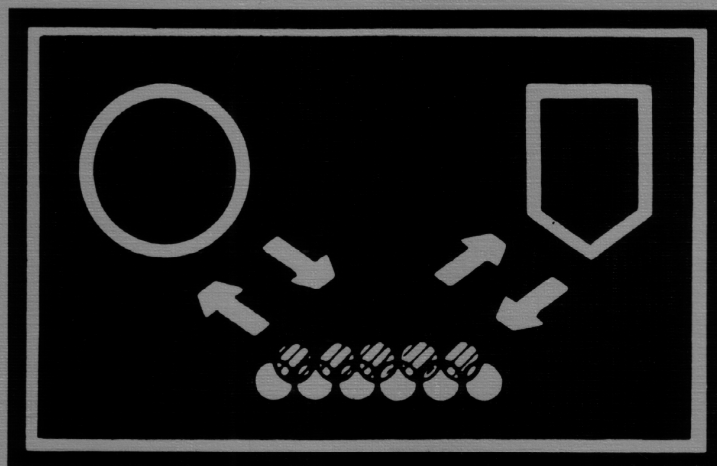


ACTAS DO 3º ENCONTRO NACIONAL DE CATÁLISE BÁSICA E APLICADA (INDUSTRIAL E AMBIENTAL)

PROCEEDINGS OF THE
3rd NATIONAL MEETING ON BASIC
AND APPLIED CATALYSIS
(INDUSTRIAL AND ENVIRONMENTAL)

Editores: M. Farinha Portela, F. Gama Freire
e Maria do Pilar Castillo



SOCIEDADE PORTUGUESA DE CATÁLISE

Maio 1995, Lisboa

OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DO BUTANO SOBRE MOLIBDATOS DE NÍQUEL DOPADOS COM CÉSIO: CINÉTICA E MECANISMO.

F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, M. F. Portela, F. Freire, R. M. Martin-Aranda e M. Oliveira.

GRECAT- Grupo de Estudos de Catálise Heterogénea, Instituto Superior Técnico-Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1096-Lisboa Codex.

Introdução

Os factores que determinam a selectividade na oxidação desidrogenante de alcanos (natureza dos centros activos, papel do oxigénio, etc.) estão longe de ser esclarecidos. Isso reflecte-se no mecanismo reaccional para o qual foram já propostas diversas teorias e modelos. O objectivo deste estudo é tentar esclarecer aspectos menos claros do mecanismo da desidrogenação oxidante do butano sobre um catalisador altamente selectivo: NiMoO_4 dopado com 3% Cs. O conhecimento destes factores pode contribuir para uma mais eficiente e economicamente favorável utilização desta reacção, em termos menos agressivos para o meio ambiente.

Experimental

Preparou-se um catalisador estequiométrico de NiMoO_4 que foi posteriormente dopado com 3% de césio por impregnação húmida, utilizando-se o respectivo nitrato. Os ensaios catalíticos foram executados num reactor tubular de leito fixo. Na alimentação do reactor usou-se uma mistura de butano, oxigénio e azoto e a respectiva razão molar foi ajustada em cada ensaio de forma a variar-se o tempo de contacto (W/F) e as pressões parciais dos reagentes (P_i). A reacção foi estudada a quatro temperaturas: 773, 793, 813 e 833 K. Os ensaios de TPD bem como a análise dos reagentes e produtos foram efectuados por cromatografia em fase gasosa.

Resultados e discussão

A conversão e o rendimento em produtos de oxidação selectiva (C_4 's) aumentam com W/F. Contudo, enquanto as selectividades para o buteno-1, buteno-2-c e buteno-2-t diminuem com um aumento de W/F, para o butadieno, CO e CO_2 observa-se um comportamento inverso. É de salientar que para o buteno-1 e isómeros (butenos-2) a selectividade tende a diminuir com a temperatura para o mesmo tempo de contacto, ao passo que no segundo grupo de compostos a selectividade aumenta com a temperatura. Com base nestes factos foi possível concluir que os primeiros são produtos primários enquanto os segundos são secundários. As velocidades de formação de CO e CO_2 são independentes de P_{but} e tendem a aumentar com P_{O_2} . A velocidade de formação de cada um dos produtos de oxidação selectiva mostra um comportamento contrário, isto é, são independentes de P_{O_2} e aumentam com P_{but} . Os resultados experimentais ajustam-se a um modelo redox.

Por TPD de CO_2 foi posta em evidência a existência de 2 tipos de centros que se admite serem responsáveis pela formação de 2 intermediários distintos de butano adsorvido. Propõe-se que nos centros mais básicos se forme buteno-1 que parcialmente se converte em butadieno e nos menos básicos se formem os butenos-2.