

ANTONINHO VALENTINI

ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DO NÍQUEL, INDUZIDAS PELO SUPORTE E
ADITIVOS, (GAMA-ALUMINA E GAMA-ALUMINA/ÓXIDO DE
CÉRIO), ATRAVÉS DA CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO
COMPETITIVA, BENZENO/TOLUENO.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção
do grau de Mestre.

Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal
de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst



UFSC-BU

FLORIANÓPOLIS

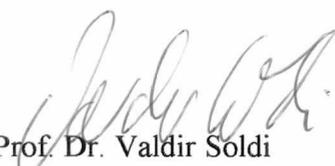


1999

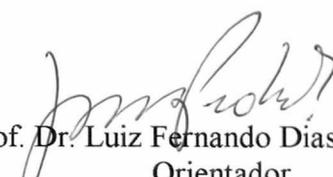
ANTONINHO VALENTINI

ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO NÍQUEL,
INDUZIDAS PELO SUPORTE E ADITIVOS, (GAMA-ALUMINA E GAMA-
ALUMINA/ÓXIDO DE CÉRIO), ATRAVÉS DA CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO
COMPETITIVA, BENZENO/TOLUENO.

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no curso de Pós-
graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

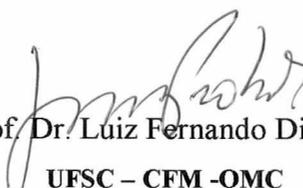


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador



Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
Orientador

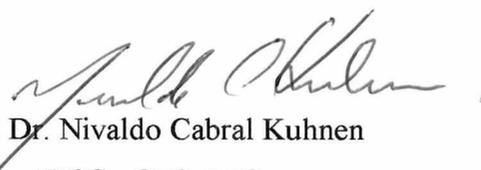
Banca examinadora:



Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
UFSC – CFM -QMC



Prof.ª Dr.ª Sônia Maria Hickel Probst
UFSC – CFM -QMC



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
UFSC – CTC -ENQ



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
UFSC – CFM -QMC

Às pessoas que dedicam-se a transmissão do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES.

Ao Departamento de Química e Curso de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelo excelente trabalho de formação de pessoal, tanto na graduação quanto na pós-graduação.

Aos professores que dedicam sua atenção ao ensino.

Ao prof. Dr. Luiz F. D. Probst pela orientação e esclarecimentos.

A prof^a. Dr.^a Sônia M. H. Probst pela sua dedicação.

Aos funcionários e colegas, em especial do grupo LABOCATH, que também contribuíram na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, em especial a prof^a. Dr.^a Maria do Carmo R. S. Varela pelo convite e possibilidade de realização das análises de TPR, BET e quimissorção em seu laboratório.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 BIBLIOGRAFIA	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 CINÉTICA	10
2.2 ADITIVOS	12
2.3 CARACTERIZAÇÃO	15
2.4 HIDROGENAÇÃO COMPETITIVA	17
2.5 BIBLIOGRAFIA	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	22
3.2 APARELHAGEM E CONDIÇÕES UTILIZADAS NO TESTE	23
3.3 ATIVAÇÃO	24
3.4 REAÇÃO CATALÍTICA	25
3.4.1 HIDROGENAÇÃO COMPETITIVA	25
3.4.2 HIDROGENAÇÃO DO BENZENO	26
3.4.3 EQUAÇÃO CINÉTICA	26
3.5 CARACTERIZAÇÃO	27
3.5.1 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	27
3.5.2 ÁREA METÁLICA E DISPERSÃO	28
3.5.3 DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE TEMPERATURA DE REDUÇÃO, (TPR)	28
3.5.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NÍQUEL	28

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 REAÇÃO CATALÍTICA	30
4.1.1 EQUAÇÃO CINÉTICA	30
4.1.2 HIDROGENAÇÃO DO BENZENO	35
4.1.3 HIDROGENAÇÃO COMPETITIVA	38
4.1.4 DIFERENÇA NA ENTALPIA DE ADSORÇÃO	42
4.1.5 DIFERENÇA NA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	45
4.1.6 INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO MOLAR DE BENZENO	46
4.1.7 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂	48
4.1.8 BIBLIOGRAFIA	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO	51
4.2.1 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	51
4.2.2 TEOR METÁLICO	54
4.2.3 DISPERSÃO METÁLICA E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	55
4.2.4 VARREDURA CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL	56
4.2.5 BIBLIOGRAFIA	60
5 CONCLUSÃO	61
ANEXOS	64

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1	Produtos obtidos a partir do ciclohexano.	4
Fig. 1.2	Possíveis reações secundárias a elevadas temperaturas.	6
Fig. 1.3	Exemplo de reações, insensível e sensível, a estrutura do catalisador.	6
Fig. 3.1	Representação da linha reacional utilizada para o teste catalítico.	23
Fig. 4.1	Conversão do benzeno em função da variação de pressão parcial de H ₂	30
Fig. 4.2	Conversão do benzeno em função da variação de pressão parcial de benzeno.	31
Fig. 4.3	Linearização da equação cinética de hidrogenação do benzeno, para a variação de pressão parcial de H ₂ .	32
Fig. 4.4	Linearização da equação cinética de hidrogenação do benzeno, para a variação de pressão parcial de benzeno.	32
Fig. 4.5	Variação da ordem da reação de hidrogenação do benzeno, em relação ao H ₂ α , e em relação ao benzeno β .	33
Fig. 4.6	Conversão de benzeno em função do fator tempo para NiCe 0%.	34
Fig. 4.7	Atividade catalítica para hidrogenação do benzeno, com a variação da porcentagem de CeO ₂ em diferentes temperaturas reacionais.	35
Fig. 4.8	Frequência de Turnover para hidrogenação do benzeno.	36
Fig. 4.9	Velocidade relativa de hidrogenação do benzeno e tolueno para NiCe 0%.	38
Fig. 4.10	Velocidade relativa de hidrogenação do benzeno para NiCe 0%	39
Fig. 4.11	Variação da reatividade relativa para os catalisadores em diferentes temperaturas.	40
Fig. 4.12	Variação da razão do coeficiente de adsorção para a hidrogenação competitiva, em diferentes porcentagens de CeO ₂ , e em diferentes temperaturas.	41
Fig. 4.13	Variação da razão da constante cinética para a hidrogenação competitiva, em diferentes porcentagens de CeO ₂ , e em diferentes temperaturas.	42
Fig. 4.14	Variação da razão dos coeficientes de adsorção em função da temperatura reacional.	43
Fig. 4.15	Variação da diferença na entalpia de adsorção entre benzeno e tolueno para os catalisadores.	44
Fig. 4.16	Variação da razão das constantes cinéticas de hidrogenação em função da temperatura reacional.	45
Fig. 4.17	Variação da diferença de energia de ativação entre tolueno e benzeno.	46
Fig. 4.18	Conversão, de benzeno (B) e tolueno (T), em função da fração de benzeno na carga, na reação de hidrogenação competitiva a 80 °C.	47
Fig. 4.19	Perfis de redução a temperatura programada (TPR) para os diferentes catalisadores, e seu suporte na ausência de metal.	51

Fig. 4.20	Variação de T_{MS} e da razão do consumo de H_2 para T_{M1} e T_{M2} com a variação da taxa de CeO_2 .	53
Fig. 4.21	Área superficial específica e dispersão metálica para a variação da porcentagem de CeO_2 na amostra.	55
Fig. 4.22	Perfis de DSC para os catalisadores.	57
Fig. 4.23	Perfis de DSC para o suporte catalítico.	57
Fig. 4.24	Variação do ΔH_{vap} com o acréscimo no teor de CeO_2 .	58

LISTA DE TABELAS

Tab. 3.1	Nomenclatura assumida para as amostras	22
Tab. 4.1	Energia de ativação aparente obtida para diferentes porcentagens de CeO_2 no catalisador	37
Tab. 4.2	Influência na mudança de suporte frente e reação de hidrogenação do benzeno.	48
Tab. 4.3	Influência na mudança de suporte frente e reação de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno.	49
Tab. 4.4	Valores da temperatura máxima de consumo de H_2 obtido através de TPR para as diferentes amostras.	52
Tab. 4.5	Porcentagem metálica obtida através de absorção atômica.	54
Tab. 4.6	Variação percentual da massa do catalisador com o tratamento térmico em TPR.	59

RESUMO

Preparação de catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ e em misturas de γ -Al₂O₃/CeO₂, estudo do efeito da adição de CeO₂ nas amostras através de levantamento de dados cinéticos na hidrogenação do benzeno e hidrogenação competitiva benzeno/tolueno, são os objetivos deste trabalho. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida, variando-se a taxa de CeO₂, mantendo-se constante a taxa de Ni, (10%). O teste catalítico realizou-se em fase gasosa, sistema de fluxo contínuo; a análise dos produtos realizou-se por cromatografia gasosa. (FID). Com o aumento da taxa de CeO₂ observou-se um decréscimo na atividade do catalisador frente a reação de hidrogenação do benzeno. O valor para a energia de ativação aparente observada foi de 56 ± 2 kJ/mol, para as diferentes amostras. Os resultados de caracterização mostraram a presença de três espécies de níquel redutíveis, e o decréscimo da área superficial do catalisador com o acréscimo do teor de CeO₂. Para a reação de hidrogenação competitiva observou-se um aumento no valor da razão dos coeficientes de adsorção do benzeno e do tolueno, $K_{T/B}$ indicando que tolueno é preferencialmente adsorvido com o aumento da taxa de CeO₂, percebendo-se um decréscimo da razão das constantes de velocidade, $k_{T/B}$. Considerando-se o fato de tolueno ser melhor doador de elétrons que benzeno, somos levados a concluir que com o aumento da taxa de CeO₂ obtém-se um decréscimo do número de sítios ativos com maior capacidade receptiva de elétrons. Por apresentar variações significativas com a mudança do suporte, os valores de $K_{T/B}$ são indicados para o estudo das modificações das propriedades do catalisador devido a aditivos.

ABSTRACT

Supported nickel catalysts with 10 % metal loading prepared by impregnation of γ -alumina and γ -alumina/CeO₂ blended have been studied by benzene hydrogenation and by competitive hydrogenation of benzene and toluene. The catalytic performance has been made in the gas phase, continued flow system. The activity, dispersion, surface area and temperature-programmed reduction (TPR) were found to correlate with the increase CeO₂ weight loading. The kinetics was interpret on the basis of a non-competitive adsorption of benzene and hydrogen; the apparent activation energy was 56 ± 2 kJ/mol. The ratio of adsorption equilibrium constants, $K_{T/B}$, and the relative hydrogenation rates, $R_{T/B}$, increase with the increase CeO₂ weight loading, indicating that toluene adsorption and hydrogenation was favoured by CeO₂ weight loading. Considering that toluene is a better electron donor than benzene, we conclude that the number of active sites decreases with the increase CeO₂ weight loading. Because of significant change with the support modification, the $K_{T/B}$ value is appropriate to the study of catalyst alteration by the support doping.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

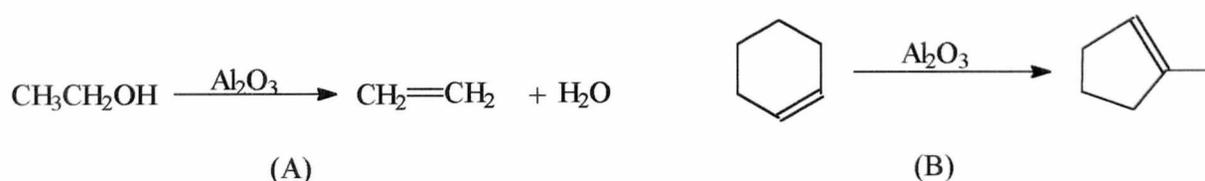
1 INTRODUÇÃO

A produção industrial é na sua maioria baseada em processos catalíticos. Mais de 90 % de todos os produtos químicos manufaturados envolve pelo menos uma etapa em que está presente um catalisador (1). É difícil portanto imaginar a indústria moderna sem o emprego de catalisadores. A catálise pode ser classificada em homogênea e em heterogênea. Para a indústria, a catálise heterogênea é a de maior importância, esta por sua vez, utiliza quase sempre um catalisador sólido. Entre os catalisadores sólidos utilizados estão os metais e os óxidos. A síntese de amônia; o craqueamento e o reforma catalítica para produção de gasolina e de aromáticos; na petroquímica as reações de hidrogênção, hidratação, oxidação; e finalmente, na redução da poluição resultante da vida moderna, por exemplo os poluentes resultantes da indústria automotiva, são algumas citações onde utilizam-se catalisadores sólidos. Devido a sua aplicação, a pesquisa de novos catalisadores e o melhoramento da qualidade dos já empregados continua sendo uma área interessante e promissora, não somente em laboratórios industriais mas também no meio acadêmico.

Na pesquisa e desenvolvimento de catalisadores, ou na seleção de um catalisador para uma dada reação, muitos fatores devem ser considerados: os principais seriam a atividade, a seletividade, e estabilidade. No emprego em larga escala, deve-se considerar também a relação custo/benefício bem como o modo de preparação (2). Industrialmente as reações ocorrem normalmente em elevadas temperaturas e pressões, e o catalisador deve permanecer inalterado. Um exemplo de condições drásticas de trabalho a que é submetido um catalisador são os sistemas catalíticos para a indústria automotiva. Portanto estes catalisadores devem possuir boa estabilidade térmica, resistência ao atrito e à compressão. Através da pesquisa buscou-se desenvolver um catalisador com estas qualidades. Um sólido muito utilizado como catalisador, e também como suporte para catalisadores

metálicos é a alumina, γ e η , com boa área específica e estabilidade térmica. Diversas modificações podem ocorrer em sua estrutura em virtude dos diferentes tratamentos: A γ -alumina a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ passa para δ -alumina e esta para θ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a aproximadamente $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ passa para $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e então para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a aproximadamente $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, diminuindo gradualmente sua área superficial. (3).

Dois exemplos clássicos do emprego da alumina seriam a desidratação do etanol (A) e a isomerização do ciclohexano (B)



Através da adição de aditivos tais como Ca, Ba, Ce, La, Si, U, é possível aumentar-se a estabilidade térmica da γ -alumina (4). Tem-se empregado o CeO_2 em diferentes proporções, buscando com isto uma melhor estabilidade do catalisador frente a elevadas temperaturas, sem comprometer sua atividade. A capacidade do óxido de cério em “estocar” oxigênio é conhecida, fato importante em sistemas catalíticos desenvolvidos para a indústria automotiva (5).

Outra reação de importância em que intervém catalisadores sólidos seria a hidrogenação de óleos e gorduras, com a transformação dos mesmos em pastas ou sólidos, melhorando suas qualidades de gosto, odor e benefícios à saúde. Na indústria petroquímica as reações de hidrogenação que pode-se citar, entre outras, são: Nitrobenzeno para anilina, fenol para ciclohexanol, benzeno para ciclohexano (6). A hidrogenação do benzeno é também muito importante, pois a partir de seu produto, ciclohexano, obtêm-se derivados tal como o nylon o qual é muito utilizado na vida moderna. Antes da década de 40, o benzeno foi obtido quase que exclusivamente do carvão, mas com o desenvolvimento dos processos catalíticos na indústria do petróleo, resultou no petróleo como sendo sua principal fonte.

Apesar de o benzeno ser um excelente solvente, vem sendo substituído devido a sua toxidez, mesmo assim por possuir alta octanagem é ainda um importante componente para a gasolina. É termicamente estável mas quimicamente reativo e portanto serve como uma fonte para produção de muitos materiais petroquímicos e hidrocarbonetos. Os produtos químicos derivados são: estireno, fenol, e ciclohexano; produtos manufacturados incluem plásticos, resinas e outros intermediários usados em inseticidas, drogas, corantes e detergentes.

Importantes reações do benzeno envolvem adição; etilbenzeno resulta da alquilação do benzeno com etileno na presença de um catalisador, tal como cloreto de alumínio; a reação é realizada entre 40 - 100 °C e pressão abaixo de 0,7 MPa. A produção do cumeno, pela alquilação catalítica em fase vapor com propeno, é outra importante reação de adição primária do benzeno (7).

Alguns dos produtos obtidos a partir do ciclohexano encontram-se esquematicamente apresentados na figura a seguir.

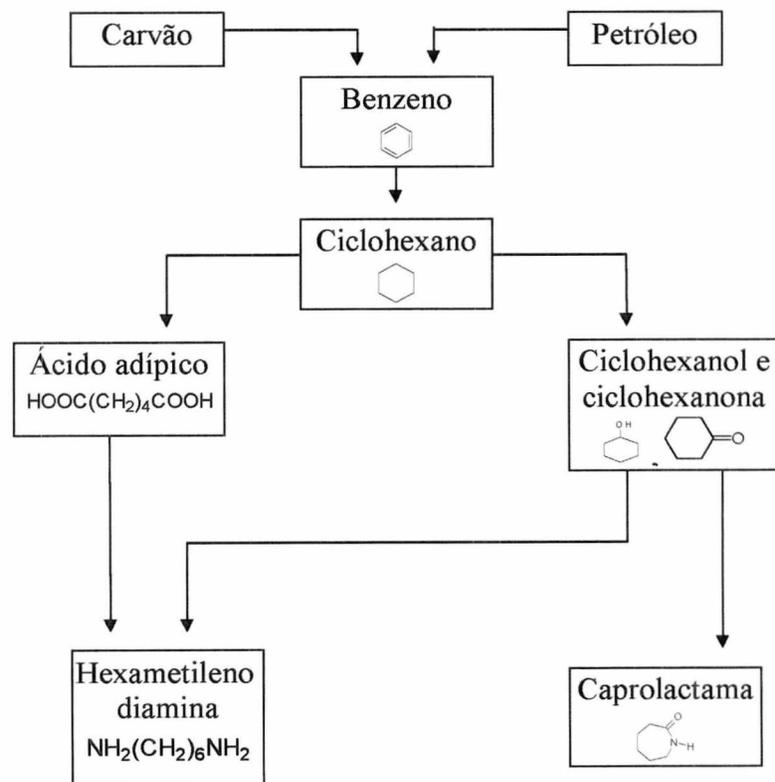


Fig. 1.1: Produtos obtidos a partir do ciclohexano.

O ciclohexano, produto da reação em estudo, é produzido comercialmente pela hidrogenação do benzeno. Sua mais importante reação comercial é a oxidação em fase líquida, com ar, em presença de catalisadores de cobalto ou ácido bórico, para produzir uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona, sendo esta última usada para produção de caprolactama, um monômero para produção de nylon. Mais de 98 % do ciclohexano produzido é utilizado na obtenção de intermediários do nylon: ácido adípico, caprolactama, e hexametilenediamina, sendo que os dois primeiros consomem cerca de 95 % do ciclohexano. O uso em misturas menores tal como solventes e diluentes para reação de polímeros, consome o restante (8).

Muitos processos para produção de ciclohexano tem sido desenvolvidos, como o uso de catalisadores de níquel, platina ou paládio, usualmente suportados em alumina, apesar do processo comercial utilizar níquel de Raney; este catalisador é preparado a partir de uma mistura de níquel e alumínio fundido a 1500-1600 °C. Esta liga é moída de tal forma que o seu tamanho de grão fica entre 0,04 e 0,25 mm; o níquel de Raney é então obtido pela eliminação do alumínio através do ataque por hidróxido de sódio (9).

A hidrogenação de hidrocarbonetos pode ser dividida em três grupos: a) hidrogenação de alcenos e cicloalcenos, b) alcinos e dienos, e c) arenos. Os arenos, ou anéis aromáticos são mais difíceis de hidrogenar quando comparados a duplas ligações isoladas, devido a sua estabilização por ressonância, (10).

Muitos sistemas catalíticos têm sido usados para estas hidrogenações, a escolha depende de muitos fatores: a reatividade do hidrocarboneto selecionado; as condições experimentais, tal como o sistema em fase líquida ou gasosa; pressão, se a atmosférica ou acima; e a temperatura. Metais de transição, tais como: níquel, paládio, platina, ródio, rutênio, são empregados em tais reações de hidrogenação.

A reação de hidrogenação do benzeno procede prontamente e é altamente exotérmica ($\Delta H_{500K} = -216,37 \text{ kJ/mol}$) (8, 9). A temperatura da reação não pode exceder 300 °C, acima da qual o equilíbrio é deslocado em favor do benzeno, de

modo que ciclohexano com alta pureza não pode ser obtido, além da possibilidade de reações secundárias. O controle da temperatura da reação é portanto importante para obter-se completa conversão do benzeno para ciclohexano e evitar-se reações secundárias (Fig. 1.2).

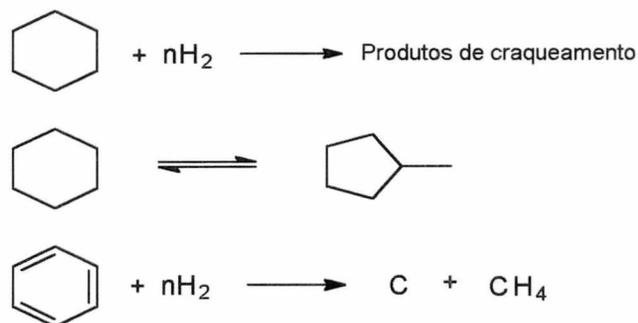


Fig. 1.2: Possíveis reações secundárias a elevadas temperaturas (9).

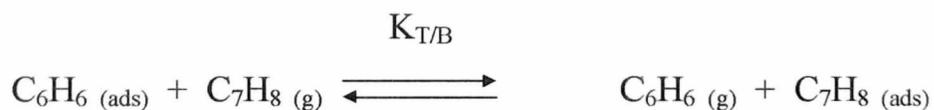
Segundo *Boudart*, muitas reações de hidrogenação são geralmente consideradas como insensíveis a estrutura do catalisador, isto é, a velocidade é independente do tamanho da partícula ou da natureza da face cristalina exposta; sendo portanto, a reação de hidrogenação de hidrocarbonetos não aplicável ao estudo das relações entre as propriedades catalíticas e a superfície do metal.



Fig. 1.3: Exemplo de reação, insensível (A), e sensível (B), a estrutura do catalisador (11).

Porém, através da hidrogenação competitiva entre dois hidrocarbonetos, diferenças significativas podem ser observadas na velocidade da reação. A razão dos coeficientes de adsorção do tolueno e do benzeno $K_{T/B}$, (K_T/K_B), deduzido de análise cinética de reação competitiva é muito sensível as modificações do metal, (12, 13). Tendo em vista que o tolueno é melhor doador de elétrons que o benzeno

(14), o caráter deficiente de elétrons do metal será traduzido por uma variação no valor de $K_{T/B}$ (15).



É este, portanto, um método bastante sensível para determinar-se as possíveis mudanças nas propriedades eletrônicas do metal (Ni) em consequência de sua interação com o suporte utilizado (15).

O objetivo principal do presente trabalho foi de preparar catalisadores de Ni/ γ -alumina e em misturas de γ -alumina e óxido de cério, estudar o efeito do teor de óxido de cério nas amostras através de levantamento de dados cinéticos na hidrogenação do benzeno e hidrogenação competitiva benzeno/tolueno.

As medidas de quimissorção e fisissorção foram realizadas com o objetivo de verificar-se a influência da mudança do suporte na dispersão metálica e na área específica do catalisador. As possíveis influências do suporte, na temperatura de redução do níquel, foram acompanhadas através da técnica de redução em temperatura programada (TPR).

1.1 BIBLIOGRAFIA

- 1- HÖLDERICH, W. F., ROSÉLER, J., HEITMANN, G., LIEBENS, A. T., *Catalysis Today*, 37 (1997) 353.
- 2- SERGIO E. DROGUETT, *Elementos de Catalisis Heterogenea*, Washington, DC, Ed.: Eva V. Chesneau, 1983.
- 3- GATES, BRUCE C.; *Catalytic Chemistry*; Singapore; John Wiley & Sons, Inc.; 1992.
- 4- J.M. SCHWALLER, P. WEHRER, F. GARIN, G. MAIRE, *Ann. Chim. Fr.*, 14 (1989) 209.
- 5- MESQUITA DA SILVA, M. A., Florianópolis: UFSC, 1996. Dissertação (Mestre em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 6- J. M. THOMAS and W. J. THOMAS, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, New York, Academic Press, 1967.
- 7- CIOLA, REMOLO; *Fundamentos da Catálise*, São Paulo: Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1981.
- 8- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth edition, Ed.: Barbara Elvers, S. Hawkins, W. Russey [Ed. advisory board Hans-Jürgen Arpe]. Weinheim Basel (Switzerland); Cambridge, New York, NY; Tokyo: VCH. Weinheim (Fed. Rep. of Germany) 1995.
- 9- J. F. LE PAGE, *Applied Heterogeneous Catalysis (Design . Manufacture Use of Solid Catalysts)*, Éditions Technip, 1987.
- 10- PINES, HERMAN, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon conversions*, Academic Press, Inc. New York, 1981.
- 11- M. BOUDART, G. Djéga-Mariadassou, *La Cinétique des Réactions en Catalyse Hétérogène*, Masson, Paris, 1982, pp 207-209.
- 12- TRAN MAHN TRI, J. MASSARDIER, P. GALLEZOT AND B. IMELIK, *Elsevier C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 293, 1981, 35.
- 13- TRAN MAHN TRI, J. MASSARDIER, P. GALLEZOT AND B. IMELIK, *Elsevier Sc. Publ. Company*, Amsterdam, 1982, pp 141-148.
- 14- MINOT, C.; GALLEZOT, P.; *Journal of Catalysis*; 123, 341-348 (1990).
- 15- HICKEL PROBST, S. M., France 1989, Thèse - L'Université de Poitiers U. F. R. Des Sciences Fundamentales et Appliqués.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cinética

Tran M. Tri, (1982) (1), e colaboradores, trabalhando com catalisadores de Pt suportados, realizaram a hidrogenação de benzeno e tolueno em fase gasosa; descrevem que a velocidade de hidrogenação é independente da pressão dos hidrocarbonetos, mas exibem uma ordem de reação positiva com respeito a pressão de hidrogênio.

Parmaliana, (1983) (2), realizou um estudo cinético a respeito da hidrogenação do benzeno em fase gasosa, trabalhando com catalisador de Pt suportado, utilizou uma faixa de temperatura entre 250 e 350 °C, e observou como único produto reacional o ciclohexano. Propôs um mecanismo com um único sítio de adsorção, tipo *Eley - Rideal*, com o benzeno adsorvido no sítio ativo do catalisador reagindo com o H₂ molecular em fase gasosa. O valor da energia de ativação obtido foi de 112,1 kJ/mol.

Cunha e Cruz (1995) (3), trabalhando com catalisadores de irídio suportado em alumina e em sílica, realizou a hidrogenação do benzeno, e constatou um valor da energia de ativação de $44,8 \pm 0,40$ kJ/mol. Valor próximo ao determinado por *Chou and Vannice (1984) (4)*, que foi de $50,0 \pm 4,0$ kJ/mol. Estes, por sua vez, trabalhando com catalisadores de Pd/TiO₂ e Pd/SiO₂-Al₂O₃ constataram que para temperaturas mais baixas de redução, a atividade frente a reação de hidrogenação de benzeno é maior; por adsorção de CO constataram que a dispersão aparente decresceu com o aumento da temperatura de redução. Propuseram um modelo cinético que associa a alta atividade destes catalisadores com sítios especiais presentes na interface metal-suporte. Estes são assumidos serem acídicos e que podem interagir com moléculas bases, como benzeno, para acrescer sua concentração na região da interface.

Chou and Vannice (1987) (5), trabalhando com catalisadores de Pd suportado em SiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 e TiO_2 , realizaram um estudo cinético da reação de hidrogenação do benzeno, e constataram que a ordem da reação cresce de 0,5 a próximo de 4 para H_2 com o acréscimo da temperatura de 80 a 300 °C, e que para a mesma faixa de temperatura, a ordem da reação em relação ao benzeno varia de 0,0 a 0,8. Observaram valores maiores para a frequência de turnover para as amostras suportadas em $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2 , a isso atribuíram a formação de sítios adicionais de adsorção do benzeno, presentes na região interfacial metal-suporte.

Stefan Smeds e colaboradores (1995) (6), trabalhando com catalisador comercial de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudaram a cinética de hidrogenação do etilbenzeno em fase gasosa. Observaram uma ordem de reação para H_2 entre 1,2 e 2,3 a qual cresce com a temperatura, enquanto que para o etilbenzeno a ordem de reação ficou entre 0,0 e 0,3, comportamento semelhante a cinética de hidrogenação do benzeno e tolueno. Reportam rápida desativação reversível do catalisador como possível causa da não concordância, em sua totalidade, com dados existentes na literatura com respeito a cinética de hidrogenação de compostos aromáticos. Através de modelagem mecanística sugerem que a velocidade da reação é governada pela adição sequencial de três pares de átomos de H_2 ao etilbenzeno adsorvido.

Deepak Poondi e M. A. Vannice (1996) (7), estudando a hidrogenação de benzeno e tolueno em fase gasosa com catalisadores de paládio e platina suportados, assumem a presença de dois sítios distintos para a adsorção de hidrogênio e aromáticos, não havendo competitividade. *Sami Toppinen e colaboradores (1997) (8)*, realizando a hidrogenação de benzeno e alquilbenzenos em fase líquida com catalisadores de níquel, assumem a presença de um único sítio ativo, ocorrendo competitividade na adsorção de hidrogênio e aromáticos. O que implica na obtenção de diferentes equações cinéticas.

2.2 Aditivos

Summers and Ausen (1979) (9), mostraram em seus estudos que o CeO_2 interage com os metais nobres suportados em Al_2O_3 de maneira que afeta, tanto a dispersão metálica quanto a sua atividade catalítica. A natureza da interação é função do metal nobre em particular, da temperatura de envelhecimento, e do ambiente gasoso.

Kim, G. (1982) (10), determinou que o CeO_2 é o melhor promotor, para a utilização em catalisadores de três vias, na remoção do CO sob condições deficientes de O_2 ; isto deve-se possivelmente em parte, a capacidade do mesmo em estocar O_2 .

H. Schaper (1983) (11), estudou a influência da adição de óxido de lantânio na faixa de 0 a 5 mol %, na estabilidade térmica da γ -alumina, e determinou que melhores resultados são obtidos para a faixa entre 1 a 2 mol % de óxido de lantânio. O decréscimo na velocidade de sinterização é atribuído a formação de uma camada superficial de aluminato de lantânio. Para as amostras calcinadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ observou um decréscimo de área superficial de aproximadamente 95 % para a amostra não dopada, enquanto que para amostras com quantidade de La_2O_3 acima de 2 mol % houve um decréscimo de 70 % da área.

Estudo das propriedades ácido-base da γ -alumina modificada foi realizado por *Kania (1987) (12)*, utilizando Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , MoO_3 e MgO através da coprecipitação com diferentes teores. Observou que a adição destes aditivos diminui o número de sítios ácidos de maior força e acresce os sítios ácidos médios e fracos, observou isso através de titulação ácido base, adsorção de NH_3 e na isomerização do ciclohexeno.

Burtin, P. (1987) (13), estudou a influência de aditivos e da área superficial da alumina utilizada sobre a transição à α -alumina. Utilizou Mg, Ca, Ga, In, La, Zr, Al e Th para dopagem. Constatou que a transformação é mais rápida para

aluminas com área superficial maior e com respeito a dopagem determinou que: In, Ga, Al e Mg respectivamente, aceleram o processo de transição, e Zr, Ca, Th, La inibem a transição de fase, observando melhor desempenho para La.

Rotgerink (1988) (14), trabalhando com diferentes proporções de Ni, Al₂O₃, Ce, observou que o comportamento na calcinação e redução da amostra não foi alterado pela presença de Ce. A presença de Ce no catalisador de níquel alumina melhorou sua atividade na reação de metanação do monóxido de carbono, tal melhoramento é acompanhado por um acréscimo na energia de ativação aparente.

François Oudet (1988) (15), reporta a estabilização térmica da γ -alumina utilizando dopantes, La, Pr e Nd na proporção de 1% em massa. Observou por XRD que para a γ -alumina não dopada, com aquecimento de 1150 °C por 12 horas, houve a completa transição para α -alumina, enquanto que para a amostra dopada apresentou a estrutura da δ -alumina; e sendo que a área superficial específica para a amostra dopada ficou cerca de 20 vezes superior à não dopada, após o tratamento térmico. Confirmou que a estrutura da alumina pode ser termicamente estabilizada a altas temperaturas por óxido superficial do tipo LaAlO₃.

Schwaller e colaboradores (1989) (16), testaram a adição de diferentes componentes, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Sm, Pr, Nd, Si, Sn, Y, na γ -alumina, em diferentes proporções, com a finalidade de melhorar sua estabilidade térmica; observaram uma melhora na estabilidade para todos os dopantes sendo que o mais expressivo foi o Si. Observaram que um efeito geral se manifesta, a estabilidade térmica passa por um máximo para: Ca, Ba, Ce, La, U em diferentes teores, com exceção de Si que apresentou um efeito crescente na faixa estudada. A explicação mais plausível consiste em admitir que há formação de uma segunda fase.

Ozawa (1990) (17), preparou uma série de amostras de alumina impregnada com diferentes taxas de Ce. Constatou que a estabilidade térmica da alumina melhorou pela adição de 0,5 a 2 mol % de Ce e observou um declínio gradual na área superficial com o conteúdo crescente de Ce. Este decréscimo da área

superficial foi relacionado com a formação crescente de CeO_2 nas amostras com mais de 2 mol % de Ce.

Estudando a interação da Pt com o suporte constituído de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, por IR e Raman, *M. S. Brogan e colaboradores (1992) (18)*, concluíram que durante a calcinação a Pt interage com o suporte para formar $[\text{PtCeO}]$, porém durante a redução em H_2 , o oxigênio é removido deste complexo resultando no rompimento da interação.

A. Cook e colaboradores (1992) (19), realizando um estudo de sinterização de $\text{Pt/Rh/Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, através de microscopia de elétron, puderam constatar que quando o suporte é constituído de Al_2O_3 pura o metal sinteriza com maior facilidade que quando na presença de Ce, já quando o Ce é usado como suporte puro não ocorre sinterização. Isso sugere que o metal está associado com o Ce, isto seria sustentado por resultados de análises usando EDX e TEM onde em amostras que contém Pt e Ce, nenhum pode ser identificado separadamente.

Hoost e Otto (1992) (20), trabalhando com catalisadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/(\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$, através de estudos de TPO evidenciaram que La promove a oxidação do Pd, e o mesmo não permite a formação da espécie $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, rica em oxigênio, altamente dispersa, quando a concentração de Pd é baixa. Os autores colocaram em evidencia um novo modo de oxidação do metal, o qual foi associado a oxidação da espécie $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$. A adição de dopantes à γ -alumina modifica as propriedades oxido-redutoras do metal suportado.

R. A. Shkrabina e colaboradores (1995) (21), descrevem os efeitos causados pela utilização de dopantes como La e Ce, na estabilidade térmica da γ -alumina suportado com óxidos de Cu e Cr. Constataram por difração de raios X e por medida de superfície BET, que Ce e La promovem a estabilidade térmica da γ -alumina, enquanto a presença de Cu acelera a transição para α -alumina, o Cr contribui para a sinterização, porém em menor proporção quando comparado ao Cu. A utilização de La mostrou-se mais eficiente para a estabilização térmica.

2.3 Caracterização

Bartholomew e Farrauto (1976) (22), trabalhando com catalisadores de Ni/Al₂O₃, constatou que a calcinação prévia à redução, a velocidade de aquecimento na redução e a quantidade de Ni suportado são variáveis que afetam a área superficial do catalisador; melhores resultados foram obtidos para amostras reduzidas sem prévia calcinação, com elevado fluxo de gás redutor. Constatou que com a redução a 300 °C reduz-se aproximadamente 40 % do Ni e a 500 °C reduz-se 100 %, porém observou um valor mais elevado da área metálica para amostra ativada a 350 °C.

Anderson e colaboradores (1984) (23), trabalharam com catalisadores de Ni suportado em sílica e em óxido de titânio, em diferentes condições de preparação. Observaram que há um aumento na atividade catalítica com o material reduzido a 450 °C em comparação ao de 300 °C, frente a reação de CO/H₂ e na hidrogenação do benzeno; ao realizar a redução a 450 °C, da amostra não calcinada, observou um decréscimo da atividade do catalisador Ni/SiO₂ frente a reação CO/H₂.

Daniel Duprez e colaboradores (1986) (24), utilizaram quimissorção de H₂ para a determinação da porcentagem de dispersão metálica e grau de redução de catalisadores de Ni/Al₂O₃, através de métodos cromatográfico, pulsos de H₂, e magnético, observaram valores não concordantes para as mesmas amostras quanto a taxa de dispersão, para os diferentes métodos, porém, quando a amostra possui um alto grau de redução os valores obtidos são próximos para os diferentes métodos.

Brynmor Mile e colaboradores (1988) (25), prepararam catalisadores de Ni suportados em sílica com diferentes diâmetros médios de poros e observaram que há uma relação entre as espécies de Ni redutíveis e a porosidade do suporte. Sugeriram que o Ni que reduz-se inicialmente, não interage com o suporte

quimicamente, e encontra-se em poros de aproximadamente 9 nm de diâmetro, e o segundo pode estar na forma de silicato de Ni ou hidroxissilicato, e encontra-se em poros com diâmetro médio de 20 a 30 nm.

P. J. Levy e M. Primet (1991) (26), trabalhando com catalisadores de Pt suportado em alumina e em óxido de cério, reportam a dificuldade em obter-se bons dados de quimissorção de H_2 para amostras com CeO_2 , sugerem a aplicação de dessorção a temperatura programada, com a utilização do gás de fluxo de uma mistura (H_2/Ar), 1 % em volume de H_2 em Ar, para a obtenção de melhores dados.

S. L. Chen e colaboradores (1991) (27), estudando o efeito de aluminas de fontes diferentes nas propriedades do catalisador de Ni suportado, determinaram que a dispersão do metal e a temperatura máxima para redução, depende da fonte da alumina. Demonstraram que em função das condições de preparação utilizadas, dois tipos de Ni podem existir, sendo mais evidente o surgimento destas duas espécies nos suportes de menor cristalinidade, onde o volume de poro é maior, para a alumina com maior cristalinidade e sem volume de poro observou-se somente uma espécie de Ni em sua quase totalidade; sendo a espécie presente nos poros, reduzida em temperaturas mais elevadas.

Fátima Zotin e colaboradores (1993) (28), reportam que a extensão de redução de cério altamente dividido (com elevada área superficial) é provavelmente melhor definida por TPO que por TPR. Em seus estudos de redução do cério, com elevada área superficial, através de TPR, mostraram que a formação de Ce^{3+} não é o único fenômeno responsável pelo consumo de H_2 , isso também resulta do “armazenamento” de H_2 pelo suporte e da redução de espécies como carbonatos ou nitratos. Somente TPR associado com sistema de múltiplo detetor pode permitir uma descrição deste fenômeno.

Trabalhando com catalisadores de Ni suportados em α -alumina, com porcentagens de Ni entre 0,4 e 1,7, *Molina (1998) (29)*, constatou que secando a amostra a baixas temperaturas ocorria interferências no TPR e no consumo de H_2 .

Essa interferência foi superada após secagem a 250 °C. Através da variação da temperatura de calcinação verificou a presença de diferentes espécies redutíveis de metal na amostra: calcinação a 300 °C apresenta um pico no TPR em 582 °C, e calcinação a 900 °C apresenta um pico em 990 °C, para temperaturas intermediárias observa-se a presença de ambos, com o acréscimo do segundo e decréscimo do primeiro com o aumento da temperatura de calcinação. Molina verificou também que com o aumento da fração de Ni na amostra há um decréscimo na temperatura máxima do TPR. Tendências similares em diferentes sistemas tem sido interpretadas em termos de (SMSI) *Strong Metal Support Interaction*, (forte interação metal-suporte).

2.4 Hidrogenação Competitiva

Tran M. Try (1982) (1), utilizando catalisadores de Pt suportados em diferentes matrizes, com diferente caráter ácido, determinou a razão do coeficiente de adsorção do tolueno e do benzeno, $K_{T/B}$, por análise cinética da hidrogenação competitiva entre estes dois hidrocarbonetos. Demonstrou que há uma correlação entre $K_{T/B}$ e o caráter deficiente em elétrons da Pt. Isso pode ser usado para testar as modificações das propriedades eletrônicas do metal, induzido pelo suporte, ou pelos aditivos ou pelo tamanho do cristal. Sendo uma reação química um método mais apurado para avaliar certas propriedades, quando comparado ao método físico.

Christian Minot (1990) (30), realizou um estudo teórico sobre a adsorção de benzeno e tolueno em superfícies de Pd, Rh e Ru. Demonstrou que tolueno é preferencialmente adsorvido, e que esta seletividade para a adsorção de tolueno depende também de espécies que interagem com a superfície do metal, mudando suas propriedades eletrônicas. Tais mudanças seriam observadas através da variação dos valores de $K_{T/B}$ obtidos experimentalmente.

T. Ioannides e colaboradores (1995) (31), trabalhando com catalisadores de Rh/TiO₂ dopado com diferentes proporções de W, utilizou a hidrogenação competitiva de benzeno/tolueno para estudo das mudanças na estrutura eletrônica do metal suportado, provocada pelo dopante. Detectou um decréscimo significativo para a razão $K_{T/B}$ com o acréscimo de W, levando à conclusão de que o dopante provoca uma redução na capacidade acceptora de elétrons do metal suportado.

Poondi e Vannice (1996) (7), realizaram a hidrogenação competitiva, benzeno/tolueno em catalisadores de Pd/SiO₂-Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ e Pd/C. Determinaram que para as amostras de Pd, a reatividade relativa, $R_{T/B}$, ficou abaixo de um (1), indicando que o tolueno é menos reativo, sendo que para a amostra de Pt perceberam um valor três (3) vezes maior, acima de um, indicando que tolueno é preferencialmente hidrogenado. Verificaram, para as amostras de Pd, que os valores de $K_{T/B}$ ficaram próximos da unidade, significando que benzeno e tolueno não são adsorvidos seletivamente.

2.5 BIBLIOGRAFIA

- 1- TRI, T. M.; MASSARDIER, J.; GALLEZOT, P.; IMELIK, B.; *B. Imelik et al. (Editors), Metal Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*; 141-148, (1982).
- 2- PARMALIANA, A.; EL SAWI, M.; MENTO, G.; FEDELE, U.; GIORDANO, N.; *Applied Catalysis*; 7, 221-232 (1983).
- 3- CUNHA, D. DOS S.; CRUZ, G. M. DA; *8º Sem. Bras. de Catálise, Anais IBP*; 009-016, (1995).
- 4- VANNICE, M. A.; CHOU, P.; *8th ICC, Berlin*, 99, 99-110 (1984).
- 5- CHOU, P.; VANNICE, M. A.; *Journal of Catalysis*; 107, 129-139 (1987).
- 6- SMEDS, S.; MURZIN, D.; SALMI, T.; *Applied Catalysis A: General*; 125, 271-291 (1995).
- 7- POONDI, D.; VANNICE, A.; *Journal of Catalysis*, 161, 742-751 (1996).
- 8- TOPPINEN, S.; RANTAKYLÄ, T.-K.; SALMI, T.; AITTAMAA, J.; *Catalysis Today*, 38, 23-30 (1997).
- 9- SUMMERS, J. C.; AUSEN, S. A.; *Journal of Catalysis*, 58, 131-143 (1979).
- 10- KIM, G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; 21, 267-274 (1982).
- 11- SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; VAN REIJEN, L. L.; *Applied Catalysis*; 7, 211-220 (1983).
- 12- KANIA, W.; JURCZYK, K.; *Applied Catalysis*, 34, 1-12 (1987).
- 13- BURTIN, P.; BRUNELLE, J. P.; PIJOLAT, M.; SOUSTELLE, M.; *Applied Catalysis*; 34, 225-238 (1987).
- 14- ROTGERINK, H. G. J. L.; SLAA, J. C.; VAN OMMEN, J. G.; ROSS, J. R. H.; *Applied Catalysis*, 45, 281-290 (1988).
- 15- OUDET, F.; COURTINE, P.; VEJUX, A.; *Journal of Catalysis*; 114, 112-120 (1988).
- 16- SCHWALLER, J. M.; WEHRER, P.; GARIN, F.; MAIRE, G.; *Ann. Chim. Fr.*; 14, 209-219, (1989).
- 17- OZAWA, M.; KIMURA, M.; *J. Of Materials Science Letters*, 9, 291-293 (1990).
- 18- BROGAN, M. S.; CAIRNS, J. A.; DINES, T. J.; *Catalysis and Surface Characterisation*; 282-287, (1992).
- 19- COOK, A.; FITZGERALD, A. G.; CAIRNS, J. A.; *Catalysis and Surface Characterisation*; 249-254, (1992).
- 20- HOOST, T. E.; OTTO, K.; *Applied Catalysis A: General*; 92, 39-58 (1992).

- 21- SHKRABINA, R. A.; KORYABKINA, N. A.; KIRICHENKO, O. A.; USHAKOV, V. A.; KAPTEIJN, F.; ISMAGILOV, Z. R.; *G. poncelet et al. (Editors), Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, PREPARATION OF CATALYSTS VI*; 1145-1152 (1995).
- 22- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J.; *Journal of Catalysis*, 45, 41-53 (1976).
- 23- ANDERSON, J. B. F.; BRACEY, J. D.; BURCH, R.; FLAMBARD, A. R.; 8th ICC, Berlin, 99, 111-121 (1984).
- 24- DUPREZ, D.; MENDEZ, M.; DALMON, J. A.; *Applied Catalysis*, 21, 1-10 (1986).
- 25- MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M. A.; LOVELL, A.; WEBB, M.; *Journal of Catalysis*, 114, 217-229 (1988).
- 26- LEVY, P. J.; PRIMET, M.; *Applied Catalysis*, 70, 277-286 (1991).
- 27- CHEN, S. L.; ZHANG, H. L.; HU, J.; CONTESCU, C.; SCHWARZ, J. A.; *Applied Catalysis*; 73, 289-312 (1991).
- 28- ZOTIN, F. M. Z.; TOURNAYAN, L.; VARLOUD, J.; PERRICHON, V.; FRÉTY, R.; *Applied Catalysis A: General*; 98, 99-114 (1993).
- 29- MOLINA, R.; PONCELET, G.; *Journal of Catalysis*, 173, 257-267 (1998).
- 30- MINOT, C.; GALLEZOT, P.; *Journal of Catalysis*; 123, 341-348 (1990).
- 31- IOANNIDES, T.; TSAPATSI, M.; KOUSSATHANA, M.; VERYKIOS, X. E.; *Journal of Catalysis*, 152, 331-340 (1995).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

Preparou-se catalisadores de níquel suportado em γ -alumina e em óxido de cério, e em misturas mecânicas destes suportes, que foram de: 5, 10, 15 e 20 % em óxido de cério. A alumina utilizada possui área superficial de 200 m²/g, (AL-3996R, fornecida por Engelhard Exceptional Technologies) com moagem prévia e seleção do tamanho do grão entre 0,25 e 0,42 mm; o nitrato de níquel hexahidratado (Fluka, teor de pureza 98 %, teor de sulfato \leq 0,005%) foi utilizado como precursor, e óxido de cério (Riedel - de Haen, teor de pureza 99%).

O teor metálico nos catalisadores utilizados foi obtido através do método de impregnação úmida. O suporte foi previamente umedecido com água destilada, e após adicionada a solução de níquel na concentração e quantidade necessária para obter o percentual em massa metálica desejado; através de lenta evaporação em rotavapor, fez-se a extração do solvente, água. Após a evaporação do solvente o catalisador foi seco em estufa por 24 horas à temperatura de 100 °C, e calcinada a 450 °C por 4 horas.

Assumiu-se a seguinte denominação para as amostras de catalisadores,

Tab. 3.1: Nomenclatura assumida para as amostras.

Denominação	% Ni	% CeO ₂	% Al ₂ O ₃
NiCe 0 %	10	0	90
NiCe 5 %	10	5	85
NiCe 10 %	10	10	80
NiCe 15 %	10	15	75
NiCe 20 %	10	20	70
NiCe 90 %	10	90	0

3.2 Aparelhagem e condições utilizadas no teste

O teste catalítico realizou-se em fase gasosa, utilizando-se de um sistema reacional, por nós construído, conforme figura a seguir:

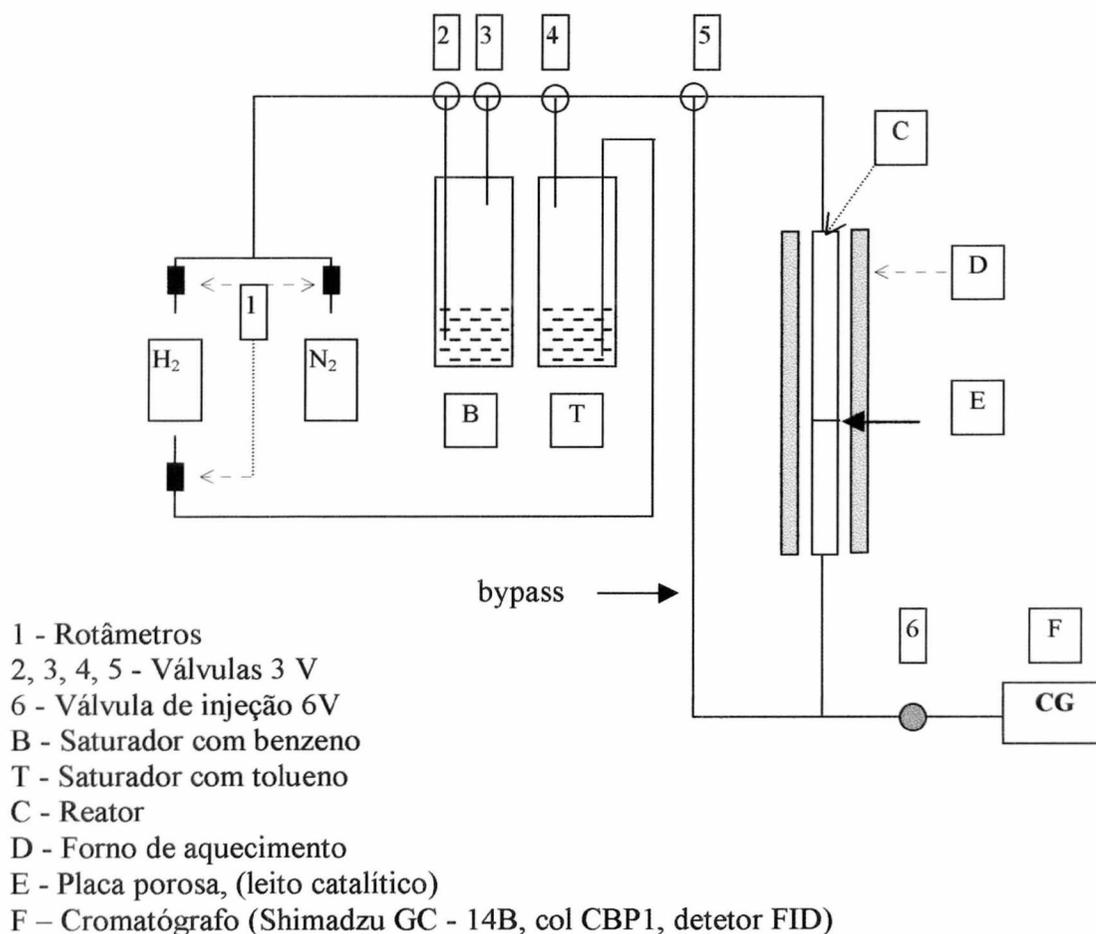


Fig. 3.1: Representação da linha reacional utilizada para o teste catalítico.

O gás reacional, H_2 , *White Martins Gases Industriais SA 4.5*, é introduzido ao sistema, passando-se o mesmo pelo saturador onde encontra-se o reagente aromático sob temperatura controlada. A mistura reacional, é então introduzida no reator de leito fixo com temperatura controlada; os produtos reacionais são posteriormente analisados, em linha, por cromatografia gasosa.

A linha reacional foi confeccionada em vidro. O controle da temperatura do

saturador realizou-se utilizando-se de um banho termostático modelo MQBTZ99-20. Para a hidrogenação competitiva utilizou-se saturadores independentes para benzeno e tolueno. A temperatura reacional controlou-se com módulo MQSCF-03 PID, composto por dois termopares, um encontrando-se internamente ao reator na altura do leito catalítico, e o outro externamente ao reator. A amostragem realizou-se pela injeção de volumes constantes da mistura gasosa, através da válvula de injeção de seis vias, (6V), após o sistema ter alcançado o equilíbrio reacional.

Na análise cromatográfica utilizou-se uma coluna capilar (apolar) CBP1 com 25 m de comprimento e diâmetro interno de 0,22 mm, tipo fase ligada, material sílica fundida. N₂ *White Martins Gases Industriais SA* 4.6, foi o gás de arraste utilizado. O cromatograma foi obtido isotermicamente a 30 °C para análise de conversão do benzeno, e para análise de hidrogenação competitiva utilizou-se a seguinte programação: 5 min. a 30 °C, rampa de aquecimento de 5 °C/min. até 50 °C.

3.3 Ativação

A ativação de cada amostra do catalisador foi realizada no próprio leito catalítico; com a utilização de massas de aproximadamente 0,300 g; através do fluxo de hidrogênio, de 3 L/gh numa temperatura de 350 °C durante sete horas; sendo o mesmo (catalisador) mantido em atmosfera de H₂ até sua utilização na reação de hidrogenação. No protocolo de ativação, inicialmente procedeu-se o ajuste do fluxo do gás, e posteriormente ao acréscimo da temperatura do leito catalítico, a uma taxa de 10 graus centígrados por minuto, até 350 °C.

3.4 Reação Catalítica

Benzeno e tolueno (Grupo Química, teor de 99,5 % por CG, teor de compostos sulfurados, máximo de 0,005% para benzeno e 0,003% para tolueno), foram utilizados para a obtenção dos dados cinéticos. A temperatura dos saturadores manteve-se em 6,0 °C para o benzeno e 32,0 °C para tolueno. Possível condensação aromática eliminou-se através do aquecimento da linha reacional (próximo de 45 °C). Os valores das taxas de conversão foram adquiridos após o sistema estar em equilíbrio, e em condições isotérmicas. Para obtenção de dados e cálculo de área fez-se uso de integrador eletrônico (Shimadzu C-R6A). Taxas de conversão foram mantidas abaixo de 10 % e em alguns casos chegou-se a 20%.

3.4.1 Hidrogenação Competitiva

Para a obtenção dos dados de hidrogenação competitiva, utilizou-se saturadores independentes, a temperatura constante. Com a variação do fluxo do gás, H₂, em cada saturador, obteve-se as diferentes pressões relativas na mistura reacional.

Mantendo-se o fluxo total constante, e temperaturas constantes para os diferentes saturadores, assegura-se uma razão constante entre hidrogênio e aromáticos (razão de 18 para 1) na mistura reacional; variando-se apenas a pressão relativa dos aromáticos.

O processo consistiu em ajustar-se o fluxo da mistura hidrogênio e benzeno num valor conhecido, na ausência de tolueno; posteriormente acrescia-se o fluxo da mistura de hidrogênio e tolueno até a obtenção de um valor total de fluxo contínuo, 40 cc/min, valor este fixo para todos os pontos experimentais de hidrogenação competitiva.

Após o fluxo total ser fixado, aguardou-se de vinte a trinta minutos para a obtenção dos dados cinéticos, tempo este suficiente para obter-se o equilíbrio na

composição reacional e de produtos finais da reação.

3.4.2 Hidrogenação do Benzeno

Com a temperatura do saturador fixa em 6 °C obteve-se uma mistura reacional da ordem de 19 para 1, de hidrogênio para benzeno. Através da variação do fluxo da mistura reacional obteve-se uma variação do fator tempo de 1 a 14 $\text{g}_m\text{h/mol}$ (grama de metal * hora / mol de benzeno); variou-se a temperatura reacional de 70 a 110 °C, com o objetivo de obter-se dados a cinco valores diferentes de temperatura.

3.4.3 Equação Cinética

O levantamento dos dados, para a determinação da equação cinética da reação de hidrogenação do benzeno, em fase gasosa, foi realizado através da variação da pressão parcial de ambos reagentes, separadamente, com a utilização de um saturador para o benzeno.

a- Para a variação da pressão parcial de H_2 , utilizou-se N_2 como gás inerte para atingir-se o fluxo total constante; mantendo-se a temperatura do saturador, com benzeno, constante.

b- Para a variação da pressão parcial de benzeno, variou-se a temperatura do saturador; a pressão de H_2 ficou fixa, num único fluxo, o fluxo total constante foi mantido utilizando-se N_2 como gás inerte.

A composição da mistura reacional e o fluxo eram ajustados por um sistema de bypass, e após a mesma entrar em contato com o catalisador eram aguardados 15 minutos para realizar-se a leitura da composição final; em testes prévios determinou-se que este é tempo suficiente para o equilíbrio reacional na isoterma.

3.5 Caracterização

Um dos objetivos em se realizar a dispersão de um componente ativo em um suporte, é a possibilidade de obter-se com isso uma maior área superficial ativa, pois como se sabe, a atividade de um catalisador depende disto, maior área superficial maior é o número de centros ativos para adsorção dos reagentes.

É importante portanto o conhecimento da área superficial, específica e ativa, de um catalisador; seus resultados na maioria das vezes são expressos em função da área superficial.

Para obtenção da área superficial de um catalisador, o método mais utilizado é a obtenção de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção podem ser obtidas por métodos gravimétrico e volumétrico, e este pode ser estático ou dinâmico; ambos utilizam, para a determinação da área superficial total, a adsorção física de N_2 na temperatura de nitrogênio líquido; a escolha do método depende de alguns fatores, o método volumétrico dinâmico é bastante rápido, porém possui uma margem de erro a ser considerada, sabe-se que o método gravimétrico é mais exato que o volumétrico.

A reação de hidrogenação do benzeno não sendo sensível a estrutura do catalisador, sua velocidade é proporcional ao número de átomos do metal que encontra-se exposto, ou seja a sua área metálica; portanto quanto maior a dispersão melhor atividade é esperada para esta reação sob as mesmas condições reacionais.

3.5.1 Área superficial específica

A área superficial específica dos catalisadores foi determinada através de adsorção física de N_2 a 77 K, pelo método de único ponto, utilizando-se o equipamento 2900 TPD/TPR Analyzer da Micromeritics. A preparação das amostras fez-se em fluxo de N_2 (50 cc/min) a 180 °C, durante 1 hora.

3.5.2 Área metálica e dispersão

Os dados de quimissorção foram obtidos pelo método dinâmico, com a injeção de pulsos de H_2 a ser quimissorvido. A amostra foi ativada nas mesmas condições que para a reação, a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 horas sob fluxo de H_2/N_2 5% em H_2 . Após a ativação do catalisador o gás de arraste foi substituído por N_2 , mantendo-se em $350\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 15 minutos e somente então permitindo-se o resfriamento gradual da amostra sob fluxo de N_2 , até temperatura ambiente. Neste instante a amostra está em condições de realizar a quimissorção de H_2 , por pulsos.

3.5.3 Determinação da faixa de temperatura de redução

A amostra de catalisador foi preparada sob fluxo de N_2 (50 cc/min) a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos; após o resfriamento da amostra, o N_2 foi substituído pela mistura gasosa H_2/N_2 5,0 % em H_2 . Através do aumento programado da temperatura determinou-se em que faixa de temperatura ocorre a redução metálica através do consumo de H_2 . O equipamento utilizado foi 2900 TPD/TPR Analyzer da Micromeritics.

3.5.4 Determinação do teor de níquel

A amostra de catalisador após ser ativada em H_2 durante 7 horas, foi digerida em HNO_3 65 % sob aquecimento. A solução preparada analisou-se por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se um aparelho da HITACHI Z8230.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REAÇÃO CATALÍTICA

4.1.1 Equação Cinética

Para propor uma equação cinética que descrevesse o mecanismo seguido na reação de hidrogenação do benzeno, foi obtido uma gama de pontos experimentais (conversão) utilizando-se das variáveis, temperatura reacional e pressão parcial dos reagentes. O levantamento de dados para equação cinética foi realizado apenas para a amostra Ni/Al₂O₃.

Analisando-se as figuras 4.1 e 4.2, percebe-se que há uma dependência da conversão em relação a pressão de H₂ para a reação de hidrogenação do benzeno,

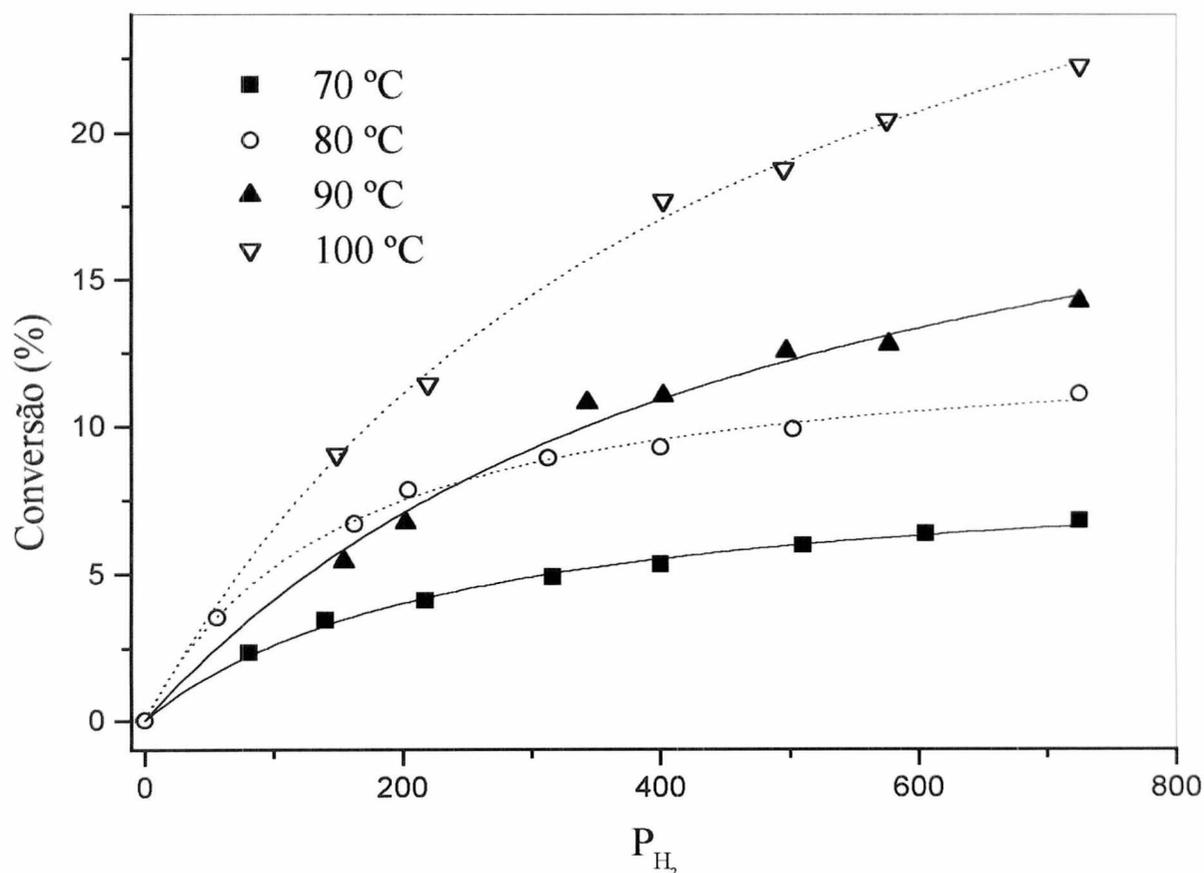


Fig. 4.1: Conversão de benzeno em função da variação da pressão parcial de H₂, em diferentes temperaturas reacionais; (P – mmHg).

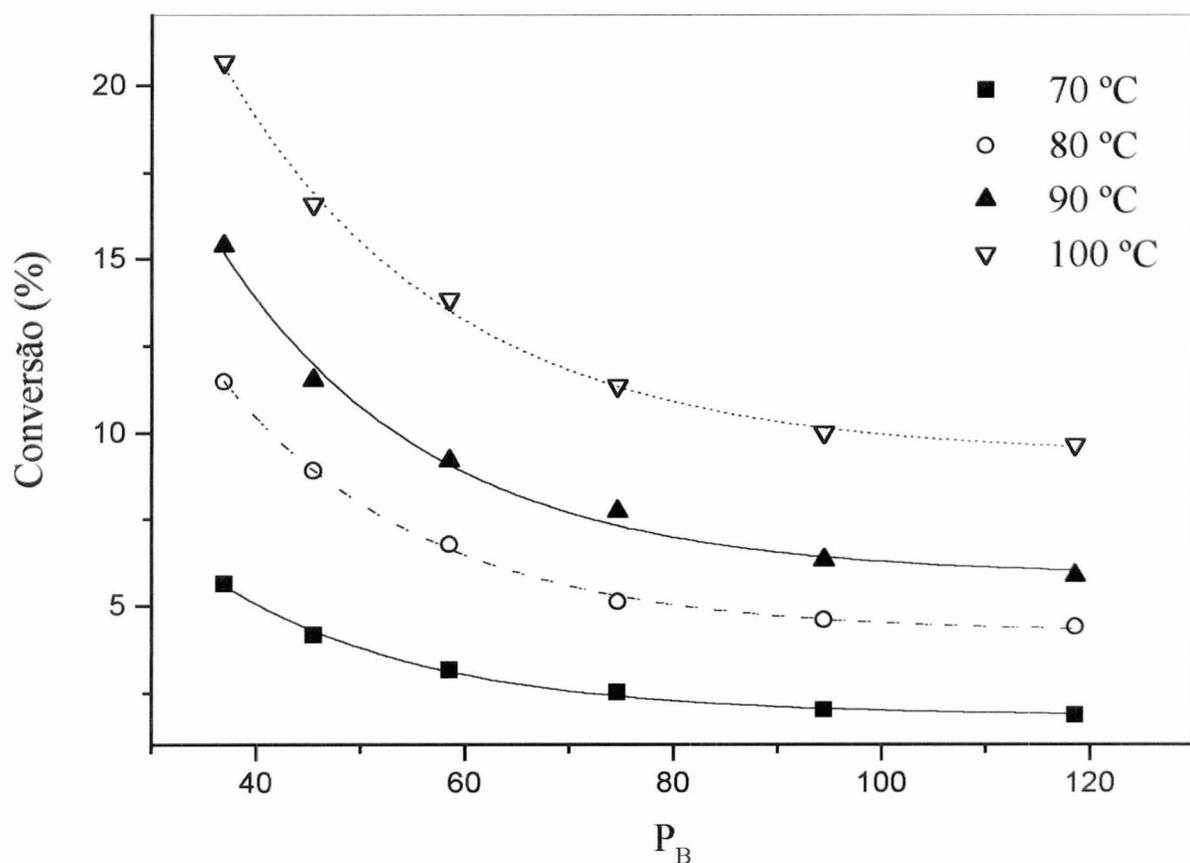


Fig. 4.2: Conversão de benzeno em função da variação da pressão parcial de benzeno, em diferentes temperaturas reacionais; (P - mmHg).

indicando uma variação da ordem da reação em relação a pressão de H_2 com a temperatura; para a variação de pressão parcial de benzeno em diferentes temperaturas observa-se linhas paralelas indicando ausência de variação da ordem de reação com a temperatura; tais observações tornam-se mais claras ao aplicar-se estes valores de conversão e pressão parcial de reagente na equação cinética proposta, (ver Anexo 1)

$$v = \frac{kK_B P_B^\beta \sqrt{K_H P_H^\alpha}}{(1 + K_B P_B^\beta + \sqrt{K_H P_H^\alpha} + K_B P_B^\beta \sqrt{K_H P_H^\alpha})}$$
 e linearizando-a para obtenção dos

valores de α e β , conforme representado nas figuras 4.3 e 4.4.

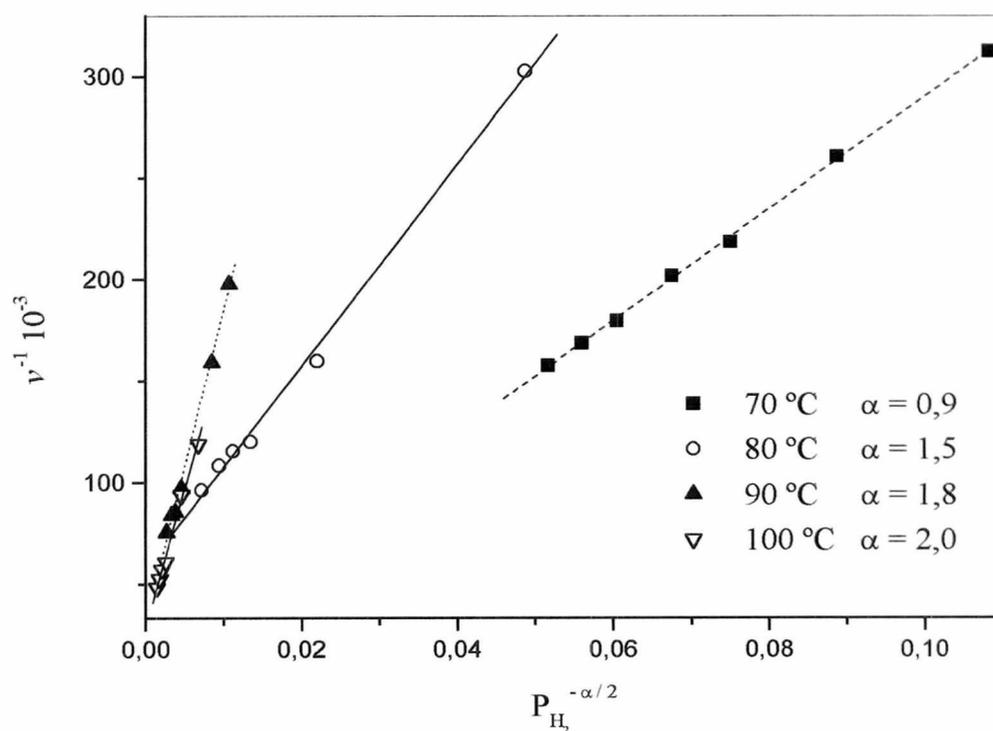


Fig. 4.3: Linearização da equação cinética de hidrogenação do benzeno, para a variação de pressão parcial de H₂ (v – mol/hg_{Ni}, P – mmHg).

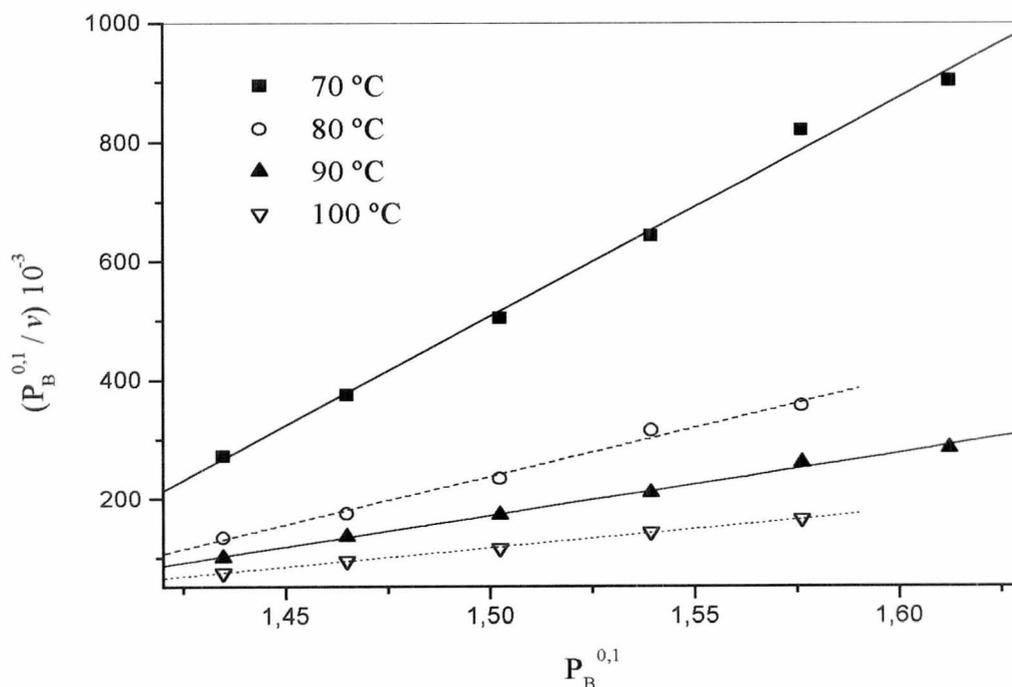


Fig. 4.4: Linearização da equação cinética de hidrogenação do benzeno, para a variação de pressão parcial de benzeno; (v – mol/hg_{Ni}, P – mmHg).

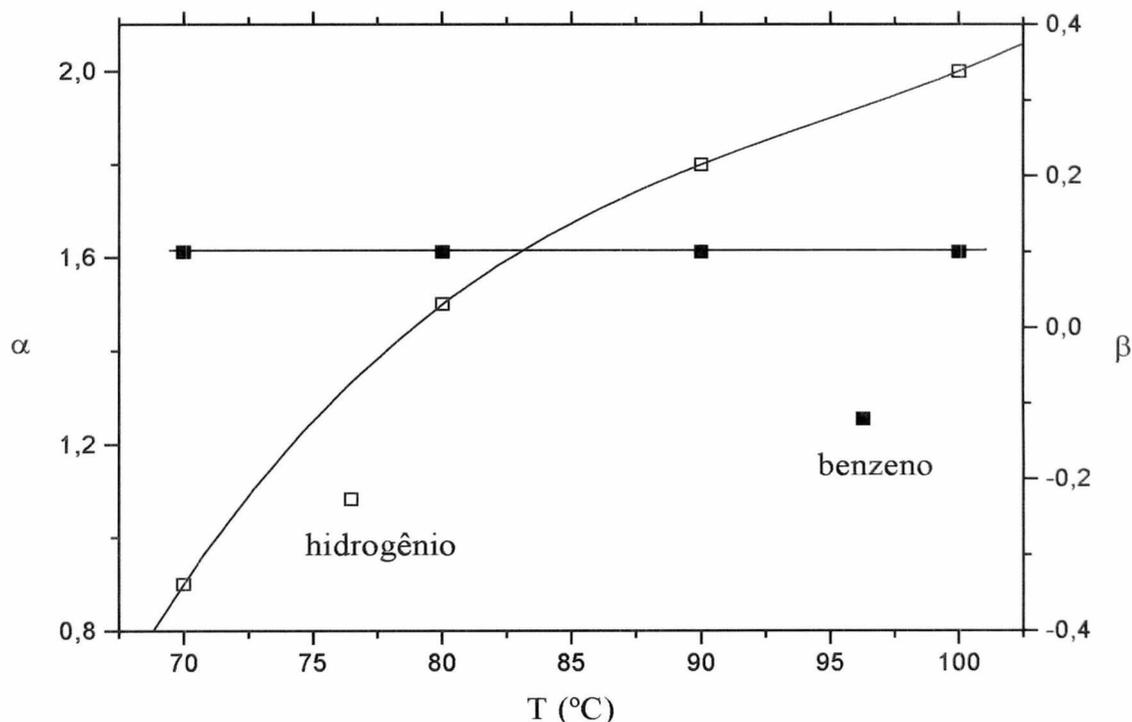


Fig. 4.5: Variação da ordem da reação de hidrogenação do benzeno, em relação ao hidrogênio, α e em relação a benzeno, β .

A satisfatória linearização dos dados, obtida por meio da equação proposta, nos indica que o mecanismo seguido pela reação possui boa concordância com o modelo por nós proposto, que é o de *Langmuir-Hinshelwood* (L-H), anexo 1.

Para a faixa de temperatura e pressão parcial dos reagentes estudada, no presente trabalho, não observou-se variação da ordem da reação para benzeno, β , mantendo-se no valor de 0,1; a qual pode ser considerada nula. Em relação a ordem de reação para hidrogênio, α , observou-se uma variação de 0,9 a 2,0 na faixa de temperatura estudada, confirmando observações prévias.

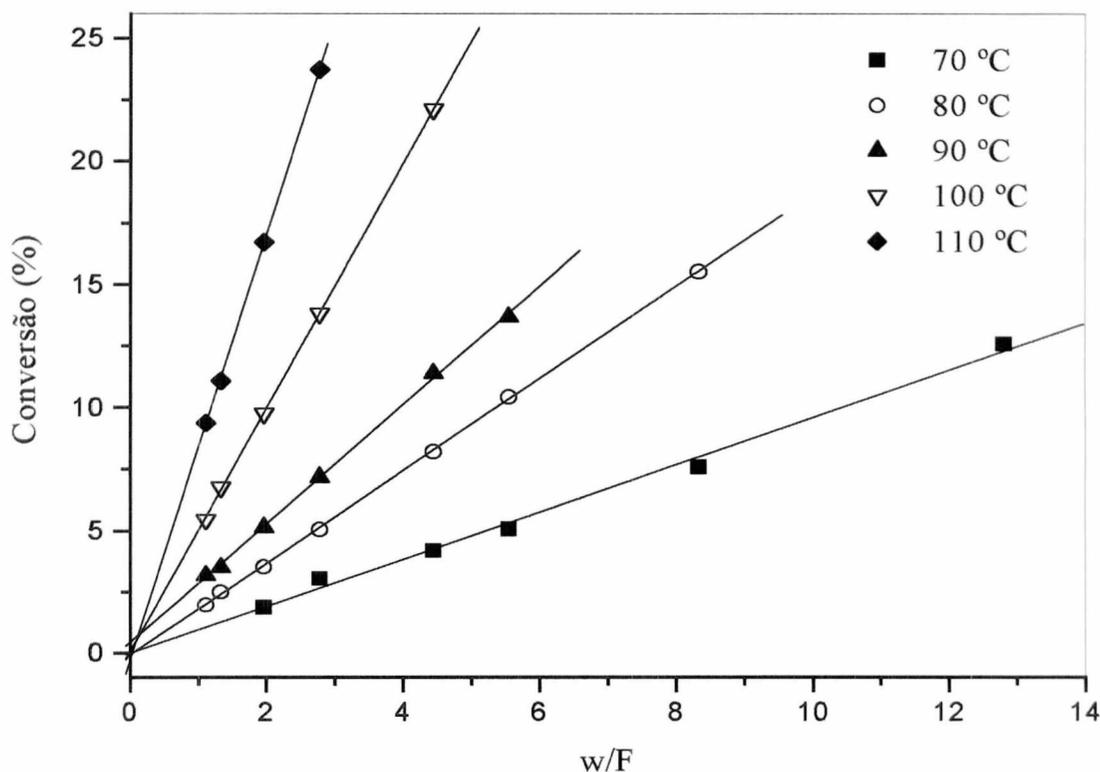


Fig. 4.6: Conversão de benzeno em função do fator tempo para NiCe 0%.
($w/F - g_{Ni}h/mol$).

Analisando-se a figura de conversão pelo fator tempo (figura 4.6), a linearidade dos pontos nos indica ordem nula em relação ao benzeno para todas as temperaturas, o que concorda com a observação anterior onde ao aplicar-se na equação cinética proposta, o melhor coeficiente de correlação obteve-se utilizando-se ordem 0,1, a qual pode ser considerada nula.

Estes resultados estão em boa concordância com publicações na área, apesar destas publicações diferirem quanto a ordem de reação em relação ao benzeno, onde expressa-se em alguns casos como sendo nulo e em outros apresentando uma variação com a temperatura de 0 a 0,8 (*Chou and Vannice, 1987 (1)*). Deve-se considerar o catalisador utilizado juntamente com as diferentes condições experimentais, sistema líquido ou gasoso, faixa de pressão e também temperatura,

para uma comparação de resultados obtidos, pois são fatores que podem influenciar significativamente nos resultados experimentais.

4.1.2 Hidrogenação do Benzeno

Na figura 4.7, onde a atividade catalítica é expressa por massa de metal (níquel), observa-se algo interessante, o qual diz respeito a amostra NiCe 5%, sua atividade específica frente a reação de hidrogenação do benzeno está abaixo da amostra NiCe 10%, contrariando o esperado para esta amostra; tais resultados indicam a dificuldade em obter-se boa reprodutibilidade na obtenção de catalisadores.

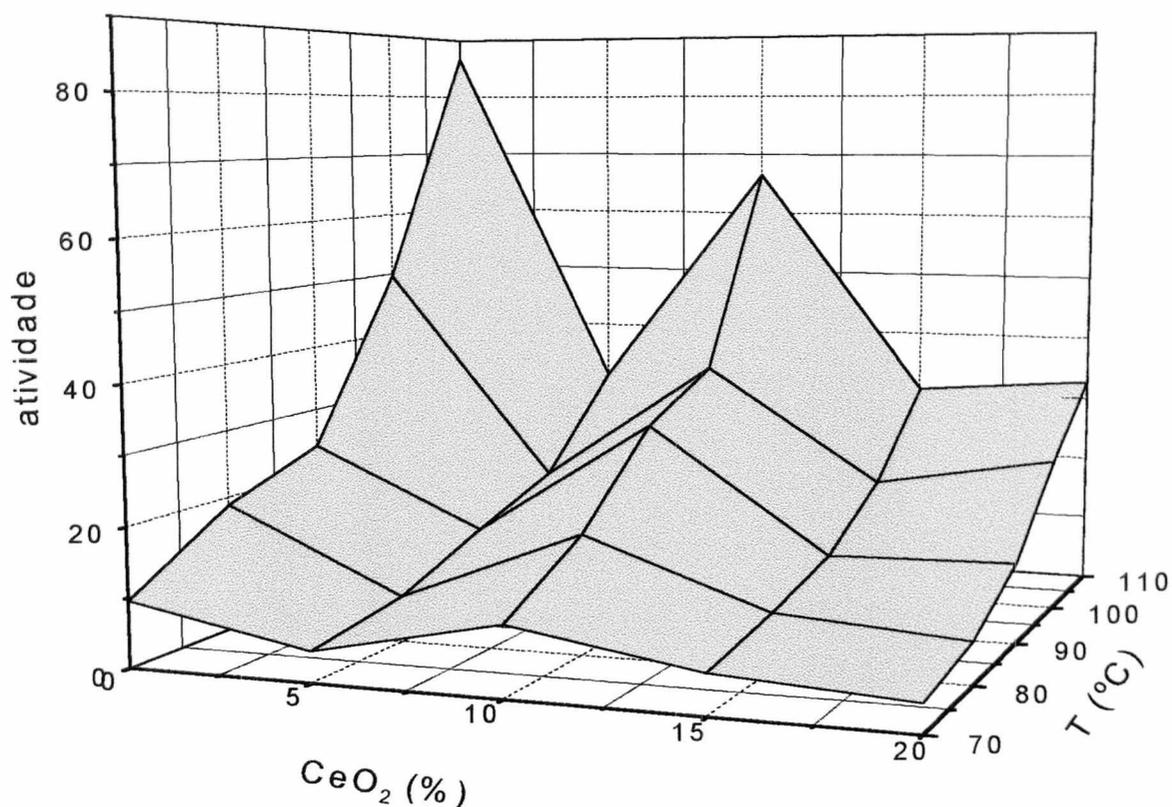


Fig. 4.7: Atividade catalítica para hidrogenação do benzeno, com a variação da porcentagem de CeO_2 em diferentes temperaturas reacionais; (atividade – $\text{mmol}/\text{hg}_{\text{Ni}}$).

Expressando-se a atividade catalítica de forma diferente, ou seja, em frequência de *Turnover* (*TF*) (Anexo 2), na qual a área metálica é considerada, observa-se um decréscimo de seu valor (*TF*) com o acréscimo do teor de CeO_2 obtendo-se uma superfície mais regular, conforme figura 4.8. Tem-se portanto diferentes modos de expressar-se os resultados experimentais, a escolha depende dos objetivos; no meio acadêmico usa-se preferencialmente *TF* ao passo que para a indústria a atividade por massa de catalisador é preferencial. Estas diferenças de dispersão e atividade no entanto não se fazem sentir ao realizar-se a hidrogenação competitiva, conforme representado a seguir, indicando que tais diferenças não afetam a obtenção dos dados.

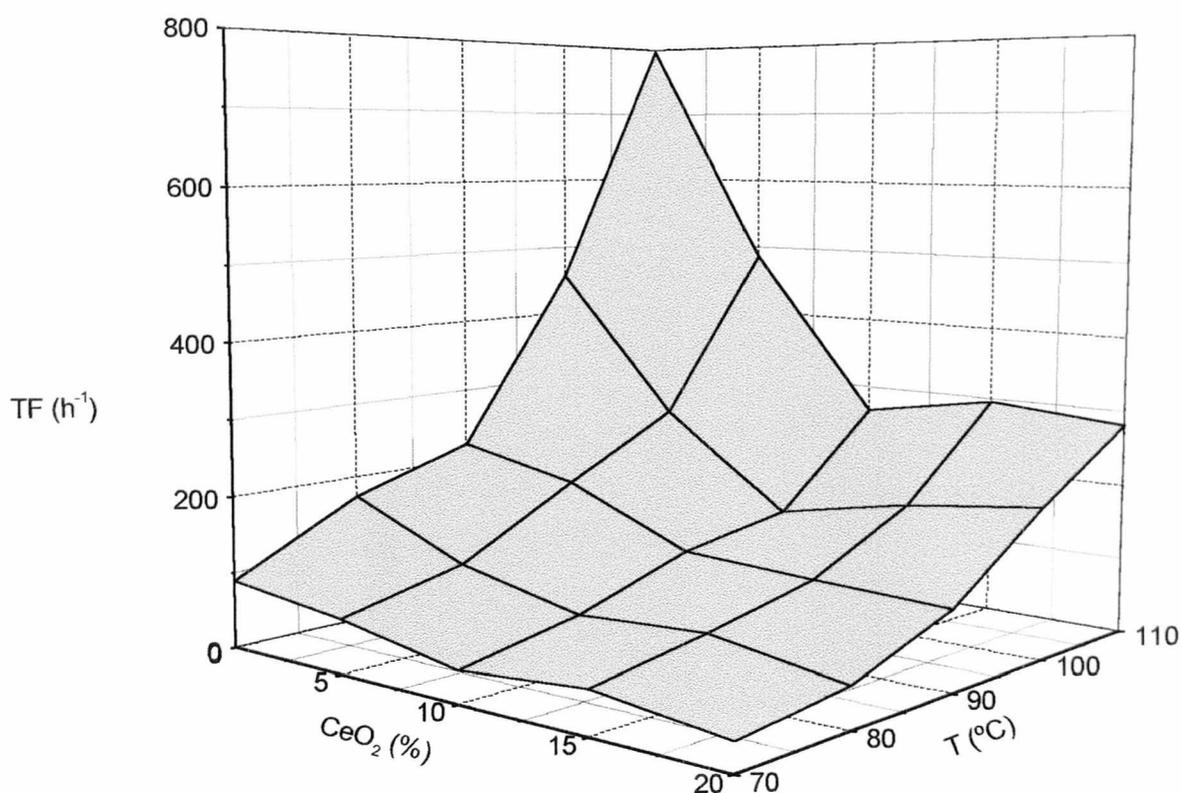


Fig. 4.8: Frequência de Turnover para hidrogenação do benzeno, com a variação da porcentagem de CeO_2 em diferentes temperaturas reacionais.

Através da hidrogenação do benzeno pode-se analisar a influência da presença ou acréscimo de CeO_2 na amostra de catalisador, constatou-se conforme figura 4.7, onde relaciona-se a atividade específica das amostras em função da temperatura e teor de CeO_2 , que a atividade decai com o acréscimo de CeO_2 , porém não de forma linear; observa-se um decréscimo na atividade com o acréscimo de 5% de CeO_2 , volta a apresentar relativamente elevada atividade com 10% de CeO_2 , voltando a decrescer com o aumento do teor de CeO_2 ; tal comportamento pode ser esclarecido ao analisar-se os valores da área superficial obtida e os valores de dispersão metálica, em que a amostra contendo 10% de CeO_2 possui os valores mais elevados, sendo a cinética de hidrogenação do benzeno dependente destes fatores; o que é confirmado ao expressar-se os resultados em TF (figura 4.8), onde observa-se um decréscimo da TF até 10 % de CeO_2 e a partir da qual ocorre uma aparente estabilização, ou seja, a TF torna-se constante.

Os valores obtidos para a energia de ativação aparente, (E_a), ficaram em torno de 56 ± 2 kJ/mol, próximas aos determinados em trabalhos anteriores (*Chou and Vannice, 1987 (1) e 1984 (2); Hickel Probst, 1989 (3)*).

Tab. 4.1: Energia de ativação aparente obtida para diferentes porcentagens de CeO_2 no catalisador.

Amostra	NiCe 0%	NiCe 5%	NiCe 10%	NiCe 15%	NiCe 20%	NiCe 90% *
E_a (kJ/mol)	58	56	55	57	56	54

* Amostra reduzida a 250 °C.

Constatou-se o menor valor de E_a para NiCe 90% e o maior para NiCe 0%, mas não observou-se um decréscimo gradual da E_a com o crescente teor de CeO_2 .

4.1.3 Hidrogenação Competitiva

Observando-se a figura de velocidade relativa de hidrogenação (fig. 4.9) percebe-se que para obter-se velocidades de hidrogenação do tolueno e do benzeno próximas, ou seja, razão v_T/v_B sendo 1, a pressão parcial do benzeno deve ser aproximadamente de 1,5 a 2 vezes superior a do tolueno, já indicando que tolueno é preferencialmente hidrogenado, obtendo-se portanto, uma reatividade relativa ($R_{T/B}$, valor obtido de gráficos de v_T/v_B versus P_T/P_B) acima da unidade.

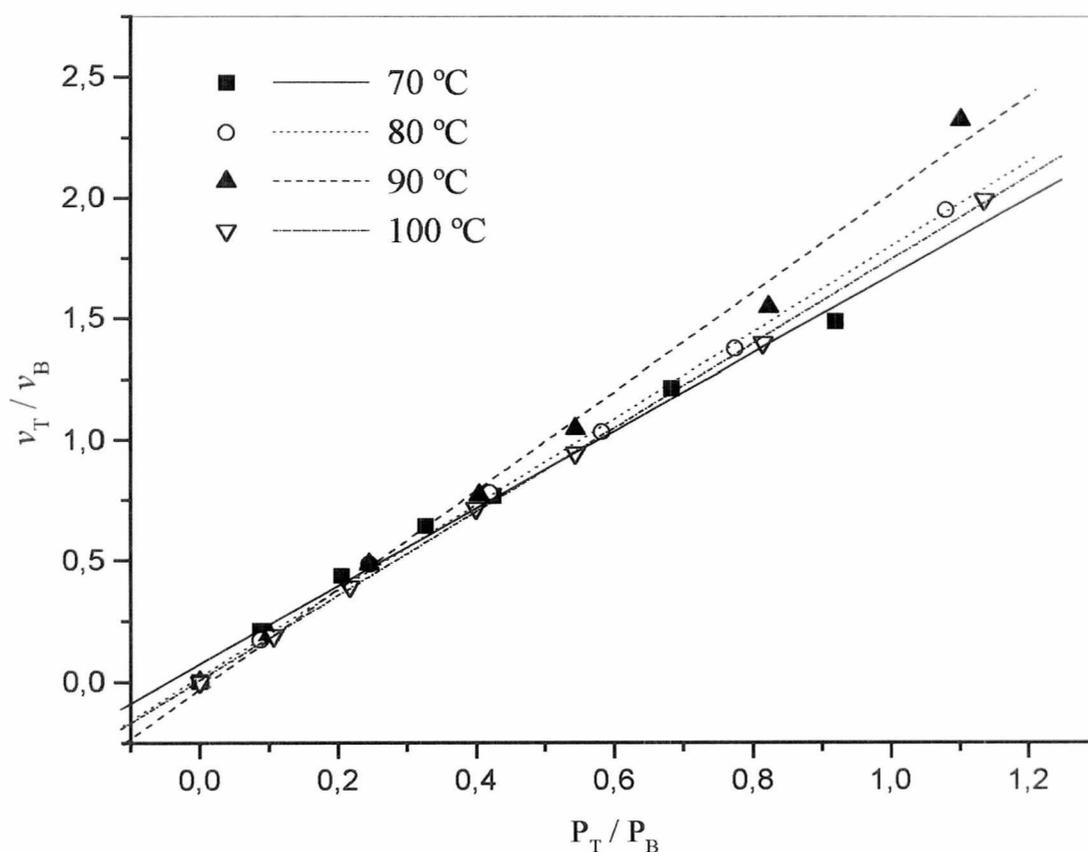


Fig. 4.9: Velocidade relativa de hidrogenação do benzeno e tolueno para NiCe 0%.

Porém analisando-se separadamente os valores de $K_{T/B}$ (obtido de gráficos como o apresentado na figura 4.10 de v_B^0/v_B versus P_T/P_B) e $k_{T/B}$, (razão dos coeficientes de adsorção e de constante cinética respectivamente), nos indica que tolueno é adsorvido preferencialmente mas possui uma constante cinética inferior a

do benzeno, 1,8 a 3,3 vezes inferior a do benzeno; razão esta próxima de valores citados na literatura para 30 °C, *Herman Pines* (4); portanto a reatividade relativa acima da unidade deve-se a adsorção preferencial do tolueno, sendo este o fator determinante.

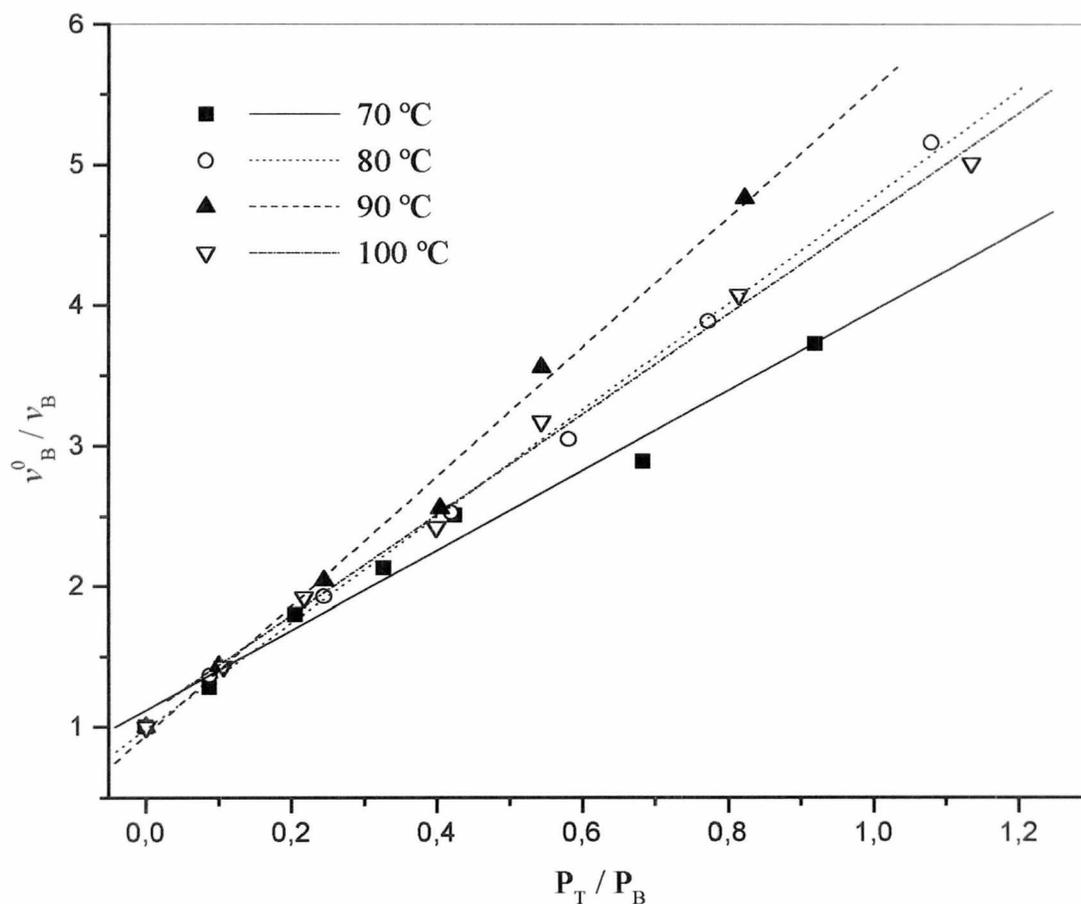


Fig. 4.10: Velocidade relativa de hidrogenação do benzeno para NiCe 0%.

Analisando-se a figura 4.11 constata-se que a reatividade relativa, $R_{T/B}$, aumenta com o teor de CeO_2 , mas não sofre variação significativa com o aumento da temperatura.

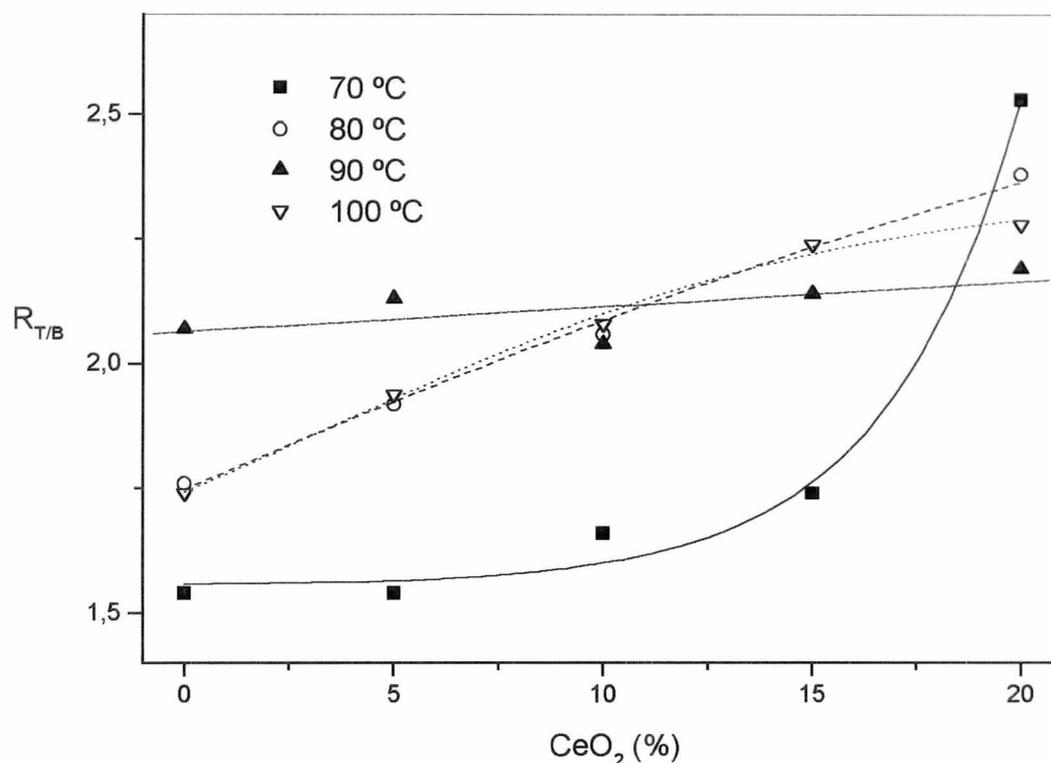


Fig. 4.11: Variação da reatividade relativa para os catalisadores em diferentes temperaturas.

Ao analisar-se separadamente os valores de $K_{T/B}$ e $k_{T/B}$ (figs 4.12 e 4.13) nota-se que enquanto $K_{T/B}$ sofre uma variação positiva com a temperatura, os valores de $k_{T/B}$ sofrem variação oposta, mesma variação oposta é observada quando $K_{T/B}$ sofre variação negativa com a temperatura, esta variação dos valores de $K_{T/B}$ com a temperatura passa de positiva para negativa dentro da série de catalisadores. Enquanto os valores de $K_{T/B}$ aumentam com o aumento do teor de CeO_2 , os valores de $k_{T/B}$ diminuem, mantendo desta forma o valor de $R_{T/B}$ com uma baixa variação, pois $R_{T/B} = k_{T/B} K_{T/B}$.

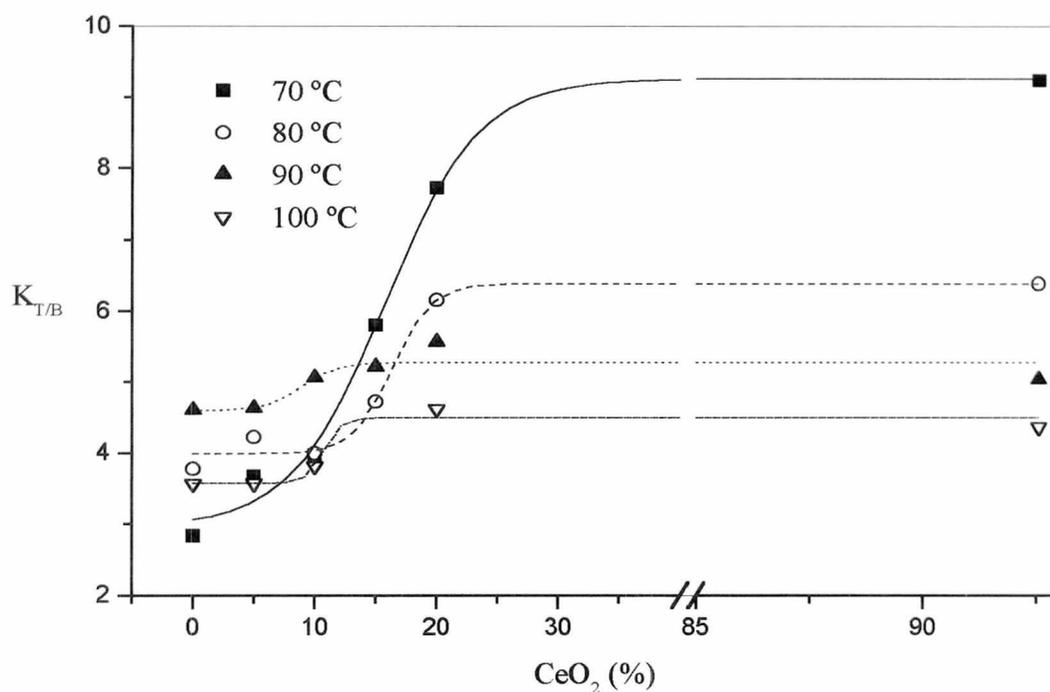


Fig. 4.12: Variação da razão do coeficiente de adsorção para a hidrogenação competitiva, em diferentes teores de CeO_2 , e diferentes temperaturas.

O aumento da razão $K_{T/B}$ com o crescente teor de CeO_2 nos indica um decréscimo do número de sítios de adsorção do reagente aromático; este decréscimo relaciona-se ao fato de que o CeO_2 é um suporte com acidez menos acentuada que a $\gamma-Al_2O_3$, com o seu crescente teor obtêm-se um decréscimo da acidez do catalisador, diminuindo assim a quantidade de aromáticos em sua superfície. Tal conclusão é possível devido ao fato do tolueno ser preferencialmente adsorvido em tais sítios.

Variações mais significativas para os valores das razões $R_{T/B}$, $K_{T/B}$, e $k_{T/B}$ são observadas a menores temperaturas reacionais. O aumento da temperatura reacional pode estar diminuindo a seletividade na adsorção dos aromáticos pelos sítios ativos, ou influenciando diferentemente na cinética de hidrogenação.

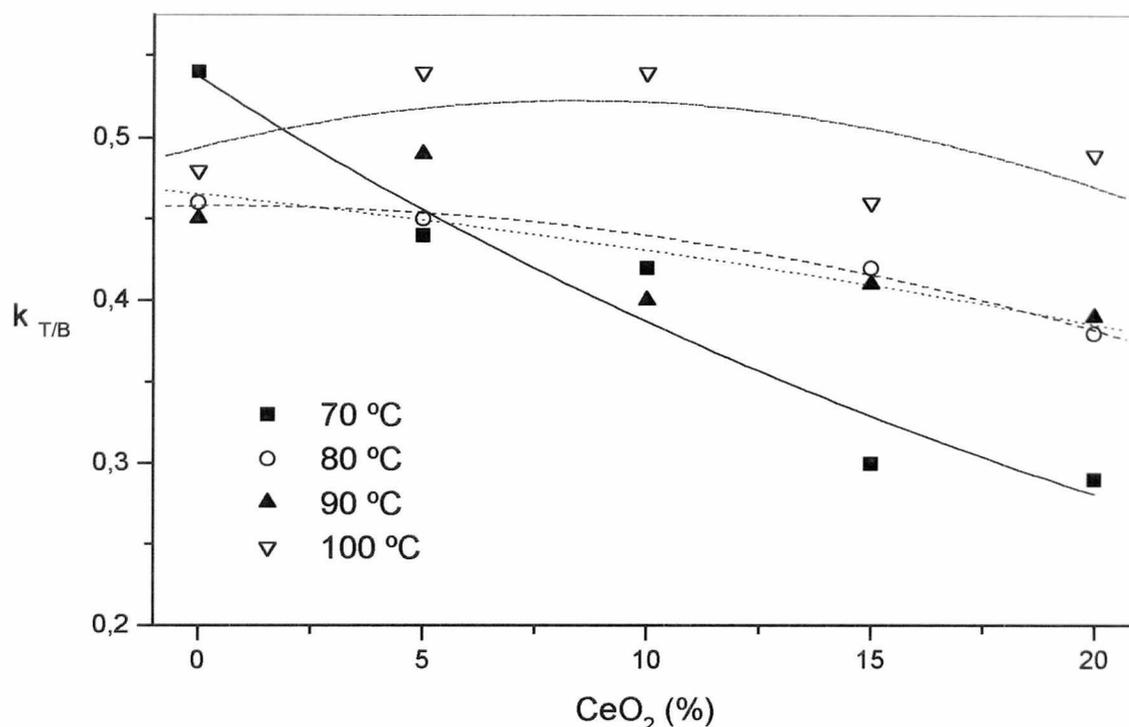


Fig. 4.13: Variação da razão da constante cinética para a hidrogenação competitiva, em diferentes teores de CeO_2 , e diferentes temperaturas.

Com estas variações, torna-se claro que a reação de hidrogenação competitiva é muito sensível a mudanças no catalisador, promovida pela presença de um aditivo, isto é, o CeO_2 .

Por sofrer variações mais significativas, com as mudanças promovidas no catalisador devido a aditivos, a razão $K_{T/B}$ é preferencial na escolha para a observação ou estimativa de tais mudanças às demais razões, $R_{T/B}$ e $k_{T/B}$.

4.1.4 Diferença na Entalpia de Adsorção entre Benzeno e Tolueno.

Para todas as temperaturas reacionais, observa-se um aumento de $K_{T/B}$ com o acréscimo de CeO_2 . Porém conforme na figura 4.14 para os catalisadores, NiCe 0%, NiCe 5% e NiCe 10% observamos um ponto de máximo de $K_{T/B}$ em função da

temperatura; para tais amostras tem-se um acréscimo na preferência de adsorção do tolueno em relação ao benzeno até 90 °C onde a partir desta temperatura observa-se que esta preferência na adsorção passa a diminuir. Para as amostras NiCe 15%, NiCe 20% e NiCe 90%, apesar dos valores de $K_{T/B}$ estarem acima das demais amostras, observa-se que com o aumento da temperatura, a preferência na adsorção do tolueno passa a decrescer, em toda a faixa estudada.

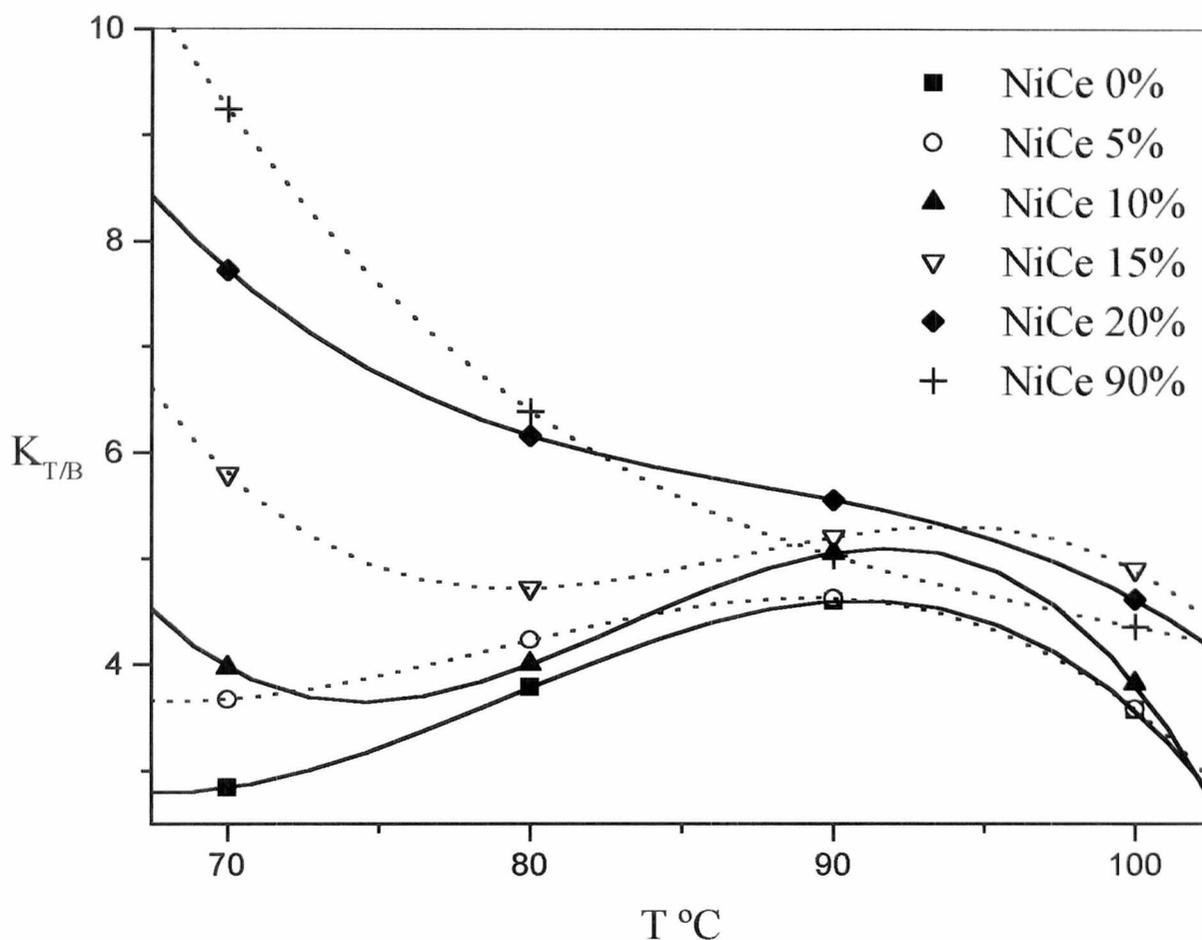


Fig. 4.14: Variação da razão dos coeficientes de adsorção em função da temperatura reacional.

Concentrando-se na faixa de 70 °C a 90 °C têm-se uma mudança de comportamento interessante a ser considerada, que é a variação da diferença de entalpia de adsorção de tolueno e benzeno, esta diferença na entalpia de adsorção passa de positiva para negativa, indicando que inicialmente (catalisadores NiCe

0%, NiCe 5% e NiCe 10%) a entalpia de adsorção do benzeno é mais significativa que a do tolueno, posteriormente (catalisadores NiCe 15%, NiCe 20% e NiCe 90%) a entalpia de adsorção do tolueno passa a ser mais significativa.

Aplicando-se os dados acima na equação a seguir, (ver anexo 4),

$$\ln K_{T/B} = \ln C - \frac{(\Delta H_T - \Delta H_B)}{R} \frac{1}{T}$$

na faixa de 70 °C a 90 °C, pode-se obter a variação da diferença de entalpia de adsorção entre tolueno e benzeno, figura 4.15. E o que pode-se visualizar, é que a diferença na entalpia de adsorção passa de positiva para negativa, dentro da série de catalisadores. Isto nos indica que a entalpia de adsorção varia diferentemente entre benzeno e tolueno, mudando-se a amostra catalítica.

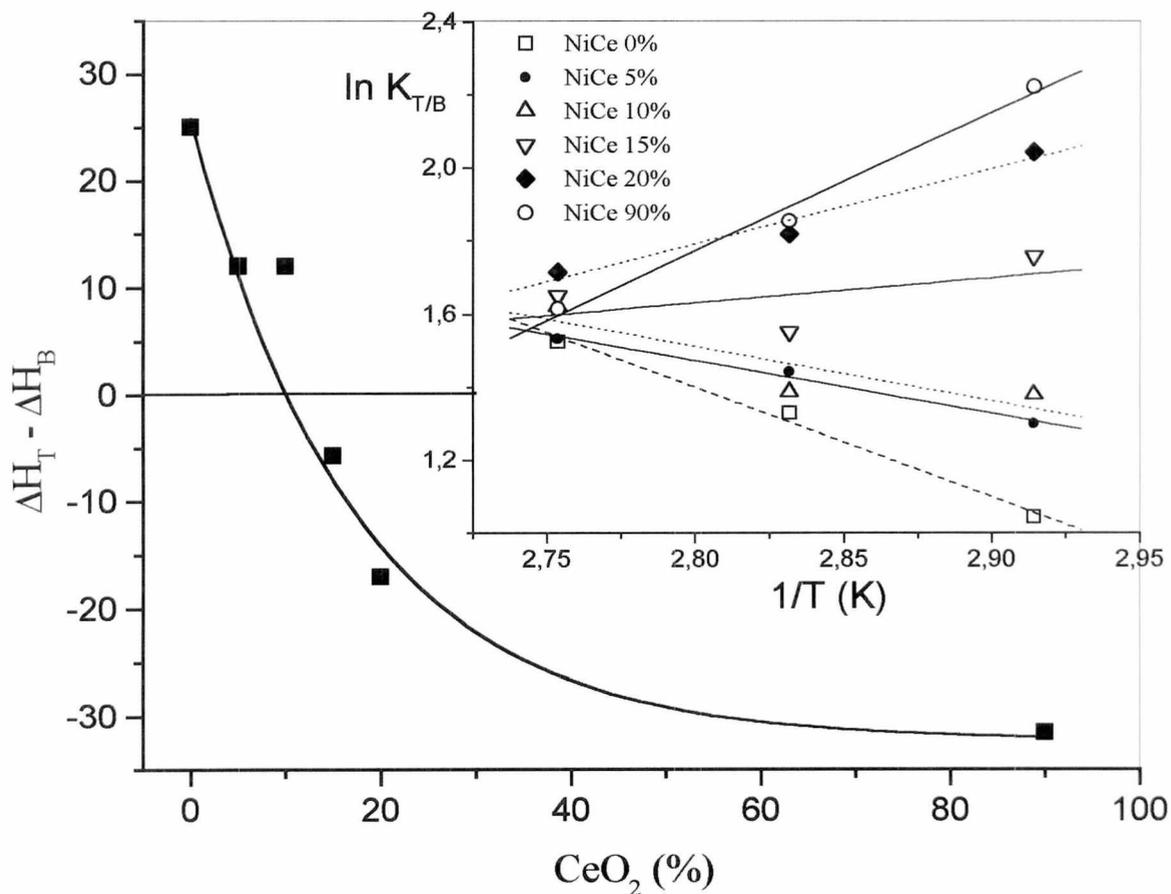


Fig. 4.15: Variação da diferença na entalpia de adsorção entre benzeno e tolueno para os catalisadores, (kJ/mol).

4.1.5 Diferença na Energia de Ativação entre Benzeno e Tolueno.

Observa-se, nas figuras 4.13 e 4.16, que com o acréscimo da temperatura a razão entre as constantes cinéticas de hidrogenação do tolueno pela do benzeno, $k_{T/B}$, aproxima-se de 0,5, ou seja com k_B sendo duas vezes superior a k_T .

Para a amostra NiCe 20%, k_B varia entre 3,4 e 2,0 vezes superior a k_T , com a temperatura passando de 70 °C para 100 °C. Variação maior com a temperatura para $k_{T/B}$ observa-se para a amostra NiCe 90%, onde k_B passa de 4,1 a 1,8 vezes superior a k_T .

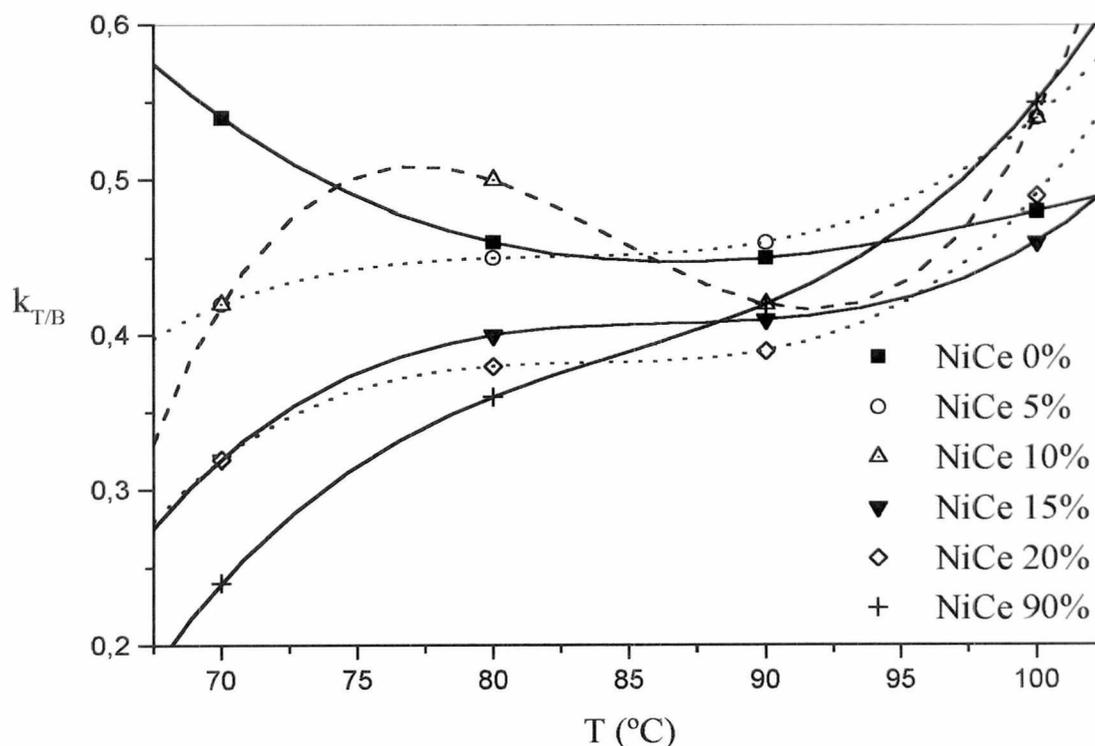


Fig. 4.16: Variação da razão das constantes cinéticas de hidrogenação em função da temperatura reacional.

A variação de $k_{T/B}$ com a temperatura nos indica que a energia de ativação (E) para benzeno e tolueno são diferentes, contrariando o citado em *Le Page* (5),

mas concordando com *Moyes* (6) que trabalhando com Ni/MgO, determinou diferentes valores para E_a de benzeno e tolueno.

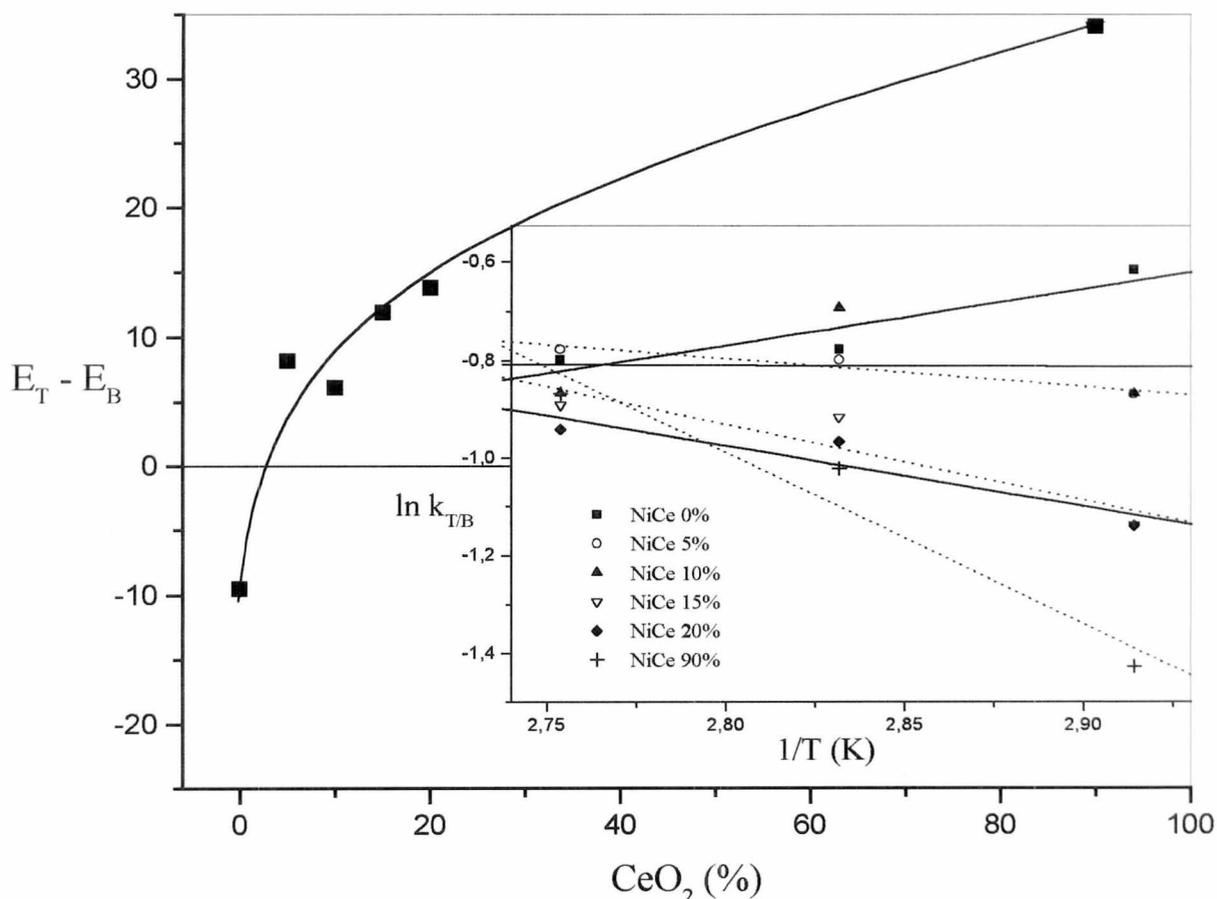


Fig. 4.17: Variação da diferença de energia de ativação entre tolueno e benzeno

Na figura percebe-se que a energia de ativação do benzeno é menor que a do tolueno na quase totalidade das amostras catalíticas.

4.1.6 Influência da Fração Molar de Benzeno na Conversão de Benzeno e Tolueno.

Analisando-se a figura a seguir (fig. 4.18), onde têm-se a taxa de transformação global (TTG) (Anexo 3) dividida pela massa metálica utilizada, em função da fração molar de benzeno na carga, conclui-se pela presença de diferentes

sítios de adsorção para os aromáticos, sendo que somente tolueno é adsorvido em um tipo, e em outro ocorre a competitividade entre tolueno e benzeno; pois conforme está representado, a conversão de tolueno cresce com o aumento da fração molar de benzeno na carga. Isso somente é possível com a presença de diferentes sítios, onde com o decréscimo da pressão parcial de tolueno na carga e pressão constante de H_2 , obtêm-se maior taxa de conversão para tolueno.

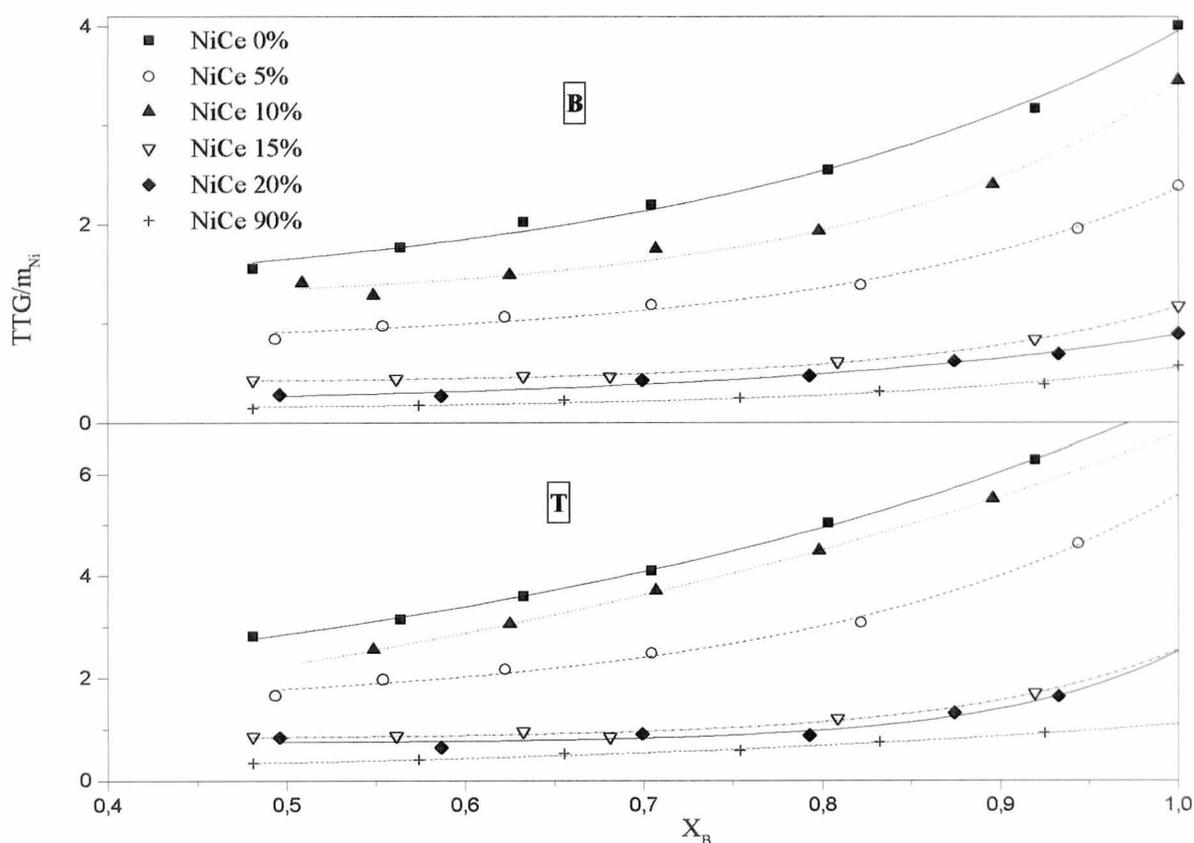


Fig. 4.18: Conversão, de benzeno (B) e tolueno (T), dividido pela massa de metal utilizada, em função da fração de benzeno na carga, na reação de hidrogenação competitiva de benzeno e tolueno. $T_R = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.7 Comparação entre as Amostras Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂.

Utilizando-se temperatura de redução de 350 °C para a amostra Ni/CeO₂, não observou-se conversão, e em 300 °C de redução observou-se baixa conversão na reação teste; ao reduzir-se a 250 °C a amostra apresentou boa conversão reacional, sendo possível o cálculo de sua atividade específica conforme tabela 4.2.

Tab. 4.2 Influência da mudança do suporte frente a reação de hidrogenação do benzeno.

Catalisador	T _{RC} (°C)	Atividade (mmol/hg _{Ni})					Ea (kJ/mol)
		T (°C)					
		70	80	90	100	110	
Ni/Al ₂ O ₃	350	9,60	18,79	24,21	49,74	86,76	58
Ni/CeO ₂	350	–	–	–	–	–	–
	300	–★	–★	–★	1,20	–★★	–
	250	1,13	1,79	4,11	5,16	10,20	54

T_{RC} – Temperatura de redução do catalisador, durante 7 horas.

T – Temperatura reacional.

Ea – Energia de ativação aparente.

★ - Em tais temperaturas não observou-se conversão.

★★ - Nesta temperatura não realizou-se o teste.

Fato semelhante foi reportado por J. Barrault e colaboradores (1989) (7), onde observou que a amostra Ni/CeO₂ reduzida a 250 °C apresentou uma atividade 161 vezes superior a amostra reduzida a 400 °C, tal fato foi associado a forte interação metal-suporte, o que causaria um significativo decréscimo do número de sítios ativos.

Os resultados de hidrogenação competitiva benzeno e tolueno sobre as amostras Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂ encontram-se representadas na tabela 4.3. Onde é possível perceber-se a influência da mudança do suporte catalítico, principalmente em reações realizadas em baixa temperatura onde há significativa diferença nos valores de $K_{T/B}$; os resultados indicam que tolueno é preferencialmente hidrogenado em relação ao benzeno em ambas amostras, tal preferencia é mais significativa na amostra Ni/CeO₂.

Tab. 4.3: Influência na mudança de suporte frente a reação de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno.

Catalisador	T _{RC} (°C)	T (°C)	K _{T/B}	k _{T/B}
Ni/Al ₂ O ₃	350	70	2,84	0,54
		80	3,79	0,46
		90	4,60	0,45
		100	3,57	0,48
Ni/CeO ₂	250	70	7,60	0,24
		80	6,39	0,36
		90	5,03	0,42
		100	3,67	0,55

T_{RC} – Temperatura de redução do catalisador, durante 7 horas.

T – Temperatura reacional.

K_{T/B}, k_{T/B} - Razão da constante de adsorção e da constante cinética de tolueno e benzeno respectivamente.

As razões das constantes cinéticas ($k_{T/B}$), para a amostra contendo a alumina, apresenta valores próximos nas diferentes temperaturas, ao contrário, para a amostra contendo óxido de cério a razão $k_{T/B}$ aumenta, dobrando seu valor; estes diferentes comportamentos refletem-se na variação de entalpia de adsorção e da energia de ativação.

4.1.8 BIBLIOGRAFIA

- 1- CHOU, P.; VANNICE, M. A.; *Journal of Catalysis*; 107, 129-139 (1987).
- 2- VANNICE, M. A.; CHOU, P.; 8th ICC, Berlin, 99, 99-110 (1984).
- 3- HICKEL PROBST, S. M., France, 1989, Thèse - L'Université de Poitiers U. F. R. Des Sciences Fundamentales et Appliqués.
- 4- PINES, HERMAN, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon conversions*, Academic Press, Inc. New York, 1981.
- 5- J. F. LE PAGE, *Applied Heterogeneous Catalysis (Design . Manufacture Use of Solid Catalysts)*, Éditions Technip, 1987.
- 6- Moyes 1973
- 7- BARRAULT, J.; ALOUCHE, A.; PAUL-BONCOUR, V.; HILAIRE, L.; PERCHERON-GUEGAN, A.; *Applied Catlysis*, **46**, 269 (1989).

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Nos perfis de TPR, em função dos múltiplos picos, observa-se diferentes “espécies” de metal sendo reduzido para as amostras que contém Al_2O_3 como suporte ou fazendo parte da composição do suporte, porém para NiCe 90 %, a amostra sem Al_2O_3 , observa-se um perfil muito diferente com apenas uma espécie de metal sendo reduzido. T_{M3} representa consumo de H_2 referente a redução de CeO_2 , isso é confirmado pelo perfil de CeO_2 puro, onde apresenta somente este pico de consumo, sendo ainda que o mesmo não surge na amostra NiCe 0 % onde CeO_2 está ausente.

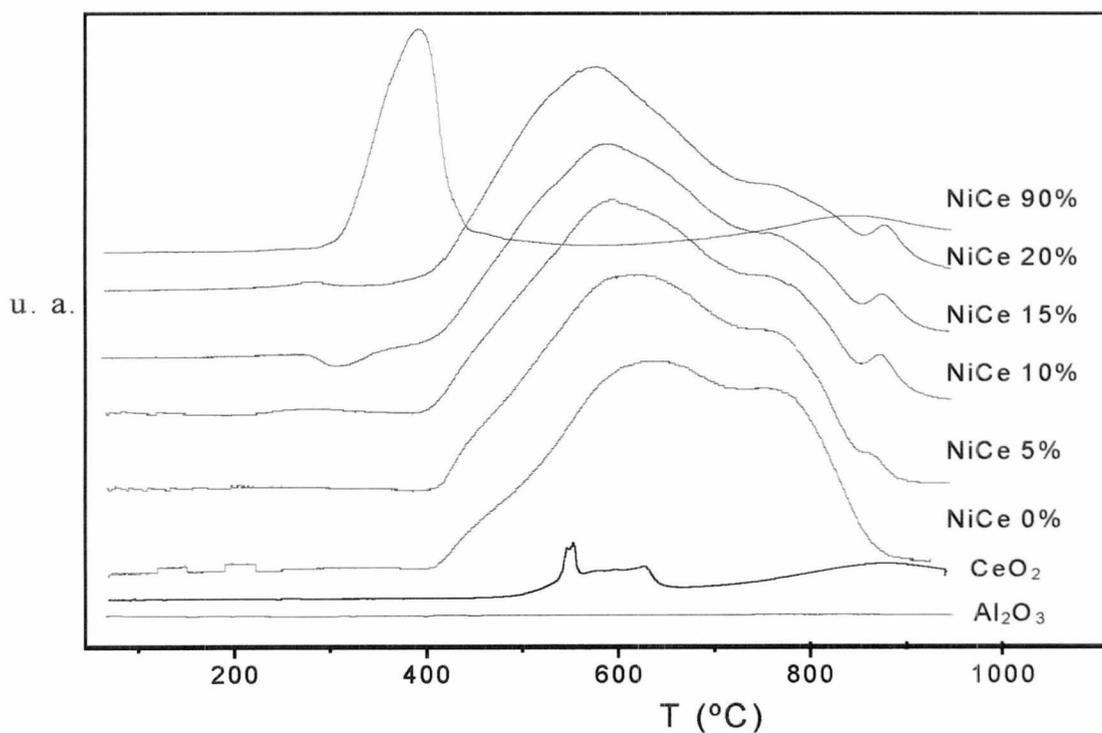


Fig. 4.19: Perfis de redução a temperatura programada (TPR) para os diferentes catalisadores, e seu suporte na ausência de metal.

Para as amostras NiCe 0 % e NiCe 5 %, observa-se a presença de um ombro a aproximadamente 450 °C, pela qual seria responsável outra espécie de níquel sendo reduzido; com o aumento do teor de CeO₂ e o deslocamento de T_{M1} para temperaturas inferiores, ocorre uma maior sobreposição dificultando ainda mais sua visualização.

Tab. 4.4: Valores da temperatura de consumo máximo de hidrogênio, obtido através de TPR para as diferentes amostras

<i>Amostra</i>	<i>T_{M1}</i>	<i>T_{M2}</i>	<i>T_{M3}</i>
NiCe 0%	660	790	-
NiCe 5%	637	790	900
NiCe 10%	610	786	913
NiCe 15%	603	783	916
NiCe 20%	590	790	918
NiCe 90%	386	-	882

T_M - Representa pico de consumo de H₂, ou temperatura de consumo máximo de H₂; devido a presença de diferentes picos, adotou-se uma numeração, 1, 2, e 3.

Com o aumento da taxa de CeO₂ têm-se um deslocamento significativo de T_{M1}, permanecendo T_{M2} e T_{M3} praticamente sem alteração. Ainda com respeito ao aumento da taxa de CeO₂, observa-se um aumento da quantidade relativa de hidrogênio consumido quando faz-se a comparação entre a espécie reduzida em T_{M1} e a espécie reduzida em T_{M2}, conforme figura 4.20, indicando diferentes forças de interação com o suporte com o aumento do teor de CeO₂, um fato que chama a atenção para esta relação é sua linearidade. As proporções relativas das duas espécies reduzidas em T_{M1} e T_{M2} para os diferentes catalisadores foram estimadas estar em 68 – 32 % (NiCe 0%), 72 – 28 % (NiCe 5%), 73 – 27 % (NiCe 10%), 75 – 25 % (NiCe 15%), 77 – 23 % (NiCe 20%).

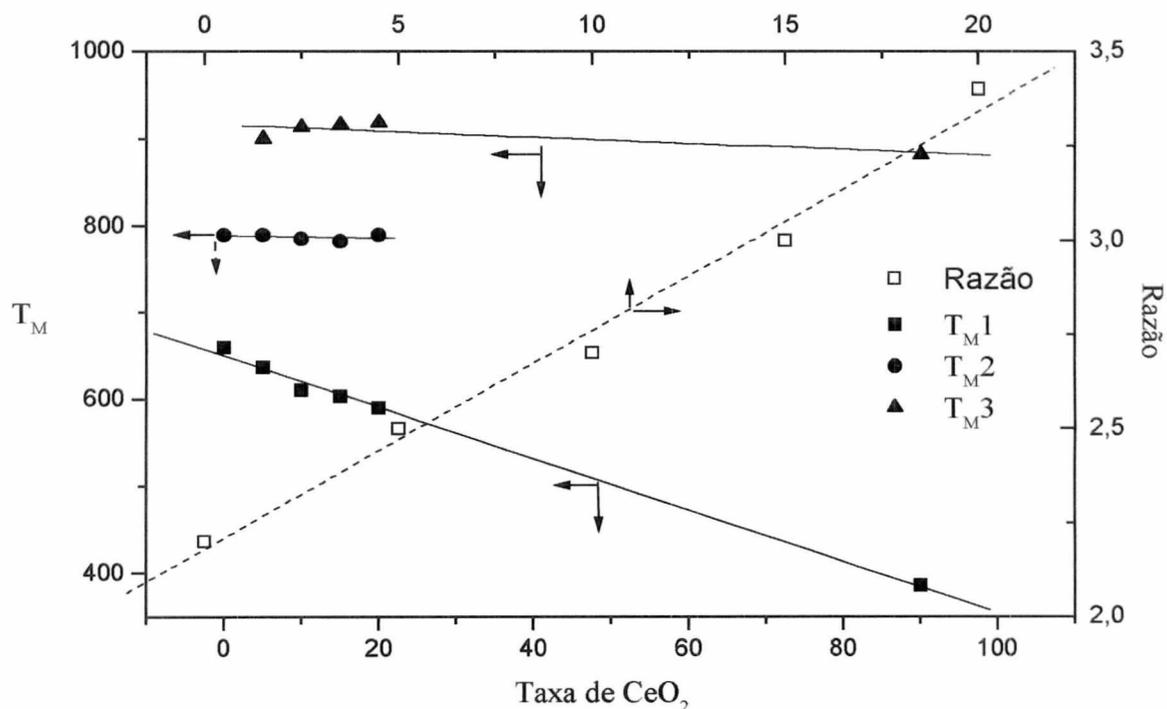


Fig. 4.20: Variação de T_{M3} e da razão do consumo de H_2 entre T_{M1} e T_{M2} com a variação da taxa de CeO_2 .

A presença de duas espécies redutíveis de níquel para Ni/Al_2O_3 nesta temperatura de calcinação utilizada, que foi de $450\text{ }^\circ\text{C}$, também foi determinado por *Molina, 1998* (1), observando ainda uma variação da quantidade relativa de consumo de H_2 entre estas espécies em função da temperatura de calcinação.

Os perfis de TPR associado com resultados da atividade catalítica pode esclarecer o fato da amostra $NiCe\ 90\%$ não possuir atividade quando reduzida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante sete horas ou mesmo durante duas horas, e possuir baixa atividade quando reduzida a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante sete horas, mas quando reduzida a $250\text{ }^\circ\text{C}$ possuir atividade mensurável; e a amostra $NiCe\ 0\%$ não possuir atividade quando reduzida a $280\text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco horas. Para a amostra $NiCe\ 0\%$, $280\text{ }^\circ\text{C}$ trata-se de uma temperatura baixa para promover a redução metálica mesmo com cinco horas; e a amostra $NiCe\ 90\%$ sendo reduzida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre possivelmente a sinterização

metálica, e um possível cobertura do metal pelo suporte reduzido, o que indica uma forte interação metal-suporte (SMSI) (2).

Analisando o resultado de dispersão metálica obtida para a amostra NiCe 90% reduzida a 350 °C, mais uma vez nos conduz a possível ocorrência de sinterização metálica, o que diminui sua área metálica afetando diretamente a atividade de hidrogenação do benzeno, a qual é dependente da área metálica do catalisador. Tais observações nos vem confirmar a influência do suporte sobre o catalisador e seu método de preparação.

O resultado obtido com DSC para o calor de vaporização da água adsorvida na amostra, ΔH_{vap} , associado com TPR nos indica que com o aumento do teor de CeO_2 ocorre a vedação, ou a diminuição da porosidade da amostra, *Mesquita 1996* (3), diminuindo sua área superficial, ΔH_{vap} , e diminuindo a espécie reduzida em T_{M2} . Isso nos indica que a espécie de T_{M2} diz respeito ao níquel presente nos poros, concordando com a observação de *Chen, 1991* (4) de que o níquel retido nos poros menores apresenta maior dificuldade para redução, ou seja, reduz-se a temperaturas superiores.

4.2.2 Teor Metálico

Tab. 4.5: Porcentagem metálica obtida através de absorção atômica.

<i>Amostra</i>	<i>Metal (%)</i>
<i>NiCe 0 %</i>	8,56
<i>NiCe 5 %</i>	8,83
<i>NiCe 10 %</i>	7,15
<i>NiCe 15 %</i>	8,34
<i>NiCe 20 %</i>	6,97
<i>NiCe 90 %</i>	7,44

O teor metálico obtido experimentalmente para as amostras ficaram abaixo do valor objetivado que foi de 10 %, obtendo-se valores entre $7,88 \pm 0,95$ %, variação não significativa para a reação em estudo.

4.2.3 Dispersão Metálica e Área Superficial Específica

Com a expressão dos valores de área específica e dispersão, torna-se compreensível o fato de Ni/CeO₂ possuir uma atividade baixa quando comparado com Ni/Al₂O₃; pois como pode-se notar, sua área superficial específica é 45 vezes inferior e sua dispersão é 9 vezes inferior a Ni/Al₂O₃.

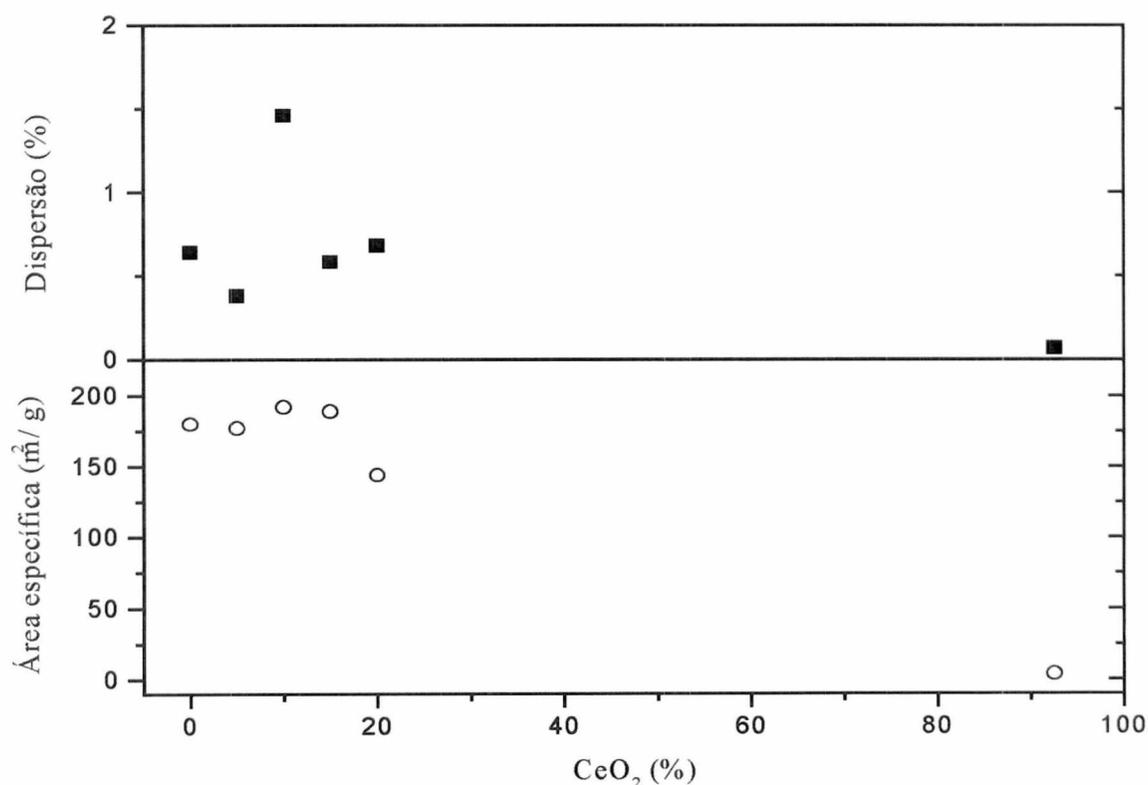


Fig. 4.21: Área superficial específica e dispersão metálica para a variação da porcentagem de CeO₂ na amostra.

A dispersão metálica determinada pela quimissorção dinâmica por pulsos de H_2 , apresentou valores baixos; a utilização deste método para determinação da dispersão metálica não é a preferencial por alguns autores, indicando que o resultado deste método é inferior ao obtido pela quimissorção volumétrica; porém para a dispersão relativa o resultado é satisfatório, pois como foi apresentado anteriormente, a amostra NiCe 10% possui uma atividade maior que NiCe 5% para a reação de hidrogenação do benzeno, não sendo maior que NiCe 0% devido a diferença de suporte, ou seja, influência do teor de CeO_2 . Com respeito ao acréscimo de CeO_2 , percebe-se que ocorre um ligeiro aumento da área superficial, com o máximo sendo atingido pela amostra com 10% de CeO_2 ; para esta mesma amostra observa-se o maior valor obtido para a dispersão metálica.

4.2.4 Varredura Calorimétrica Diferencial (DSC)

Analisando-se os termogramas de DSC, figura 4.22, para as amostras de catalisadores, observa-se apenas um pico a baixa temperatura, o qual é referente à vaporização ou dessorção de água fisicamente adsorvida na amostra; com o acréscimo do teor de CeO_2 verifica-se um decréscimo na intensidade do pico de dessorção e decréscimo na entalpia de vaporização da água.

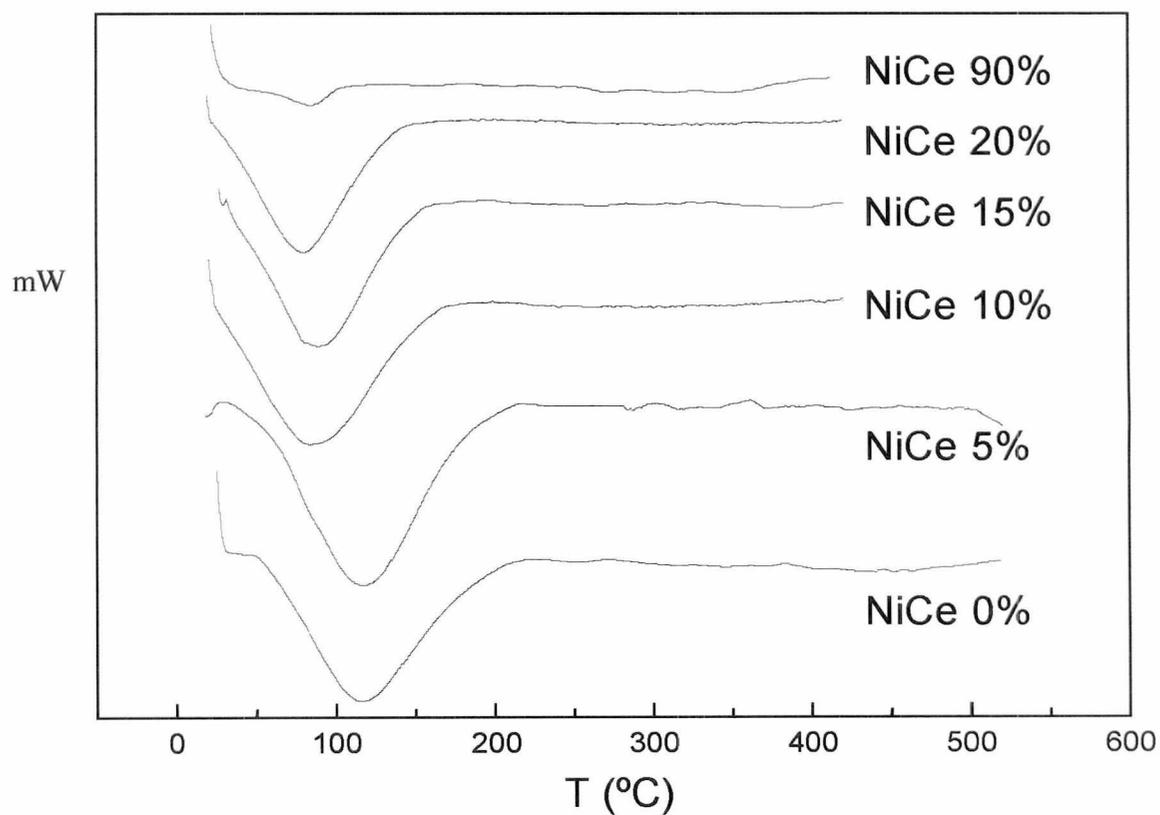


Fig. 4.22: Perfis de DSC para os catalisadores.

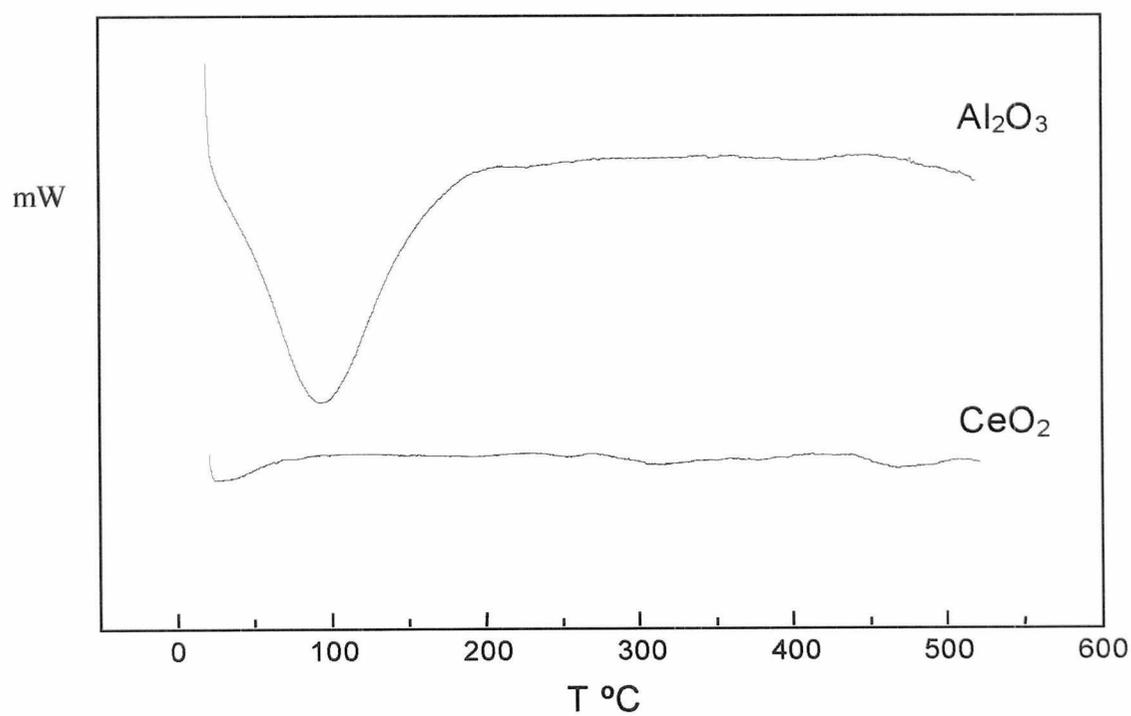


Fig. 4.23: Perfis de DSC para o suporte catalítico.

Com o acréscimo de CeO_2 , têm-se um decréscimo da área superficial da amostra, provavelmente iniciando-se com a vedação dos poros pelo CeO_2 e posteriormente a formação de camadas de CeO_2 sobre a alumina, dificultando desta forma a adsorção de água pela alumina. Comparando-se os termogramas de alumina pura com a de CeO_2 puro expressos na figura 4.23, observa-se que o CeO_2 não apresenta pico de dessorção enquanto a alumina pura apresenta pico de dessorção de elevada intensidade; o que nos indica que a água adsorvida fisicamente encontra-se adsorvida na alumina e no óxido de metal nela suportado, e não no CeO_2 .

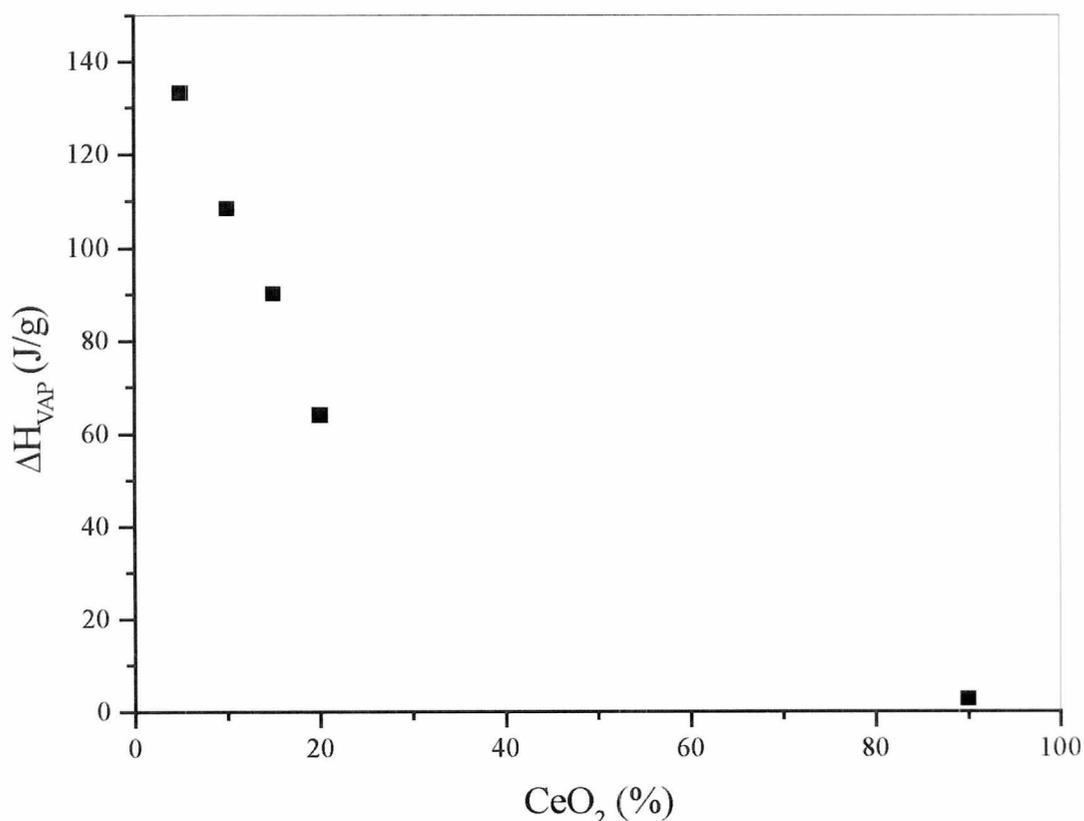


Fig. 4.24: Variação da entalpia de vaporização de H_2O (ΔH_{vap}) com o acréscimo do teor de CeO_2 nos catalisadores.

Observação no sentido de perda de massa devido ao tratamento térmico já havia sido obtida na realização do TPR, porém soma-se a tal perda de massa não

somente a água adsorvida mas também o oxigênio que reage com H_2 para formar água no processo de redução do metal.

Tab. 4.6: Variação percentual da massa do catalisador com o tratamento térmico em TPR.

<i>Amostra</i>	<i>Variação negativa da massa (%)</i>
NiCe 0%	14,3
NiCe 5%	14,0
NiCe 10%	12,4
NiCe 15%	9,2
NiCe 20%	7,9
NiCe 90%	5,9

4.2.5 BIBLIOGRAFIA

- 1- MOLINA, R.; PONCELET, G.; *Journal of Catalysis*, 173, 257-267 (1998).
- 2- BOWKER, M.; *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*; (Oxford Chemistry primers, 53); New York, Oxford University Press Inc., 1998.
- 3- MESQUITA DA SILVA, M. A., Florianópolis: UFSC, 1996. Dissertação (Mestre em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 4- CHEN, S. L.; ZHANG, H. L.; HU, J.; CONTESCU, C.; SCHWARZ, J. A.; *Applied Catalysis*; 73, 289-312 (1991).

CONCLUSÃO

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), descreve satisfatoriamente a reação em estudo, indicando que ambos reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador para posteriormente ocorrer a reação; a ordem de reação em relação ao hidrogênio aumenta com a temperatura enquanto em relação ao benzeno permanece constante, dentro da faixa estudada.

Detectou-se presença de três espécies de níquel redutíveis nas amostras que contém alumina, e de apenas um para Ni/CeO₂.

Através do aumento da taxa de CeO₂ nas amostras catalíticas observou-se:

- Um decréscimo não linear, da atividade catalítica frente a reação de hidrogenação do benzeno, juntamente com um decréscimo da área superficial específica e dispersão metálica, ambos passam por um máximo a 10% de CeO₂, indicando a existência de uma taxa ideal de CeO₂. Observou-se decréscimo da frequência de turnover até 10% em CeO₂ e posterior aparente estabilização até 20% em CeO₂.

- Aumento da reatividade relativa ($R_{T/B}$) para a reação de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno; e que a mesma não sofre variação significativa com a temperatura.

- Com os valores obtidos para $K_{T/B}$ e $k_{T/B}$ (razão dos coeficientes de adsorção e de constante cinética respectivamente), conclui-se que tolueno é adsorvido preferencialmente mas possui uma constante cinética inferior para a reação de hidrogenação, 2 a 3 vezes inferior a do benzeno para a temperatura de 70 °C, com o aumento da temperatura a variação tende a diminuir e permanecer próximo de 2.

Através da reação de hidrogenação competitiva evidencia-se a presença de diferentes sítios de adsorção na amostra catalítica.

Com o aumento da razão $K_{T/B}$ e o decréscimo da atividade frente a reação de hidrogenação do benzeno, conclui-se que há uma tendência a decrescer o número de sítios de adsorção de reagente aromático com o crescente teor de CeO_2 .

A razão $K_{T/B}$ obtida da reação competitiva é aplicável para o estudo de mudanças de propriedades catalíticas devido a ação de aditivos, não sendo afetada por pequenas variações de área superficial específica e de dispersão metálica, sendo portanto preferencial à uma reação isolada.

ANEXO 1

EQUAÇÃO CINÉTICA

O mecanismo proposto para a reação de hidrogenação do benzeno segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), tal modelo assume que a reação superficial ocorre entre espécies adsorvidas em centros ativos distintos, com dissociação de H_2 . Assumindo-se que a etapa determinante da velocidade é a reação superficial entre as espécies adsorvidas, tem-se:

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H P_H^\alpha}}{1 + \sqrt{K_H P_H^\alpha}} \quad \theta_B = \frac{K_B P_B^\beta}{1 + K_B P_B^\beta}$$

$$v = k\theta_H\theta_B = \frac{kK_B P_B^\beta \sqrt{K_H P_H^\alpha}}{(1 + \sqrt{K_H P_H^\alpha})(1 + K_B P_B^\beta)}$$

$$v = \frac{kK_B P_B^\beta \sqrt{K_H P_H^\alpha}}{(1 + K_B P_B^\beta + \sqrt{K_H P_H^\alpha} + K_B P_B^\beta \sqrt{K_H P_H^\alpha})}$$

θ_i = fração superficial ocupada pelo reagente i .

P_i = Pressão parcial do reagente i .

K_i = Constante de equilíbrio de adsorção do composto i .

k = Constante cinética da reação.

v = Velocidade de reação.

α = Ordem da reação para H_2 .

β = Ordem da reação para benzeno.

Em sua forma linear:

a) P_H constante:

$$\frac{1}{v} = \frac{(1 + \sqrt{K_H P_H^\alpha})}{kK_B P_B^\beta \sqrt{K_H P_H^\alpha}} + \frac{(1 + \sqrt{K_H P_H^\alpha})}{k\sqrt{K_H P_H^\alpha}} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{v'} = \frac{(1 + \sqrt{K_H P_H^\alpha})}{kK_B \sqrt{K_H P_H^\alpha}} + \frac{(1 + \sqrt{K_H P_H^\alpha})P_B^\beta}{k\sqrt{K_H P_H^\alpha}}$$

$$v' = \frac{v}{P_B^\beta}$$

b) P_B constante:

$$\frac{1}{v} = \frac{(1 + K_B P_B^\beta)}{kK_B P_B^\beta \sqrt{K_H} \sqrt{P_H^\alpha}} + \frac{(1 + K_B P_B^\beta)}{kK_B P_B^\beta}$$

HIDROGENAÇÃO COMPETITIVA

Seguindo o modelo L-H para a reação de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno, mantendo a pressão parcial de H_2 constante, a equação toma a seguinte forma:

$$\text{I- } v_B = \frac{f_{(H)}k_B K_B P_B}{(1 + K_B P_B + K_T P_T)} \quad \text{II- } v_T = \frac{f_{(H)}k_T K_T P_T}{(1 + K_B P_B + K_T P_T)}$$

Dividindo-se a equação II pela I:

$$\text{III- } \frac{v_T}{v_B} = \frac{k_T K_T P_T}{k_B K_B P_B} \quad \text{ou} \quad \frac{v_T}{v_B} = k_{T/B} K_{T/B} (P_T / P_B)$$

Para pressão de tolueno sendo nula ($P_T=0$), e assumindo que $1 \ll K_B P_B$ e $K_T P_T$, obtêm-se:

$$\text{IV- } v_{0B} = f_{(H)}k_B \quad \text{V- } v_B = \frac{f_{(H)}k_B K_B P_B}{K_B P_B + K_T P_T}$$

Dividindo-se IV/V:

$$\text{VI- } \frac{v_{0B}}{v_B} = 1 + K_{T/B} \frac{P_T}{P_B}$$

A partir das equações III e VI, pode-se determinar os valores das razões das constantes cinéticas ($k_{T/B}$) e razões dos coeficientes de adsorção ($K_{T/B}$), através da construção de gráficos de v_T/v_B contra P_T/P_B , e v_{0B}/v_B contra P_T/P_B , a partir de resultados experimentais da reação de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno.

A reatividade relativa, $R = k_{T/B} K_{T/B}$, pode ser estabelecida com boa precisão pois ela não depende da quantidade de catalisador e da concentração de H_2 , mas da natureza do catalisador e do hidrocarboneto usado (1).

BIBLIOGRAFIA

- 1- PINES, HERMAN; *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, 1981, p 169.
- 2- TRI, T. M.; MASSARDIER, J.; GALLEZOT, P.; IMELIK, B.; *B. Imelik et al. (Editors), Metal Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*; 141-148, (1982).

ANEXO 2

CÁLCULO DA ATIVIDADE OU VELOCIDADE ESPECÍFICA

A definição de velocidade para reações catalisadas heterogeneamente num reator de fluxo contínuo é escrita como:

$$v_A = \frac{F dx_A}{dw}$$

v_A expresso em moles do reagente A convertido por unidade de tempo e unidade de massa do catalisador.

w é a massa do catalisador

F velocidade de fluxo, moles de carga por unidade de tempo

X_A Taxa de conversão de A.

Devido a dificuldade em calcular-se o tempo de contato a partir da velocidade de fluxo, utiliza-se em seu lugar o fator tempo, que é a relação entre a massa do catalisador e a vazão do reagente, isto é w/F .

Para o caso de um reator diferencial de leito fixo, v_{Ai} permanece constante e a integração da equação anterior nos leva a:

$$v_A = \frac{F}{w} x_A \quad \text{ou} \quad x_A = \frac{w}{F} v_A$$

O termo w/F é o fator tempo, a linearidade de x_A versus w/F indica ordem nula para A.

Para a reação em estudo:

$$\frac{w}{F} = \frac{m_{Ni} \cdot 279,15 \cdot R}{f \cdot 0,06 \cdot P_0^\beta} \quad (\text{hg/mol})$$

m_{Ni} = Massa de níquel, (g).
 R = Constante dos gases ($\text{mmHg} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$).
 f = Fluxo da mistura reacional (cm^3 / min).
 P_0 = Pressão parcial do reagente (mmHg).
 β = Ordem da reação do reagente.

BIBLIOGRAFIA

- 1- *Chemical Engineers' Handbook, Fourth Edition* / by John H. Perry, Mc Graw-Hill Book Company, Tokyo, 1963.
- 2- J. F. LE PAGE, *Applied Heterogeneous Catalysis* (Design . Manufacture Use of Solid Catalysts), Éditions Technip, 1987.
- 3- CIOLA, REMOLO; *Fundamentos da Catálise*, São Paulo: Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1981.

ANEXO 3

CÁLCULO DA DISPERSÃO METÁLICA

A dispersão metálica é a quantidade de átomos de metal que encontra-se superficialmente exposta dividido pelo número total de átomos do metal presentes na amostra.

$$\%D = \frac{x.n.10^{-6}.atg.100}{m_C.f_{Ni}}$$

Onde:

x – Relaciona-se a estequiometria da adsorção. Para H₂ em Ni x = 2.

n – Número de μ mol de H₂ adsorvido.

atg – Átomo grama de Ni.

m_C – Massa de catalisador.

f_{Ni} – Fração de metal no catalisador.

Assumindo-se grau de redução unitário, ou seja, 100 % do metal foi reduzido.

TAXA DE TRANSFORMAÇÃO GLOBAL (TTG)

A TTG é a taxa de transformação do reagente limitante, dada pela razão entre o número de mol do produto e o número de mol do reagente na carga inicial:

$$TTG = \frac{mol_C}{mol_{BI}} \quad \text{ou} \quad TTG = \frac{área_C}{área_T}$$

Onde:

mol_C - número de mol de ciclohexano.

mol_{BI} – número de mol de benzeno inicialmente na carga.

área_C – área integrada de ciclohexano no cromatograma

área_T – área total de integração do cromatograma, (benzeno + ciclohexano).

ANEXO 4

DIFERENÇA NA ENTALPIA DE ADSORÇÃO ENTRE BENZENO E TOLUENO

Pela equação de *van't Hoff*, a constante de equilíbrio de uma reação relaciona-se com a temperatura reacional segundo a seguinte equação:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{em sua forma integrada:} \quad \ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln C$$

A mesma equação é válida para o equilíbrio de adsorção, na estimativa da entalpia de adsorção.

Considerando-se a adsorção de tolueno: $\ln K_T = -\frac{\Delta H_T}{RT} + \ln C_T$ (I)

Considerando-se a adsorção de benzeno: $\ln K_B = -\frac{\Delta H_B}{RT} + \ln C_B$ (II)

Subtraindo-se II de I, obtêm-se:

$$\ln K_T - \ln K_B = \frac{\Delta H_B}{RT} - \frac{\Delta H_T}{RT} + \ln C_T - \ln C_B \quad \text{ou} \quad \ln K_{T/B} = -\frac{1}{RT}(\Delta H_T - \Delta H_B) + \ln C_{T/B}$$

Onde:

$K_{T/B}$ = Razão das constantes de equilíbrio de adsorção entre tolueno e benzeno.

ΔH_i = Entalpia de adsorção de, ($i=B$, benzeno; $i=T$, tolueno).

DIFERENÇA NA ENERGIA DE ATIVAÇÃO ENTRE BENZENO E TOLUENO

Seguindo tratamento semelhante ao anterior, porém utilizando-se a equação de *Arrhenius*, $k = A \cdot e^{-E/RT}$, na qual relaciona-se a constante cinética com a temperatura para obtenção da energia de ativação, obteremos:

$$\ln k_{T/B} = -\frac{1}{RT}(E_T - E_B) + \ln A_{T/B}$$

Onde:

$k_{T/B}$ = Razão das constantes cinéticas de hidrogenação entre tolueno e benzeno.

E_i = Energia de ativação de, ($i=B$, benzeno; $i=T$, tolueno).