

Catalisadores de Rutênio Suportados Aplicados na Hidrogenação Parcial de Benzeno: Influência do Método de Síntese

Lucas Foppa^a

Orientador: Prof. Dr. Günter Ebeling

Introdução

A hidrogenação de compostos insaturados oriundos do petróleo permite a obtenção de produtos de maior valor agregado que servem frequentemente como matéria prima para indústrias de segunda geração. Este é o caso do benzeno, hidrogenado completamente a ciclohexano para posterior fabricação de caprolactama, monômero do Nylon-6 (Figura 2). Sob as condições de operação usadas na indústria, o produto de hidrogenação parcial, ciclohexeno, não é obtido. No entanto, há um grande interesse nesta reação, já que a obtenção da cicloolefina proporciona uma rota sintética alternativa para fabricação de nylon, gerando economia de átomos e de energia [1].

Essas vantagens desencadearam esforços consideráveis na pesquisa de um processo de hidrogenação parcial de benzeno a partir da década de 60. O sistema reacional tradicionalmente usado é tetrafásico e consiste no catalisador sólido, em geral rutênio (Ru), hidrogênio, uma fase orgânica (benzeno) e uma fase aquosa à qual se adicionam sais de metais de transição. Embora processos deste tipo tenham atingido recentemente altos rendimentos, a complexidade do sistema catalítico e o uso de aditivos diminui sua viabilidade em escala industrial.

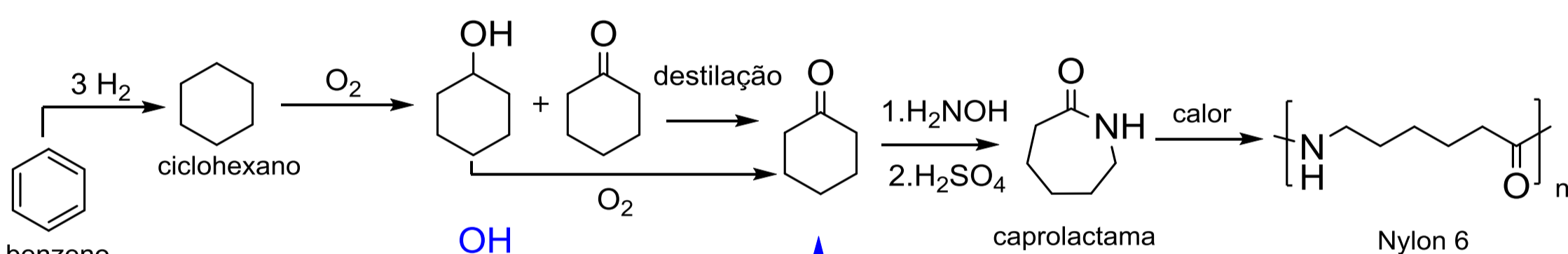


Figura 2. Rotas sintéticas para a produção de Nylon. Em azul, a rota alternativa via hidrogenação parcial de benzeno.

Objetivo

Desenvolvimento de um sistema catalítico sem aditivos para a hidrogenação parcial de benzeno a partir do estudo de diferentes métodos de síntese de partículas de rutênio sobre alumina (Ru/Al₂O₃).

Procedimento Experimental

Os catalisadores **Ru1**, **Ru2** e **Ru3**, contendo 5% em massa de Ru, foram sintetizados a partir de duas rotas

- I. Redução dos precursores metálicos Ru(ciclooctadieno)(metil-alil)₂ e RuCl₂(ciclooctadieno) em fase líquida (**abordagem bottom-up**).
- II. Magnetron sputtering (**abordagem top-down**).

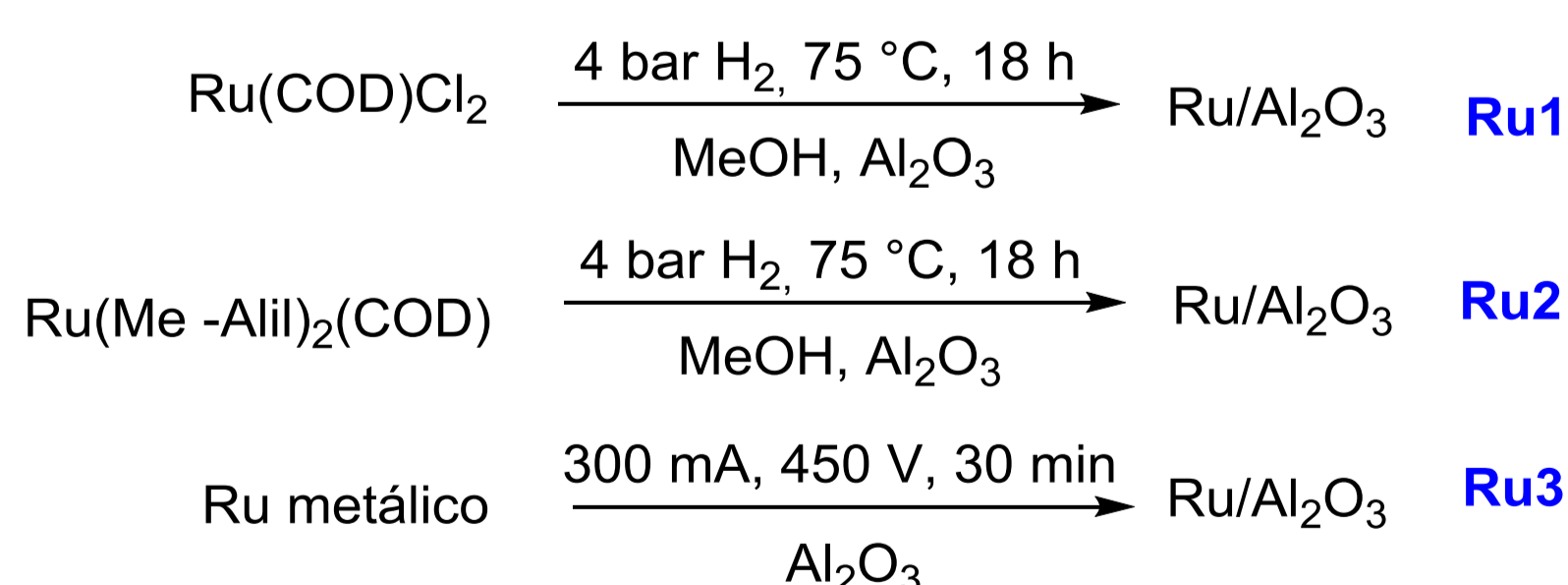


Figura 3. Condições de síntese dos catalisadores.

Estas amostras foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Posteriormente, os catalisadores foram aplicados na reação de hidrogenação de benzeno em reator batelada. Para fins de comparação, a mesma reação foi realizada com um catalisador comercial equivalente (Strem Chemicals).

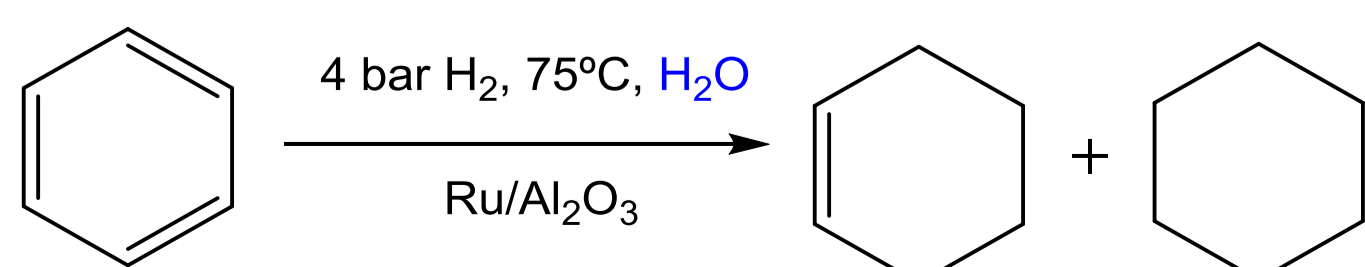


Figura 4. Condições dos testes catalíticos.

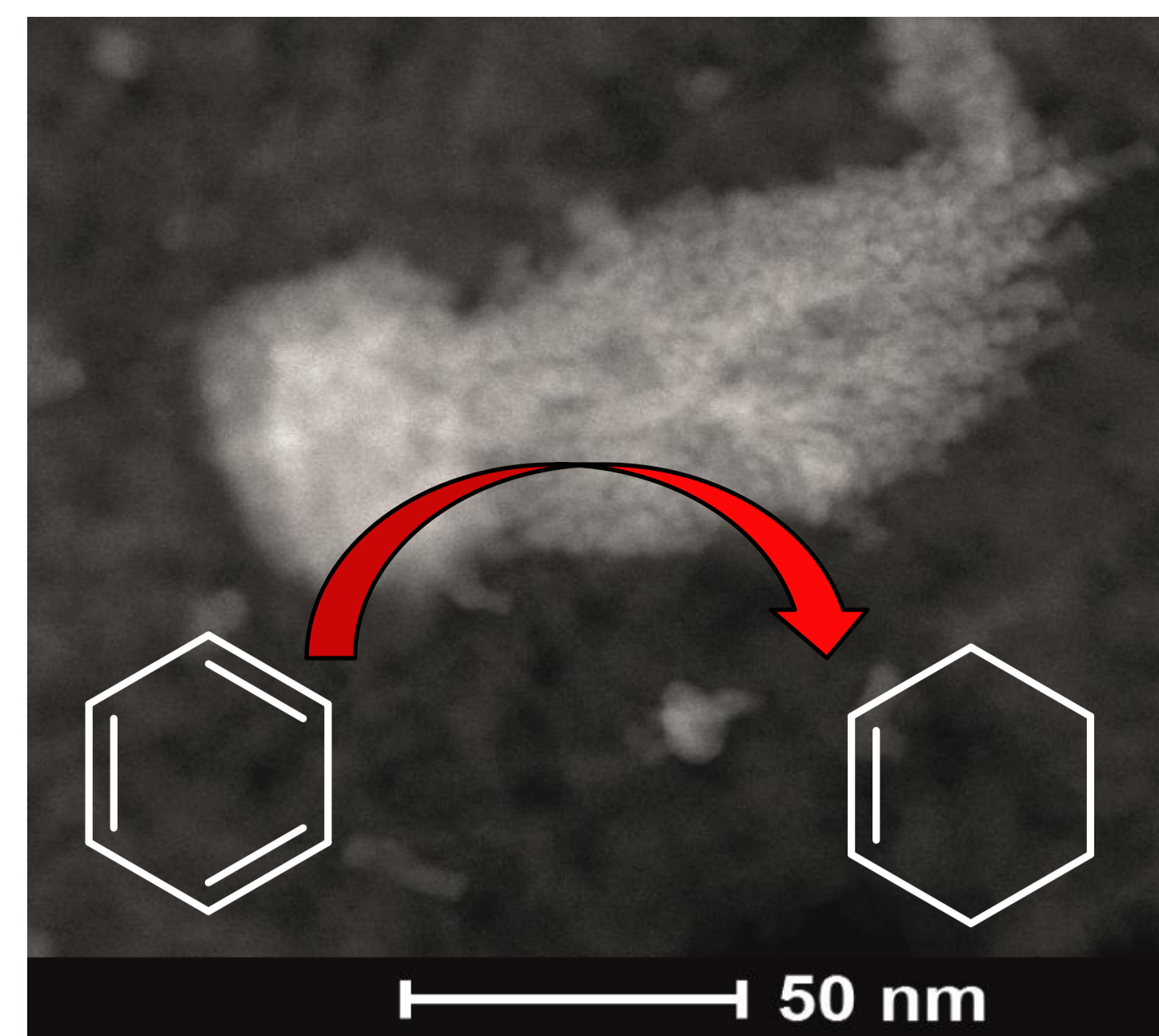


Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão em modo STEM do catalisador **Ru2** e representação esquemática da reação.

Resultados

A caracterização por DRX (Figura 5) evidencia a presença de **Ru⁰** na forma de nanopartículas com diâmetro médio de 4 a 6 nm. Este resultado foi confirmado por MET (Figura 1) para o catalisador **Ru2** (4,87 nm ± 1,52).

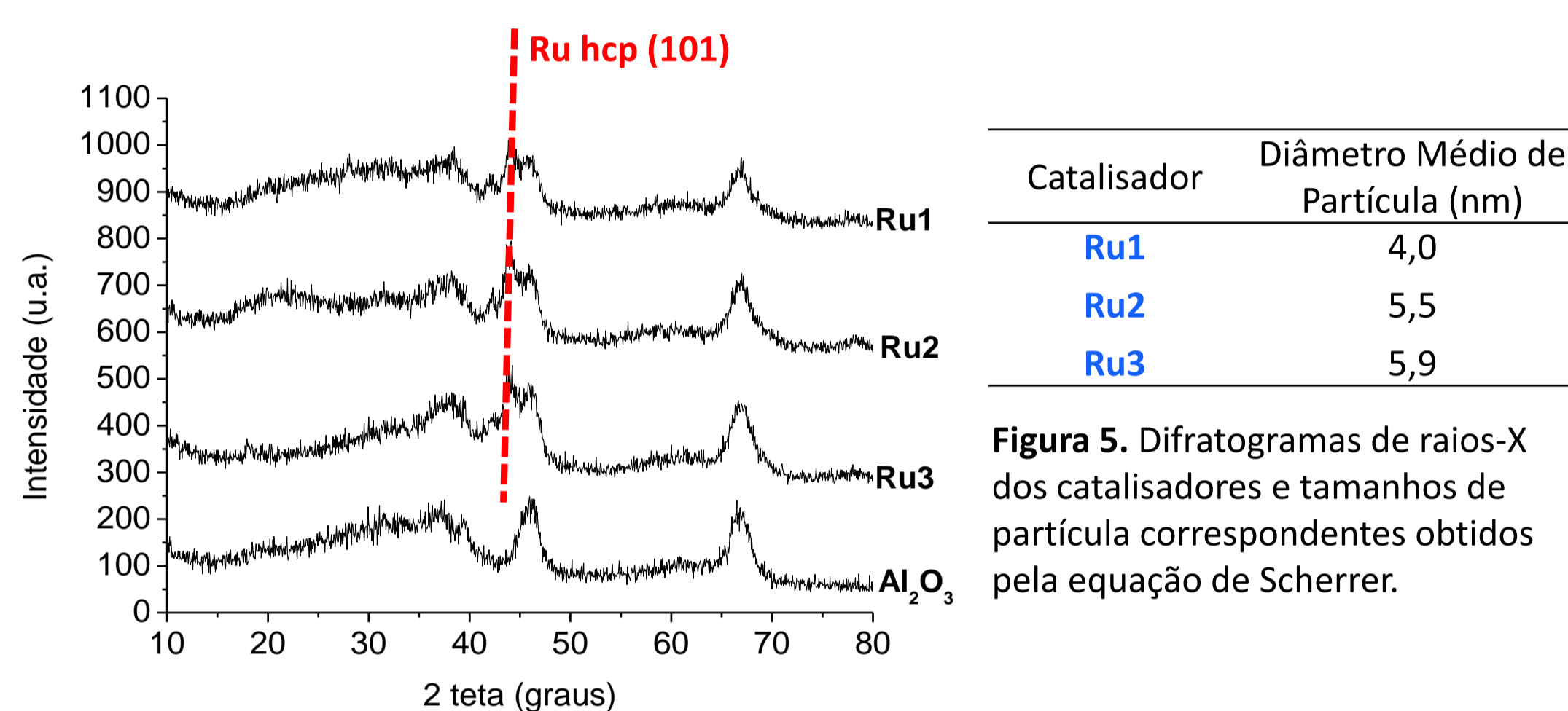


Figura 5. Difratogramas de raios-X dos catalisadores e tamanhos de partícula correspondentes obtidos pela equação de Scherrer.

O espectro de XPS revela a presença de cloro residual em **Ru1** e uma quantidade de rutênio dez vezes superior na superfície do catalisador **Ru3**, sintetizado por magnetron sputtering (Figura 6). Além disso, o metal encontra-se em sua forma mais reduzida no catalisador **Ru3**.

Cat.	Ru 3d _{5/2} (eV) [% At.]	Ru/Al (At./At.)	Ru/Cl (At./At.)
Ru1	279,9 [49]; 281,7 [21]; 283,3 [25]; 285,0 [5]	0,18	0,63
Ru2	279,9 [68]; 281,4 [16]; 283,0 [16]; 285,0 [-]	0,14	-
Ru3	278,5 [49]; 279,7 [25]; 281,1 [16]; 282,5 [10]	1,07	-

Ru⁰ ← **Ru^{δ+}**

Figura 6. Composição da superfície do catalisador obtida por XPS.

Quanto aos testes catalíticos (Figura 7), **Ru3** apresenta a maior frequência de *turnover* (TOF) dentre todos os sintetizados (90h⁻¹) possivelmente devido ao fácil acesso do substrato ao metal. Por outro lado, **Ru2** fornece o maior rendimento em ciclohexeno, 2,5%. Este fato pode estar associado à maior capacidade de dessorção do ciclohexeno nos sítios ativos do metal na forma **Ru^{δ+}** e ao efeito de confinamento das partículas nos poros [2].

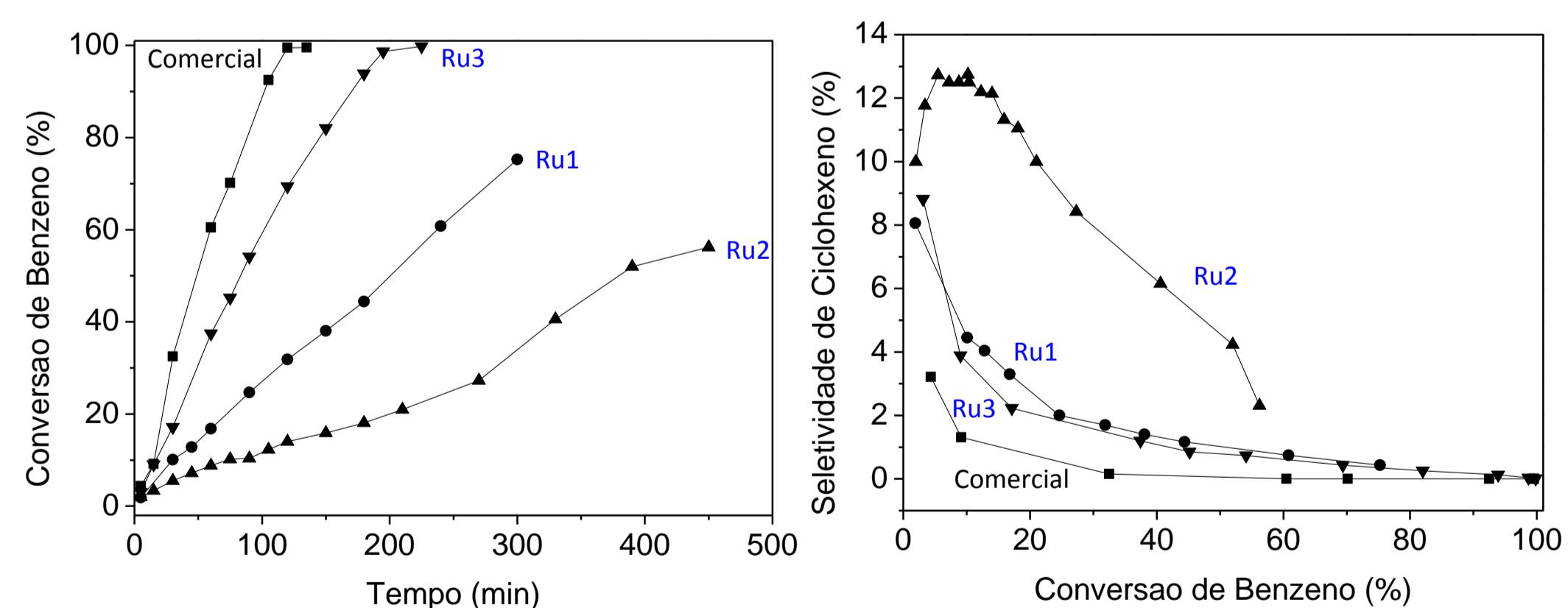


Figura 7. Desempenho dos catalisadores na hidrogenação de benzeno. Condições reacionais: 230 mg de catalisador, 2 mL benzeno, [Benzeno]/[Ru]=250, VolumeH₂O/VolumeBenzeno=2.

Conclusão

A técnica de magnetron sputtering fornece catalisadores bastante ativos na hidrogenação total de benzeno. Entretanto, a presença de metal dentro dos poros do catalisador parece ser necessária para a obtenção de ciclohexeno [2]. Apesar de o rendimento obtido não ser suficientemente alto para aplicações tecnológicas, este é um exemplo de sistema catalítico sem aditivos. A presença de cloreto residual sobre o catalisador parece ser prejudicial para a obtenção da cicloolefina sob as condições destes experimentos [3].

Referências

- [1] WEISSERMEL, K.; ARPE, H. J. Industrial organic chemistry. Wiley-VCH GmbH & Company KGaA, 2003.
- [2] STRUIJK, J. et al. Applied Catalysis A: General, v. 83, n. 2, p. 263-295, 1992.
- [3] MILONE, C. et al. Journal of Catalysis, v. 159, n. 2, p. 253-258, 1996. BU, J. et al. Stud. Surf. Sci. Catal., v. 165, n. Recent Progress in Mesoporous Materials, p. 769-772, // 2007. ISSN 0167-2991.
- [3] MAZZIERI, V. et al. Applied Surface Science, v. 210, n. 3-4, p. 222-230, 2003.