



Estudo da Hidrogenação Parcial de Benzeno a Cicloexeno Catalisada por Ru/SiO₂

Estevam V. Spinacé¹, Jorge M. Vaz¹ e José C. P. Pentead²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN - Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA,
² Universidade de São Paulo - Instituto de Química
e-mail: espinace@ipen.br

Resumo - Abstract

A hidrogenação parcial de benzeno a cicloexeno em fase líquida usando o catalisador Ru/SiO₂, preparado por redução do cloreto de rutênio(III) impregnado em sílica Aerosil 200. Foi estudada a influência da quantidade de catalisador, da pressão de hidrogênio, da temperatura de reação e da presença de ZnSO₄ como aditivo. Nas condições estudadas, o melhor rendimento em cicloexeno na ausência de aditivo (ca. 16 mol%) foi obtido usando 0,050 g de catalisador a 423 K e 5,0 MPa após 15 min de reação. A adição de sulfato de zinco ao meio reacional, nestas condições, apesar de melhorar a seletividade inicial da reação não ocasiona um aumento no rendimento em cicloexeno como descrito para o catalisador não suportado.

Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene in liquid phase was studied using Ru/SiO₂ as catalyst, which was prepared by reduction of ruthenium(III) chloride impregnated in silica Aerosil 200. It was studied the influence of the catalyst weight, the hydrogen pressure, the temperature reaction and the presence of ZnSO₄ as additive. In the studied conditions, the best cyclohexene yield (ca. 16 mol%) was obtained using 0,050 g of catalyst at 423 K and 5,0 MPa after 15 min of reaction time. The addition of zinc sulphate to the reaction medium, in these conditions, in spite of improving the initial selectivity it does not increase the cyclohexene yield as described to the non-supported catalyst.

Introdução

A hidrogenação seletiva de benzeno a cicloexeno é de considerável interesse industrial.¹ No entanto, é muito difícil obter cicloexeno a partir de benzeno pois a energia livre para formação de cicloexeno é de -23 kJ mol⁻¹, enquanto que, para a formação de cicloexano é de -98 kJ mol⁻¹. Portanto, a hidrogenação usual do benzeno produz somente cicloexano. Assim, a maior parte da literatura a respeito da hidrogenação de benzeno a cicloexeno encontra-se na forma de patentes.² Dentre elas destaca-se a da Asahi Chem. Ind. que introduziu melhoras significativas no processo bifásico (água/benzeno) inicialmente desenvolvido pela Du Pont de Nemours. Neste processo, utiliza-se na fase aquosa partículas de rutênio metálico preparadas *ex situ* como catalisador e um composto de zinco, usualmente sulfato, como aditivo. A função deste aditivo é tornar a superfície das partículas de rutênio mais hidrofílicas a fim de melhorar a seletividade para cicloexeno. Outra melhoria foi a adição de pelo menos um hidróxido ou óxido metálico, na forma de um pó fino, os quais inibem a aglomeração e a adesão das partículas de rutênio nas paredes do reator. Desse modo, rendimentos de cicloexeno da ordem de 60% são relatados

Experimental

Síntese do Catalisador Ru/SiO₂

O catalisador foi preparado pelo método descrito por Lopez et al.³ A fim de obter um catalisador contendo 2% de rutênio em massa foram dissolvidos 0,093 g de RuCl₃.1,5H₂O (Aldrich) em 8 mL de uma solução água/álcool etílico (50% v/v). A seguir esta solução foi adicionada a 1,96 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) obtendo-se uma suspensão. Esta foi seca em estufa a 343K por 6 h. O sólido obtido foi moído e aquecido a 673K

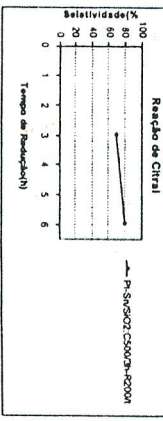
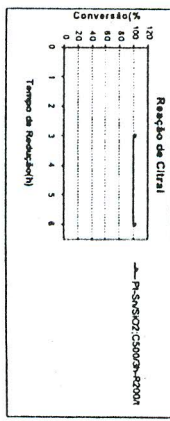
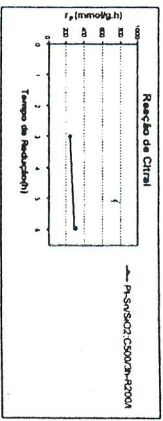


Figura 4 Efeito do tempo de redução para Pt-Sn/SiO₂

Efeito do Tempo de Redução (t)

Finalmente, devemos assinalar o efeito do tempo de reação de seis horas na reação de hidrogenação do citral para todos os catalisadores mono e bimetalizados suportados. A atividade catalítica, a conversão e a seletividade mudam significativamente de valores (7), mas os Esquemas de Reação não mudam por efeito do tempo de reação (Figura 2). Por último, os catalisadores monometálicos apresentam uma menor atividade catalítica, conversão e seletividade que os catalisadores bimetalizados, as diferenças podem ser atribuídas à presença de sítios ativos diferentes nos mono e nos bimetalizados.

Conclusões

Os resultados obtidos foram associados ao comportamento do catalisador, o qual pode ser influenciado pelo tamanho de cristais de Pt (111) substituídos a diferentes tratamentos térmicos, que está entre 79-250 Å (XRD), entre 45-503 Å (QUIM) e em geral o tamanho da face metálica mensurável está na faixa de 100-4000 Å (MEV); pela segregação superficial conforme aumenta a TC; pelo fenômeno estérico quando pela presença de grupos substituintes de centros eletrofílicos e nucleofílicos que aumentam a reatividade de C=O.

A seletividade e atividade são influenciadas por estados eletrônicos degenerados, causados pelos TT submetidos, que variam por efeito da TC, por meio de formação de ligações α, pela presença de sítios de Brønsted e Lewis por efeito da temperatura, por interação sinérgica de agente ativo-promotor-suporte-solvente, pela segregação superficial de Sn e Pt por efeito de TC, pela presença de diferentes faces de Pt⁰, PtSn⁰, Pt⁰Sn⁰, PtO₂, etc., que mudam por efeito de TT, e possivelmente pela presença de

fenômenos de aglomeração de partículas, solução de Sn em Pt ou Pt em Sn, "clusters", encapsulação de metais no suporte, colapso, ancoramento de metais sobre o suporte ou formação de facetas.

A adsorção dissociativa de reagentes, formação de compostos intermediários, que nos catalisadores Pt-Sn/SiO₂, perdem inversamente a quantidade de massa quando aumenta a TT (TGA), o rearranjo das ligações ou facetas conforme a TC aumenta, possivelmente pela presença de compostos químicos difíceis de reduzir, espécies sub-óxidas ou coalescência de espécies oxídicas, afetariam o comportamento de Pt, Sn e suporte (TPR), através de formação, quebra de ligações e desorção dos produtos.

Agradecimentos

Agradeco a DESQ/FEQ UNICAMP por dar-me a oportunidade de realizar o presente trabalho.

Referências Bibliográficas

- Kurt, B. e Garbe, D., Common Fragrance and Flavor Materials, Preparation, Properties and Users, VCH-RF, Alemanha (1983).
- Poucher, W. A., Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps, Jounhar Chapman and Hall London (1991).
- Ditillon, B., El Mansour, A., Candy, J. P., Boumouille, J. P. e Bassier, J. M., Heter. Catal., 11, Vol. 59, p.137, (1991).
- Lobão, V. B.; Jordão, E.; Mendes, M. J.; XVI Simpósio Ibero-americano de Catalises Cartagena Colômbia, 1998.
- Nishiyama, S., Kubota, T., Kimura, K., Tsunuya, S. e Masai, M., Journal of Molecular Catalysis, 120, L17 (1997).
- Silva, A. B., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Junho (1995).
- Marin, F. L. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Julho - 2000.
- Coupe, J. E. N., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Dezembro (1998).
- Lobão, V. B., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Junho (1999).
- Coloma, F., Sepúlveda-Escobedo, A., Fierro, J. L. G. e Rodríguez-Reinoso, F., Applied Catalysis A, 148, 63 (1997).
- Coloma, F., Sepúlveda-Escobedo, A., Fierro, J. L. G. e Rodríguez-Reinoso, F., Applied Catalysis A, 148, 63 (1997).
- Haller, G. L. e Resasco, D. E., Advances in Catal., 36, 173 (1987).
- Cimino, A. e Stone, F. S., J. Solid State Chem., 12, 271-81 (1975).
- Stakhnev, A. Y., Kistow, L. M., Applied Catalysis A, General 138, 3-35 (1999).
- Delbecq, F. e Sauer, P., Journal of Catalysis, 152, 217 (1995).
- Rodríguez, J. A., Surface Science Reports, 24, 223-287 (1996).
- Wanke, S. E., Flynn, P. C., Catal. Rev. Sci. Eng., 12 (1), 93-135 (1975).
- Coq, B., Goursot, A., Tazi, T., Figueras, F. e Salhab, D. R., J. Am. Chem. Soc., 113, 1485 (1991).

8256

(1K min⁻¹) sob atmosfera de argônio e então reduzido sob atmosfera de hidrogênio por 2 h.

Testes Catalíticos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr SS316 de 100 mL equipado com controles de agitação, pressão e temperatura, válvula para introdução de gases, válvula para retirada de líquidos e válvula de segurança. Uma quantidade conhecida de catalisador, 25 mL de água e 25 mL de benzeno foram introduzidos no reator e este foi fechado. Nas reações realizadas na presença de aditivo a quantidade requerida de ZnSO₄·7H₂O foi adicionada. Para remover o ar presente no reator, este foi purgado três vezes com hidrogênio e o aquecimento foi iniciado. Após atingir a temperatura desejada a pressão de hidrogênio e a velocidade de agitação foram ajustadas. A reação foi monitorada retirando amostras da fase orgânica em intervalos periódicos e estas foram analisadas por cromatografia a gás. Para isto o tubo de retirada de líquidos estava posicionado na fase orgânica, a qual era formada interrompendo-se a agitação, o que ocasiona a quebra da emulsão água-benzeno. O procedimento completo leva cerca de 1 min o que praticamente não causa efeitos no curso da reação.

Análise Cromatográfica

As misturas reacionais da hidrogenação de benzeno foram analisadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC17A, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 um) acoplada a um detector por

ionização em chama. A quantificação do benzeno, do cicloexeno e do cicloexano foi efetuada através de curvas de calibração, com padrão externo.

Definições

Conversão (C) = mol de benzeno reagido x 100 / mol de benzeno inicial

Seletividade (S) = mol de cicloexeno formado x 100 / mol de benzeno reagido

Rendimento (R) = mol de cicloexeno formado x 100 / mol de benzeno inicial

Resultados e Discussão

Estudos preliminares usando o catalisador Ru/SiO₂ mostraram que quando a reação é realizada na ausência de água, a 423 K e 5,0 MPa, esta é bastante rápida (t < 5 min) e todo benzeno é convertido em cicloexano. Na presença de água (razão volumétrica benzeno:água de 1:1) ocorre uma diminuição na velocidade da reação e obtém-se também o cicloexeno como produto.

Nas reações seguintes os únicos produtos obtidos foram o cicloexeno e o cicloexano. A influência da quantidade de catalisador foi estudada a 423K e 5,0 MPa e é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Influência da quantidade de catalisador (423K, 5,0 MPa H₂, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C)		Massa de Catalisador (g)	
	Rendimento (R)	Seletividade (S)	0,050	0,100
15	C		14,0	52,3
	R		7,9	15,5
	S		56,4	29,6
40	C		44,9	88,7
	R		17,2	17,5
	S		38,3	19,7
120	C		79,0	100
	R		19,4	0
	S		24,6	0

Observa-se, para o mesmo tempo de reação, que a conversão aumenta com a quantidade de catalisador enquanto que a seletividade diminui fortemente. Utilizando 0,025 e 0,050 g de catalisador obtêm-se rendimentos de cicloexeno semelhantes, porém, em

tempos menores quando se utiliza 0,050 g de catalisador. Aumentando a quantidade de catalisador para 0,100 g a reação praticamente termina em 15 min e a seletividade para cicloexeno é muito baixa. O número de sítios ativos aumenta com a quantidade de catalisador e isto aumenta a

formação de cicloexano diminuindo assim a seletividade. Portanto, nas condições estudadas, os melhores níveis de conversão e seletividade, considerando-se o tempo de reação, foram obtidos para a quantidade de 0,050 g de catalisador.

A influência da pressão de hidrogênio foi estudada usando 0,050 g de catalisador e 423K. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Influência da pressão (423K, 0,050 g de catalisador, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C)		Pressão (MPa)	
	Rendimento (R)	Seletividade (S)	5,0	6,5
15	C		18,7	87,8
	R		7,7	10,9
	S		41,2	12,4
40	C		37,1	88,7
	R		13,7	17,5
	S		36,9	19,7
120	C		62,1	100
	R		17,1	0
	S		27,5	0

O aumento da pressão de hidrogênio leva também um aumento na conversão e uma diminuição na seletividade para os mesmos tempos de reação. Os rendimentos em cicloexeno a 3,0 e 5,0 MPa são semelhantes, porém, estes são obtidos em menores tempo de reação a 5,0 MPa. A 6,5

MPa de hidrogênio a reação praticamente termina em 15 min e a seletividade é baixa.

A influência da temperatura foi estudada usando 0,050 g de catalisador e 5,0 MPa. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência da temperatura (5,0 MPa H₂, 0,050 g de catalisador, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C)		Temperatura (K)	
	Rendimento (R)	Seletividade (S)	373	473
15	C		35,9	52,3
	R		4,7	15,5
	S		13,1	29,6
40	C		68,6	88,7
	R		8,0	17,5
	S		11,7	19,7
120	C		100	100
	R		2,5	0
	S		2,5	0

Ao contrário do observado para a quantidade de catalisador e para a pressão de hidrogênio o aumento da temperatura de 373 para 423 K, leva a um aumento tanto na conversão quanto na seletividade. Curiosamente, quando a temperatura é aumentada para 453 K a conversão diminui enquanto que a seletividade continua a aumentar.

Resultados similares foram observados por Struik et al.² que atribuíram a diminuição da velocidade de reação com o aumento de temperatura à desativação do catalisador. Já o aumento da seletividade foi explicado pelo aumento da velocidade de desorção do cicloexeno para a fase aquosa.

Na hidrogenação parcial do benzeno usando partículas de ruênio foi encontrado que a adição de pequenas quantidades de sais suprime a velocidade da reação e ocasionava um forte aumento na seletividade. Dentre os sais testados o sulfato de zinco apresentou os melhores resultados.²³ A seletividade inicial aumentou de 2,5 para 60% quando a concentração de sulfato aumentou de zero para a concentração de 0,10 mol L⁻¹. Na faixa de 0,10 a 0,20 mol L⁻¹ (razão molar Ru:Zn de 1:4 e 1:8, respectivamente) a velocidade de reação e a seletividade praticamente não foram alteradas. Nestas condições as partículas de ruênio

inicialmente hidrofóbicas encontram-se parcialmente cobertas pelo sulfato de zinco tornando-se hidrofílicas e, consequentemente, envoltas por uma camada de água. Esta camada suprime a velocidade de hidrogenação além de facilitar a desorção do cicloexeno formado para a fase orgânica, devido sua baixíssima solubilidade em água.^{1,3} Testamos, então, a influência do sulfato de zinco quando se utiliza as partículas de ruênio impregnadas num suporte hidrofílico. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Influência da razão molar Ru:Zn (423 K, 5,0 MPa, 0,050 g de catalisador, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S)		razão molar Ru:Zn		
	1:0		1:5	1:10	
15	C	52,3	14,8	-	-
	R	15,5	7,6	-	-
	S	29,6	51,4	-	-
40	C	88,7	28,0	12,7	-
	R	17,5	12,4	6,3	-
	S	19,7	44,3	49,6	-
120	C	100	64,8	29,5	-
	R	0	16,2	10,6	-
	S	0	25,0	35,9	-

De um modo geral, para o mesmo tempo de reação, aumentando-se a concentração de zinco observa-se uma diminuição na conversão e um aumento na seletividade como também observado por Struijk et. al.²³ Por outro lado, na ausência de sulfato de zinco obtêm-se conversões e seletividades semelhantes às obtidas na presença do aditivo, no entanto, em menores tempos de reação. Por exemplo, usando 0,050 g de Ru/SiO₂ a 423 K e 5,0 MPa, na ausência de sulfato de zinco obtém uma conversão de 52,3% e uma seletividade de 29,6% após 15 min de reação. Nestas mesmas condições, utilizando uma razão molar Ru:Zn de 1:5 obtêm-se uma conversão de 64,8% e uma seletividade de 25,0% somente após 2 h de reação. Aumentando-se a razão Ru:Zn para 1:10 observa-se apenas uma diminuição na velocidade de reação sendo as conversões e seletividades semelhantes às obtidas para a razão de 1:5 porém em maiores tempos de reação.

de temperatura e pressão observadas para o catalisador não suportado.²³ Nestas condições, a adição de sulfato de zinco, apesar de melhorar a seletividade inicial da reação, não aumenta o rendimento em cicloexeno como descrito para o catalisador não suportado, o qual apresenta uma seletividade muito baixa na ausência do aditivo.²³

Agradecimentos

FAPESP (Processo nº 97/06190-1)

Referências Bibliográficas

1. H. Nagahara; M. Ono; M. Konishi; Y. Fukuoaka. *Appl. Surf. Sci.* 1997, 121/1/22, 448.
2. J. Struijk; M. d Angremont; W.J.M. Lucas-de Regt; J.J.F. Scholten *Appl. Catal. A: General* 1992, 83, 263.
3. J. Struijk; R. Moene; T. van der Kamp; J.J.F. Scholten *Appl. Catal. A: General* 1992, 89, 77.
4. S. Niwa; F. Mizukami; S. Isoyama; T. Tsuchiya; K. Schimizu; S. Imai; J. Imamura *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1986, 36, 236

5. M. Hronec; Z. Cveingrova; M. Kralik; G. Palma; B. Corain *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1996, 105, 25
6. C. Milone; G. Neri; A. Donato; M.G. Musolino; L. Mercadante *J. Catal.* 1996, 159, 253.
7. P.T. Suryawanshi; V.V. Mahajan *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997, 69, 154.
8. S. Xie; M. Qiao; H. Li; W. Wang; J.F. Deng *Appl. Catal. A: General* 1999, 176, 129
9. L. Ronchin; L. Tomiolo *Catal. Today* 1999, 48, 235.
10. T. Lopez; P. Bosch; M. Asomozar; R. Gómez *J. Catal.* 1997, 133, 247.