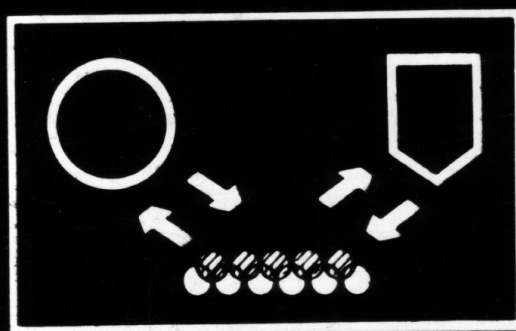


ACTAS DO
9º SIMPÓSIO IBEROAMERICANO
DE CATÁLISE

Proceedings of the
9th Iberoamerican Symposium
on Catalysis



II VOLUME

Lisboa
1984

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DOS MOLIBDATOS DE BISMUTO NA CINÉTICA E MECANISMO DA OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE E DA ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICAS DO BUTENO-1

M. FARINHA PORTELA, MARIA JOÃO PIRES, MARIA MARGARIDA OLIVEIRA E F. GAMA FREIRE

Grupo de Estudos de Catálise Heterogênea, Centro de Processos Químicos (INIC), Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Avenida Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex, Portugal

RESUMO

As fases puras Bi_2O_3 , $3\text{MoO}_3(\alpha)$ e Bi_2O_3 , $\text{MoO}_3(\gamma)$ de baixa temperatura têm estruturas muito diferentes. Tal facto deve influenciá-las as velocidades absolutas e relativas de redução pelo buteno-1 e de reoxidação pelo oxigénio.

Resultados experimentais obtidos pelo método da Catálise Pulsada confirmaram que, a baixas temperaturas, a velocidade de redução pelo buteno-1 da fase α é baixa e que a velocidade de reoxidação pelo oxigénio é alta, verificando-se o oposto às temperaturas mais altas. Esse facto e os comportamentos que haviam sido observados para as fases α e γ confirmaram o mecanismo proposto anteriormente para a oxidação e isomerização do buteno-1 sobre a fase α , e levam a propôr mecanismos para as mesmas reacções sobre a fase γ , dos quais se derivaram equações cinéticas conformes com os dados experimentais.

ABSTRACT

The pure phases Bi_2O_3 , $3\text{MoO}_3(\alpha)$ and low temperature Bi_2O_3 , $\text{MoO}_3(\gamma)$ have very different structures. Such fact must influence the absolute and relative rates of reduction by 1-butene and of reoxidation by oxygen.

Results obtained by the pulse technique confirmed that at low temperatures the rate of reduction of α phase by 1-butene is low, and the reoxidation rate by oxygen is high, but the contrary takes place at high temperatures. Such fact and the behaviours observed with α and γ phases, confirmed the mechanism that had been proposed for the oxidative dehydrogenation and isomerization of 1-butene over α phase and lead to propose mechanisms for the same reactions over γ phase, from which kinetic equations were derived that are in agreement with experimental data.

INTRODUÇÃO

As fases puras Bi_2O_3 , $3\text{MoO}_3(\alpha)$ e Bi_2O_3 , $\text{MoO}_3(\gamma)$ do sistema de óxidos mistos de bismuto-molibdênio têm estruturas cristalinas muito diferentes. Na fase Bi_2O_3 , $3\text{MoO}_3(\alpha)$, em que o molibdênio apresenta uma coordenação tetraédrica e o bismuto cúbica, a estrutura é do tipo scheelite. A fase pura Bi_2O_3 , MoO_3 de baixa temperatura

(γ), com o molibdênio coordenado octaedricamente e o bismuto numa esfera de coordenação determinada pela natureza das camadas de Bi_2O_2 , caracteriza-se estruturalmente pela alternância destas camadas paralelas com as de MoO_2 , como na koechlinite (1).

É hoje aceite que as reacções do buteno-1, em presença de oxigênio, sobre os molibdatos de bismuto têm um mecanismo tipo redox, com ataque da olefina pelo oxigênio da rede e consequente redução do catalisador, e reoxidação do catalisador reduzido pelo oxigênio da mistura reaccional (2,3). A diferença marcada nas estruturas das fases α e γ deve dar lugar a diferenças bem notórias nas velocidades relativas e abso-
lutas de redução e reoxidação.

Em estudos anteriores (4) pôs-se em evidência, por método termogravimétrico, que a velocidade de redução pelo buteno-1 da fase γ é muito mais elevada que a da α a baixas temperaturas, mas que a energia de activação da redução da α é nitidamente superior. Além disso, observou-se que a velocidade de reoxidação da fase γ reduzida aumenta com a temperatura mais do que a de redução (5).

Por outro lado, na gama de temperaturas de 280-350°C e no estado estacionário do regime contínuo, as reacções de isomerização a buteno-2 cis e buteno-2 trans, que acompanham sempre a oxidação desidrogenante a butadieno, apresentam comportamentos diferentes sobre as duas fases. Enquanto, a pressão constante de oxigênio, a velocidade de formação do butadieno cresce inicialmente com a pressão de olefina, para passar por um máximo e decrescer seguidamente com o aumento da pressão de buteno

- no caso da fase α as velocidades de isomerização têm comportamento semelhante às temperaturas mais elevadas, mas às mais baixas temperaturas a velocidade de formação do buteno-2 cis cresce sempre com o teor de olefina e parece tender para um patamar; por sua vez as selectividades de formação de butadieno tendem a diminuir com a pressão de buteno-1 tanto mais quanto menor é a temperatura, as selectividades de formação do buteno-2 cis tendem a aumentar com a percentagem de olefina, tanto mais quanto menor é a temperatura; o buteno-2 trans apresenta um comportamento, nesses aspectos, paralelo com o do butadieno;
- no caso da fase γ , às mais baixas temperaturas, as velocidades de isomerização têm comportamento semelhante ao do butadieno, enquanto crescem sempre com o teor de buteno-1 às temperaturas mais elevadas; as selectividades de formação tanto do butadieno como dos butenos-2 apresentam-se constantes com a pressão do buteno-1 às temperaturas mais baixas, mas às temperaturas mais altas a selectividade do butadieno decresce e as selectividades dos butenos-2 crescem com o teor de olefina.

Quer dizer, regista-se praticamente uma inversão de comportamento catalítico das duas fases, com o aumento de temperatura, na gama estudada.

O facto de se ter observado anteriormente (4,5)

- que a velocidade de redução da fase γ é relativamente muito elevada a baixas temperaturas

- mas que, segundo os resultados da Catálise Pulsada, a velocidade de reoxidação crescia mais rapidamente com a temperatura que a de redução.

Levou a interpretar a variação do comportamento catalítico na fase γ como devida ao facto do catalisador se apresentar muito reduzido, em condições estacionárias, às mais baixas temperaturas e relativamente reoxidado às temperaturas mais elevadas (5).

Por sua vez o comportamento da fase α , interpretou-se como resultante de uma velocidade de redução muito inferior à de reoxidação às mais baixas temperaturas - dando lugar a uma superfície relativamente oxidada - e de uma velocidade de redução maior que a de reoxidação às temperaturas mais elevadas - originando uma superfície relativamente reduzida. Propôs-se, com base na primeira condição, um mecanismo, englobando as reacções de oxidação e isomerização que permitiu derivar equações cinéticas, as quais se mostraram ajustar adequadamente aos resultados experimentais para as mais baixas temperaturas (6).

Neste estudo procurou-se obter a confirmação experimental das hipóteses feitas, para a fase α , recorrendo também à Catálise Pulsada. Por outro lado, os resultados obtidos para a fase γ , induzem a propor modelos mecanísticos tendo em vista também a obtenção de equações cinéticas para as reacções de oxidação e isomerização sobre esta fase.

PARTE EXPERIMENTAL

As fases puras não suportadas Bi_2O_3 , $3\text{MoO}_3(\alpha)$ e Bi_2O_3 , $\text{MoO}_3(\gamma)$, foram preparadas por técnicas reprodutíveis de co-precipitação (7). As suas purezas foram comprovadas pela difracção de raios X e espectroscopias do infravermelho e Raman, que não revelaram vestígios de impurezas. As análises por XPS confirmaram relações atômicas superficiais Bi/Mo correctas. A fase α tinha uma superfície específica de $0,9\text{ m}^2/\text{g}$ e a γ de $1,0\text{ m}^2/\text{g}$.

Para os ensaios catalíticos em pulsado usou-se um reactor de Pyrex. A pressão de trabalho foi de 4 bares absolutos. O catalisador era diluído com quartzo da mesma granulometria, cuja inércia foi comprovada. Foi estudada a gama de pressão parcial de olefina de 42-60 kPa à pressão parcial constante de oxigénio de 72 kPa. Usaram-se pulsos de 2 ml. Os pesos de catalisador e caudais de gás vector foram escolhidos de modo a obterem-se conversões diferenciais, para eliminar o efeito dos produtos da reacção. Outros detalhes experimentais usados encontram-se descritos em (8).

Os dados cinéticos experimentais usados para testar os mecanismos propostos para a fase γ no estado estacionário do regime contínuo foram os apresentados em trabalho anterior (5). Esses resultados foram também obtidos em condições diferenciais.

RESULTADOS

Registou-se a evolução das velocidades de formação do butadieno e butenos-2 normais sobre a fase α em função do número de impulsos para as temperaturas de 280, 300, 320 e 350°C, a pressão constante de oxigênio e diferentes pressões parciais de olefina. Observou-se que a degradação da olefina a CO e CO₂ era desprezável.

Viu-se que, à mais baixa temperatura (280°C), as velocidades de formação dos produtos diminuíam com o número de impulsos e tendiam para um patamar em que a velocidade de redução é igual à de reoxidação. As velocidades nesse patamar eram tanto maiores quanto maior era o teor de olefina. À temperatura mais elevada (350°C), a pressão parcial mais baixa de buteno (42 kPa) as velocidades apresentaram-se sensivelmente constantes com o número de impulsos. Contudo, decresciam para as pressões mais altas, de modo que nos patamares observados as velocidades se tornavam tanto menores quanto maior era o teor de buteno. Para as temperaturas intermédias de 300 e 320°C os resultados revelaram a transição gradual de comportamento. No Quadro 1 mostram-se os valores encontrados para a velocidade de formação de butadieno, no patamar de actividade, para as quatro temperaturas estudadas.

QUADRO 1

Velocidades de formação de butadieno no patamar de actividades (pressão parcial de oxigênio de 72 kPa)

Temperatura (°C)	Pressão parcial de buteno-1 (kPa)	Velocidade de formação (moles C ₄ H ₆ h ⁻¹ g ⁻¹)
280	42	3,8 x 10 ⁻⁴
	57	4,4 x 10 ⁻⁴
	62	4,6 x 10 ⁻⁴
300	42	9,0 x 10 ⁻⁴
	54	6,3 x 10 ⁻⁴
	64	5,7 x 10 ⁻⁴
320	42	1,8 x 10 ⁻³
	50	1,6 x 10 ⁻³
	60	1,7 x 10 ⁻³
350	42	3,5 x 10 ⁻³
	52	3,2 x 10 ⁻³
	61	2,9 x 10 ⁻³

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O comportamento registado para a velocidade de formação do butadieno - particularmente às temperaturas extremas estudadas de 280 e 350°C - permite concluir que a velocidade de redução da fase α pelo buteno-1 tende a aumentar com a temperatura mais

do que a velocidade de reoxidação. Desse modo a superfície do catalisador sob reacção tende a reduzir-se com o aumento de temperatura, o que está de acordo com a sua velocidade de redução muito baixa a 280°C e com a sua elevada energia de activação de redução (4).

Este facto dá suporte acrescido ao modelo mecanístico proposto anteriormente para a fase α , a partir do qual se derivaram equações cinéticas para o estado estacionário de regime contínuo, tanto no caso da oxidação desidrogenante como da isomerização, que mostraram ajustar-se bem aos resultados experimentais às mais baixas temperaturas (6).

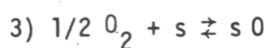
Estes factos e o comportamento registado para a fase γ descrito anteriormente (5), induzem logicamente a propor os seguintes modelos mecanísticos para a oxidação e isomerização do buteno-1 sobre esta fase:

Baixas Temperaturas (I)

Fases da reacção catalítica	Equações cinéticas ou de equilíbrio
1) $(C_4H_8 + sO \rightleftharpoons C_4H_8 O_s)$	$r_1 = k_1' p_{B_1} C_O - k_1'' (C_{B_1O})$
2) $(C_4H_8 O_s) \rightarrow C_4H_6 + s + H_2O$	$r_2 = k_2 (C_{B_1O})$
2') $(C_4H_8 O_s) \rightarrow C_4H_8 \text{ cis} + sO$	$r_2' = k_2' (C_{B_1O})$
2'') $(C_4H_8 O_s) \rightarrow C_4H_8 \text{ trans} + sO$	$r_2'' = k_2'' (C_{B_1O})$
3) $1/2 O_2 + s \rightarrow sO$	$r_3 = k_3 p_{O_2} C_s$
4) $C_4H_8 + s \rightleftharpoons (C_4H_8 s)$	$K_4 = \frac{C_{B_1}}{p_{B_1} C_s}$

Altas Temperaturas (II)

Fases de reacção catalítica	Equações cinéticas e de equilíbrio
1) $C_4H_8 + sO \rightleftharpoons (C_4H_8 O_s)$	$r_1 = k_1' p_{B_1} C_O - k_1'' (C_{B_1O})$
2) $(C_4H_8 O_s) + sO \rightleftharpoons C_4H_6 + sO + s + H_2O$	$r_2 = k_2'' (C_{B_1O}) C_O$
2') $(C_4H_8 O_s) \rightarrow C_4H_8 \text{ cis} + sO$	$r_2' = k_2' (C_{B_1O})$
2'') $(C_4H_8 O_s) \rightarrow C_4H_8 \text{ trans} + sO$	$r_2'' = k_2'' (C_{B_1O})$



$$K_3 = \frac{C_0}{P_{O_2}^{1/2} C_s}$$



$$K_4 = \frac{C_{B_1}}{P_{B_1} C_s}$$

em que P_{B_1} e P_{O_2} pressões parciais de buteno-1 e oxigênio na fase gasosa, C_0 concentração de centros activos oxidados sO por unidade de massa do catalisador, C_{B_1O} concentração do complexo $(C_4H_8O_s)$ adsorvido por unidade de massa do catalisador, C_{B_1} concentração de buteno-1 fortemente adsorvido sobre os centros reduzidos s, C_s concentração dos centros reduzidos s; k_1' , k_1'' , k_2 , k_2' , k_2'' , k_2''' e k_3 são constantes cinéticas, K_3 e K_4 constantes de equilíbrio, r_1 velocidade de reacção do buteno-1, r_2 , r_2' e r_2'' velocidades de formação respectivamente do butadieno, buteno-2 cis e buteno-2 trans.

Estes mecanismos tipo redox integram hipóteses largamente aceites sobre a quimisorção dissociativa do buteno-1 para formação de um intermediário alílico, admitem a adsorção competitiva dos reagentes sobre os centros activos reduzidos e entram em conta com as exigências estereoquímicas das reacções de isomerização. A diferença essencial entre eles reside na hipótese de intervenção de dois iões oxigênio superficiais na reacção de oxidação desidrogenante—justificável pelo aumento do estado de oxidação da superfície—e no equilíbrio de adsorção do oxigênio às mais altas temperaturas.

Os mecanismos propostos conduzem às seguintes equações cinéticas:

Mecanismo I

$$r_2 = \frac{v_1 P_{B_1} P_{O_2}}{v_2 P_{O_2} + P_{B_1}} \quad (1)$$

$$r_2' = \frac{v_1' P_{B_1} P_{O_2}}{v_2 P_{O_2} + P_{B_1}} \quad (2)$$

$$r_2'' = \frac{v_1'' P_{B_1} P_{O_2}}{v_2 P_{O_2} + P_{B_1}} \quad (3)$$

Mecanismo II

$$r_2 = \frac{z_1 P_{B_1} P_{O_2}}{z_2 P_{O_2} + z_3 P_{O_2}^{1/2} P_{B_1} + P_{B_1}^2} \quad (4)$$

$$r_2' = \frac{z_1' P_{B_1} P_{O_2}^{1/2}}{z_2' P_{O_2}^{1/2} + P_{B_1}} \quad (5)$$

$$r_2'' = \frac{z_1'' P_{B_1} P_{O_2}^{1/2}}{z_2'' P_{O_2}^{1/2} + P_{B_1}} \quad (6)$$

em que v_1 , v_2 , v_1' , v_1'' , z_1 , z_2 , z_3 , z_1' , z_1'' e z_2' são constantes relacionadas com as constantes elementares por:

$$v_1 = \frac{L k_3}{K_4}$$

$$v_1' = \frac{L k_2' k_3}{k_2 K_4}$$

$$z_1 = \frac{L^2 k_1' k_2'' k_3^2}{(k_1'' + k_2' + k_2'') K_4^2}$$

$$z_3 = \frac{|L k_2'' + 2(k_1'' + k_2' + k_2'')| K_3}{(k_1'' + k_2' + k_2'') K_4}$$

$$z_1'' = \frac{L k_1' k_2'' k_3}{(k_1'' + k_2' + k_2'') K_4}$$

$$v_2 = \frac{(k_1'' + k_2' + k_2'' + k_2'') k_3}{k_1' k_2 K_4}$$

$$v_1'' = \frac{L k_2'' k_3}{k_2 K_4}$$

$$z_2 = \frac{(L k_2'' + k_1'' + k_2' + k_2'') K_3^2}{(k_1'' + k_2' + k_2'') K_4^2}$$

$$z_1' = \frac{L k_1' k_2' K_3}{(k_1'' + k_2' + k_2'') K_4}$$

$$z_2' = \frac{(L k_2'' + k_1'' + k_2' + k_2'') K_3}{K_4 (k_1'' + k_2' + k_2'')}$$

com L concentração total de centros activos oxidados por unidade de massa de catalisador, no catalisador fresco. Estas equações dão conta qualitativamente dos andamentos observados para as velocidades de formação em função do teor de olefina, para pressão constante de oxigénio (5).

O cálculo das constantes v e z por regressão não linear, segundo o método de Gauss, deu os valores dos Quadros 2 e 3

QUADRO 2

Constante das equações cinéticas do mecanismo I

Constante	Temperatura (°C)	
	280	300
v_1 (mole C_4H_6 $h^{-1}g^{-1}$)	$1,18 \times 10^{-5}$	$7,33 \times 10^{-5}$
v_2 (Pa)	$1,73 \times 10^2$	$4,92 \times 10^2$
v_1' (mole C_4H_8 cis $h^{-1}g^{-1}$)	$9,24 \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^{-5}$
v_1'' (mole C_4H_8 trans $h^{-1}g^{-1}$)	$4,88 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^{-5}$

QUADRO 3

Constantes das equações cinéticas do mecanismo II

Constante	Temperatura (°C)	
	320	350
z_1 (mole C_4H_6 $h^{-1}g^{-1}$)	$4,73 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-3}$
z_2 (Pa)	$5,40 \times 10^2$	$2,57 \times 10^3$
z_3 ($Pa^{1/2}$)	$9,54 \times 10$	$2,67 \times 10^2$
z_1' (mole C_4H_8 cis $h^{-1}g^{-1}$)	$1,06 \times 10^{-6}$	$2,17 \times 10^{-6}$
z_2' ($Pa^{1/2}$)	4,62	$1,27 \times 10$
z_1'' (mole C_4H_8 trans $h^{-1}g^{-1}$)	$4,21 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-6}$

É de notar que os coeficientes de correlação para as equações do mecanismo I, com as constantes do Quadro 2, se situam entre 0,80 e 0,92 e que os mesmos coeficientes para as equações do mecanismo II, com as constantes do Quadro 3, têm valores de 0,91 a 0,99.

Por outro lado, o mecanismo I implica que $r_2'/r_2 = \text{constante}$ e o mecanismo II que

$$\frac{r_2'}{r_2} = \frac{k_2'}{L k_2''} + \frac{k_2'}{L k_2''} \frac{K_4}{K_3} \frac{P_{B_1}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (7)$$

obtendo-se equações semelhantes para as razões da velocidade de formação do buteno-2 trans e do butadieno. Vê-se na Fig. 1 a confirmação experimental destas relações.

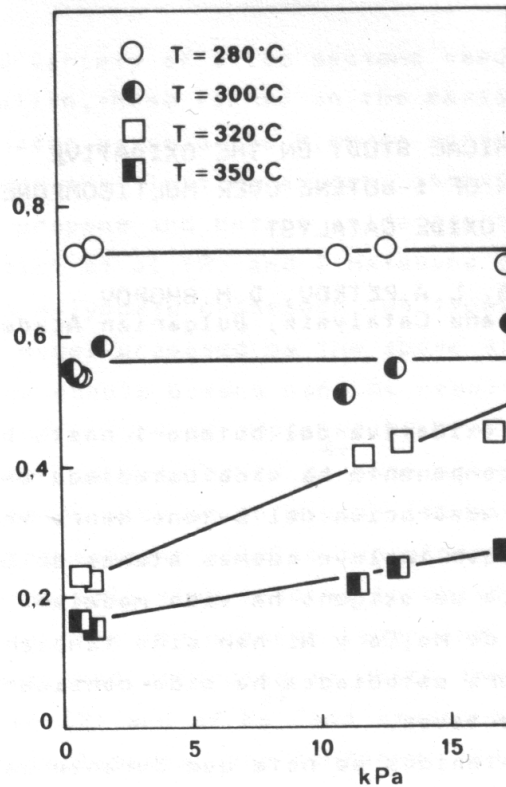


Fig. 1. Variação da relação das velocidades de formação do buteno-2 cis e butadieno com a pressão parcial de buteno.

BIBLIOGRAFIA

1. Gates, B.C., Katzer, J.R. and Schuit, G.C.A., "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill Book Co., New York, 1979.
2. Keulks, G.W., J. Catal. 19, 232 (1970).
3. Wragg, R.D., Ashmore, P.G. and Hockey, J.A., J. Catal. 22, 49 (1971).
4. F.M.S. Lemos, Portela, M.F. e Ribeiro, F.R., Comunicação ao V Encontro de Química, Porto, 1982 (Livro de Resumos).
5. Portela, M.F., Oliveira, M.M., Pires, M.J., Lemos, F.M.S. e Ferreira, L., Comunicação aceite para apresentação no 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West), July 2-6, 1984.
6. Portela, M.F., Pires, M.J. e Oliveira, M.M., Actas do 89 Simpósio Iberoamericano de Catálise, Vol. I, 374, Huelva (Espanha), 1982.
7. Pires, M.J., Portela, M.F., Oliveira, M., Saraiva, A. e Miranda, T., Actas do 79 Simpósio Iberoamericano de Catálise, 189, La Plata (Argentina), 1980.
8. Oliveira, M., Portela, M.F., Pires, M.J. e Ribeiro, F.R., The Canad. J. Chem. Eng. 61, 87 (83).