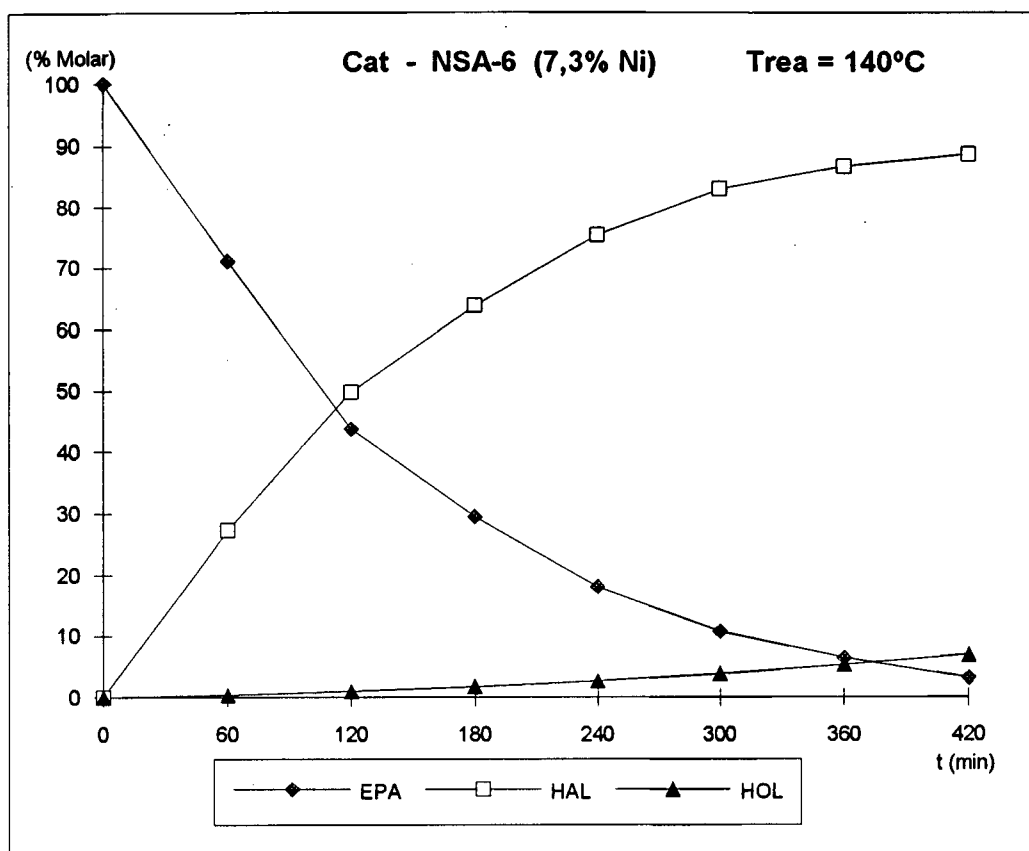


FIGURA IV.6 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 6

TABELA IV - 8: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 5 (H₂ - 8,4% Ni)

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA	HAL	HOL
0	100,00	-	-
60	90,85	8,90	-
120	79,40	20,48	-
180	67,55	31,76	0,22
240	56,27	43,03	0,37
300	52,20	46,87	0,60
360	37,60	61,18	0,92
420	30,77	68,04	1,20

NSA - 5 Tred = 400°C
 Trea = 140°C

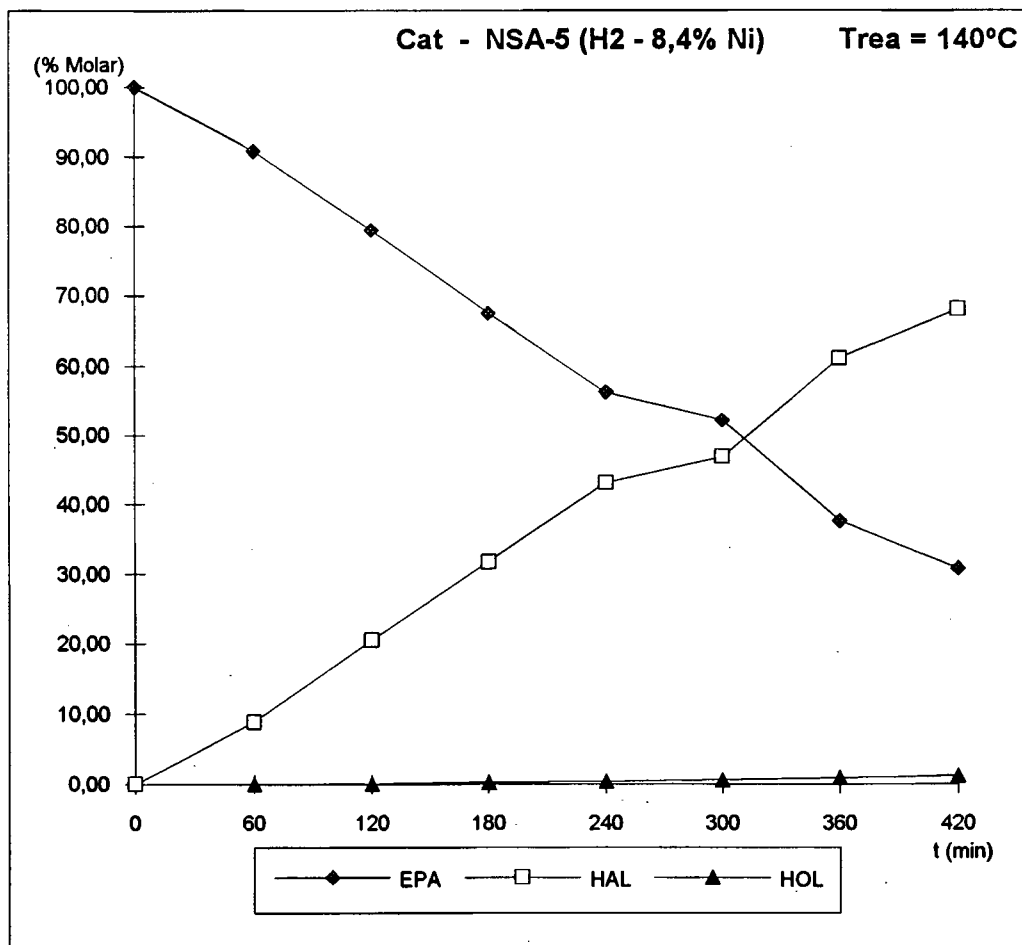


FIGURA IV.7 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 5

TABELA IV - 9: Evolução da porcentagem molar em função do tempo para reativo e produtos
Catalisador: NSA - 4 (UFSC - 16,0% Ni)

TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR		
	EPA	HAL	HOL
0	100	-	
60	90,02	5,31	0,13
120	83,12	14,47	0,24
180	76,22	14,66	0,53
240	72,49	25,71	0,69
300	68,88	29,56	0,99
360	62,47	32,50	1,3
420	62,00	35,40	1,8

NSA - 4 Tred = 400°C
 Trea = 130°C

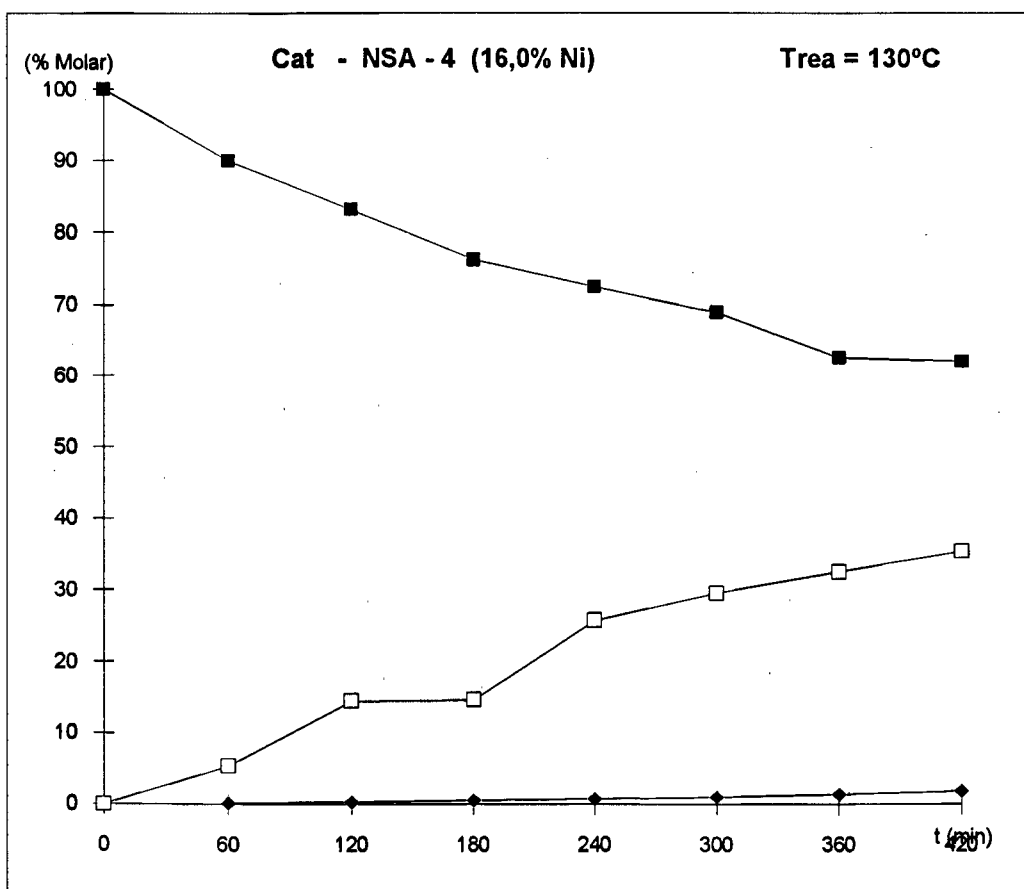


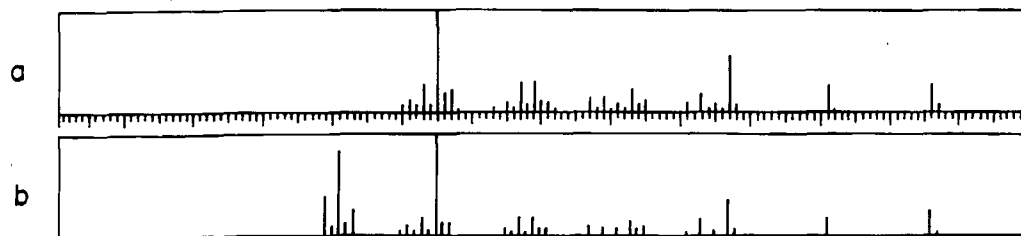
FIGURA IV.8 - Evolução da porcentagem molar do reativo (EPA) e dos produtos (HAL) e (HOL) em função do tempo para o catalisador NSA - 4



a - 2-etil hexanal

b - Padrão de 2-etil hexanal

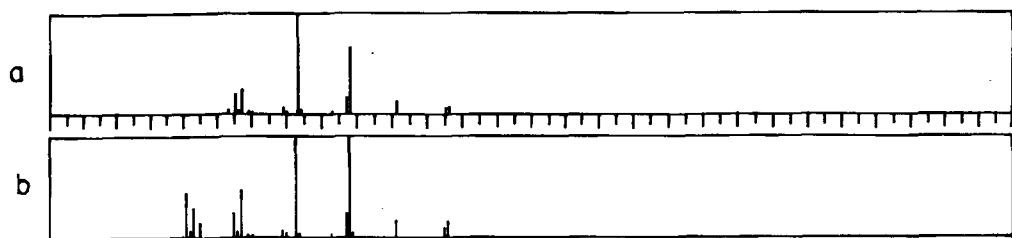
Figura IV.9 - Espectro de massa do 2-etil hexanal e do seu respectivo padrão.



a - 2-etil-2-hexenal

b - Padrão de 2-etil-2-hexenal

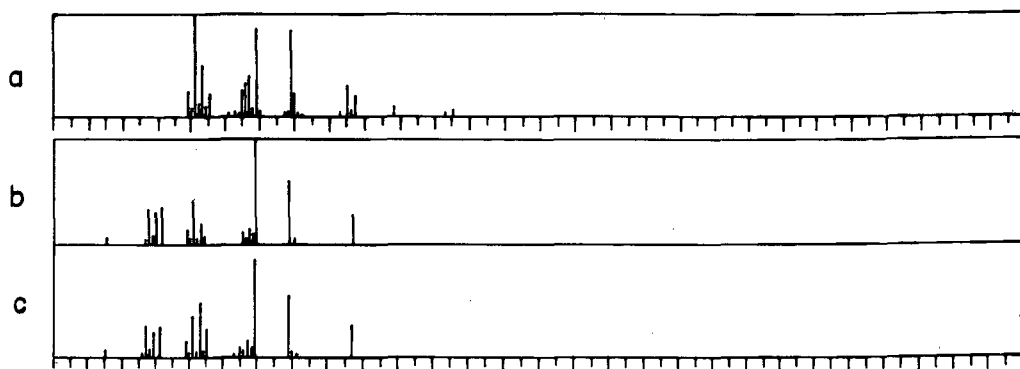
Figura IV.10 - Espectro de massa do 2-etil-2-hexenal e do seu respectivo padrão.



a - Ácido 2-etil hexanóico

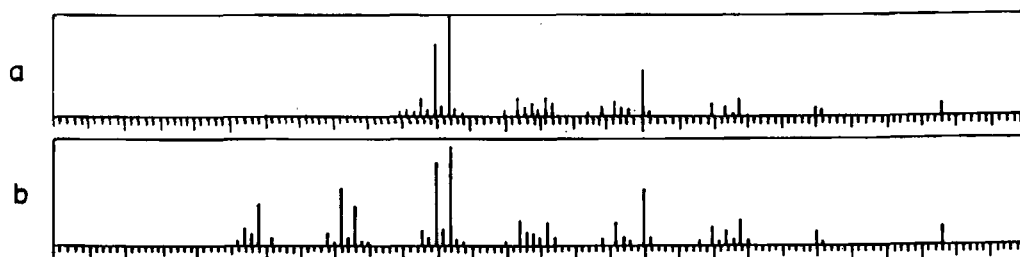
b - Padrão do Ácido 2-etil hexanóico

Figura IV.11 - Espectro de massa do Ácido 2-etil hexanóico e do seu respectivo padrão.



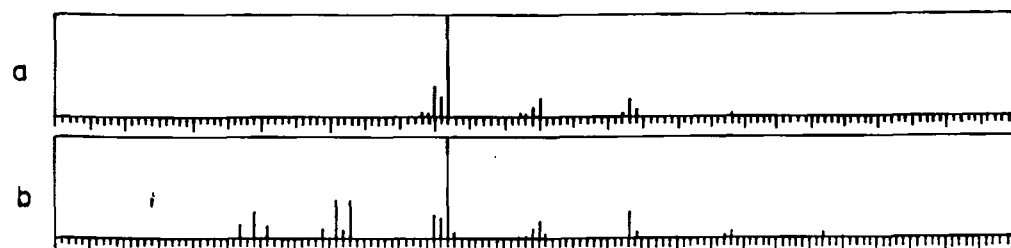
- a - Produto de hidrogenólise
- b - Padrão do 3-heptanol
- c - Padrão do 5-metil 3-hexanal

Figura IV.12 - Espectro de massa dos possíveis produtos de hidrogenólise com o respectivo padrão.



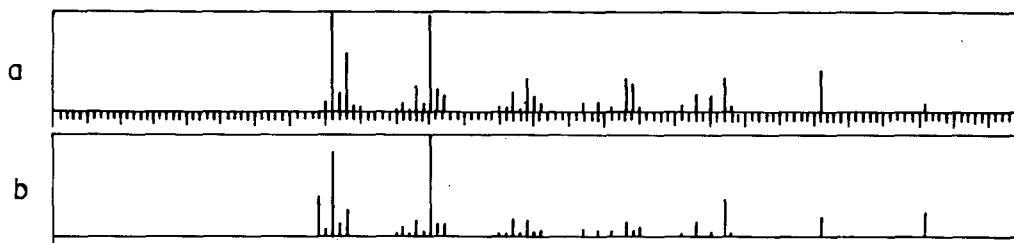
- a - 2-etil 2-hexen-1-ol
- b - Padrão do 2-etil 2-hexen-1-ol

Figura IV.13 - Espectro de massa do 2-etil 2-hexen-1-ol com o respectivo padrão.



- a - 2-etil 1-hexanol
- b - Padrão do 2-etil 1-hexanol

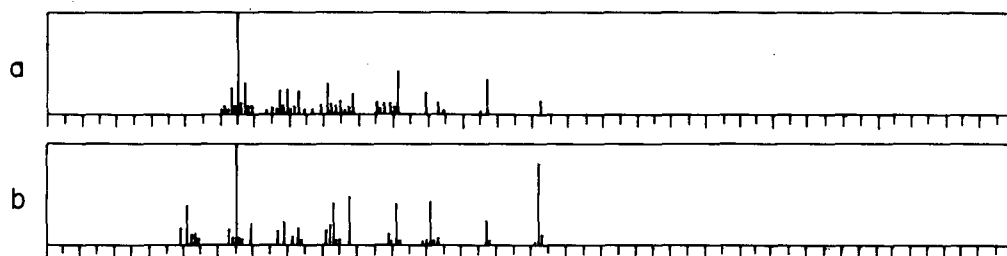
Figura IV.14 - Espectro de massa do 2-etil 1-hexanol com o respectivo padrão.



a - Espectro de massa do isômero do 2-etil-2-hexenal

b - Espectro de massa do padrão do 2-etil-2-hexenal

Figura IV.15 - Espectro de massa do isômero do 2-etil-2-hexenal com o respectivo padrão.



a - Espectro de massa do Ac. 2-etil hexenóico

b - Espectro de massa do padrão do Ac. 2-metil hexenóico

Figura IV.16 - Espectro de massa do Ac. 2-etil hexanóico com o respectivo padrão.

Pela análise dos sub-produtos de reação identificamos as seguintes reações secundárias:

Isomerização do EPA, hidrogenólise e isomerização de cadeia do produto final (HOL), Oxidação do reagente e do produto intermediário a ácido, hidrogenação dos grupos funcionais do reagente na ordem inversa (formando álcool insaturado) e finalmente as reações de craqueamento.

Os espectros de massa do reagente dos produtos e sub-produtos, com os espectros dos respectivos padrões, podem ser vistos nas figuras IV.9, IV.10, IV.11, IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 e IV.16.

IV.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES

Neste tópico relataremos os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos suportes e catalisadores suportados.

IV.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES

- **Área superficial por B.E.T.**

Condições de análise

Aparelho: ASAP 2000 V2.04

Gás: N₂

Temperatura: -196°C

Resultado:

γ -alumina-1 (Harshaw) - $S_{BET} = 199 \text{ m}^2/\text{g}$

γ -alumina-2 (Harshaw) - $S_{BET} = 183 \text{ m}^2/\text{g}$

γ -alumina (UFSC) - $S_{BET} = 198 \text{ m}^2/\text{g}$

- **Difração de Raios X**

Condições de análise

Aparelho: Difractômetro de raios X da Joel mod. 6BX-8P

$i = 20\text{mA}$ $V = 40\text{KV}$

Fonte de Radiação : Cu-K α

Faixa: 2-70 $^\circ$

Resultados:

- Difração das amostras de γ -alumina

"Foram detectadas as formas da γ -alumina nas três amostras de suportes usados". Vide figura IV.17.

- A análise do teor de Sulfato da amostra de γ -alumina

"Detectado um teor de sulfato inferior a 100ppm na amostra de γ -alumina (UFSC)".

IV.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

- **Absorção Atômica**

As amostras foram digeridas segundo o método descrito no Capítulo III

Condições de Operação

Aparelho: Espectrômetro de absorção atômica modelo Perkin-Elmer 1100 B

$\lambda = 232\text{ nm}$

$i = 25\text{ mA}$

Chama: Ar/Acetileno

Resultados:

Encontram-se na tabela IV.11.

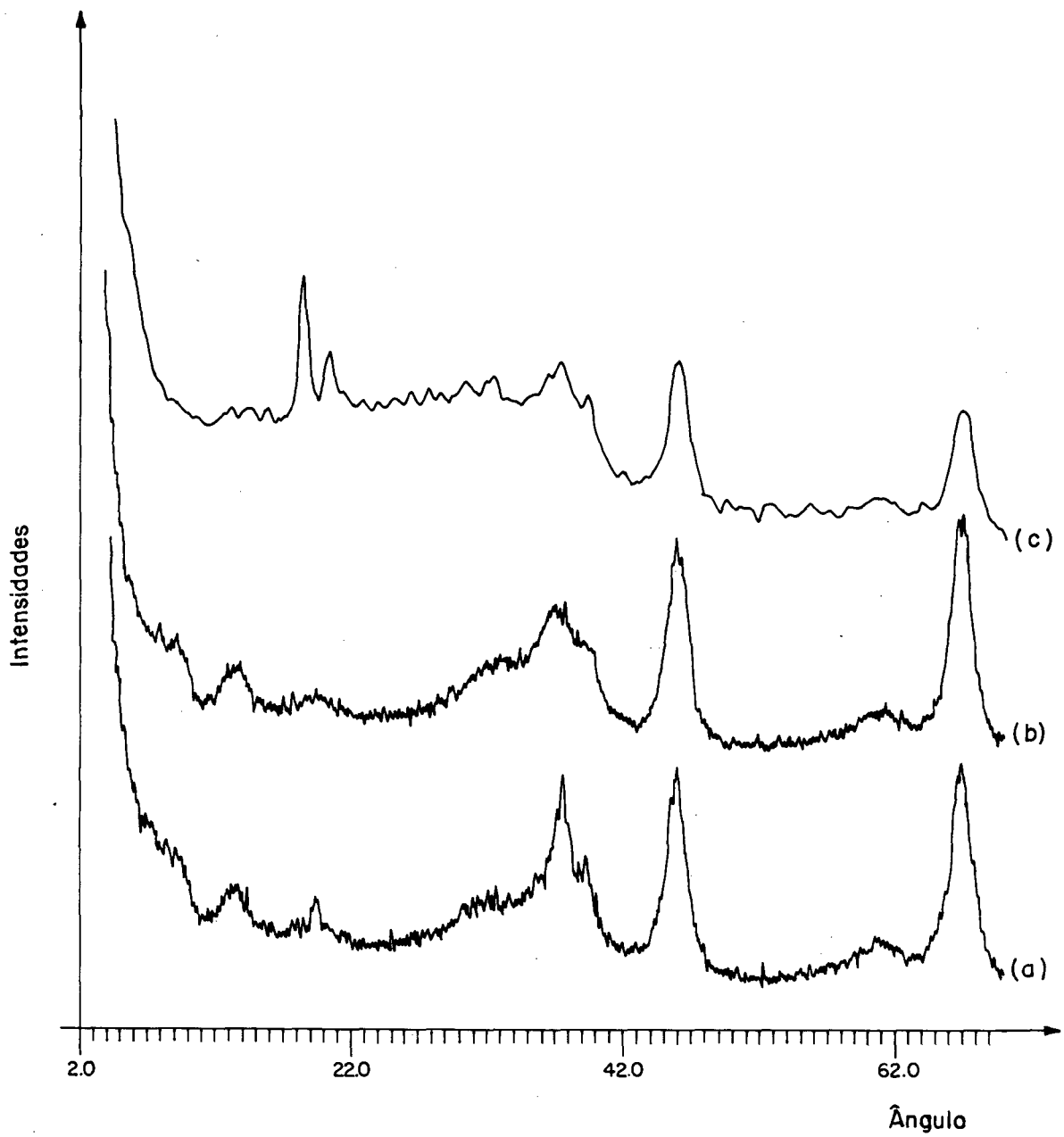


Figura IV-17 Espectro de DRX dos Suportes de γ -Alumina
 (a) UFSC (b) HARSHAW-1 (c) HARSHAW-2

Tabela IV.10 - Teor metálico de níquel dos catalisadores, obtidos pelas análises de Absorção Atômica.

CATALISADOR	% de Ni
NSA-1 (H ₁)	4,4
NSA-2 (H ₁)	9,0
NSA-3 (H ₁)	17,0
NSA-4 (UFSC)	16,0
NSA-5 (H ₂)	8,4
NSA-6 (H ₁)	7,3
NSS (SiO ₂)	10,0

O catalisador comercial da Ciquine (NSS), utilizado como padrão nos testes catalíticos, apresentava um teor de 10,0% de Ni e 1,5% de Cr.

- **Área Superficial Específica por B.E.T.**

Condições de Análise

Aparelho: ASAP 2000 V2.04

Gás: N₂

Temperatura: -195°C

Resultados:

Encontram-se na tabela IV.12

Tabela IV.11 - Resultados do B.E.T.

CATALISADOR	S _{BET} (m ² /g cat)
NSA-1 (H ₁ - 4,4% Ni)	186
NSA-2 (H ₁ - 9,0% Ni)	142
NSA-3 (H ₁ - 17,0% Ni)	170
NSA-4 (UFSC - 16,0% Ni)	192
NSA-5 (H ₂ - 8,4% Ni)	185
NSA-6 (H ₁ - 7,3% Ni)	173
NSS (SiO ₂ - 10,0% Ni, 1,5% Cr)	23

- **Difração de Raios X (DRX)**

Condições de análise

Aparelho: Difractômetro de raios X da Joel mod. GBX-8P

$i = 20 \text{ mAV} = 40 \text{ KV}$

Fonte de Radiação: Cu-K α

Faixa: 2 - 70°

Resultado:

Foram observados nos difractogramas de raios X, das amostras da série de Ni/ γ -Al₂O₃, reflexões características do NiO cristalino na amostra de 17,0% Ni e traços desta espécie nos catalisadores de 9,0% e 16,0% Ni.

Estas reflexões não foram observadas na amostra de 4,4% Ni. Não foram identificados em nenhuma amostra de catalisador as linhas de difração, características do aluminato de níquel cristalino. Estes resultados podem ser vistos na figura IV.18 e na tabela IV.13.

- **Espectrometria de Refletância Difusa (DRS)**

Condições de Análise

Aparelho: Espectrofotômetro VARIAN CARY 5

Acompanhado de Acessório de refletância difusa Harrick

Faixa de Varredura: 180-799 nm

Referência: Como suporte utilizou-se o suporte de γ -alumina (HARSHAW)

Resultado:

Foram observados nos espectros de refletância difusa, das amostras da série de Ni/ γ -Al₂O₃, as bandas características das transições d-d do níquel acima da região de 350 nm. O espectro da amostra de 4,4% Ni apresentou em duplete com máximos de absorção em 599-637 nm, característico do ion Ni²⁺ em coordenação tetraédrica, além de uma banda centrada em 417 nm resultante do ion Ni²⁺ em coordenação octaédrica. O duplete característico do espínio de níquel (níquel em coordenação tetraédrica) também foi observado nas amostras de 9,0% e 17,0% de níquel, contudo, o duplete encontra-se mascarado pelas

Tabela IV.12 - Intensidade dos picos de difração das amostras dos catalisadores

Catalisador	Intensidade (I/I ₀)			
	(811)/2.427 A°	(111)/2.410 A°	(200)/2.088 A°	(220)/1.476 A°
NSA - 1	A	A	A	A
NSA - 2	A	95	80	70
NSA - 3	A	90	100	69
NSA - 4	A	A	88	76

A - Pico de difração ausente

Tabela IV.13 - Valor da função SKM para as amostras dos catalisadores

Catalisador	SKM/λ (nm)				
	320/275	377/413	600	645	715
NSA - 1	0,0296	0,0241	0,0159	0,0164	0,0121
NSA - 2	0,1137	0,0576	-	0,0376	0,0331
NSA - 3	0,0946	0,0651	-	0,0487	0,0509
NSA - 4	0,3363	0,0231	-	0,1690	0,1535
NSA - 5	0,0617	0,0500	-	0,0341	0,0285

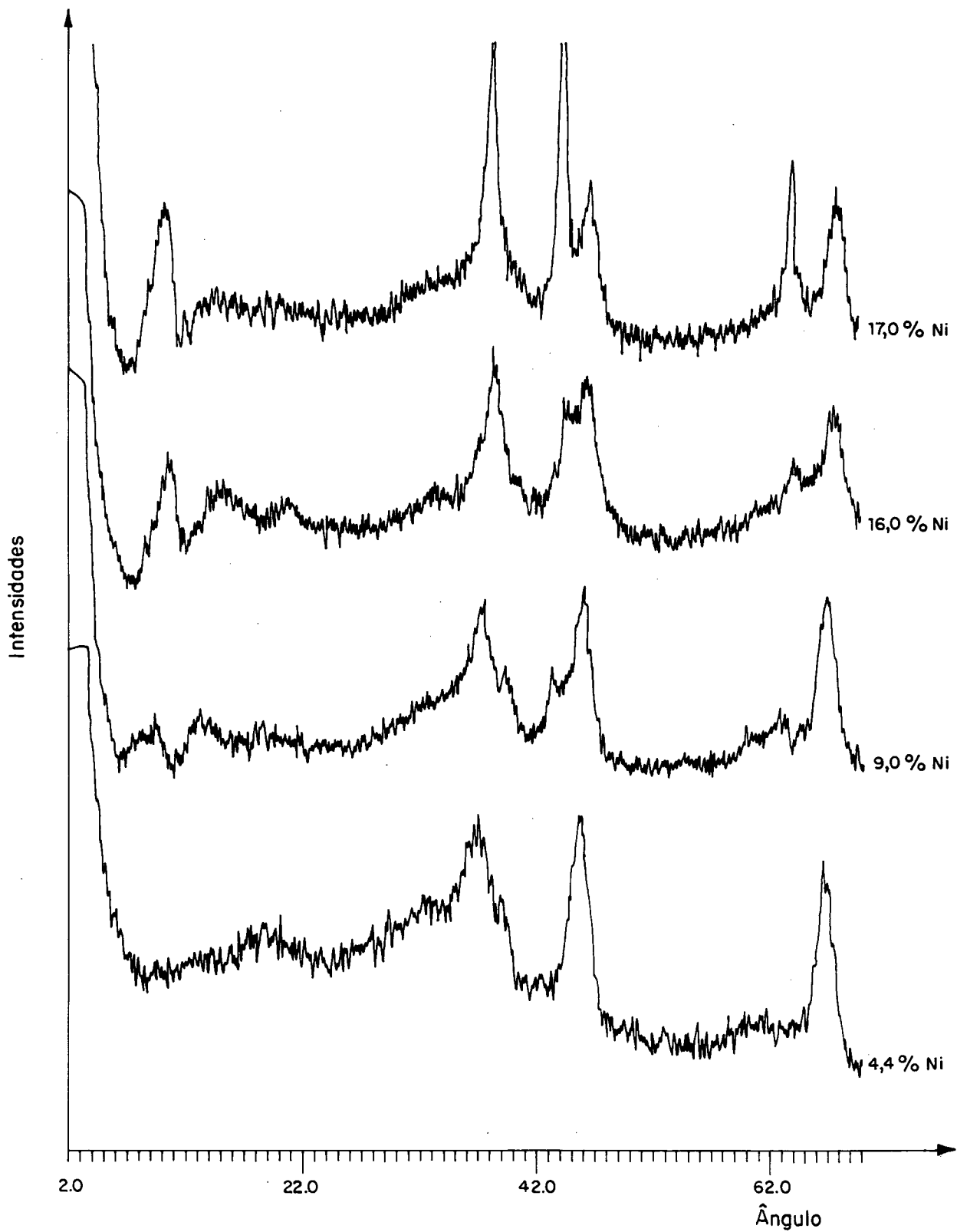


Figura IV.18 - Espectro de DRX dos Catalisadores de Ni / γ - Al_2O_3

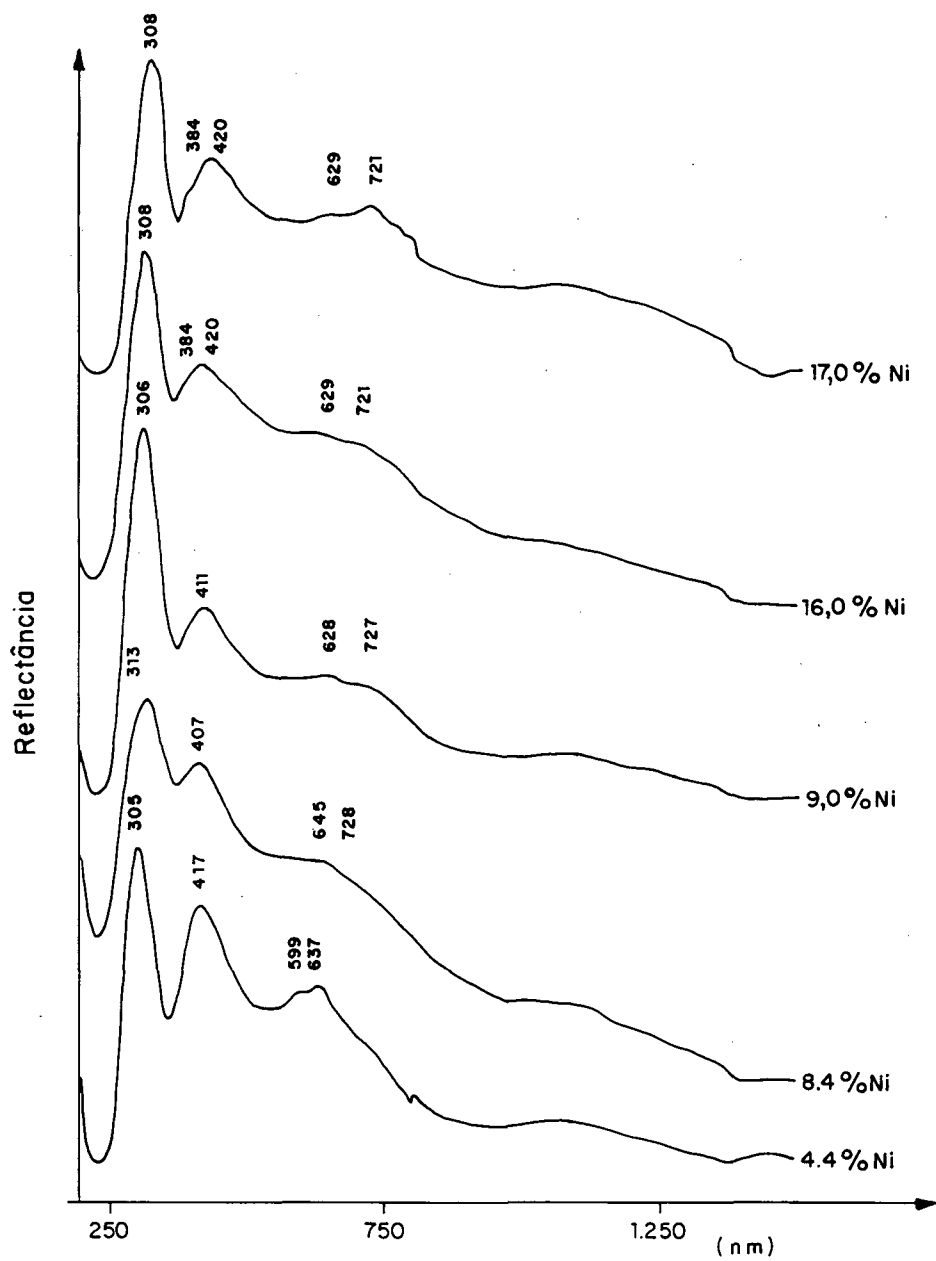


Figura IV. 19 – Espectro de DRS dos Catalisadores de Ni / γ Al₂O₃

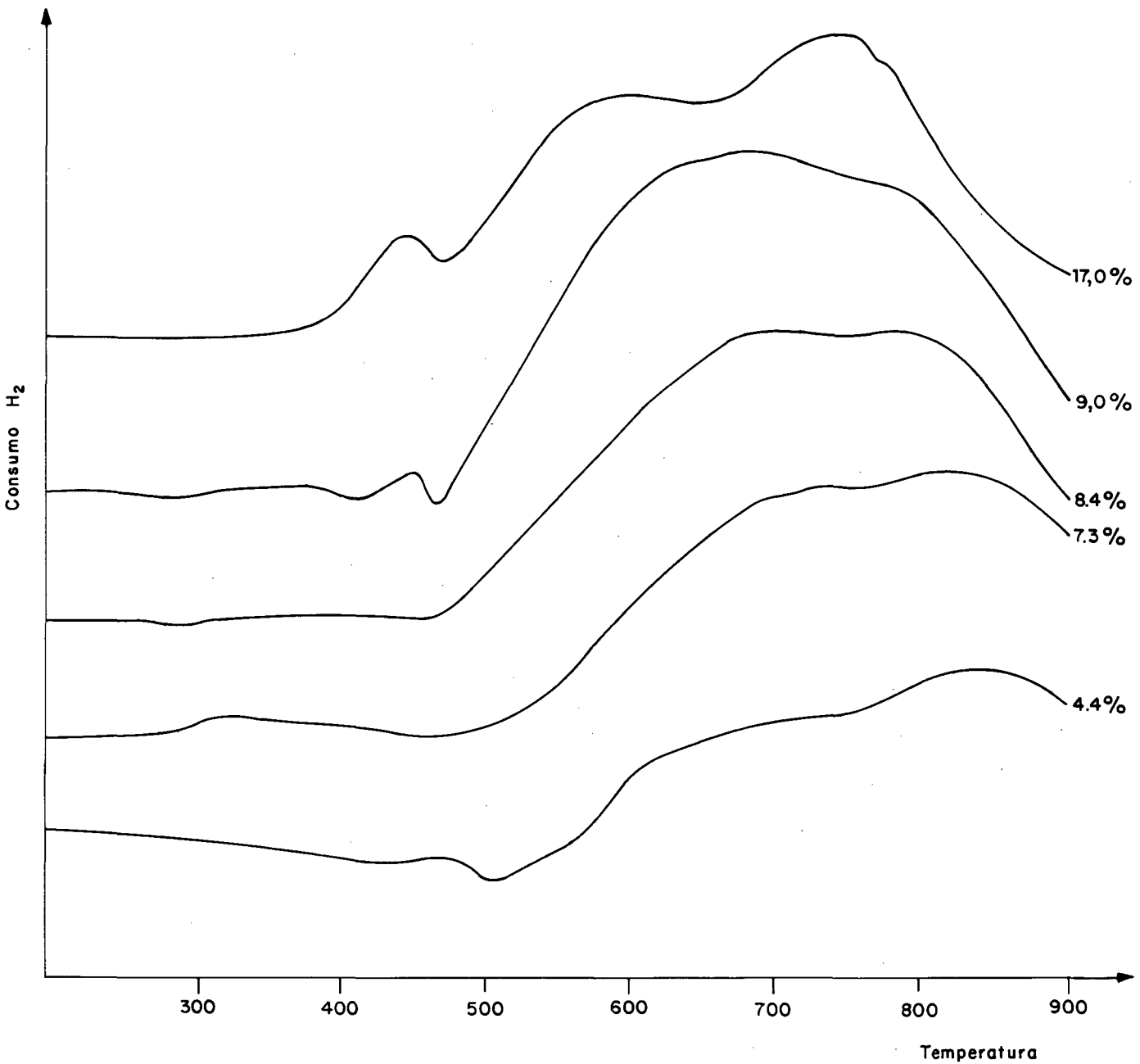


Figura IV.20 — Perfis de RTP dos Catalisadores de Ni / γ -Al₂O₃.

bandas características do óxido de níquel mássico. Como se pode observar pelos máximos de absorção a 381, 420 e 721 nm.

Estes resultados podem ser vistos na tabela IV.14 e na figura IV.19.

- **Redução a Temperatura Programada (RTP)**

Condições de análise

Aparelho: Equipamento tradicional de RTP

Gás: Mistura de Ar + H₂ (1,75%)

T_{final} = 900°C

ΔT = 10°C/min

V_{Ar + H₂} = 30 ml/min

Resultados:

Observamos a presença, de pelo menos, três espécies de níquel quimicamente diferentes, muito bem caracterizados pela presença de três picos de redução, nas temperaturas de 450, 630 e acima de 800°C respectivamente, na amostra de catalisador a 17,0% Ni. Nos catalisadores com concentração metálica de 9,0% Ni observamos a presença dos mesmos picos. O pico encontrado a temperatura de 830-860°C nos perfis de redução de todos os catalisadores foi associado com a redução do aluminato de níquel, espécie altamente refratária. O perfil achatado dos RTPs foi associada a difícil redutibilidade das espécies químicas de níquel suportadas em γ-alumina. Os resultados dos ensaios de RTP podem ser vistos na figura IV.20 e na tabela IV.14.

Tabela IV.14 - Resultados do TPR

CATALISADOR	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tm3 (°C)	α %
NSA-1 (H ₁ - 4,4% Ni)	585	679	874	88,2
NSA-2 (H ₁ - 9,0% Ni)	462	700	823	125,7
NSA-3(H ₁ - 17,0% Ni)	454	629	800	132,0
NSA-5 (H ₂ - 8,4% Ni)	383	761	847	100,0
NSA-6 (H ₁ - 7,3% Ni)	420	750	840	125,7
NSS (SiO ₂ - 10,0% Ni 1,5% Cr)	325	400	548	100,0

- **QUIMISSORÇÃO DINÂMICA**

A técnica da quimissorção dinâmica consistia no rápido resfriamento/aquecimento de um catalisador reduzido, a uma determinada temperatura fixa, na presença de uma mistura de Ar + H₂. O rápido resfriamento/aquecimento geram um pico de adsorção e dessorção respectivamente, e a área do pico de adsorção nos permite estimar a área metálica do catalisador, a dispersão e o tamanho do cristalito metálico. Justificou-se o uso da área do pico de adsorção nos cálculos, devido ao fato da quantidade de hidrogênio adsorvido irreversivelmente ser muito pequena em relação a de hidrogênio adsorvido reversivelmente, podendo portanto ser desprezado. Esta aproximação só é válida para o níquel metálico.

Os resultados dos cálculos de quimissorção e os perfis de adsorção e dessorção podem ser vistos na tabela IV.15 e nas figuras IV.21, IV.22, IV.23, IV.24, IV.25, IV.26.

TABELA IV.15 - RESULTADOS DA QUIMISSORÇÃO

CATALISADOR	S _{NI} (m ² /g . NI)	D _{NI} (%)	\bar{d} (nm)
NSA-1 (H ₁ - 4,4% Ni)	46,75	7,00	14,46
NSA-2 (H ₁ - 9,0% Ni)	49,20	7,38	13,71
NSA-3(H ₁ - 17,0% Ni)	44,73	6,67	15,17
NSA-5 (H ₂ - 8,4% Ni)	36,48	5,47	18,50
NSA-6 (H ₁ - 7,3% Ni)	62,90	9,45	10,71
NSS (SiO ₂ - 10,0% Ni, 1,5% Cr)	26,00	3,90	25,90

Tred = 400°C

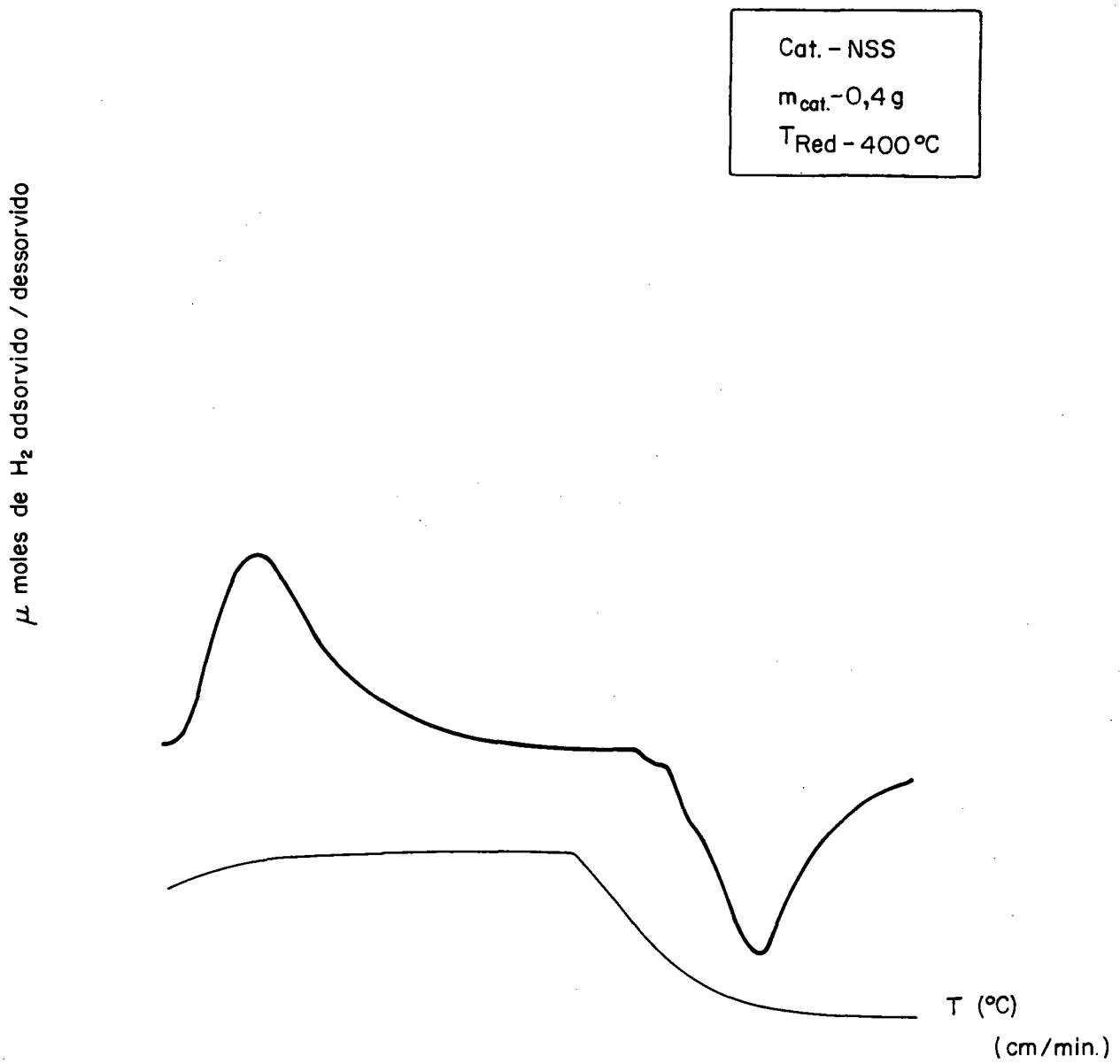


Figura IV. 21 - Picos de Adsorção e Dessorção do Catalisador NSS

Cat. - NSA-1
 $m_{\text{cat.}} - 0,4 \text{ g}$
 $T_{\text{Red}} - 400^\circ\text{C}$

μ moles de H_2 adsorvido/dessorvido

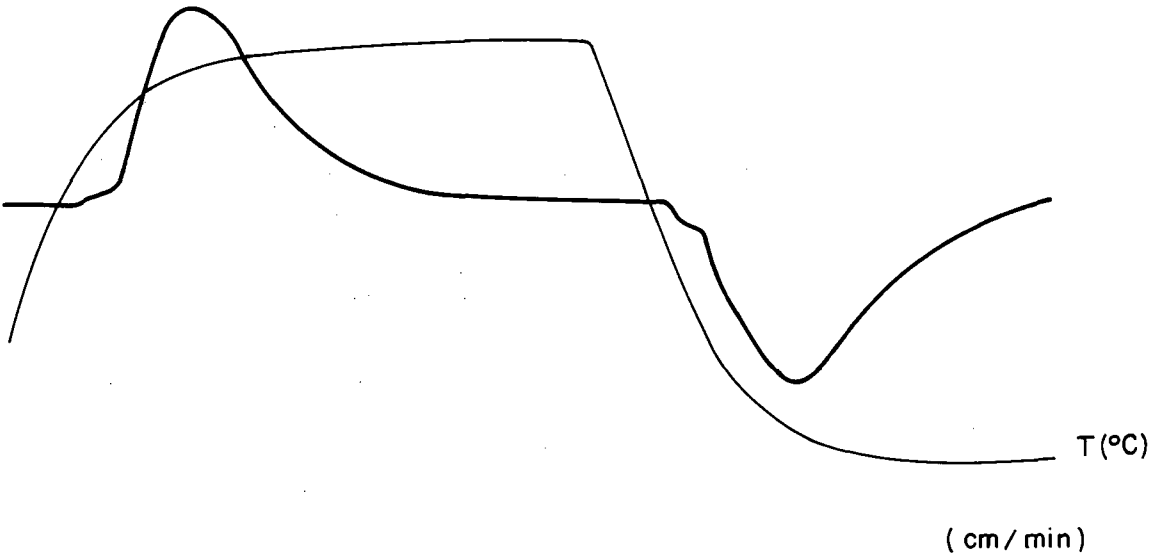


Figura IV.22 - Picos de Adsorção e Dessorção do Catalisador NSA-1

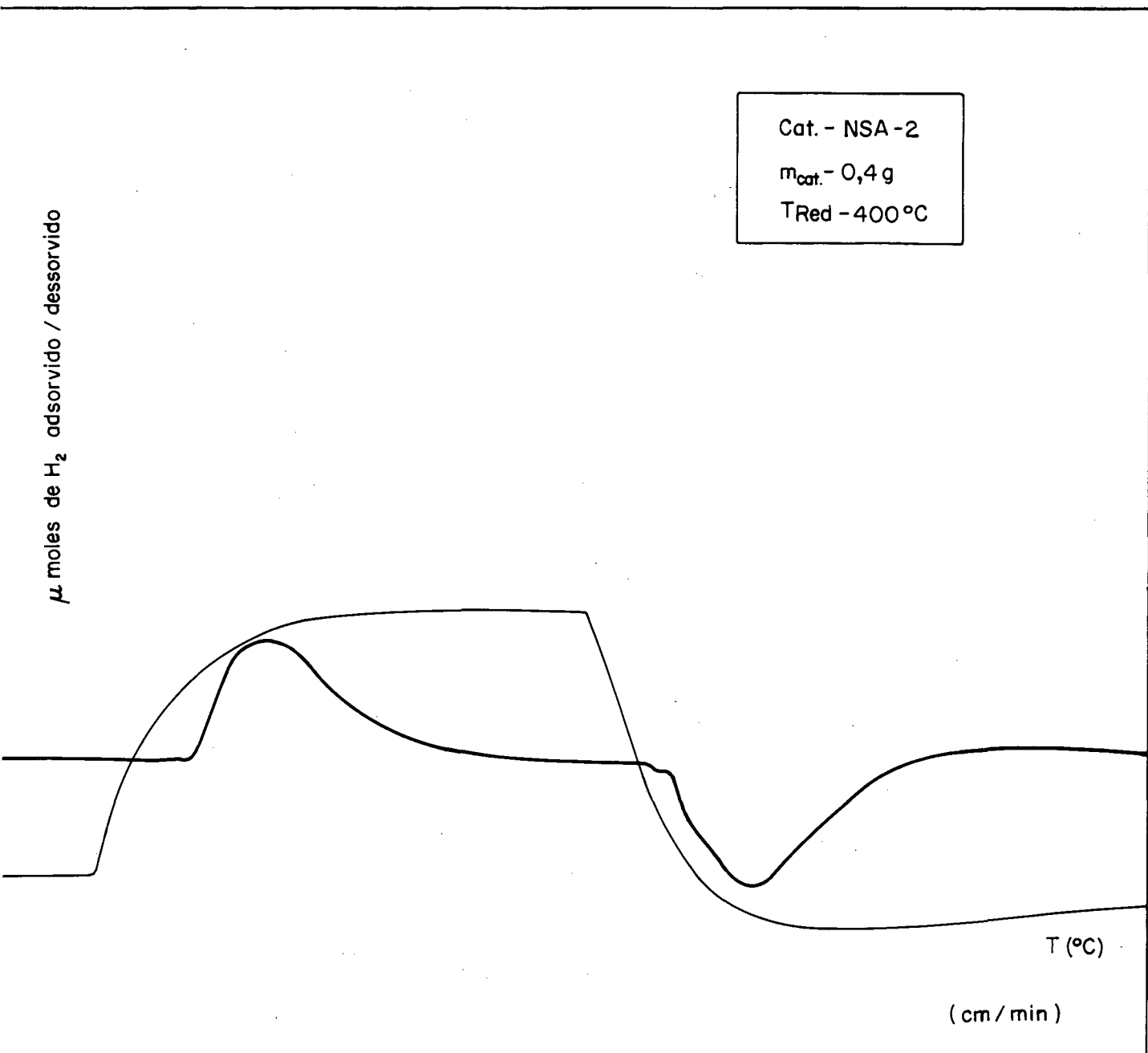


Figura IV.23 - Picos de Adsorção e Dessorção do Catalisador NSA-2

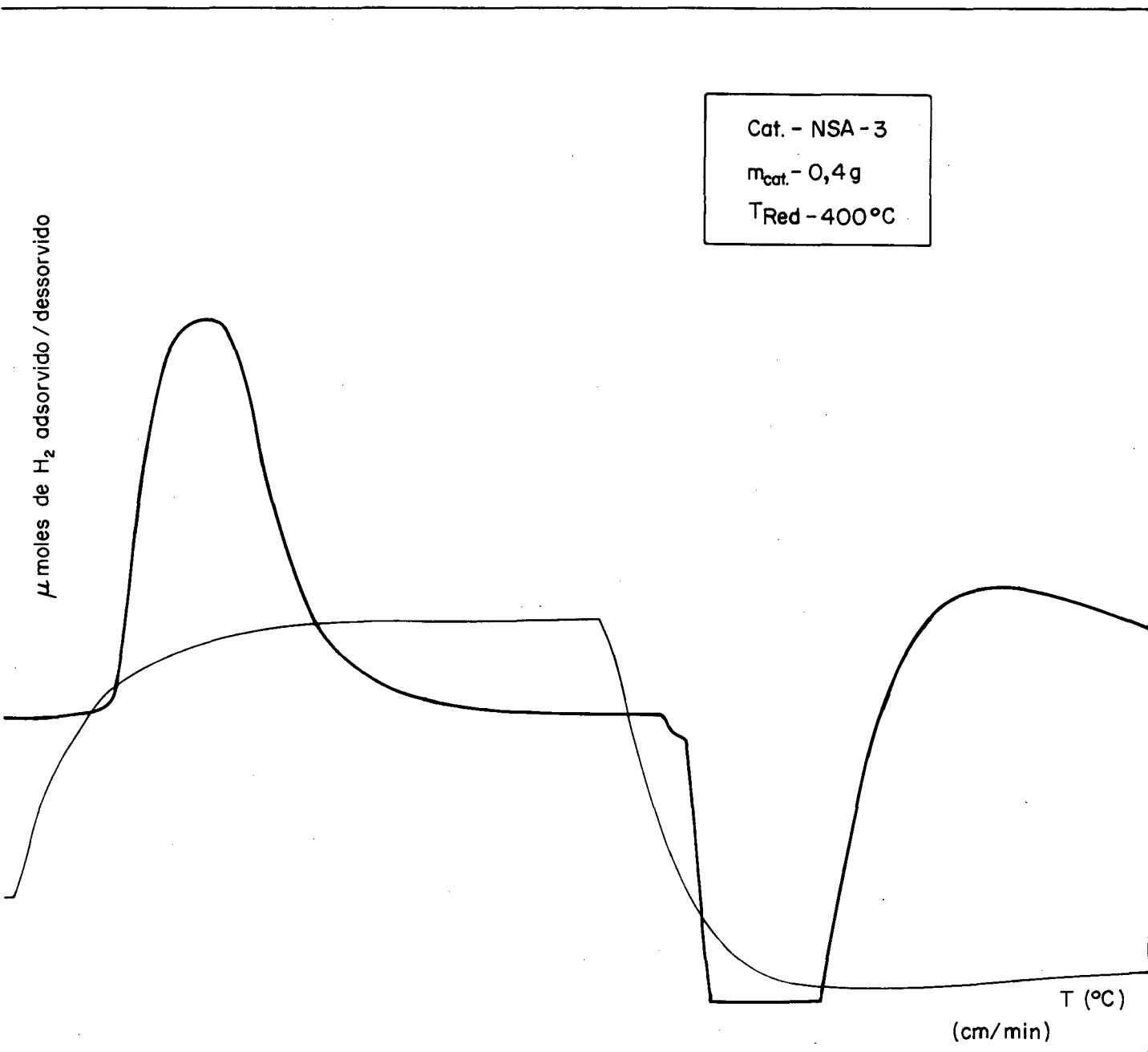


Figura IV.24 - Picos de Adsorção e Dessorção do Catalisador NSA - 3

μ moles de H₂ adsorvida / desorvida

Cat. - NSA-5

m_{cat.} - 0,4 g

T_{Red} - 400°C

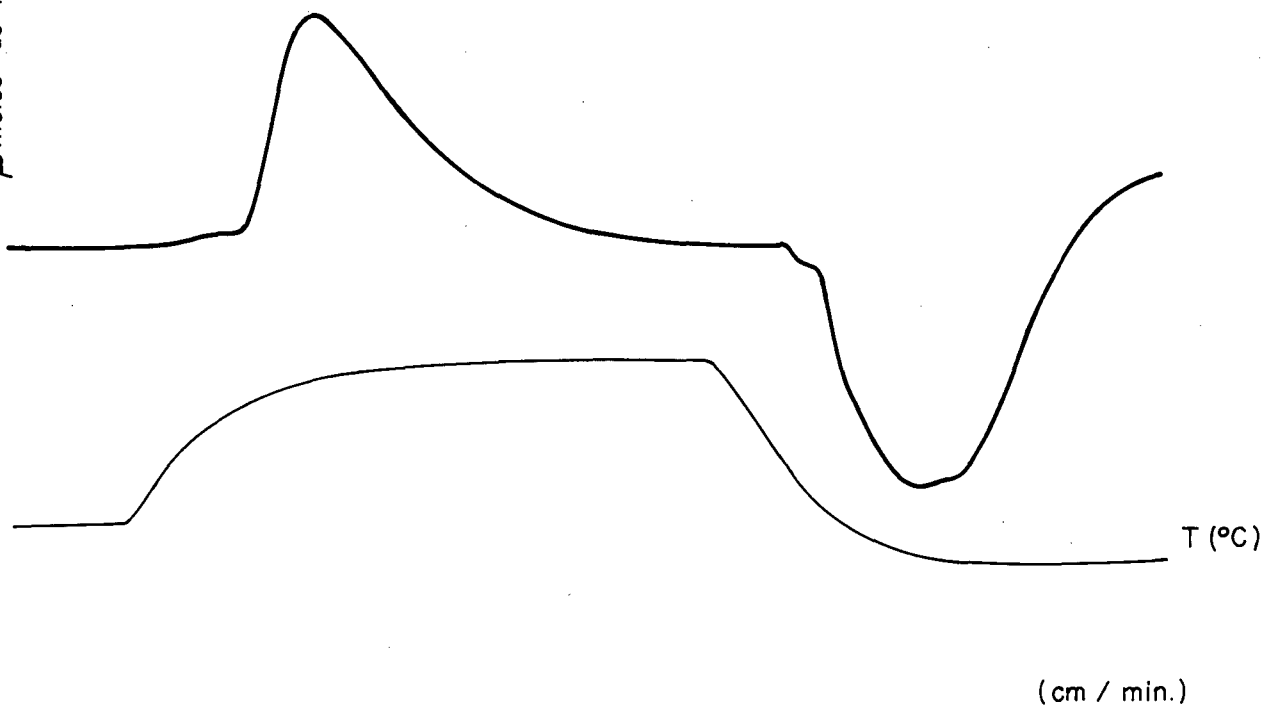


Figura IV. 25 - Picos de Adsorção e Desorção do Catalisador NSA-5

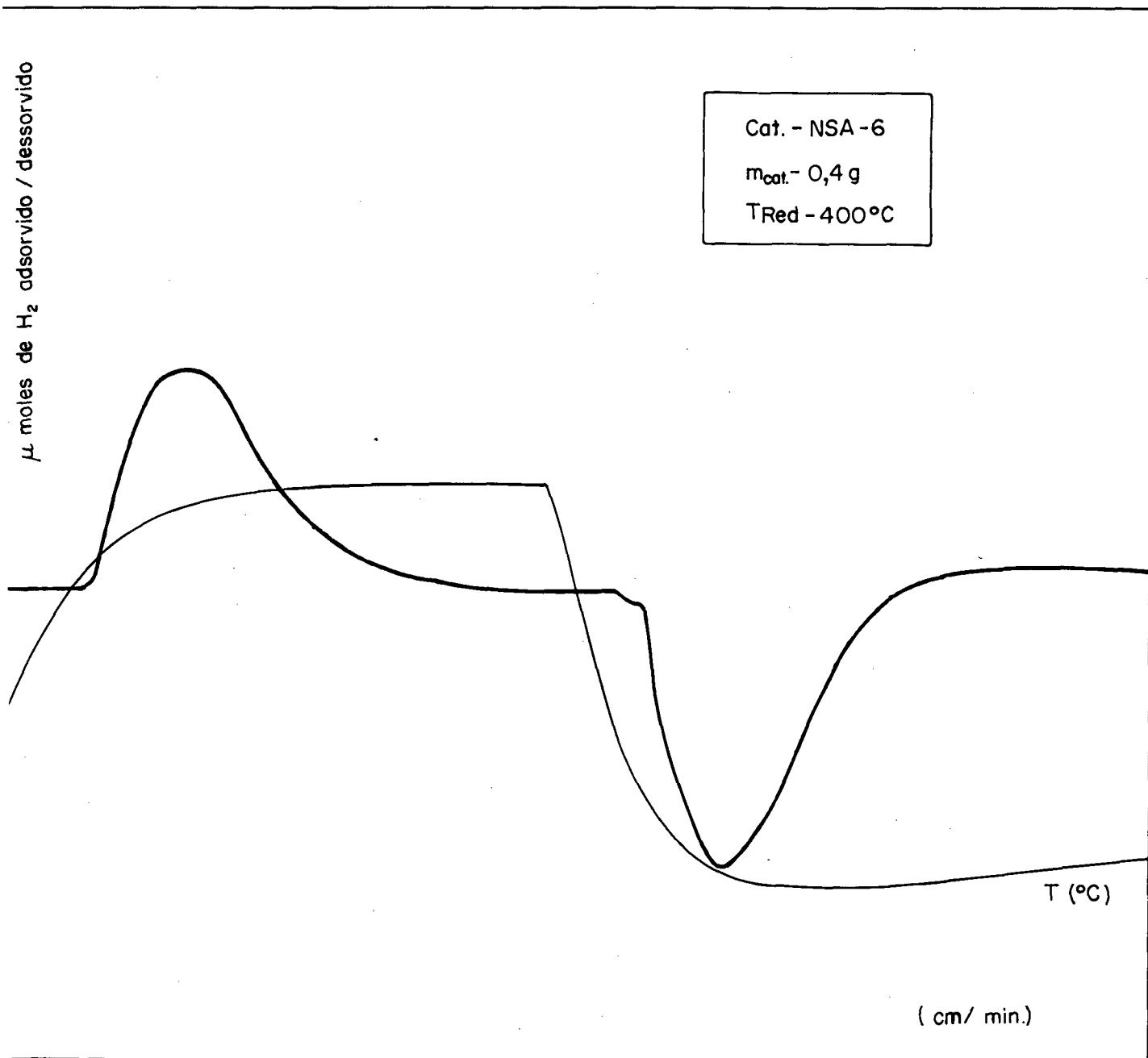


Figura IV. 26 - Picos de Adsorção e Dessorção do Catalisador NSA-6

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

V.1. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DO DRX, DRS e RTP

V.1.1. Introdução

A análise dos dados dos ensaios de caracterização, executados com o objetivo de determinar as espécies de Ni^{2+} presentes no catalisador, na forma óxido, evidenciou a presença de três espécies distintas de Ni^{2+} .

V.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Os resultados de DRX para os catalisadores de 9,0%, 16,0% e 17,0% de Ni demonstraram com muita clareza, a presença de NiO cristalino (devido existência das linhas de difração características de NiO). No catalisador a 17,0% de Ni as linhas de difração do NiO eram bastante intensas, evidenciando a presença de uma fase de NiO cristalino. No catalisador a 9,0% e 16,0% de Ni a pequena intensidade das linhas características do NiO indicavam a presença de apenas traços de óxido de níquel. A ausência das linhas de difração, características de NiO, no catalisador a 4,4% de Ni indicava a ausência de NiO cristalino nesta amostra. Em todas as amostras de catalisadores estavam ausentes as linhas características do aluminato de níquel (NiAl_2O_4) indicando a ausência de uma fase de NiAl_2O_4 cristalina, provavelmente devido a baixa temperatura de calcinação adotada (500°C) durante a etapa de preparação.

Estes resultados foram idênticos aos resultados obtidos por *DE BOKX*, *WASSEMBERG* e *GEUS* ⁽¹³⁾ que em amostras de catalisadores de níquel suportados em γ -alumina, com concentrações inferiores a 15,0% de Ni, não revelaram nenhuma linha de difração correspondente ao NiO. Estas linhas podiam ser distinguidas em amostras de maior concentração de níquel. Não houve evidência da presença de NiAl_2O_4 cristalino, dado este em contraste com o trabalho de *LoJacono* e

colaboradores ⁽⁹⁾ possivelmente devido a temperatura de calcinação mais baixa (500 versus 600°C) utilizada neste trabalho.

STUMBO, SCHMAL & FARO ⁽⁸⁾ observaram a presença das reflexões características de NiO cristalino nas amostras de 15,5% de Ni, e traços desta espécie na amostra com concentração de 8,4% de Ni. Não observaram em nenhuma das amostras a presença de NiAl₂O₄ cristalina.

LoJACONO, SCHIAVELLO & CIMINO ⁽⁹⁾ observaram a ausência das linhas de difração característica do NiO cristalino em todos os catalisadores com concentração abaixo de 7,56% de Ni. Foram detectados a presença das linhas características do NiAl₂O₄ cristalino, principalmente nos catalisadores de concentração mais baixa. Neste trabalho todos os catalisadores foram calcinados a 600°C.

V.1.3. Espectrometria de Refletância Difusa (DRS)

As conclusões chegadas com a análise dos dados de DRX foram reforçadas pelos resultados obtidos com o DRS. Submeteu-se a análise por espectrometria de refletância difusa as amostras com concentrações de 4,4%, 8,4%, 9,0%, 16,0% e 17,0% de Ni. Detectou-se bandas características de níquel em simetria octaédrico (O), tetraédrico (t) e bandas de transferência de carga. Para melhor descrever e interpretar dividimos o espectro de UV-Vis em três regiões: 220-350nm (região 1), 350-450 nm (região 2) e 450-750 nm (região 3). Na amostra de 4,4% de Ni foi observado, na região 1, uma banda a 305 nm, outra, na região 2 a, 417 nm e um dublete a 599,637 nm, superposto pela banda a 701 nm na região 3.

A banda em 305 nm e uma banda típica de transferência de carga, característica do NiO cristalino. Esta banda no espectro de NiO mássico ocorre a 320 nm e no espectro de NiO/ γ -Al₂O₃, aparece deslocada para menores comprimentos de onda (305 nm). Na região 2 a banda existente a 417 nm é característica de Ni (O), foi atribuída a transição $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ do Ni²⁺ em um campo de simetria octaédrico.

O dublete na região 3 a 599,637 nm era característico do espectro de NiAl₂O₄, típico de Ni (t), indicando a existência de uma fase tipo espinélio no NiO/ γ -Al₂O₃. Este dublete foi atribuída as transições $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ e $^3T_1 \rightarrow ^3T_1$ características do níquel em um campo de simetria octaédrica e tetraédrica respectivamente. A banda na região 3 a 701

nm e característica do espectro de NiO cristalino; a pequena intensidade desta banda indica que esta espécie se encontra em quantidades mínimas no catalisador a 4,4% de Ni.

As amostras de 8,4%, 9,0%, 16,0% e 17,0% de Ni apresentavam espectros com as mesmas bandas típicas do catalisador a 4,4% de Ni, só que as bandas características do óxido de níquel mássico (380, 420 e 720) são mais intensas mascarando o dublete característico da fase tipo espinélio presente na região 3. O aumento da intensidade das bandas características do NiO é uma clara indicação do aumento apreciável da fase NiO, no catalisador suportado, quando aumenta-se a concentração metálica. Podemos concluir portanto a presença de três espécies de Ni^{2+} no catalisador suportado na forma óxido; Ni^{2+} na forma de NiO cristalino, Ni^{2+} em sítios octaédricos e Ni^{2+} em sítios tetraédricos característicos de uma fase tipo espinélio. As conclusões obtidas pela análise dos espectros de DRS dos catalisadores de níquel estão firmemente baseados nos resultados dos trabalhos de:

SHEFFER, HEIJEING e MOUJLIN ⁽¹⁵⁾ que estudaram catalisadores de $NiO/\gamma-Al_2O_3$ e $NiO-WO_3/\gamma-Al_2O_3$ por DRS e DRX e encontraram uma espécie de Ni^{2+} octaédrica localizada na superfície do suporte e espécies tetraédricas e octaédricas localizados no interior do suporte.

LO JACONO, SCHIAVELLO e CIMINO ⁽⁹⁾ que estudaram catalisadores de níquel suportados em γ e η -aluminas empregando as técnicas de DRX, DRS e medidas magnéticas. Observaram a formação de um espinélio superficial. O grau de inversão do espinélio era afetado pela atmosfera de calcinação, pela concentração de níquel e pela natureza do suporte.

STUMBO, SCHMAL e FARO ⁽⁸⁾ estudaram catalisadores de $NiO/\gamma-Al_2O_3$ e $NiO-WO_3/\gamma-Al_2O_3$ por redução a temperatura programada DRS e DRX. Nos espectros de DRS dos catalisadores de $NiO/\gamma-Al_2O_3$ foram detectadas espécies de Ni^{2+} tetraédricos, octaédricos e de Ni^{2+} em um ambiente de NiO cristalino.

V.1.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A outra técnica de caracterização utilizada foi a redução a temperatura programada. Por essa técnica foram estudados catalisadores de concentração de 4,4%, 7,3%, 8,4%, 9,0% e 17,0% de Ni. O perfil de redução dos catalisadores de 9,0% e 17,0% de Ni era constituído de três picos de redução distintos, uma clara indicação da presença no catalisador de pelo menos três espécies de Ni²⁺ na forma óxida. O primeiro pico de redução, que aparece nos perfis de RTP das amostras de 9,0% e 17,0% de Ni, numa faixa de temperatura de 440 a 460°C, foi associado ao óxido de níquel cristalino, já bem caracterizado pelas técnicas de DRS e DRX. A menor redutibilidade dessa espécie com relação ao óxido de níquel mássico foi associado segundo *MOULIJN* e colaboradores (15) a interação de Ni²⁺ com o suporte, ou seja, a ligação Ni-O se tornava mais iônica, devido a presença, nas vizinhanças, dos íons Al³⁺, diminuindo a reatividade da fase cristalina de NiO, presente no catalisador suportado, frente ao hidrogênio. Outro dado que vem sustentar a hipótese de que o primeiro pico de redução estaria associado ao NiO cristalino é o aumento da área desse pico, quando a concentração de níquel no catalisador aumenta. Os resultados do DRX comprova o aumento da fase de NiO cristalino com o aumento da concentração de níquel no catalisador. Alguns pesquisadores como *ZIELINSKI* (11), *BOKX* e colaboradores (13) que estudaram catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃ utilizando a técnica de RTP obtiveram perfis de RTP constituídos por dois picos de redução indicando a presença de duas espécies de NiO, o livre e o fixo. O primeiro foi associado ao óxido de níquel cristalino e o segundo associado ao aluminato de níquel.

O segundo pico de redução, que nos catalisadores de 4,4% e 9,0% Ni apareciam em uma faixa de temperatura de 730-750°C, e no catalisador de 17,0% Ni na temperatura de 620°C, foi associado a presença de uma espécie de Ni²⁺ superficial, altamente dispersa ocupando sítios octaédricos e interagindo fortemente com o suporte.

Segundo *MOULIJN* e colaboradores (15) a presença de um pico de redução nesta faixa de temperatura era característica de uma espécie não cristalina. Hipótese esta confirmada pelas análises de DRX destes catalisadores, que não apresenta nenhuma linha característica dos compostos de níquel cristalino. A temperatura de redução superior ao do NiO mássico era devido a influência dos íons alumínio do suporte. A redução nesta faixa de temperatura foi associado a uma espécie de Ni²⁺ superficial altamente disperso. De acordo com os resultados das análises de DRS desse catalisador ele continha apenas espécies de Ni²⁺ em coordenação octaédrica.

A mesma conclusão chegaram *STUMBO, SCHMAL e FARO* ⁽⁸⁾ quanto as espécies de níquel que se reduziram na faixa de temperatura de 673-823K nos catalisadores de 2,6% e 8,4% Ni. Os difractogramas de raios X não demonstraram a presença de NiO cristalino no catalisador de 2,6% e apenas traços no catalisador de 8,4% Ni, indicando portanto a presença de espécies óxidas de níquel altamente dispersas.

O terceiro pico de redução que ocorria na faixa de temperatura de 800 a 900°C nos catalisadores de 4,4% e 9,0% Ni, e na faixa de 690 a 800°C no catalisador de 17,0% Ni foi associado ao Ni²⁺ em um sítio tetraédrico característico de uma fase tipo espinélio.

Essas hipóteses eram fundamentas em primeiro lugar pela alta temperatura de redução dessa espécie, indicando tratar-se de um composto de níquel altamente refratário, característica típica do aluminato de níquel (NiAl₂O₄). A principal evidência que nos levou a esta interpretação, foi a presença nos espectros de DRS do dublete característico do Ni²⁺ em um sítio de simetria tetraédrica, indicação que confirma, a presença de uma fase tipo espinélio.

A menor temperatura de redução do catalisador a 17,0% Ni foi associado ao aumento do concentrado de níquel no catalisador pois segundo *DE BOKX e colaboradores* ⁽¹³⁾, quando NiO estava presente na amostra do catalisador, ocorria uma mudança do pico, para temperaturas mais baixas, devido ao efeito catalítico do níquel metálico reduzido sobre a redução do aluminato de níquel. Na figura V.1 podemos ver esquematicamente as diferentes fases que se formam sobre o suporte de γ -alumina.

Pudemos constatar a presença de partículas de NiO cristalino envolvido por uma camada da espécie óxido de níquel coordenada em sítios octaédricos através da seguinte operação: Redução do catalisador de 17,0% Ni até a temperatura de 550°C, seguido da passivação do mesmo, durante 10 minutos, por meio de uma mistura de O₂/He nessa temperatura. Após a passivação, a temperatura era abaixada para 25°C e se processava, novamente, uma redução até a temperatura de 800°C. Ocorreu um aumento, da área do pico de redução associado ao óxido de níquel, após a operação de redução - oxidação - redução. Esse comportamento era típico de partículas de

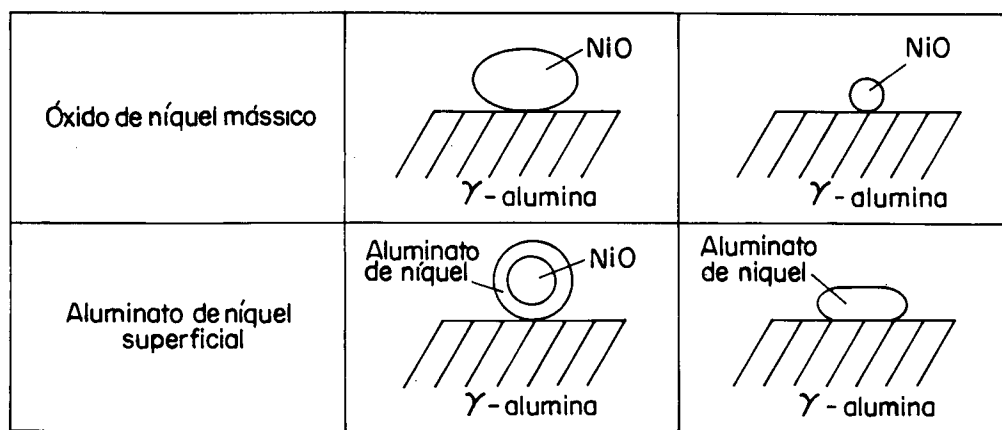


Figura V.1

Modelo esquemático das fases óxidas de níquel
no catalisador Ni/ γ -alumina

NiO cristalino envolvidos por uma tênue camada da espécie óxida de Ni²⁺ em coordenação octaédrica. Portanto o aumento da área do pico de redução do NiO cristalino foi atribuído a liberação das partículas de NiO cristalino encapsulados, após a primeira redução seguida da oxidação. Fato semelhante a este foi relatado por *KUBELKOVÁ e colaboradores* (10) que obtiveram um perfil de RTP de um catalisador de NiO/ γ -Al₂O₃ com um ombro, que foi atribuído a redução de grandes cristais de NiO, e uma temperatura máxima de redução de 750°C atribuído ao aluminato de níquel presente no topo destes cristais. *ZIELINSKI* (11) relatou no seu estudo morfológico de catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ presença de cristais de óxido de níquel envolvidos por uma camada de aluminato de níquel.

Do que foi exposto anteriormente podemos concluir que em catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃ existem três espécies óxidas de níquel: óxido de níquel (cristalino e amorfo), uma espécie óxida de Ni²⁺ em coordenação octaédrica, altamente dispersa e interagindo fortemente com o suporte, e uma espécie óxida de Ni²⁺ em coordenação tetraédrica caracterizando uma fase tipo espinélio.

V.2. INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES METÁLICAS

A influência da concentração metálica de níquel sobre a formação do HAL e HOL e suas respectivas seletividades, são mostradas nas curvas cinéticas e de seletividades das figuras V.2, V.3, V.4 e V.5.

Observamos que a conversão e a taxa inicial de reação aumenta com a elevação da concentração do níquel no catalisador suportado. Este aumento da taxa inicial é mais pronunciado com o aumento da concentração do catalisador de 4,4% para 9,0%, do que deste para a concentração de 17,0% Ni (figura V.2).

Verificamos que a seletividade, em relação ao produto intermediário, diminui ao se aumentar a concentração do catalisador suportado. Esta afirmação pode ser constatada, e melhor analisada, observando a tabela V.1, onde verificamos a variação sofrida pela seletividade, em relação ao produto intermediário, para isoconversão, fixa, com relação ao aumento da concentração metálica de níquel.

Observando a tabela V.1, verificamos que a seletividade, em relação ao produto intermediário, para isoconversão fixa, diminui com o aumento da concentração metálica. Este decréscimo da seletividade é mais pronunciado em graus de conversão mais elevados.

A área metálica, dispersão e diâmetro médio dos cristalitos, variam com o aumento da concentração metálica. A área metálica, aumenta com a concentração metálica até um percentual de cerca de 7,3%, e começa a declinar com concentrações de níquel superiores a esta. O diâmetro médio dos cristais aumenta com a concentração de níquel do catalisador (tabela IV.16, pág. 63).

Comportamento semelhante foi relatado na literatura por Zielinski (11) que observou que a área metálica, em catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃, aumentava até atingir um valor máximo em concentrações em torno de 20,0% de Ni, e declinava em concentrações mais altas. O diâmetro médio dos cristalitos permanecia praticamente constante até a concentração de 20,0% de Ni, aumentando sensivelmente para valores de concentrações superiores a esta.

V.2. INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES METÁLICAS

A influência da concentração metálica de níquel sobre a formação do HAL e HOL e suas respectivas seletividades, são mostradas nas curvas cinéticas e de seletividades das figuras V.2, V.3, V.4 e V.5.

Observamos que a conversão e a taxa inicial de reação aumenta com a elevação da concentração do níquel no catalisador suportado. Este aumento da taxa inicial é mais pronunciado com o aumento da concentração do catalisador de 4,4% para 9,0%, do que deste para a concentração de 17,0% Ni (figura V.2).

Verificamos que a seletividade, em relação ao produto intermediário, diminui ao se aumentar a concentração do catalisador suportado. Esta afirmação pode ser constatada, e melhor analisada, observando a tabela V.1, onde verificamos a variação sofrida pela seletividade, em relação ao produto intermediário, para isoconversão, fixa, com relação ao aumento da concentração metálica de níquel.

Observando a tabela V.1, verificamos que a seletividade, em relação ao produto intermediário, para isoconversão fixa, diminui com o aumento da concentração metálica. Este decréscimo da seletividade é mais pronunciado em graus de conversão mais elevados.

A área metálica, dispersão e diâmetro médio dos cristalitos, variam com o aumento da concentração metálica. A área metálica, aumenta com a concentração metálica até um percentual de cerca de 7,3%, e começa a declinar com concentrações de níquel superiores a esta. O diâmetro médio dos cristais aumenta com a concentração de níquel do catalisador (tabela IV.16, pág. 63).

Comportamento semelhante foi relatado na literatura por Zielinski ⁽¹¹⁾ que observou que a área metálica, em catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃, aumentava até atingir um valor máximo em concentrações em torno de 20,0% de Ni, e declinava em concentrações mais altas. O diâmetro médio dos cristalitos permanecia praticamente constante até a concentração de 20,0% de Ni, aumentando sensivelmente para valores de concentrações superiores a esta.

RADII (2) mencionou que, para catalisadores de níquel suportados em diatomita, o aumento da concentração de níquel provocava um aumento da área metálica sem, entretanto, alterar o tamanho da partícula.

RICHARDSON e DUBUS (6) compararam a distribuição dos tamanhos dos cristalitos em catalisadores de níquel suportados em sílica e alumina, preparados por precipitação homogênea. Para os catalisadores de níquel suportados em sílica, o aumento da concentração total de níquel provocava um alargamento da curva de distribuição do tamanho dos cristalitos, consequência do aumento do tamanho médio dos cristalitos, mas sem provocar o deslocamento do máximo da curva de distribuição para maiores valores. Nos catalisadores de níquel suportados em γ -alumina o máximo da curva se deslocava para maiores valores.

A dispersão, da mesma forma que a área metálica, sofria um aumento com a elevação da concentração até a concentração de 7,3% de Ni, decaindo para concentrações superiores a esta.

Comportamento semelhante foi relatado por *BARTHOLOMEU e FARRAUTO* (7) que observaram que, para catalisadores de níquel suportados em γ -alumina, a dispersão do níquel diminuía com o aumento da concentração.

O grau de redução dos catalisadores, apresentou um valor maior que 100,0% nos catalisadores de maior concentração de níquel. Este maior consumo de hidrogênio foi relacionado a ocorrência de migração de espécies de hidrogênio (átomos ou íons) da superfície metálica para a superfície do suporte (spillover), já que o nitrato de níquel foi decomposto durante a etapa de calcinação tendo em vista a temperatura de calcinação adotada (500°C) que garantia a decomposição total do nitrato a óxido de níquel.

Constatamos, apesar da ocorrência de spillover, que o grau de redução aumentava com a elevação da concentração.

O seguinte trabalho justificava as afirmações acima: *GARDES, PAJONK e TEICHENER* (14) demonstraram a ocorrência de spillover de hidrogênio de catalisadores de Ni/ γ -alumina para alumina pela evidência direta da presença de hidrogênio (ativo na hidrogenação do etileno a temperatura ambiente) sobre alumina que tinha sido posta em contato previamente com um catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

O aumento da atividade do catalisador estava intimamente relacionado com o aumento da área metálica, ou seja, o aumento do número de sítios ativos de hidrogenação.

A seletividade, em relação ao produto intermediário, diminui com a queda da dispersão, ou seja o aumento do tamanho médio dos cristais de níquel favorece a hidrogenação do aldeído saturado a álcool.

A seletividade, em relação aos produtos da reação esta relacionado com as características eletrônicas dos sítios (Capacidade doadora-receptora). Sabendo que tais reações de hidrogenação de aldeídos α , β insaturados, sobre catalisadores de níquel, parece envolver um intermediário negativo (hidrogenação da insaturação entre carbonos) e um intermediário positivo (na hidrogenação da carbonila), catalisadores onde prevalecem sítios com maior capacidade receptora, devem favorecer a estabilização do intermediário negativo, e portanto facilitar a hidrogenação da insaturação. O uso de catalisadores onde prevalecem sítios com maior capacidade doadora, favorecem a estabilização do intermediário positivo, facilitando a hidrogenação da carbonila.

Os sítios com maior capacidade receptora poderiam estar associados a redução da espécie óxida de níquel em coordenação octaédrica, caracterizado por DRS e RTP, que geraria espécies metálicas altamente dispersas e, interagindo fortemente com suporte. O número destes sítios não sofrem alterações consideráveis para concentrações acima de 10,0% de Ni. Supõe-se que os cristalitos de níquel gerados a partir dessa espécie óxida após a redução, teriam as suas propriedades eletrônicas sensivelmente alteradas, pela presença de partículas de alumina e aluminato de níquel na sua superfície.

A queda na seletividade do produto intermediário foi associado a um aumento no número de sítios com maior capacidade doadora com a elevação da concentração metálica do catalisador. Estes sítios seriam oriundos da redução do óxido de níquel mássico (caracterizados por DRX, DRS e RTP), que se formam com o aumento da concentração.

Resultados semelhantes foram encontrados por *SOUZA AGUIAR E SCHMAL* ⁽³⁾ que estudando a reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em reator de leito de lama verificaram que os catalisadores de maior acidez (onde prevalecem sítios com maior capacidade receptora) eram mais seletivos em relação ao produto intermediário.

KUBELKOVÁ e colaboradores (10) estudando as espécies de Ni²⁺ em catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃, por adsorção com monóxido de carbono, observaram nos catalisadores reduzidos, onde existiam cristalitos de níquel decorados com cristalitos de aluminato de níquel, uma alta fração de sítios Ni^{δ+} (polarizados positivamente). Estes sítios, situavam-se na fronteira entre o níquel metálico e o aluminato de níquel, e apresentavam uma deficiência local de elétron, induzida pelos oxigênios dirigidos em direção ao metal.

ZIELINSKI (11) verificou que a espécie de óxido de níquel fixo, que ele associou ao aluminato de níquel superficial quando sofria redução, além de produzir pequenos cristalitos de níquel gerava também alumina, que permanecia na superfície dos cristalitos de níquel. A presença da alumina tinha um vital efeito sobre as propriedades catalíticas do níquel.

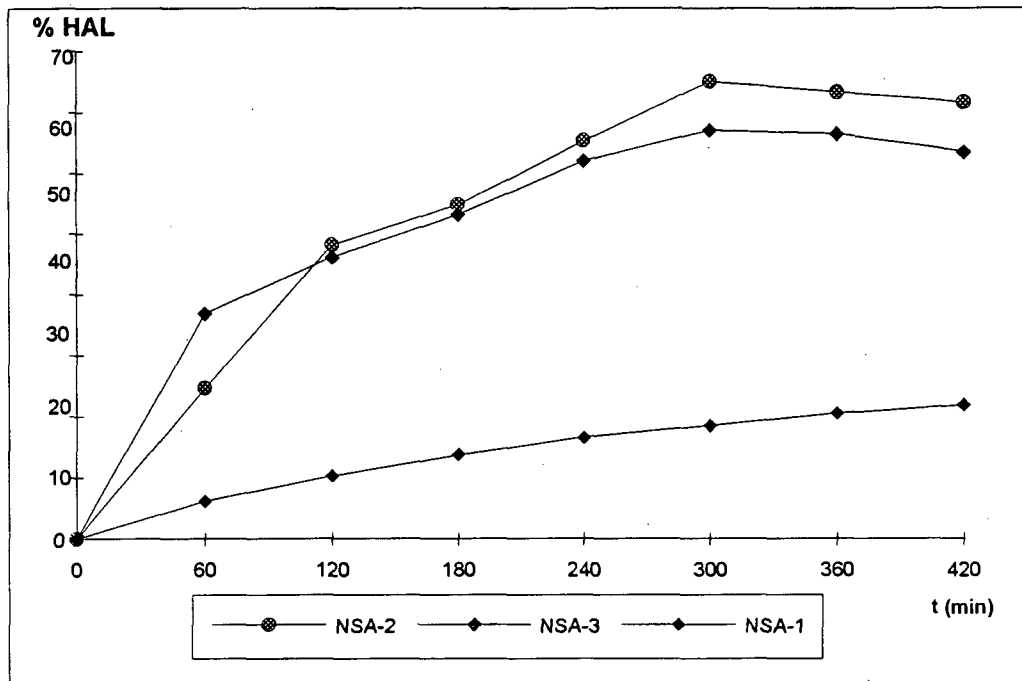
Podemos concluir então que o aumento da concentração metálica provocava um aumento da atividade catalítica, devido ao aumento do número de sítios ativos, e uma queda na seletividade em relação ao produto intermediário, devido ao aumento do número de sítios com maior capacidade doadora.

Tabela V.1

Influência da concentração metálica na seletividade a 130°C.

SELETIVIDADE CONVERSÃO (%) CATALISADOR	S _{HAI}	S _{HOI}	S _{HAI}	S _{HOI}	S _{HAI}	S _{HOI}
	30%		50%		70%	
NSA-1 (H1 - 4,4% Ni)	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
NSA-2 (H1 - 9,0% Ni)	0,98	0,02	0,98	0,002	0,96	0,04
NSA-3 (H1 - 17,0% Ni)	0,97	0,3	0,96	0,4	0,90	0,10

FIGURA V.2 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO METÁLICA SOBRE A FORMAÇÃO DE HAL

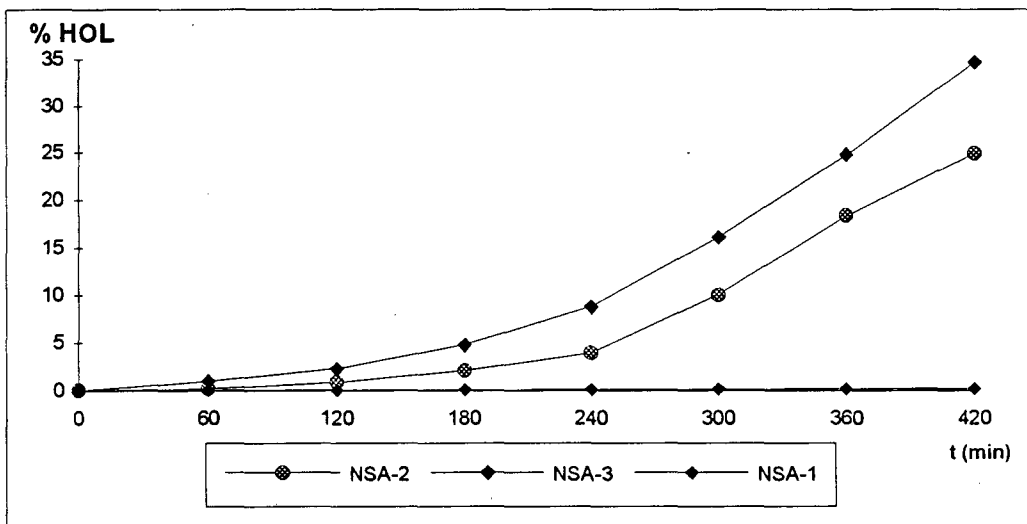


Tred = 400°C
Trea = 130°C

Suporte: Harshaw - 1

NSA-1: 4,4% Ni
NSA-2: 9,0% Ni
NSA-3: 17,0% Ni

FIGURA V.3 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO METÁLICA SOBRE A FORMAÇÃO DE HOL

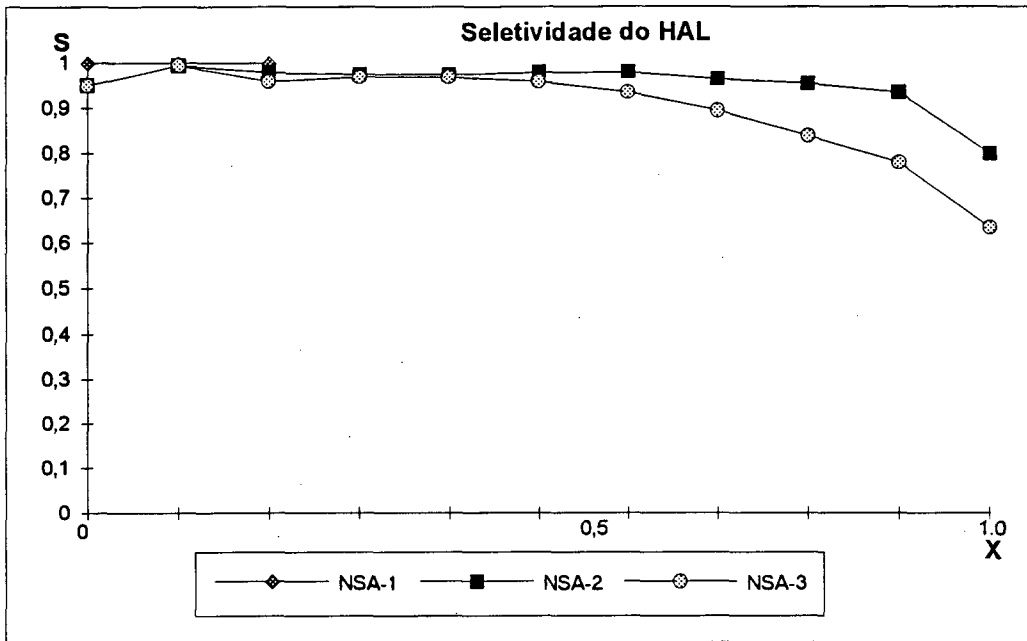


Tred = 400°C
Trea = 130°C

Suporte: Harshaw - 1

NSA-1: 4,4% Ni
NSA-2: 9,0% Ni
NSA-3: 17,0% Ni

FIGURA V.4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO METÁLICA SOBRE A SELETIVIDADE DO HAL

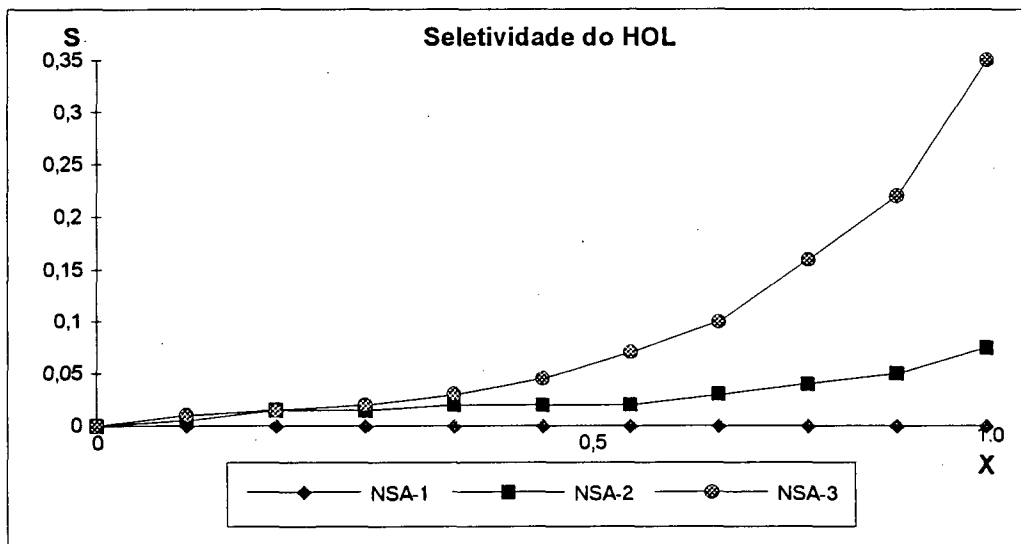


Tred = 400°C
Trea = 130°C

Suporte: Harshaw - 1

NSA-1: 4,4% Ni
NSA-2: 9,0% Ni
NSA-3: 17,0% Ni

FIGURA V.5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO METÁLICA SOBRE A SELETIVIDADE DE HOL



Tred = 400°C
Trea = 130°C

Suporte: Harshaw - 1

NSA-1: 4,4% Ni
NSA-2: 9,0% Ni
NSA-3: 17,0% Ni

V.3. CÁLCULO DO NÚMERO DE TURNOVER

O resultado dos cálculos da frequência de turnover podem ser vistos na tabela V.2.

Verificamos que na faixa de 10,70 a 15,71 nm de diâmetro, o número de turnover era praticamente constante, e para valores de diâmetro maiores que 15,71 nm a frequência de turnover diminuía por um fator de 2.

Pelos resultados obtidos, concluímos que a velocidade da reação era insensível a estrutura do catalisador.

Resultado semelhante a este foi encontrado por *DA SILVA e colaboradores* (4) que estudando a reação de hidrogenação de 2-etil-2-hexenal com catalisadores de Ni/SiO₂, verificou que os números de turnover para todos os catalisadores eram similares, assim como as energias de ativação aparentes. Significando numa primeira análise que a reação era insensível a estrutura do catalisador.

RADII (2) que estudou o efeito da redução e da preparação em catalisadores de Ni/diatomita na hidrogenação de 2-etil-2-hexenal, observou que para partículas com diâmetro acima de 70 nm, ocorria o aumento da frequência de turnover com a elevação do diâmetro da partícula.

Tabela V.2 - Cálculo do número de TURNOVER

CATALISADOR	S_p (m ² /gNi)	$r_i \times 10^2$ (gmol/g _{Ni} x min)	TON (s ⁻¹)	d (nm)
NSA-1 (H1 - 4,4% Ni)	46,75	1,1	0,155	14,46
NSA-2 (H1 - 9,0% Ni)	49,17	2,3	0,300	13,71
NSA-3 (H1 - 17,% Ni)	44,43	2,4	0,344	15,71
NSA-5 (H2 - 8,4% Ni)	36,48	0,5	0,100	18,50
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni - 120°C)	62,90	1,0	0,100	10,71
NSA-6 (H1 - 7,3% Ni - 140°C)	62,90	3,1	0,321	10,71
NSS (SiO ₂ - 10,0% Ni, 1,5% Cr)	26,00	0,8	0,200	25,90

T_{red} = 400°C

V.4. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

A influência da temperatura de reação sobre a formação de HAL e HOL e suas respectivas seletividades, podem ser vistas nas figuras V.6, V.7, V.8 e V.9.

Observamos um aumento da taxa inicial de reação, ao se aumentar a temperatura de reação de 120 para 140°C. As seletividades dos produtos intermediário e final não foram afetadas pelo aumento da temperatura. O aumento da atividade do catalisador, mensurado através da taxa inicial de reação, foi atribuído ao aumento sofrido pela velocidade específica da reação, quando a temperatura da mesma era elevada.

A constância da seletividade dos produtos da reação, em relação ao aumento da temperatura também é uma consequência do aumento da velocidade específica da reação. As velocidades específicas das reações de formação de ambos os produtos de reação elevam-se proporcionalmente quando a temperatura da reação era elevada mantendo a seletividade dos produtos de reação constante.

A partir das taxas iniciais de reação, calculados através das curvas cinéticas dos produtos de reação, foi possível calcular a energia de ativação da reação. A faixa de temperatura de trabalho utilizada foi de 120-140°C, os testes foram realizados utilizando o catalisador NSA-6. Os dados utilizados no cálculo se encontram na tabela V.3.

Tabela V.3 - Dados para o cálculo da energia de ativação

T (K)	r_{HAL} (gmol/gCat.min)	$\ln(r_A)$	$1/T$ (K ⁻¹)
393	$7,4 \times 10^{-4}$	-7,2	$2,54 \times 10^{-3}$
413	$21,1 \times 10^{-4}$	-6,2	$2,42 \times 10^{-3}$

$$E_A = 16,67 \text{ Kcal/mol}$$

O valor encontrado para a energia de ativação (16,67 Kcal/mol), é uma forte indicação de que a cinética da reação é controlada por uma reação química verdadeira. Resultados semelhantes a este foram encontrados na literatura para a hidrogenação do 2-etil-2-hexenal como:

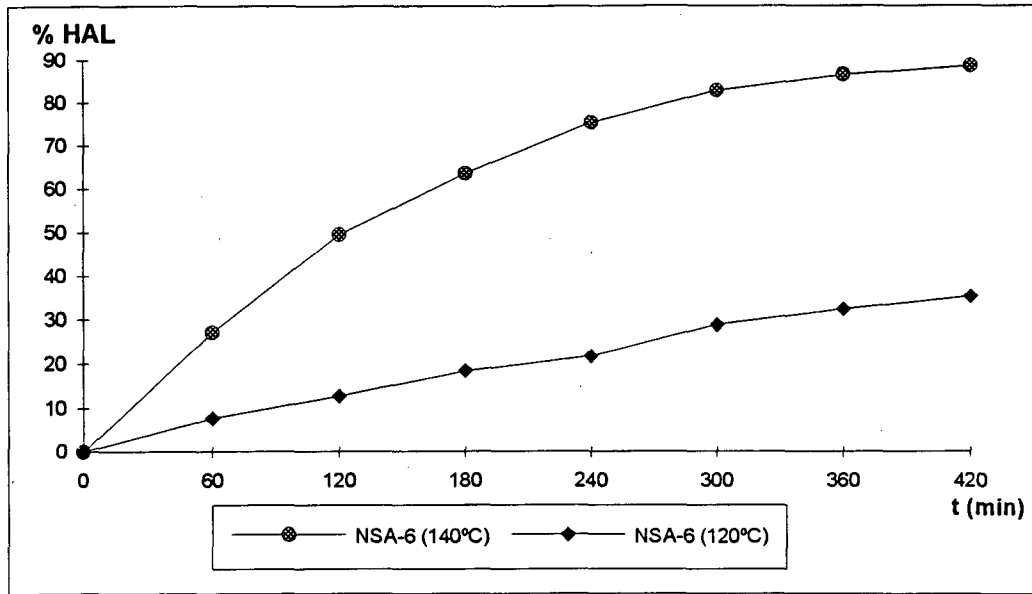
MACHO e POLIEVKA (21) que utilizando catalisadores de Pd/Al₂O₃, num intervalo de 60-150°C, encontraram um valor de 10,8 Kcal/mol para a energia de ativação.

ALMEIDA (1) utilizando catalisadores de Ni-Cr/celite, numa faixa de 110-140°C, encontrou um valor de 14 Kcal/mol.

RADII (2) utilizando catalisadores de Ni/diatomita, na faixa de 100-140°C (encontrou um valor de 17.6 Kcal/mol).

Podemos concluir que o aumento da temperatura de reação produzia um aumento da taxa inicial da reação provocado pelo aumento da velocidade específica da reação. A seletividade em relação ao produto intermediário e final permaneceu constante, pois as velocidades específicas das reações de formação de ambos os produtos de reação eram afetados proporcionalmente pela variação de temperatura. O valor da energia de ativação encontrado (16,67 Kcal/mol) está dentro da faixa de valores encontrada por outros trabalhos e é característico de uma reação controlada por uma etapa química verdadeira.

FIGURA V.6 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO SOBRE A FORMAÇÃO DE HAL

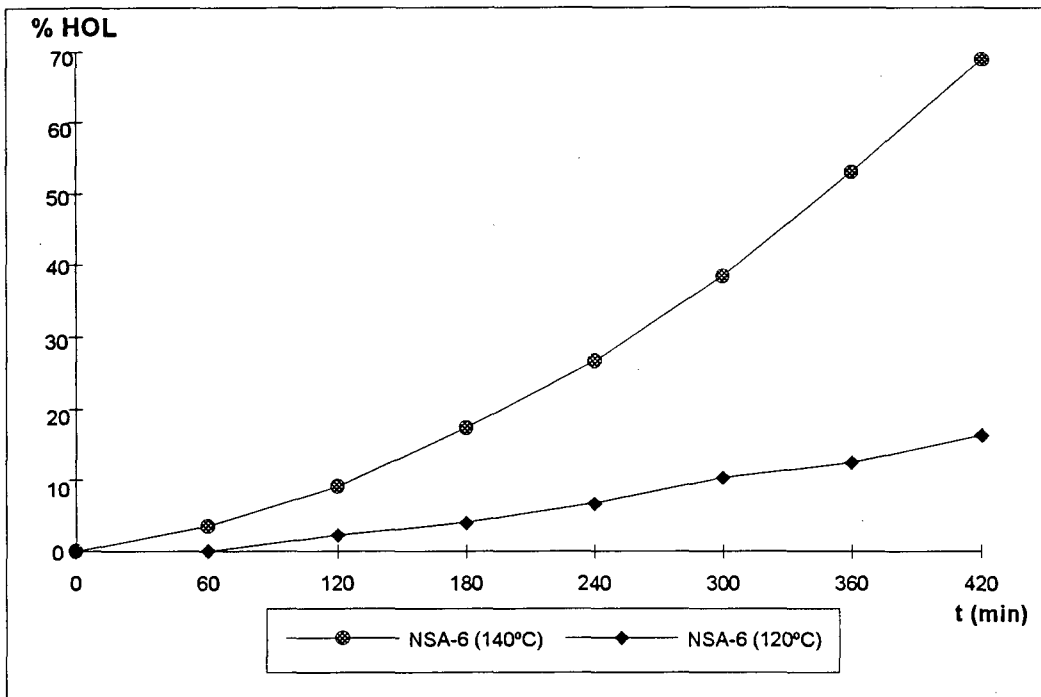


Tred = 400°C

NSA-6: 7,3% Ni

Suporte: Harshaw - 1

FIGURA V.7 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO SOBRE A FORMAÇÃO DE HOL

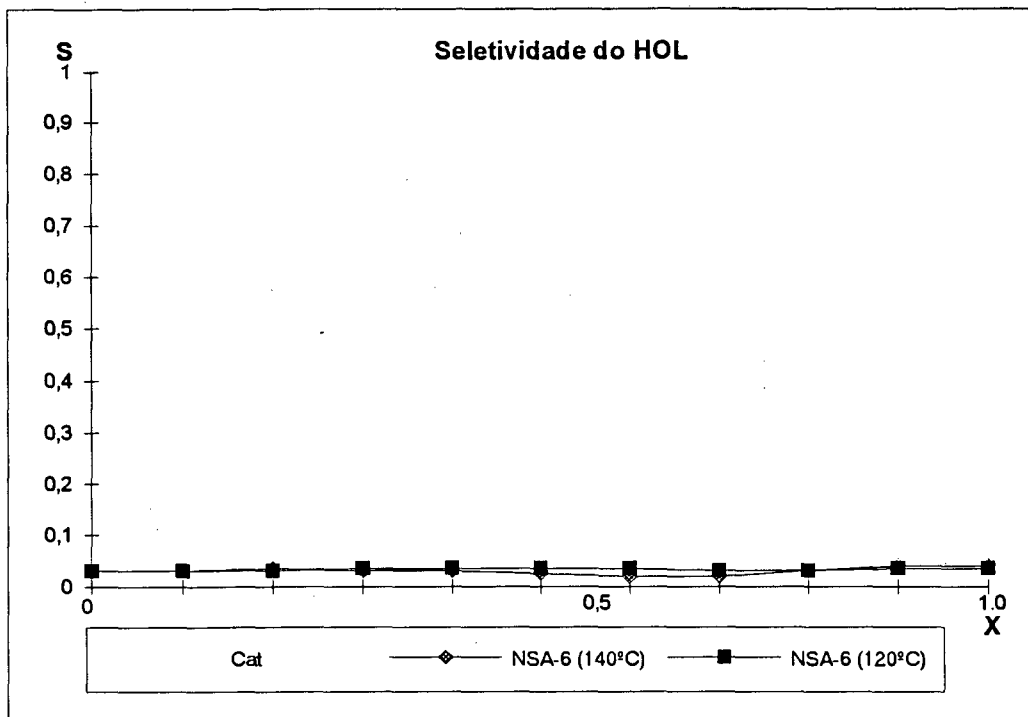


Tred = 400°C

NSA-6: 7,3% Ni

Suporte: Harshaw - 1

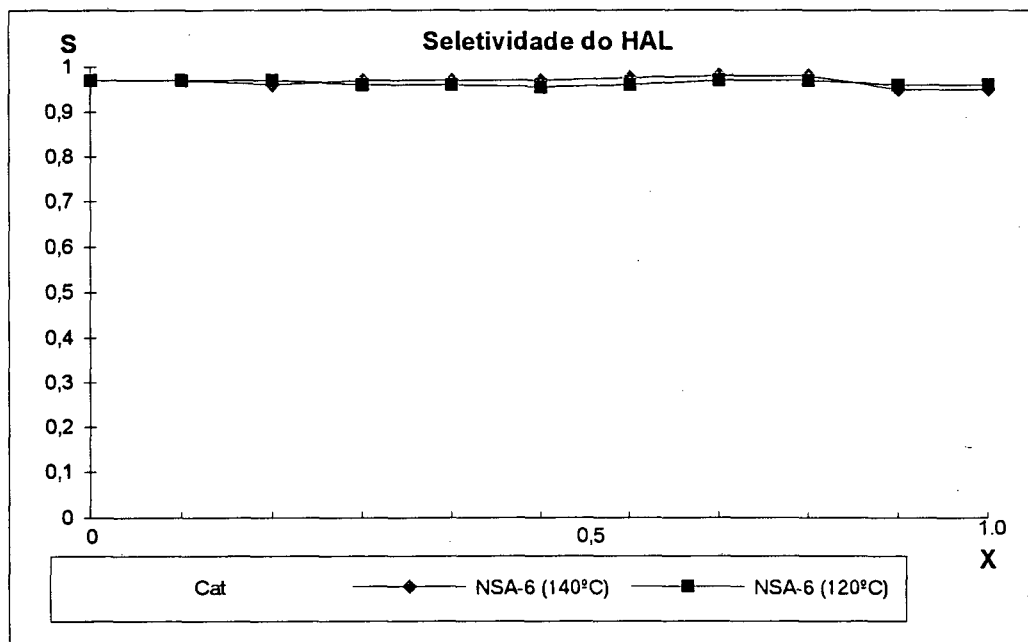
FIGURA V.8 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO



Tred = 400°C
Suporte: Harshaw - 1

NSA-6: 7,3% Ni

FIGURA V.9 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO



Tred = 400°C
Suporte: Harshaw - 1

NSA-6: 7,3% Ni

V.5. INFLUÊNCIA DO SUPORTE DE γ -ALUMINA

A influência do suporte de γ -alumina sobre a formação de HAL e HOL e suas respectivas seletividades podem ser vistas nas curvas cinéticas e de seletividades das figuras V.10, V.11, V.12, V.13, V.14, V.15, V.16, V.17.

Nos catalisadores preparados com suportes de γ -alumina da Harshaw, observamos um aumento da conversão e da taxa inicial de reação, ao utilizarmos o suporte com maior área superficial e maior grau de cristalinidade.

Verificamos que a seletividade, em relação ao produto intermediário, permanece constante.

O aumento da atividade do catalisador, preparado com o suporte de maior área superficial, foi atribuído a sua maior área metálica e dispersão.

A constância da seletividade foi atribuída a uma não alteração significativa nas características eletrônicas dos sítios do catalisador, com a modificação do suporte de γ -alumina.

No catalisador preparado com o suporte de γ -alumina sintetizado na UFSC, a partir do sulfato de alumínio, verificamos uma queda da taxa inicial da reação e da conversão, em relação ao catalisador, de mesma concentração metálica, preparado com o suporte de γ -alumina da Harshaw.

O catalisador preparado com o suporte de γ -alumina, sintetizado a partir do sulfato de alumínio, apresenta uma maior seletividade em relação ao produto intermediário.

Poucas afirmações puderam ser feitas com relação ao comportamento desse catalisador, pois devido a presença de sulfato ($\text{SO}_4^{-2} < 100 \text{ ppm}$) no suporte de γ -alumina, não foi possível mensurar a sua área metálica, dispersão, diâmetro médio dos cristalitos e nem realizar um ensaio de RTP, devido a possibilidade desta amostra contaminar a aparelhagem.

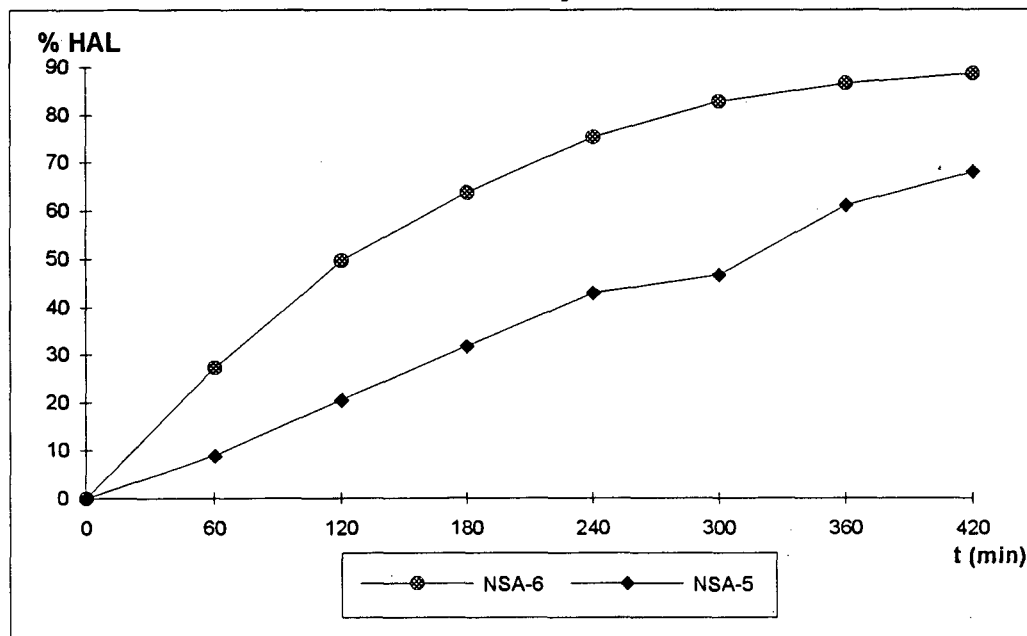
Acreditamos que a baixa atividade, e conversão e a alta seletividade deste catalisador, em relação ao produto intermediário, estava relacionada a desativação provocada pela redução SO_4^{-2} a S^{-2} durante a etapa de ativação do catalisador.

Acreditamos que a baixa atividade, e conversão e a alta seletividade deste catalisador, em relação ao produto intermediário, estava relacionada a desativação provocada pela redução SO_4^{2-} a S^{2-} durante a etapa de ativação do catalisador.

Outro fato de relevância foi a desordenação da estrutura cristalina do suporte, observado no espectro de DRX do catalisador na forma óxido, e a pequena intensidade dos picos de difração características do NiO, fato este anormal para catalisadores nesta faixa de concentração.

Do que foi exposto anteriormente podemos concluir que o suporte de maior grau de cristalinidade favorece a formação de cristais de níquel de pequenas dimensões e altamente dispersos sobre a superfície do suporte. Um resultado semelhante foi relatado por CHEN e colaboradores (12) que estudando o efeito do suporte de γ -alumina sobre as propriedades de catalisadores de níquel, demonstrou que duas espécies de níquel podiam existir sobre o suporte de γ -alumina: um níquel superficial e um níquel incorporado.

FIGURA V.10 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA SOBRE A FORMAÇÃO DE HAL

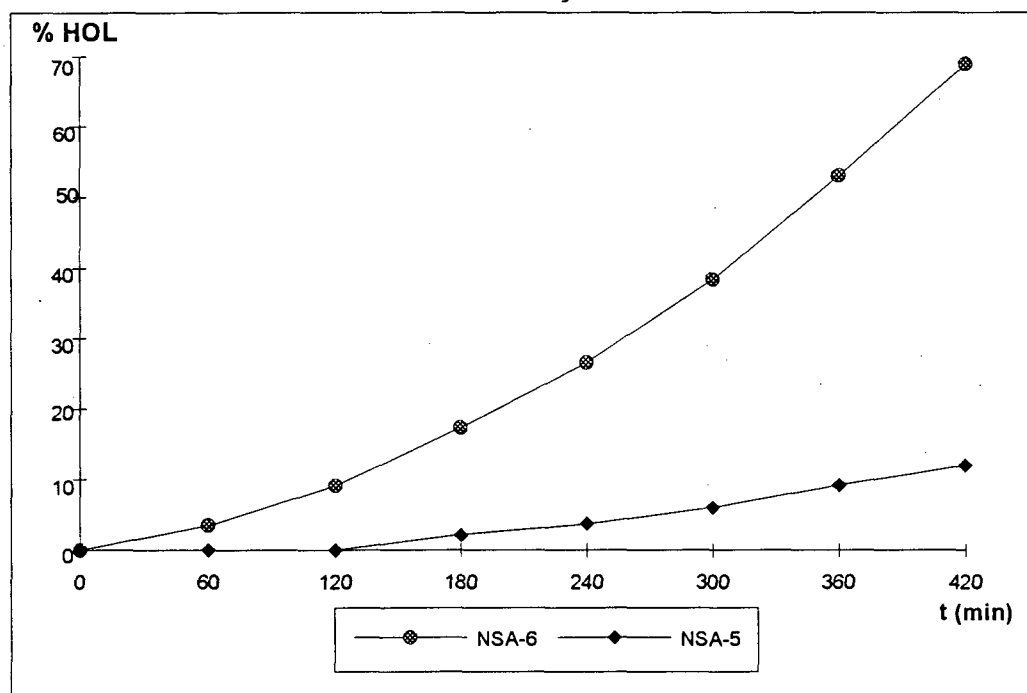


Tred = 400°C
Trea = 140°C

H1: Harshaw - 1
H2: Harshaw - 2

NSA-5: H2 - 8,4% Ni
NSA-6: H1 - 7,3% Ni

FIGURA V.11 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA SOBRE A FORMAÇÃO DE HOL



Tred = 400°C
Trea = 140°C

H1: Harshaw - 1
H2: Harshaw - 2

NSA-5: H2 - 8,4% Ni
NSA-6: H1 - 7,3% Ni

FIGURA V.12 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA

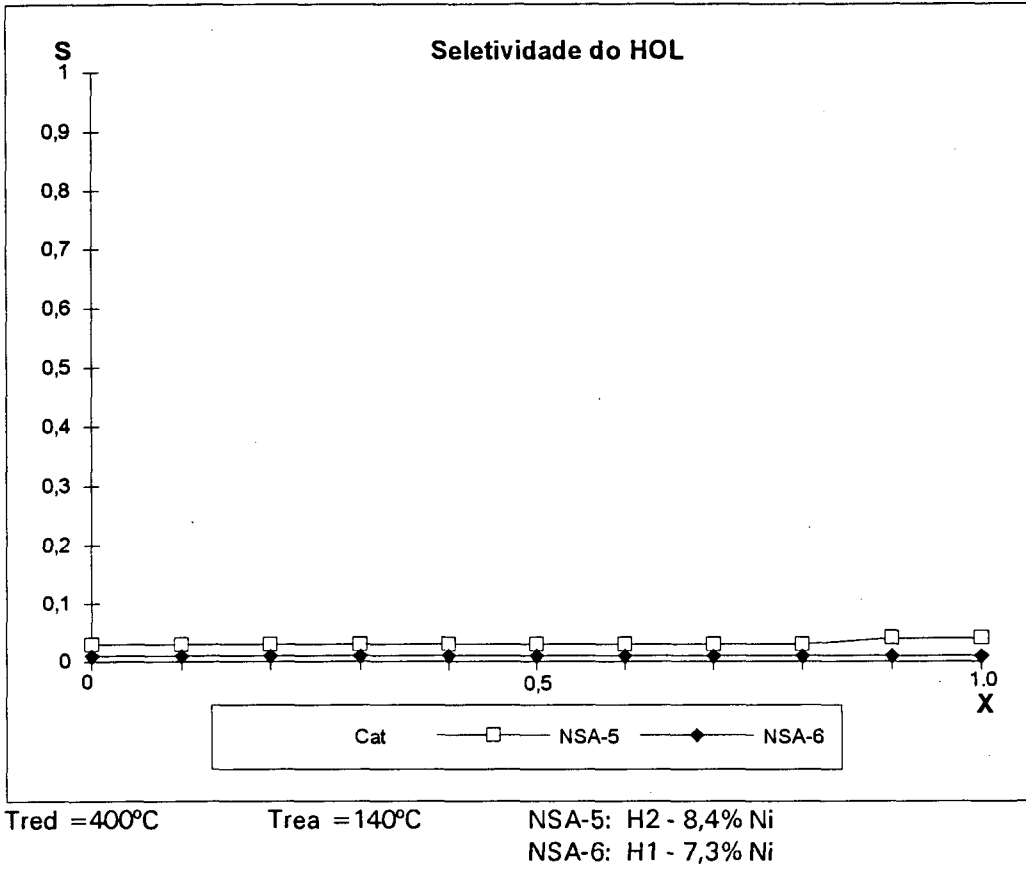


FIGURA V.13 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA

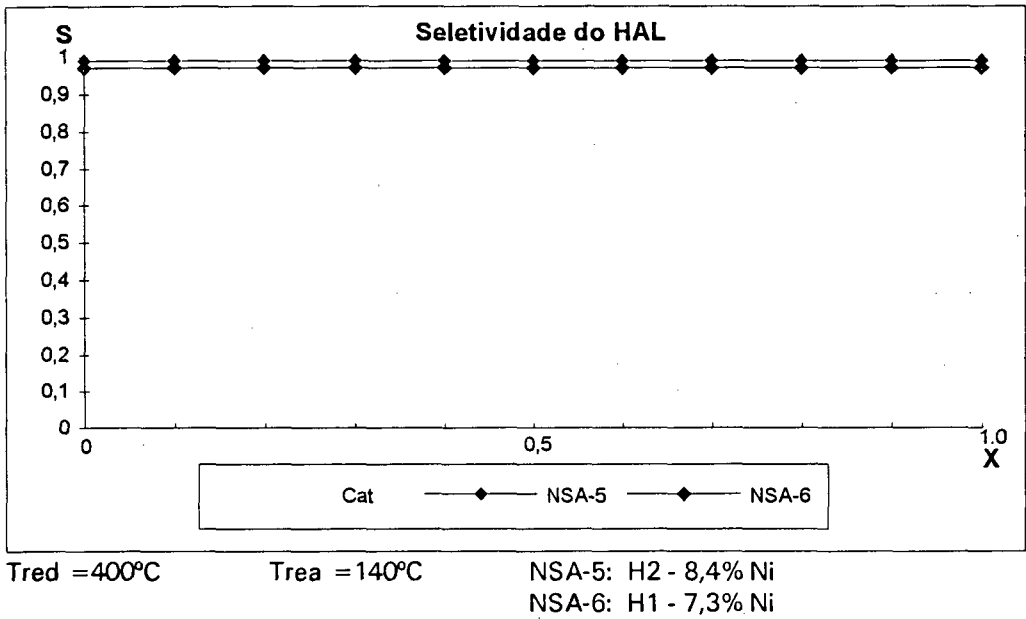
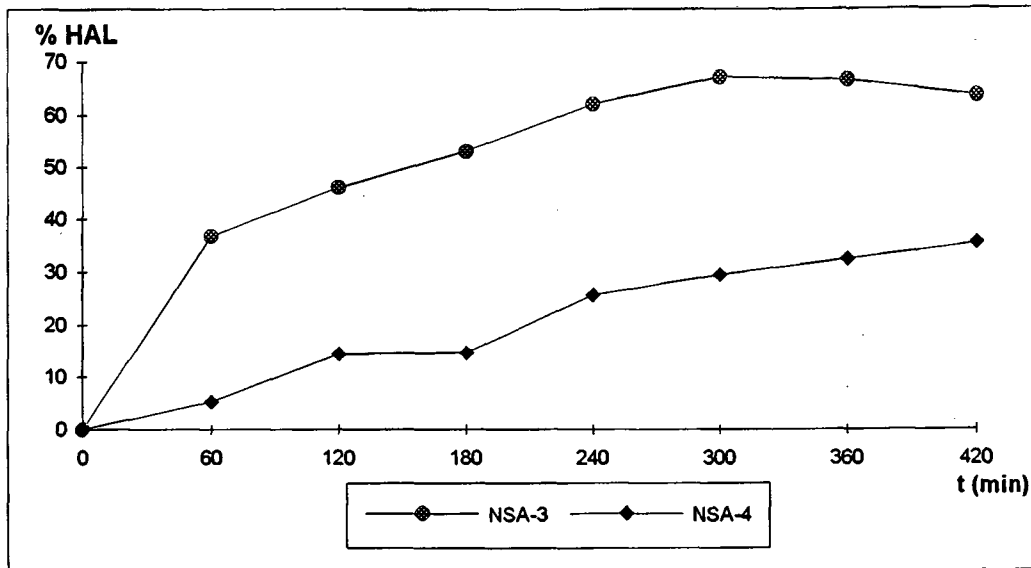


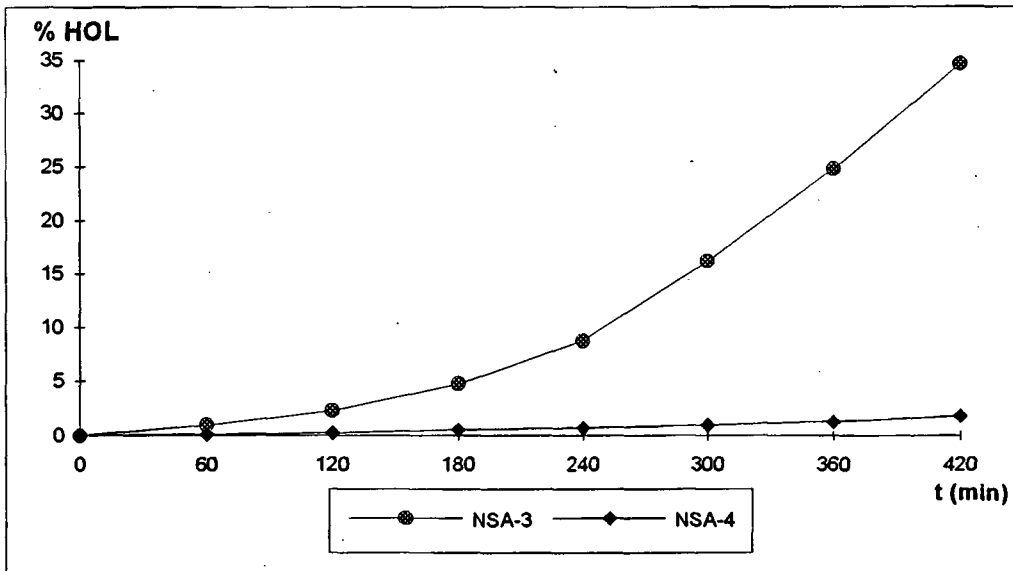
FIGURA V.14 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA SOBRE A FORMAÇÃO DE HAL



Tred = 400°C
Trea = 130°C

H1: Harshaw - 1
UFSC: Suporte sintetizado a partir de sulfato de alumínio
NSA-3: H1 - 17,0% Ni
NSA-4: UFSC - 16,0% Ni

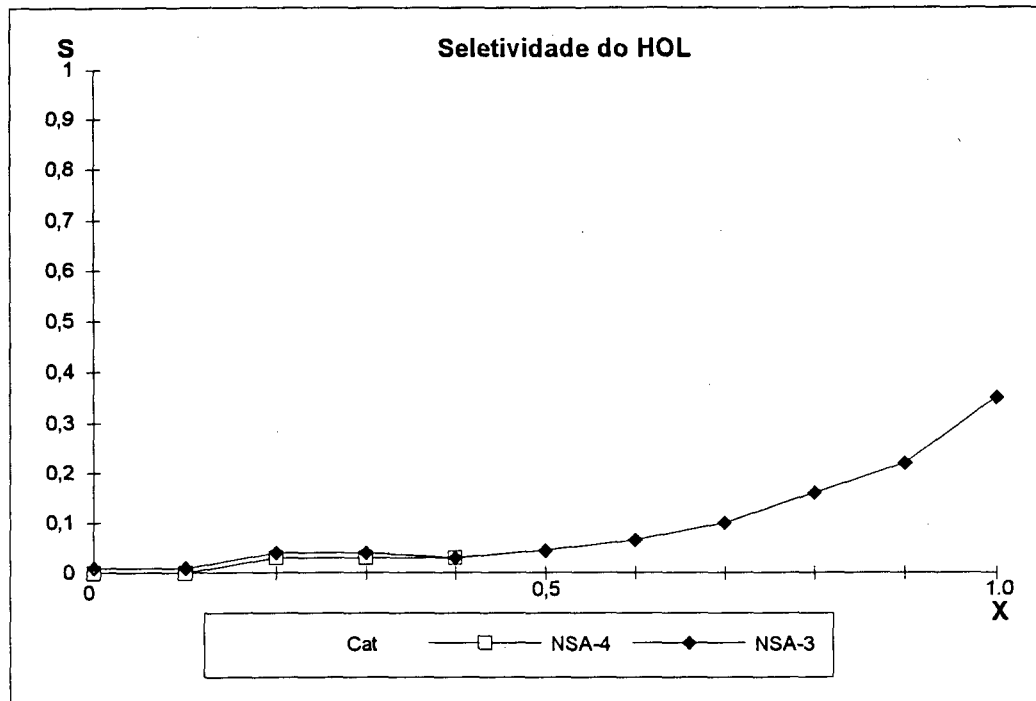
FIGURA V.15 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA SOBRE A FORMAÇÃO DE HOL



Tred = 400°C
Trea = 130°C

H1: Harshaw - 1
UFSC: Suporte sintetizado a partir de sulfato de alumínio
NSA-3: H1 - 17,0% Ni
NSA-4: UFSC - 16,0% Ni

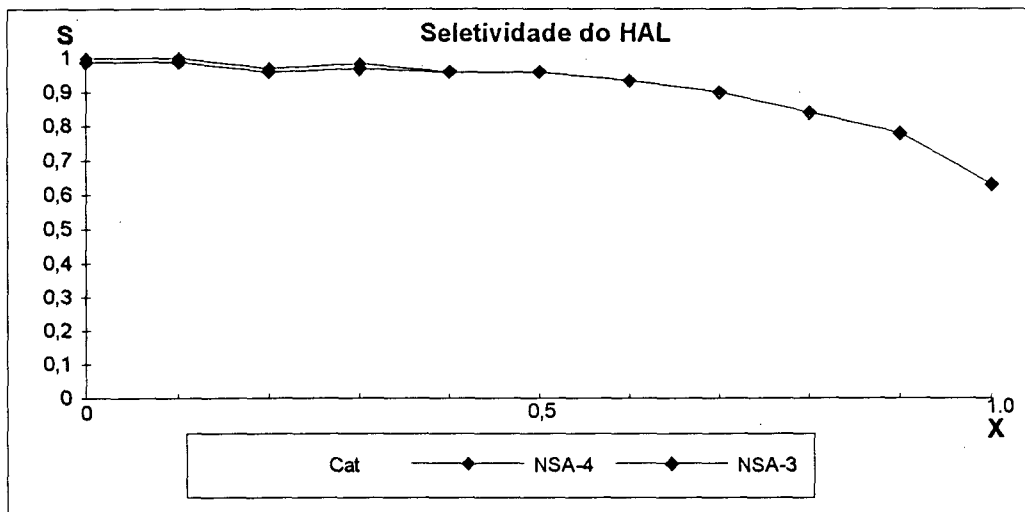
FIGURA V.16 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA ALUMINA



Tred = 400°C
Trea = 130°C

H1: Harshaw - 1
UFSC: Suporte sintetizado a partir de sulfato de alumínio
NSA-3: H1 - 17,0% Ni
NSA-4: UFSC - 16,0% Ni

FIGURA V.17 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE GAMA-ALUMINA



Tred = 400°C
Trea = 130°C

H1: Harshaw - 1
UFSC: Suporte sintetizado a partir de sulfato de alumínio
NSA-3: H1 - 17,0% Ni
NSA-4: UFSC - 16,0% Ni

V.6. ANÁLISE DOS RESULTADOS DO ACOPLAMENTO DO CROMATÓGRAFO À GÁS - ESPECTRÔMETRO DE MASSA

A influência da concentração do metal no catalisador, das características morfológicas do suporte de γ -alumina e da variação da temperatura sobre a formação dos subprodutos de reação podem ser vistos nas tabelas V.4 a V.8.

Ocorreram alterações na conversão, atividade e seletividade dos produtos e subprodutos.

Além do reagente (2-etil-2-hexenal), dos produtos de reação (final-2-etil-1-hexanol e intermediário-2-etil-hexenal e 2-etil-2-hexen-1-ol), foram encontrados os seguintes subprodutos de reação:

- (a) 2-etil-3-hexenal ou 2-butil-2-butenal;
- (b) 5-metil-3-hexanol ou 3-heptanol;
- (c) Ácido 2-etil-hexanóico;
- (d) Ácido 2-etil-hexenóico e vários produtos pesados em concentração ínfima.

Estes subprodutos eram característicos de reações de isomerização de posição da dupla ligação (a) hidrogenólise do álcool acompanhado de isomerização de cadeia; (b) oxidação dos aldeídos (saturado e insaturado) a ácido (c) e (d). A hidrogenação dos grupos funcionais, presentes na molécula do reagente, na ordem inversa (formação do álcool insaturado, 2-etil-2-hexen-1-ol), não era propriamente uma reação secundária, e sim uma rota alternativa da reação principal.

A concentração do isômero de dupla ligação identificado, era superior a concentração encontrada no reagente puro. Isto indicava que, embora o isômero reagisse de maneira semelhante ao reagente, este sofria isomerização da dupla ligação, fato esse relacionado com a acidez da γ -alumina (19).

A caracterização da posição da dupla ligação, por espectrometria de massa não era possível tendo em vista a semelhança entre os seus espectros de massa e a dificuldade de obtenção de padrões autênticos. Apesar dessa dificuldade podemos prever que compostos se formariam em função das estruturas químicas possíveis de maior estabilidade. As duas estruturas químicas mais estáveis, seriam a do 2-butil-2-

butenal (estabilizada por ressonância) e o do 2-etil-3-hexenal (com a dupla ligação num carbono secundário) em ordem decrescente de estabilidade.

O aumento da concentração de níquel (tabelas V-4 e V.5) provocou um aumento da atividade do catalisador em relação às reações de hidrogenólise, de hidrogenação do EPA a álcool insaturado, de oxidação dos aldeídos insaturados e saturado aos respectivos ácidos e provocou ainda um decréscimo da atividade em relação à reação de isomerização.

O aumento da atividade com relação a elevação da concentração do níquel podia ser explicado por um aumento de número de sítios metálicos que catalisavam as reações de hidrogenólise do álcool e hidrogenação do EPA a álcool insaturado.

O aumento da atividade em relação a reação de oxidação podia ser explicado pelo aumento do número de sítios de oxidação com a elevação da concentração do metal.

A seletividade dos produtos de hidrogenólise, hidrogenação do EPA a álcool insaturado e oxidação dos aldeídos (saturado e insaturado) a ácido sofreram um aumento com a elevação da concentração de metal do catalisador. A seletividade dos produtos de isomerização se manteve praticamente constante. A seletividade do 2-etil-hexenal decrescia sensivelmente com o aumento da concentração de níquel.

O aumento da temperatura da reação provocou um aumento na atividade catalítica em relação às reações de isomerização da dupla posição, hidrogenólise e oxidação dos aldeídos (saturado e insaturado) a ácido. A atividade em relação à hidrogenação do EPA a álcool insaturado se manteve inalterada. A análise dos dados de espectrometria de massa não permitiu determinar a tendência da seletividade em relação as reações citadas anteriormente com a variação da temperatura.

A modificação das características de textura do suporte de γ -alumina (ver tabela V.8) não alterou a natureza das reações secundárias. O suporte γ -alumina com maior grau de cristalinidade e área B.E.T. favorecia a atividade catalítica e a seletividade em relação às reações secundárias citadas anteriormente.

A modificação das características de textura do suporte γ -alumina não alteravam a natureza dos sítios presentes no catalisador apenas o seu número o que podia ser verificado pelo aumento da atividade catalítica.

Podemos sugerir a presença de dois tipos básicos de sítios sobre o níquel: Sítios com maior capacidade receptora, responsáveis pelas reações de hidrogenação da dupla ligação do EPA, pela isomerização de posição da dupla ligação e possivelmente por reações de hidrocraqueamento e sítios (com maior capacidade doadora), responsáveis pelas reações de hidrogenação da carbonila a álcool, hidrogenólise e hidrogenação do EPA a álcool insaturado (3) e (18).

A presença de produtos de oxidação no meio reacional era intrigante, pois o nível de concentração dos produtos de oxidação era considerável em vários casos. Se essa reação fosse devido a vazamentos nas linhas de hidrogênio da unidade, a presença destes produtos seria verificada no teste executado nas mesmas condições de reação sem o catalisador, fato que não ocorreu.

Podemos então supor a existência de sítios de oxidação que catalizariam a respectiva reação na presença de traços de oxigênio no meio reacional devido possivelmente a permeação do oxigênio do ar para o interior das linhas de hidrogênio, através das paredes dos tubos de borracha utilizados nas conexões ou de pequenos vazamentos não detectados.

As possíveis rotas de todas as reações secundárias podem ser vistas na figura V.18.

O trabalho realizado por Richardson (18) que estudou a dupla funcionalidade de catalisadores ácidos de níquel, obteve conclusões semelhantes, a deste trabalho, pois verificou que a atividade específica dos catalisadores de níquel suportados para a hidrogenação do benzeno, hidrogenólise do etano e n-hexano, diminuía com o aumento da acidez do suporte na ordem de $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{sílica-alumina} > \text{Y faujasita}$.

As Y faujasitas (Na, Li, Ca, Mg) tinham atividades similares. A reductibilidade da faujasita com 3,0% de níquel decrescia de 100,0% para zero na ordem $\text{NaY} > \text{LiY} > \text{CaY} > \text{MgY} > \text{NH}_4\text{Y} = 0$. A velocidade específica da isomerização do n-hexano aumentava com a acidez de maneira que os isômeros eram maximizados para CaY. Havia dois tipos de sítios sobre níquel suportados em faujasita. O tipo I, mais ativo responsável pela hidrogenólise do n-hexano e o tipo II responsável pela isomerização e hidrocraqueamento do n-hexano e hidrogenação do benzeno. Não foi encontrado qualquer evidência de efeito sinérgico entre a atividade do níquel e a acidez da faujasita.

Com relação aos subprodutos encontrados neste trabalho, existe pouca similaridade com outros trabalhos que pesquisaram a formação de produtos secundários nesta reação, utilizando catalisadores de níquel e Ni-Cr suportados em sílica.

Upadysheva et alii (5) realizaram um estudo genérico da composição de produtos e subprodutos formados durante a hidrogenação de 2-etil-2-hexenal em catalisadores de Ni-Cr. Foram detectados 1-butanol, 2-etil-hexanal, 2-etil-hexanol, além de traços de produtos de cadeias mais longas.

Da Silva (4) utilizando um espectrômetro de massa acoplado a um cromatógrafo a gás, identificou, na reação de hidrogenação do EPA (utilizando catalisadores de Ni/SiO₂ suportado em sílica macroporosa reduzidos a 500°C, por 17 horas, com fluxo de H₂ de 12 l/h) um isômero de posição do EPA (2-Butil-2-Butenal) e alguns compostos pesados como 2-etil hexil hemiacetal do 2-etil hexanal e bis (2-etil hexil acetal do 2-etil hexanal). Não foi observado a presença do álcool insaturado. A reação foi realizada com fluxo de H₂ de 205 l/h, a temperatura de 130°C e utilizando uma massa de catalisador de 2,259g.

TABELA V.4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO METAL SOBRE OS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE REAÇÃO

CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR								
TEMPO (min)	EPA	ISOMEPA	HAL	HOL	HEL	P HIDROG.	AHEXA	AHEXE
		A						
0	100	-	-	-	-	-	-	-
60	82,9	6,3	7,6	-	-	-	-	-
180	70,7	6,0	11,3	-	-	1,1	-	-
300	70	6,8	15,4	0,3	-	0,7	-	-
360	71,2	7,2	16,8	-	-	0,8	-	-
420	51,4	5,8	14	0,4	-	0,8	-	-

Cat NSA -1

$T_{red} = 400^{\circ}C$

Suporte: Harshaw - 1

$T_{rea} = 130^{\circ}C$

Concentração de níquel: 4,4%

TABELA V.5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO METAL SOBRE OS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE REAÇÃO

CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR								
TEMPO (min)	EPA	ISOMEPA	HAL	HOL	HEL	P HIDROG.	AHEXA	AHEXE
		A						
0	100	-	-	-	-	-	-	-
60	59,6	-	34,2	2,0	0,2	1,5	0,2	0,5
180	40,2	3,2	32,8	6,2	0,1	0,2	5,2	5,4
300	8,9	1,8	36,9	14,3	-	0,2	8,3	0,5
360	6,3	1,3	-	30,4	0,3	-	11,8	0,5
420	0,6	-	60,7	44,0	-	1,2	-	-

Cat NSA -3

$T_{red} = 400^{\circ}C$

Suporte: Harshaw - 1

$T_{rea} = 130^{\circ}C$

Concentração de níquel: 17,0%

TABELA V.6 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO SOBRE OS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE REAÇÃO

CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR								
TEMPO (min)	EPA	ISOMEPA	HAL	HOL	HEL	P HIDROG.	AHEXA	AHEXE
		A						
0	100	-	-	-	-	-	-	-
60	71,4	7,2	12,2	0,2	-	-	-	-
180	55,6	6,0	17,1	0,8	0,3	-	3,3	-
300	21,9	2,1	-	0,7	-	2,7	10,6	3,5
360	51,6	3,9	24,1	2,5	0,4	1,1	0,4	0,1
420	-	-	-	-	-	-	-	-

Cat NSA - 6

$T_{red} = 400^{\circ}C$

Suporte: Harshaw - 1

$T_{rea} = 120^{\circ}C$

Concentração de níquel: 7,3%

TABELA V.7 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO SOBRE OS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE REAÇÃO

CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR								
TEMPO (min)	EPA	ISOMEPA	HAL	HOL	HEL	P HIDROG.	AHEXA	AHEXE
		A						
0	100	-	-	-	-	-	-	-
60	51,4	9,7	22,9	0,5	-	1,4	5,71	1,14
180	27,2	4,3	48,3	2,9	0,3	1,6	5,4	0,3
300	15,9	3,5	54	8,1	0,4	2,0	1,1	-
360	15,1	4,1	-	-	-	-	2,0	0,4
420	4,3	1,0	38,5	10,8	-	7,2	-	0,4

Cat NSA - 6

$T_{red} = 400^{\circ}C$

Suporte: Harshaw - 1

$T_{rea} = 140^{\circ}C$

Concentração de níquel: 7,3%

**TABELA V.8 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE DE γ -ALUMINA
SOBRE OS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE REAÇÃO**

CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL MOLAR								
TEMPO (min)	EPA	ISOMEP A	HAL	HOL	HEL	P HIDROG.	AHEXA	AHEXE
0	100	-	-	-	-	-	-	-
60	78,2	1,6	15,6	0,3	-	-	-	-
180	60,8	-	33,7	1,6	0,2	1,7	0,4	-
300	43,6	-	51,2	2,3	-	1,9	-	-
360	37,1	-	57,7	3,2	-	1,4	-	-
420	37,6	-	48,4	5,4	0,5	-	0,1	-

Cat NSA - 5

T_{red} = 400°C

Suporte: Harshaw -2

T_{rea} = 140°C

Concentração de níquel: 8,4%

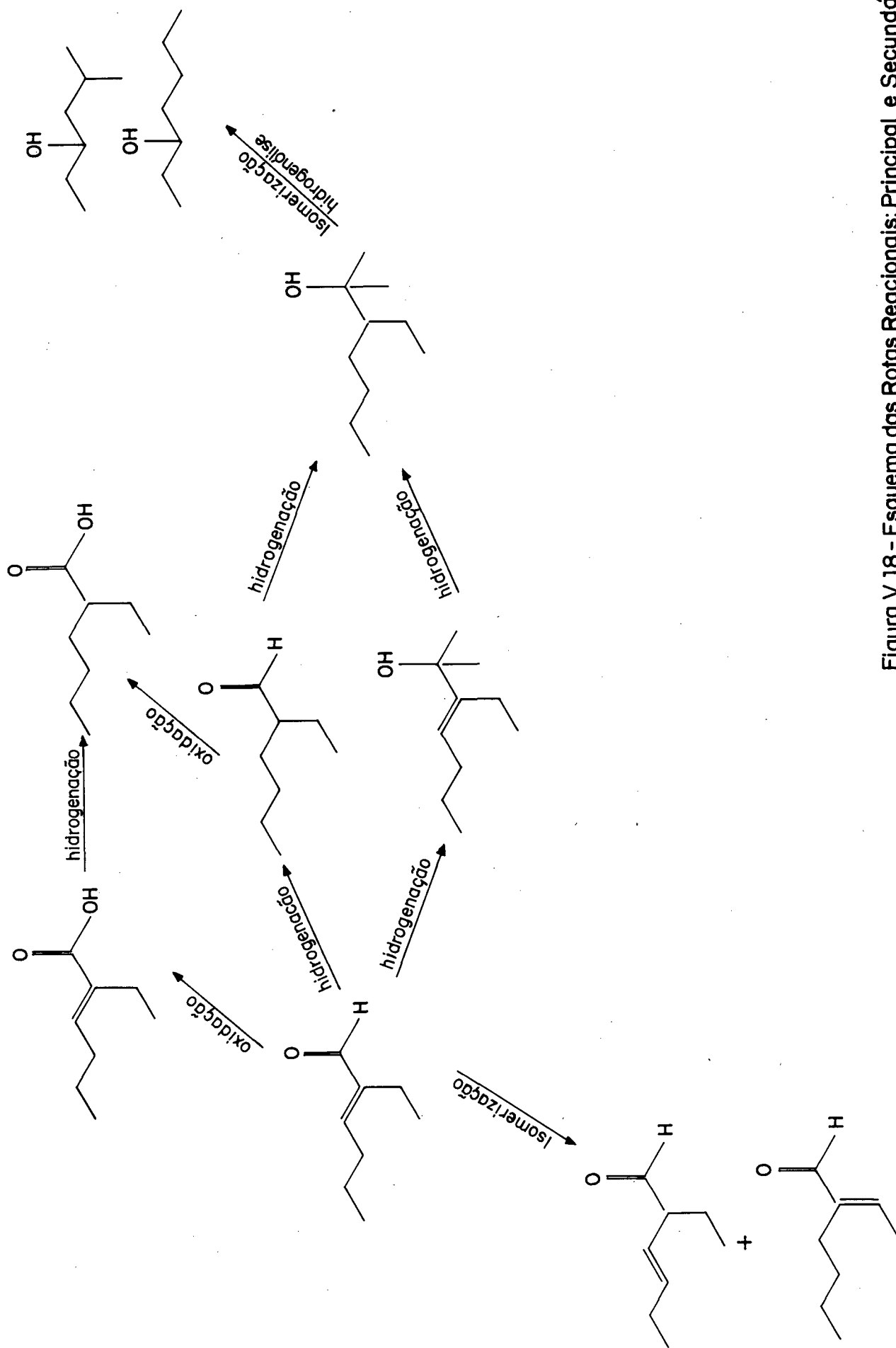


Figura V.18 - Esquema das Rotas Reacionais: Principal e Secundária.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1. CONCLUSÕES

O Ni^{2+} no catalisador na forma óxido, se encontrava na forma de três espécies de óxidos: óxido de níquel mássico; Ni^{2+} na forma óxida, em sítios de coordenação octaédrico, interagindo fortemente com o suporte e altamente disperso, o Ni^{2+} na forma óxida, em sítios de coordenação tetraédrico, altamente refratária, caracterizando uma fase tipo espinélio.

- O aumento da concentração de níquel era acompanhada pela passagem da área metálica e da dispersão por um valor máximo, seguido de uma diminuição do mesmo.
- A taxa inicial de reação, aumentava com a elevação da concentração de níquel. A seletividade, em relação ao produto intermediário, diminuía com o aumento da concentração. O diâmetro médio do cristalito aumentava com a elevação da concentração.
- O aumento da temperatura de reação provocava uma elevação da taxa inicial de reação. A seletividade, em relação ao produto intermediário, permanecia constante.
- Foi encontrado o valor de 16,67 Kcal/mol para a energia de ativação. valor este característico de uma reação em regime cinético. Este valor era compatível com outros valores encontrados em outros trabalhos de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal.
- A reação era insensível a estrutura do catalisador.
- A taxa inicial de reação, a área metálica e a dispersão aumentavam com a utilização de um suporte, de γ -alumina, de maior área e maior grau de cristalinidade, na preparação do catalisador de níquel. O uso de um suporte de γ -

alumina preparado a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, não era adequado para preparar catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para atuar em reações de hidrogenação ou em outras, onde o S^{-2} agia como veneno do catalisador, pois a presença de SO_4^{-2} no suporte, mesmo em baixas concentrações, provocava a desativação do catalisador durante a etapa de ativação.

- Foram encontrados sub-produtos de reação oriundos de reações de isomerização, de posição da dupla ligação, do reagente, hidrogenólise acompanhada de isomerização de cadeia do produto final, hidrogenação dos grupos funcionais, presentes no reagente, na ordem inversa, oxidação do reagente e do produto intermediário a ácido e craqueamento.

VI.2. SUGESTÕES

- Fazer um estudo variando o método de preparação do catalisador, impregnação úmida x impregnação seca ou precipitação.
- Estudar que consequências as alterações das variáveis de preparação em cada um dos métodos de preparação utilizado teria sobre a atividade do catalisador.
- Verificar o efeito da modificação da temperatura de redução sobre a atividade e seletividade do catalisador.
- Realizar um estudo sobre o efeito do uso de pequenas quantidades de promotores sobre a seletividade e atividade da reação.
- Verificar o efeito da modificação do suporte sobre a atividade e seletividade de catalisador.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) ALMEIDA, J.L. *"Efeito de suportes e de combinações metálicas na hidrogenação seletiva do 2-etil-2-hexenal"*. Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1983.
- (2) RADDI, L.R.A. *"Efeito da redução e da preparação de catalisadores de Ni/Diatomita na hidrogenação do 2-etil-2-hexenal"*. Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1988.
- (3) SOUSA-AGUIAR, E.F. e SCHAMAL, M. *"Estudos sobre a hidrogenação catalítica seletiva do 2-etil-2-hexenal em reator de leito de lama"*. Simpósio Ibero Americano de Catálise, Congresso, 1980.
- (4) DA SILVA JÚNIOR, A.F. et alii. *"Hydrogenation of 2-ethyl-2-hexenal on Ni/SiO₂ Catalysts. Role of preparation Parameters, Preparation of Catalysts V"* - G. Poucelet, D.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon - Editors; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.
- (5) UPADYSHEVA, A. et alii. In: *"Chemical Abstracts"*, 85, 45901r, 1976.
- (6) RICHARDSON, J.T. and DUBUS, R.J. "Preparation Variables in Nickel Catalysts". *Journal of Catalysis*, 54, pp. 207-218, 1978.
- (7) BARTHOLOMEW, C.H. and FARRAUTO, R.J. "Chemistry of Nickel-alumina Catalysts", *Journal of Catalysis*, 45, pp. 41-53, 1976.
- (8) STUMBO, A.M. et alii. *"Caracterização da forma óxido de catalisadores de Ni-W/Al₂O₃ por Termoredução Programada, Espectrometria de Refletância Difusa e Difração de Raios-X"*. 12º Simpósio Ibero Americano de Catálise.
- (9) LOJACONO, M. and CIMINO, A. "Structural Magnetic and Optical properties of Nickel Oxide". *The Journal of Physical Chemistry*, 75, pp. 1044-1050, 1971.
- (10) KUBELKOVÁ, L. et alii. "Characterization on Nickel species at Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/Faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption". *Applied Catalysis A.*, 95, pp.87-101, 1993.

- (11) ZIELINSKI, J. "Morphology of Nickel/Alumina Catalysts". *Journal of Catalysis*, 76, pp. 157-163, 1982.
- (12) CHEN, S.L. et alii. "Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts". *Applied Catalysis*, 73, pp. 289-312, 1991.
- (13) De BOKX, P.K. et alii. "interaction of Nickel ions with γ -Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution". *Journal of Catalysis*, 104, pp. 86-98, 1987.
- (14) GARDES, G.E.E. et alii. "Catalytic demonstration of hydrogen spillover from Nickel-Alumina Catalyst to alumina". *Journal of Catalysis*, 33, pp. 145-148, 1974.
- (15) MOULIJN, J.A. et alii. "Temperatura-Programmed Reduction of NiO-WO₃/Al₂O₃ Hydrodesulphurization Catalysts". *Applied Catalysis*, 46, pp. 11-30, 1989.
- (16) SALIM, V.M.M. e DIEGUES, L.C. "Estudos da Quimissorção de hidrogênio em catalisadores Ni/SiO₂". *9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, pp. 307-312, 1992.
- (17) ILLER, R.K. "Fibrillar Colloidal Boehmite; Progressive Conversion to Gamma, Theta and Alpha Aluminas". *Journal of the American Ceramic Society*, 44, pp. 618-624, 1961.
- (18) RICHARDSON, J.T. "Dual-Functional Activities in Nickel Acid Catalyst". *Journal of Catalysis*, 21, pp. 122-129, 1971.
- (19) ROSYNEK, M.P. et alii. "The dual-site nature of Gamma Alumina Catalysts: Isomerization vs D₂ Exchange reaction of 1-Butene". *Journal of Catalysis*, 23, pp. 204-210, 1971.
- (20) HSU, P.H. and BATES, T.F. "Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxide". *Mineral Magazine*, 33, pp. 749-768, 1964.
- (21) MACHO, V. e POLIEVKA, M. In: *Chemical Abstracts*, 71 (60372g), 1969.

BIBLIOGRAFIA DE APOIO

- (22) COLLINS, D.J. e GRIMES, D.F., "Kinetics of the Catalytic hydrogenation of 2-ethyl-hexen-2-al". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61, pp. 36-39, 1983.
- (23) MARCELIN, G. e VOGEL, R.F.. "Liquid-Phase hydrogenation with Nickel Supported on Modified alumina-aluminum Phosphate". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 23, pp. 41-44, 1984.
- (24) NIKLASSON, C. e SMEDLER, G. "Kinetics of adsorption and reaction for the consecutive hydrogenation of 2-ethyl-hexen-2-al on a Nickel/Silica catalyst". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, pp. 403-410, 1987.
- (25) PHILLIPSON, J.J. et alli. "The hydrogenation of alkadienes Part III. The hydrogenation of butadiene - 1,3 catalysed by Fe, Co, Ni and Cu". *Journal of Chemical Society (A)*. pp. 1351-1363, 1969.
- (26) SOUZA AGUIAR, E.F.. "*Estudo sobre a hidrogenação catalítica seletiva do 2-etil-2-hexenal em reator leito de lama*", Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1979.
- (27) TEODOREANU, C. et alli. In: "*Chemical Abstracts*", 83, 192569a, 1972.
- (28) TRIFEL, A.G. et alii. In: "*Chemical Abstracts*", 77, 151232t, 1972.
- (29) MARCELIN, G. e VOGEL, R.F. "alumina-aluminum Phosphate as a Large-Pore Support and its Application to liquid phase hydrogenation". *Journal of Catalysis*, 83, pp. 42-49, 1983.
- (30) LAMBER, R. and SCHULZ-EKLOFF, G.. "*Characterization of microstructures in Nickel alumina catalysts by analytical electron microscopy*". *Surface Science*, 258, pp. 107-118, 1991.
- (31) SOLCOVA, O. et alli. "Effect of the support on the reducibility of high-loaded nickel catalysts". *Applied Catalysis, A*, 94 pp.153-160, 1993.

- (32) LITTLE, J.A. et alii. "**Microstructure and properties of an SMSI catalyst, nickel on mixed aluminotitania**". 8th International Congress on Catalysis, 5, Berlin, 1984.
- (33) SCHEFFER, B. et alii. "An Electron Spectroscopy and X-ray Diffraction Study of NiO/Al₂O₃ and NiO-WO₃/Al₂O₃ Catalysts". *Journal of Physical Chemistry*, 91, pp. 4752-4759, 1987.
- (34) OKAMOTO, Y. et alii. "Surface state and Catalytic Activity and Selectivity of Nickel catalysts in hydrogenation Reactions - III Electronic and Catalytic Properties of Nickel Catalysts". *Journal of Catalysis*, 64, pp. 397-404, 1980.
- (35) MUSTARD, D.G. and BARTHOLOMEW, C.H. "Determination of Metal crystallite size and morphology in supported Nickel Catalysts." *Journal of Catalysts*, 67, pp. 186-206, 1981.
- (36) CHEN, J. et alii. "Calcination of Nickel/Alumina Catalysts". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, 1988.
- (37) MONTI, D.A.M. and BAIKER, A. "Temperature-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters". *Journal of Catalysis*, 83, pp. 323-335, 1983.
- (38) BUSCA, G. et alii. "FT-IR Study of the surface Properties of the spinels NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ in relation to those of transitional aluminas". *Journal of Catalysis*, 131, pp. 167-177, 1991.
- (39) SELWOOD, P.W. "The chemisorptive Bonding of hydrogen on Nickel". *Journal of Catalysis*, 42, pp. 148-161, 1976.
- (40) ROSTRUP-NIELSON, J.R. "Some principles relating to the Regeneration of Sulfur-Poisoned Nickel Catalyst". *Journal of Catalysis*, 21, pp. 171-178, 1971.
- (41) WEATHERBEE, G.D. and BARTHOLOMEW, C.H. "Effects of Support on hydrogen adsorption / Desorption Kinetics of Nickel". *Journal of Catalysis*, 87, pp. 55-65, 1984.
- (42) CHU, P. et alii. "Modeling wet impregnation of Nickel on γ -Alumina". *Journal of Catalysis*, 117, pp. 52-70, 1989.

- (43) CHEN, B. et alii. "Methanation sites on a low loading Ni/Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis*, 66, pp. 283-300, 1990.
- (44) SPITLER, C.A. and POLLACK, S.S. "On the x-Ray Diffraction Patterns of η- and γ-Alumina". *Journal of Catalysis*, 69, pp. 241, 1981.
- (45) CHAN, S.S. and WACHS, I.E. "In Situ Laser Raman Spectroscopy of Nickel Oxide Supported on γ-Al₂O₃". *Journal of Catalysis*, 103, pp. 224-227, 1987.
- (46) WIJNEN, P.W.J.G. et alii. "Determination of Metal Particle size in Partly reduced Ni Catalysts by Hydrogen / Oxygen Chemisorption and EXAFS". *Journal of Catalysis*, 114, pp. 463-468, 1988.
- (47) NAKAYAMA, T. et alii. "Dispersion of Nickel particles supported on Alumina and silica in oxygen and hydrogen". *Journal of Catalysis*, 87, pp. 108-115, 1984.
- (48) BARTHOLOMEW, C.H. and SORENSEN, W.L. "Sintering Kinetics of Silico and Alumina Supported Nickel in Hydrogen atmosphere". *Journal of Catalysis*, 81, pp. 131-141, 1983.
- (49) DEREN, J. et alii. "Relation between the Physicochemical, Electronic and Catalytic Properties of Nickel Oxide doped with Chromium". *Journal of Catalysis*, 34, pp. 124-131, 1974.
- (50) FUJIYAMA, T. et alii. "Control of the impregnation Profile of Ni in an Al₂O₃ Sphere". *Journal of Catalysis*, 104, pp. 323-330, 1987.
- (51) KOMIYAMA, M. et alii. "Concentration profiles in Impregnation of Porous Catalysts; Nickel on Alumina". *Journal of Catalysis*, 63, pp. 35-52, 1980.
- (52) ELEY, D.D. and ZAMMITT, M.A. "Spin centers and Catalysis on γ-Alumina". *Journal of Catalysis*, 21, pp. 366-376, 1971.
- (53) NARAYANAN, S. and YEDDANAPALLI, L.M. "Kinetics of Hydrogen Adsorption on Nickel-Alumina Catalysts". *Journal of Catalysis*, 21, pp. 356-365, 1971.

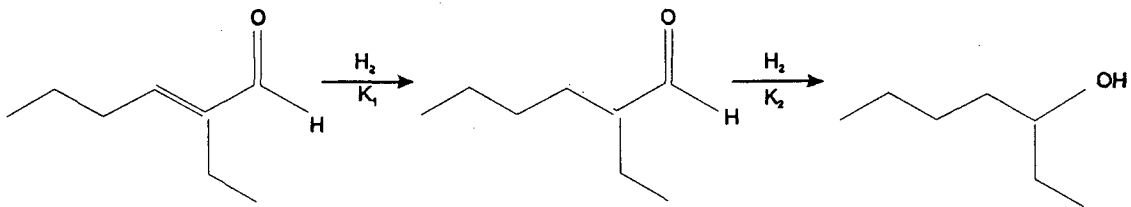
- (54) CADENHEAD, D.A. and WAGNER, N.J. "Hydrogen Sorption and Exchange on Reduced - Oxide Nickel and Copper". *Journal of Catalysis*, 21, pp. 312-320, 1971.
- (55) MILE, B. et alii. "the location of Nickel Oxide and Nickel in silica supported catalysts. Two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles". *Journal of Catalysis*, 114, pp. 217-229, 1988.
- (56) MEDEMA, J. et alii. "Adsorption of Bases on γ -Al₂O₃". *Journal of Catalysis*, 25, pp. 238-244, 1971.
- (57) SATTERFIELD, C.N. "*Heterogeneous Catalysis in practice*". 1^a ed., New York, McGraw-Hill, 1980.
- (58) BOUDART, M. e DJEGA-MARIADASSAU, G. "*Cinétique des reaction on Catalyse hétérogène*". Masson, Paris, 1982.
- (59) BOND, G.C. "*Heterogeneous Catalysis: principles and applications*". 1^a ed., Oxford, Great Britain, Clarindon Press, 1974.
- (60) IMELIK, B. e VÉDRINE, J.C. "*Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*". Éditions Technip, Paris, 1988.
- (61) THOMAS, J.M. e THOMAS, W.J. "*Introduction to the principles of Heterogeneous Catalysis*". Academic Press, London - New York, 1967.
- (62) CERVELLO, J. et alii. "*Effect of impregnation conditions on internal distribution of the active species in Catalysts, Preparation of Catalysts*". vol. I, pp. 251-261, 1976.
- (63) IOFFE, I.I. et alii. In: "*Chemical Abstracts*", 98, 4176h, 1983.

APÊNDICES

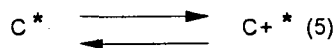
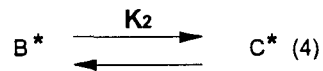
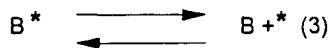
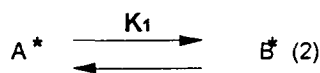
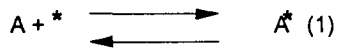
APÊNDICE A

A.1. A REAÇÃO

A reação estudada é a hidrogenação do aldeído 2-etil-2-hexenal, maximizando a produção do aldeído intermediário 2-etil hexanal, em detrimento à produção do álcool 2-etil-1-hexanol. Esta é uma reação heterogênea em que estão envolvidos as fases sólida, líquida e gasosa.



Considerando que o meio reacional esteja essencialmente saturado de hidrogênio ao longo de toda a reação, esta pode ser representada pelas seguintes etapas:



Onde:

- (1) O reagente "A" adsorve na superfície do Catalisador
- (2) O reagente "A" adsorvido na superfície do catalisador reage produzindo o produto intermediário "B" que permanece adsorvido.

A espécie "B" formado pode:

- (3) Desorver da superfície do catalisador
- (4) Ou reagir produzindo "C"
- (5) A espécie "C" formada é então dessorvida

Se for considerado que o equilíbrio de adsorção é mantido por todo o período da reação e que a taxa global da reação é governada pela taxa intrínseca de reação na superfície do catalisador, pode-se usar a expressão desenvolvida por Langmuir para a adsorção de espécies, para cálculo da taxa de reação:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} (A - 1)$$

Onde θ_A é a fração da superfície catalítica coberta pela espécie "A"; "K" é a razão entre as contantes de adsorção e dessorção das espécies evoluídas e "P" é a pressão parcial do componente i no sistema.

No estado estacionário a taxa de reação é proporcional a fração superficial do catalisador coberto pelas espécies i (i = A, B, C), portanto:

$$r_A = K_1 \cdot \theta_A$$

$$r_C = K_2 \cdot \theta_B$$

$$r_B = r_A - r_C$$

A seletividade foi definida como:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{B}{C} \quad (5) \\
 &= \frac{\int_{B=0}^B r_B dt}{\int_{C=0}^C dt} \\
 &= \frac{\int (r_A - r_C) dt}{\int r_C dt} = \frac{\int (K_1 \theta_A - K_2 \theta_B) dt}{\int K_2 \cdot \theta_B dt}
 \end{aligned}$$

Considerando que

$$\theta_A dt = \bar{\theta}_A$$

tem-se que

$$S = \frac{K_1 \bar{\theta}_A - K_2 \bar{\theta}_B}{K_2 \bar{\theta}_B} = \frac{K_1 \bar{\theta}_A}{K_2 \bar{\theta}_B} - 1 \quad (6)$$

Do (1)

$$\bar{\theta}_A = \theta_A dt = \left(\frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \right) dt = K_A \left(\frac{P_A}{1 + \sum K_i P_i} \right) dt$$

Sendo:

$$\left(\frac{P_A}{1 + \sum K_i P_i} \right) dt = \bar{P}_A$$

Então tem-se que:

$$\theta_A = K_A \bar{P}_A$$

Voltando à equação (6)

$$S = \frac{K_1 K_A \bar{P}_A}{K_2 K_B \bar{P}_B} - 1 \quad \text{ou} \quad S = \frac{K_1 K_A [A]}{K_2 K_A [B]} - 1$$

APÊNDICE B

Cálculos Efetuados

B.1. PREPARO DE CATALISADORES

B.1.1. Cálculo da massa do sal precursor

Sal utilizado Ni (NO₃)₂ · 6H₂O

PM = 290,7

$$M_{sal} = \frac{M_s \times (\%Ni) \times \overline{PM}_{sal}}{PA_{Ni} \times 100}$$

M_s = massa do suporte

%Ni = porcentagem em peso de níquel

PM_{sal} = peso molecular do sal

PA_{Ni} = peso atômico do níquel

B.1.2. Massa do suporte utilizado

$$M_s' = M_s \left(\frac{1 - \%Ni}{100} \right)$$

M_s' = massa do suporte utilizada

M_s = massa do suporte usada no cálculo da massa de sal precursor

%Ni = porcentagem em peso de níquel

B.1.3. Volume de solução impregnante

Vsolução = 50 ml

B.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE REDUÇÃO

□ Dados

$$\begin{aligned}F_{(H_2 + Ar)} &= 30 \text{ ml/min} \\F_{H_2} &= 0,525 \text{ ml/min} \\V_{\text{papel}} &= 0,2 \text{ cm/min}\end{aligned}$$

□ Massa de hidrogênio consumido

$$(V_{H_2})_{\text{cons.}} = \frac{A_{\text{pico}} \times (F_{H_2})}{\Delta H_{(Ar / Ar + H_2)} \times V_{\text{papel}}}$$

$$\begin{aligned}A_{\text{pico}} &= \text{Área do pico obtida pelo programa Spline} \\F_{H_2} &= \text{Vazão de } H_2 \text{ na mistura Ar + } H_2 \\V_{\text{papel}} &= \text{Velocidade do papel} \\\Delta H_{Ar/Ar + H_2} &= \text{Distância entre as linhas de base do Ar e da mistura Ar + } H_2\end{aligned}$$

$$(M_{H_2})_{\text{cons}} = \frac{2 \times (V_{H_2})_{\text{cons}}}{22,4 \times 10^3} \text{ [g]}$$

□ Massa de Ni reduzida

$$(M_{Ni})_{\text{red}} = \frac{(M_{H_2})_{\text{cons}} \times 58,7}{2}$$

□ Grau de redução (α)

$$\alpha = \frac{(M_{Ni})_{\text{red}}}{M_{\text{Cat}} \cdot f_{Ni}} \times 100$$

Onde:

f_{Ni} = fração de Ni, obtida por A.A.

M_{Cat} = massa do catalisador usada

B.3. DETERMINAÇÃO DA ÁREA METÁLICA, DISPERSÃO E TAMANHO DO CRISTALITO

□ Cálculo da área metálica

Corresponde a área de Ni metálica por grama de níquel

$$S_{Ni} = \frac{X \cdot n_m^s \cdot 10^{-6} \cdot N_{AV}}{m_{Cat} \cdot f_{Ni} \cdot N_s}$$

Onde:

X - Está relacionado à estequiometria da quimissorção, que é definida em relação à molécula de adsorbato. No caso do H₂, ocorre adsorção dissociativa, com cada átomo de H₂ associado a um átomo de Ni superficial.

Portanto, X = 2

n_m^s = número de μ moles de H₂ adsorvido (valor da monocamada)

N_{AV} = $6,02 \times 10^{23}$ átomos/gmol

N_s = $1,54 \times 10^{19}$ átomos de Ni/m² (tabelado)

m_{Cat} = massa de catalisador [g]

f_{Ni} = fração de Ni, obtida por A.A.

Logo, para o Ni:

$$S_{Ni} = \frac{7,822 \times 10^{-2} \times n_m^s}{m_{Cat} \times f_{Ni}} \quad [m^2 / gNi]$$

□ Cálculo da dispersão metálica

É a razão entre o número total de átomos metálicos superficiais e o número total de átomos metálicos presentes.

$$D_n = \frac{X \cdot n_m^s \cdot 10^{-6} \cdot atg}{m_{Cat} \cdot f_{Ni} \cdot \alpha}$$

onde:

atg = átomo grama do metal

f_{Ni} = fração de Ni no catalisador (A.A.)

α = grau de redução do catalisador (suposto unitário)

Para o Ni:

$$D_{Ni} = \frac{1,174 \times 10^{-4} \cdot n^s_m}{m_{Cat} \cdot f_{Ni}}$$

□ Cálculo do diâmetro médio da partícula

Considerando-se a partícula esférica

$$d_n = 6 (V_n / A_n) / D_n$$

onde:

A_n = área medida efetiva ocupada por um átomo metálico na superfície

V_n = volume por átomo metálico = $\frac{atg}{\lambda \cdot N_{AV}}$

Para o Ni

A_{Ni} = $6,494 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{átomo}$

atg = 58,7 g/atg

P_{Ni} = 8,9 g/cm³

$$\bar{d}_{Ni} = \frac{1,012}{\%D_{Ni}} \text{ [nm]}$$

B.4. CÁLCULO DA FREQUÊNCIA DE TURNOVER

Por definição:

$$TON = \frac{r_i \times N_{AV}}{S_{Ni} \cdot \varnothing_S}$$

Onde:

r_i = taxa inicial de reação [gmol / gNi . min]

N_{AV} = 6.02×10^{23} átomos / gmol

S_{Ni} = área metálica [m² / gNi]

\varnothing_S = $1,54 \times 10^{19}$ átomos / m², para o Ni

Logo:

$$TON = \frac{651,52 r_i}{S_{Ni}} [s^{-1}]$$

APÊNDICE C

Produtos de Reação

□ 2-etil-hexanal

PM = 128,22

Temperatura em ebulição = 163°C

Flash point = 42°C

Índice de refração a 20°C = 1,41155

Densidade a 20°C = 0,822

irrita as mucosas nasal e bucal

Uso = na produção de espumas flexíveis e elásticas

□ 2-etil-1-hexanol

PM = 130,23

Temperatura de ebulição = 184°C

Flash point = 77°C

Índice de refração a 20°C = 1,4308

Densidade a 20°C = 0,833

irrita as mucosas nasal e bucal

Solubilidade em água = 700 ppm em água

Uso = como solvente para resinas, óleos e tintas; possui propriedades anti-espumantes.