

O estudo da adsorção de CO sobre a amostra 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ a 77 K, Figura 4 (b), apresenta a formação de duas bandas: uma banda a 1990 cm⁻¹ e outra a 1950 cm⁻¹. Nos espectros de adsorção de CO a baixa temperatura não se observa a presença de bandas na região de 2065 cm⁻¹. Estes resultados indicam que a baixa temperatura não deve ocorrer a adsorção de CO sobre a espécie SnO_x-Ru⁰, não havendo a formação da espécie de carbonilo SnO_x-Ru⁰-CO.

Conclusões

Através da quimissorção de CO utilizando DRIFTS, dois diferentes tipos de sítios de Ru foram observados em função do conteúdo de Sn:

- Catalisadores de Ru-Sn com menores conteúdos de Sn apresentam predominantemente sítios do tipo RuSn (formação de liga metálica) caracterizados pela menor frequência da banda de CO adsorvido sobre estes catalisadores.

- Catalisadores de Ru-Sn com maiores conteúdos de Sn apresentam os sítios do tipo RuSn e sítios do tipo Ru⁰-SnO_x, caracterizados pela banda a 2065 cm⁻¹. O aumento da razão (Sn/(Sn+Ru)) proporciona um aumento dos sítios Ru⁰-SnO_x.

A presença destes sítios pode explicar as diferentes seletividades observadas na hidrogenação seletiva do crotonaldeído, Figura 1, onde observa-se que a velocidade de formação ao álcool crotílico diminui com o aumento do conteúdo de Sn. Assim podemos concluir que os sítios do tipo Ru⁰-SnO_x não são os responsáveis pela ativação e hidrogenação da função C=O.

Agradecimentos

CAPEX, PAPER, CNPq

Referências Bibliográficas

1. P. Galezot, D. Richard, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 1998, 40, 81.
2. C. E. C. Rodrigues, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1999
3. P. Kluson, L. Cervený, *Appl. Catal.*, 1995, 128, 13.
4. V. Ponec, *Appl. Catal.*, 1997, 149, 27.
5. A. Davydov, *A. Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
6. K. Hadjivanov, J. C. Lavalley, J. Lamotte, J. Saint-Just, M. Che, *J. Catal.*, 1998, 176, 415
7. M. Kantcheva, S. Sayan, *Catal. Letters*, 1999, 60, 27
8. E. Glugeljminotti, F. Boccuzzi, M. Manzoli, F. Pinna, M. Scarpa, *J. Catal.*, 2000, 192, 149
9. A. Dandekar, T. T. K. Baker, M. A. Vannice, *J. Catal.* 1999, 183, 131

PRODUÇÃO TECNICO CIENTÍFICA DO IPEN DEVOLVER NO BALCÃO DE EMPRESTIMO

Síntese de Al-MCM-41 à Temperatura Ambiente

Estevam V. Spinacé¹, Ivone M. Sato¹, Vera L.R. Salvador¹, Marcus V. Giotto² and Heloise O. Pastore³

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN - Centro de Química e Meio Ambiente - QMA, ²Universidade Federal de São Carlos - Dep. Engenharia Química, ³Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química
e-mail: spinace@net.ipen.br

Resumo

Amostras de Al-MCM-41 com razões Si/Al de 10, 30 e 60 foram sintetizadas à temperatura ambiente através da hidrólise de tetraetilortossilicato em uma mistura de brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador, amônia como catalisador e Al₂(SO₄)₃.18H₂O como fonte de alumínio. Os materiais obtidos apresentam estrutura mesoporosa hexagonal bem ordenada e a maioria dos átomos de alumínio incorporados tetraedricamente.

Introdução

O desenvolvimento das peneiras moleculares mesoporosas M41S pelos pesquisadores da Mobil tem atraído bastante a atenção devido ao potencial desses materiais para uso como catalisadores ou suporte de catalisadores. Apesar destes materiais exibirem uma variedade de formas (hexagonal, cúbica e lamelar) a maioria da publicações nesta área têm sido concentradas na fase hexagonal, a MCM-41.^{1,2} A estrutura da MCM-41 consiste de um arranjo hexagonal de canais na faixa de 15-100 Å, dependendo da natureza do agente direcionador e das condições de síntese.³ A incorporação de alumínio em sua estrutura (Al-MCM-41) é uma maneira de criar sítios ácidos de Bronsted e propriedades de troca iônica.^{4,5} Contudo, os métodos convencionais de síntese da Al-MCM-41 utilizam normalmente alumínio de sódio como fonte de alumínio e requerem condições hidrotérmicas. Desse modo, é necessário efetuar a troca catiônica do íon sódio para o íon amônio para se obter a Al-MCM-41 na forma protonada.¹ Recentemente, Matsumoto *et al.*⁶ apresentaram um novo procedimento de síntese na ausência de íons sódio, onde a hidrólise das fontes de silício (tetraetilortossilicato - TEOS) e alumínio (isopropóxido de alumínio - AIP) é realizada na presença de amônia como catalisador. Dessa maneira, os sítios de Bronsted podem ser obtidos sem o processo de troca iônica. O inconveniente desta síntese é que o AIP deve ser destilado sob vácuo para remover as impurezas de hidrólise e sua manipulação deve ser bastante cuidadosa, pois o mesmo hidrolisa mais facilmente que o TEOS, podendo formar espécies de alumínio fora da estrutura do aluminossilicato. Neste trabalho sintetizamos amostras de Al-MCM-41, usando

8457

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ como fonte de alumínio, através de um método semelhante ao descrito por Matsumoto *et al.*, porém de mais fácil execução.

Experimental

O procedimento de síntese utilizado foi baseado na síntese da MCM-41 descrito por Cai *et al.*⁷ Uma solução contendo 51 mL de solução de amônia a 25% e 50 mL de água foi preparada e 0,50 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram adicionados. A mistura permaneceu sob agitação até a obtenção de uma solução homogênea. Foi também preparada uma solução contendo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ em 17,5 mL de água, sendo a quantidade de alumínio calculada de acordo com a razão atômica Si/Al requerida na síntese. Após a solução de CTAB em amônia tornar-se homogênea, 2,5 mL de TEOs foram adicionados, sob vigorosa agitação, e, logo em seguida, adicionou-se a solução de sulfato de alumínio. Obtém-se uma solução homogênea e, após cerca de 1 minuto, observa-se a formação de um sólido branco em suspensão. A mistura permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 3 h. Após o sólido foi filtrado, lavado com água e seco em estufa a 70°C por 3 h. O sólido obtido foi então aquecido a 550°C (1°C min⁻¹) sob fluxo de argônio e calcinado sob fluxo de ar sintético por 6 h. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu usando radiação Cu K α e registrados entre $2\theta = 1$ e 10° com velocidade de varredura de 1° min⁻¹. As razões atômicas Si/Al foram determinadas por Fluorescência de Raios-X (Rigaku RLX 3000) usando curvas de calibração. As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al com rotação no ângulo mágico foram efetuadas num espectrômetro Varian Unity Plus 400 MHz operando a 104,21 MHz. As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM T-300 operando a 20kV.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X e os valores de 2θ , $d(hkl)$ e a_0 (parâmetro de cela unitária) das amostras de Al-MCM-41 são mostrados na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente. Os difratogramas de raios-X das amostras como sintetizadas (Fig. 1a) apresentam uma reflexão principal em $2\theta \sim 2,2-2,4$ e três picos entre $2\theta = 4-6$, observados para todas as amostras, indicando que estes materiais apresentam mesoporos arranjados hexagonalmente com um alto grau de ordenamento.¹³ Com o aumento do conteúdo de alumínio as reflexões apresentam-se mais largas e deslocadas levemente para ângulos maiores. Os materiais calcinados (Fig. 1b) também apresentam quatro reflexões, no entanto, os valores de $d(100)$ são menores que os das amostras como sintetizadas. Portanto, após a calcinação (vide Tabela 1) ocorre a contração da

cela unitária e esta é intensificada para as amostras com maiores teores de alumínio. Observa-se uma contração de 1,8 Å para a MCM-41, e este valor aumenta para 4,4 Å para amostra com razão Si/Al de 60 e de cerca de 5 Å para as amostras com razões Si/Al de 30 e 10.

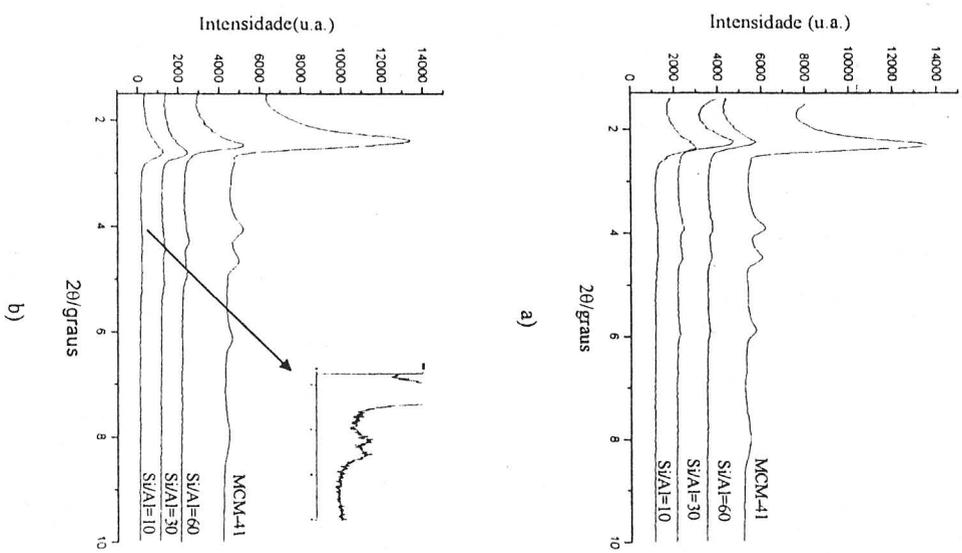


Figura 1: Difratogramas de raios-X das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41; a) como sintetizadas e b) calcinadas (no detalhe amostra Al-MCM-41 Si/Al=10)

Tabela 1: Valores de 2θ , $d(hkl)$ e a_0 e Δa_0 para as amostras de MCM-41 e Al-MCM41 como sintetizado e calcinado

Material	2θ (100)	$d(100)$ (Å)	a_0 (Å)	Δa_0 (Å)
MCM-41	2.30	38.38	45.25	--
Al-MCM-41 (60)	2.24	39.41	45.77	--
Al-MCM-41 (30)	2.24	39.41	45.36	--
Al-MCM-41 (10)	2.38	37.09	44.60	--
MCM-41 Calc.	2.40	36.78	43.44	1.8
Al-MCM-41 (60) Calc.	2.50	35.31	41.40	4.4
Al-MCM-41 (30) Calc.	2.60	33.95	40.09	5.3
Al-MCM-41 (10) Calc.	2.64	33.44	39.62	5.0

a_0 e Δa_0 é a média dos parâmetros da cela unitária calculado a partir de $d(100)$, $d(110)$, $d(200)$ e $d(210)$

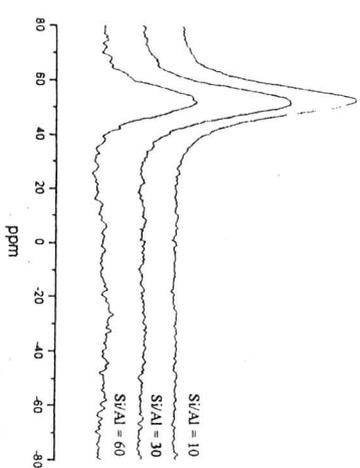
Δa_0 corresponde a variação nos parâmetros da cela unitária do material como-sintetizado e calcinado.

As razões atômicas Si/Al das amostras são mostradas na Tabela 2. Observa-se que as razões atômicas Si/Al nos sólidos são menores que as das misturas reacionais com razões 60 e 30, e igual para a razão 10.

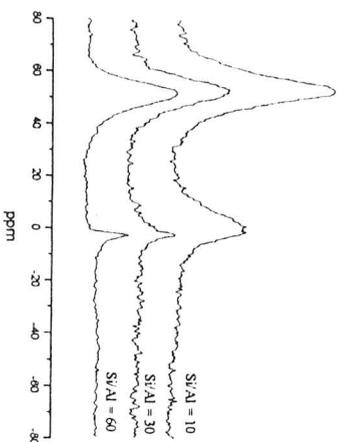
Tabela 2: Razões atômicas Si/Al na mistura reacional e nos sólidos obtidos.

Amostra	Si/Al mix reacional	Si/Al sólido
Al-MCM-41 (60)	60	43
Al-MCM-41 (30)	30	25
Al-MCM-41 (10)	10	10

A fim de determinar se todo o alumínio presente nos sólidos encontra-se isomorficamente substituído foram realizadas análises de RMN de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico. Os espectros das amostras como-sintetizadas e calcinadas são mostrados na Figura 2. Os espectros das amostras como sintetizadas (Fig. 2a) apresentam somente um sinal em cerca de 52 ppm, o qual aumenta com o conteúdo de alumínio, e é atribuído ao alumínio da estrutura coordenado tetraedricamente. Os espectros das amostras calcinadas (Fig. 2b) além do sinal a 52 ppm apresentam um sinal de menor intensidade a cerca de 0 ppm atribuído a espécies extra-rede coordenadas octaédricamente. Estas espécies são formadas durante a calcinação das amostras. As intensidades relativas dos sinais do alumínio coordenado octaédricamente para as amostras com razões Si/Al 60, 30 e 10 são 8, 22 e 32%, respectivamente. Estes valores são similares aos obtidos por Matsumoto *et al.*⁶



a)



b)

Figura 2: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico das amostras de Al-MCM-41: a) como sintetizadas e b) calcinadas

As micrografias eletrônicas de varredura (Fig. 3) dessas amostras mostram que estas apresentam forma esférica com tamanho de partículas na faixa de 1 µm.

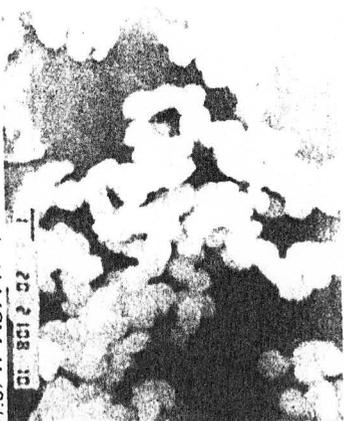


Figura 3 Micrografia eletrônica de varredura da Al-MCM-41 (Si/Al = 30).

Conclusões

Amostras de Al-MCM-41 apresentando um alto grau de ordenamento mesoporoso e com os átomos de alumínio incorporados tetraedricamente podem ser sintetizadas a temperatura ambiente através da hidrólise de tetraetilortossilicato em uma mistura de brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador, amônia como catalisador e $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ como fonte de alumínio. Após a calcinação parte do alumínio presente nestas amostras encontra-se como espécie extra-rede coordenada octaédricamente.

Agradecimentos

FAPESP (Processo nº 97/06190-1)

Referências Bibliográficas

1. S. Biz, M.L. Ocelli *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, *40*, 329
2. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373
3. D. Das, C-M Tsai, S. Cheng *Chem. Commun.* **1999**, 473
4. J. Wang, L. Huang, H. Chen, Q. Li *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 157
5. A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente *J. Catal.* **1994**, *148*, 569
6. A. Matsumoto, H. Chen, K. Tsusumi, M. Grun, K. Unger *Microp. Mesop. Mat.* **1999**, *32*, 55
7. Q. Cai, W-Y. Lin, F-S. Xiao, W-Q. Pang, X-H. Chen, B-S. Zou *Microp. Mesop. Mat.* **1999**, *32*, 1

ESTUDO CINÉTICO DA REFORMA DE METANO COM DIOXÍDO DE CARBONO

Augusto C. G. Pires¹, Clelia, M. P. Marques², José Maria C. Bueno³, Everaldo C. C. Araújo^{3*}

¹Graduando Engenharia Química UFSCar, ²Departamento de Química da UFSCar

³Departamento de Engenharia Química da UFSCar, araujo@power.ufscar.br

Resumo

A reforma de CH_4 com CO_2 foi estudada em reator de leito fixo com catalisador de ródio suportado em alumina, com o objetivo de se determinar um modelo cinético que representasse os dados experimentais. Foram testados dois catalisadores de ródio suportados em γ -alumina, preparados por impregnação. O catalisador preparado com solução aquosa de $RhCl_3 \cdot 2H_2O$ não apresentou desativação nos ensaios preliminares e foi utilizado nos ensaios cinéticos. Foram analisados seis modelos cinéticos, apresentados na literatura. Os ensaios foram realizados a temperatura de 490°C, pressão de 1 atm, razão molar de alimentação CH_4/CO_2 igual a 1, com diferentes pressões parciais, massa de catalisador de 0,1 g, W/F_{cat} variando de 15,3 a 255,5 g catalisador/(g mol h). O modelo proposto por Richardson e Paripatyadar foi o que melhor representou os dados experimentais.

Introdução

Nos últimos anos, com a descoberta de grandes reservas de gás natural, os processos de transformação do metano voltaram a apresentar grande interesse. Entre estes, a reforma de CH_4 com CO_2 tem sido muito estudada devido principalmente à possibilidade de produção de gás de síntese com razão molar H_2/CO próxima de 1, adequada para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos combustíveis (Bhat e Sachler, 1997; Bradford e Vannice, 1996a, 1996b, 1998; Ferreira-Aparicio e Guerrero-Ruiz, 1998). Analogamente à reforma a vapor do metano, na reforma com CO_2 podem ocorrer também várias reações, sendo que as mais importantes são:



Um dos principais desafios da reação de reforma com CO_2 é o desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta estabilidade, visto que a formação de carbono e consequente desativação dos catalisadores tem sido verificada.

Para o estudo do processo da reforma do metano com CO_2 , além do catalisador é necessário que se conheça a cinética da reação, possibilitando a simulação e futuro projeto do reator. A preparação e caracterização de catalisadores suportados em Ni, Ru, e Rh para a reforma do metano com CO_2 , já vem sendo estudadas na Área de Pesquisa de Catalise Heterogênea do DEQ UFSCar (Maloney, 1998; Portugal Jr et al., 2000).

Pretende-se com este trabalho iniciar o estudo cinético da reação de reforma do CH_4 com CO_2 , utilizando-se catalisador de Rh suportado em alumina. Foram testados dois