

RESUMOS

13^o ENCONTRO ANUAL DA
SOCIEDADE PORTUGUESA DE
QUÍMICA

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO LISBOA, 29 JANEIRO - 1 FEVEREIRO 1992

EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL DOS CATALISADORES DE URÂNIO E ANTIMÓNIO POR XPS E EDX NA OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DO 1-BUTENO

F. Gama Freire, M. F. Portela

Grupo de Estudos de Catálise Heterogénea, Centro de Processos Químicos (INIC),
Instituto Superior Técnico, Laboratório de Tecnologia Química,
Avn. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex (Portugal)

INTRODUÇÃO

Os catalisadores de óxidos mistos de urânio e antimónio tiveram influência assinalável no grande desenvolvimento da petroquímica nos finais dos anos cinquenta, particularmente pela sua aplicação na amoxidação directa do propileno a acrilonitrilo.

A Catálise Heterogénea evoluiu significativamente desde esse período, proporcionando novas perspectivas sobre o modo de actuação dos óxidos mistos para essas reacções. Assim, sistemas como os molibdatos de bismuto, foram intensamente estudados e detalhadamente caracterizados. Contudo, o mesmo não se passou com o estudo do sistema de óxidos de urânio-antimónio. Após um curto período inicial em que foi investigado em paralelo com aqueles outros catalisadores, o seu modo de actuação foi apenas explicado com base nas conclusões obtidas para os outros sistemas.

Com o fim de contribuir para o esclarecimento do comportamento "sui generis" destes catalisadores, têm-se vindo a realizar alguns trabalhos de caracterização física e de estudo do seu regime transiente[2.,3.]. Com o presente trabalho pretende-se avançar na compreensão do comportamento cinético no estado não estacionário, em contínuo e a pressões próximas da atmosférica, assim como a sua desactivação.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Preparam-se por coprecipitação catalisadores não suportados [1.], com razão atómica Sb/U de 1/1,3/1 e 2/1 correspondentes às fases $USbO_5$, USb_3O_{10} e a uma fase mista, assim como os óxidos puros UO_3 , Sb_2O_4 , e Sb_2O_5 .

Os catalisadores apresentaram áreas específicas BET da ordem de $1.2-2.75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A activação dos catalisadores foi estudada por TG, DTG, DTA.

A caracterização do estado da massa e da superfície dos catalisadores foi feita por XRD, SEM-EDX e XPS antes e após a reacção.

A actividade catalítica foi estudada na zona dos 550 a 700 K numa instalação convencional de fluxo contínuo, com reactor tubular de Pyrex a pressão próxima da atmosférica, com conversões diferenciais a fim de eliminar o efeito dos produtos da reacção e da exotermicidade da reacção de oxidação não selectiva. Os leitos catalíticos operaram em condições isotérmicas e foi verificada a ausência de efeitos difusionais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preparação por coprecipitação deu razões de Sb/U à superfície dentro do erro esperado das técnicas de caracterização.

A XRD mostrou que os catalisadores após activação eram idênticos aos obtidos por Grasselli [1.].

As técnicas EDX e XPS permitiram constatar que na activação dos precursores dos catalisadores por calcinação sob ar a 1120 K há enriquecimento da superfície em antimónio (3/1=100%, 2/1=80%, 1/1=150%).

No Quadro apresentado a seguir reuniram-se os principais resultados fornecidos por estas determinações.

Quadro - Caracterização da superfície e da massa antes e após reacção realizada por XRD, XPS e EDX.

Amostra (Sb/U)	Tratamento %B1/%O2/hr	Preparação (Sb/U)/(O/U)	X.R.D.	E.D.X. Sb/U	X.P.S. (Sb/U)/(O/U)
	Precursor	1/5	(amorf.)	1,3	
	Precursor		(amorf.)	1,1	
1/1	fresco		USbO ₅	2,6	2,5/10
	1,5/20/5		USbO ₅	1,8	2,4
	16/17/8		USbO ₅		1,9
	Precursor	3/10	(amorf.)	2,8	3,6/9
	Precursor		(amorf.)	2,7	
	fresco		USb ₃ O ₁₀	3,1	6,5/18
3/1	16/17/4			3	
	16/17/8		+	2,8	
	16/17/24			2,3	5,9
	16/5/2 a)		vest. USbO ₅	2,9	4,9
	16/5/2 b)			3	5,9
2/1	fresco	2/7,5	USbO ₅ +USb ₃ O ₁₀		3,6/13

a),b)- Leitos 1 e 3 respectivamente, dum reactor que foi parado rapidamente a meio do tempo de desactivação, (o leito 1 é o mais perto da entrada).

Observou-se que quando o catalisador opera a teores elevados de buteno, em condições de redução, há perda de antimónio. Para condições semelhantes de redução, as perdas de antimónio superficial em excesso são: 3/1=17%, 1/1=40%.

As condições em que se dá a perda de antimónio, parecem ser idênticas às que conduzem a uma maior diminuição da actividade inicial do catalisador.

Quando existem condições para o urânio se reduzir, qualquer subida da temperatura dá lugar a que o catalisador não retome a actividade anterior se voltar a operar a temperaturas inferiores (efeito de memória).

REFERÊNCIAS

- [1.] - R. K. Grasselli and J.L. Callahan, J. Catal.,14, 93-102 (1969)
- [2.] - F. G. Freire, M. Sc. Thesis, Universidade Técnica de Lisboa, Departamento de Engenharia Química (1985)
- [3.] - F. G. Freire, M. F. Portela, comunicação à EUCHEM Conference " The Basis of Catalysis", ÖRENÄS, Sweden, 4-7 de Junho 1991