

# REAÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO E HIDROGENÓLISE DO CICLOEXANO EM CATALISADORES DE COBALTO SUPOSTADOS EM NIÓBIA E ALUMINA

*Rosenir Rita de Cassia Moreira da Silva<sup>1</sup>*

*Elisa Jacinto Fernandes<sup>2</sup>*

*Hugo Alvarenga Oliveira<sup>3</sup>*

*Fabio Barboza Passos<sup>4</sup>*

**Resumo:** As propriedades catalíticas dos catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram avaliadas na desidrogenação/hidrogenólise do cicloexano. Estudou-se o efeito da temperatura de redução na formação do efeito SMSI para os catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A seletividade da reação variou com o tipo de suporte, teor metálico e o SMSI. Os principais produtos foram n-hexano, que provem da hidrogenólise do cicloexano, e o benzeno, que provem da desidrogenação. A seletividade para n-hexano é seriamente afetada na presença do efeito SMSI e pela desativação por coque, confirmando os efeitos geométricos.

**Palavras-chave:** cobalto; desidrogenação; hidrogenólise; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; catálise.

**Abstract:** The catalytic properties of Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were evaluated at the dehydrogenation/hydrogenolysis of cyclohexane. The effect of reduction temperature on the SMSI formation was studied for the Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. The selectivity of reaction varied with the type of support, metallic content and SMSI state. The main products were n-hexane, which is obtained by cyclohexane hydrogenolysis, and benzene, that is obtained by dehydrogenation. The selectivity for n-hexane is seriously affected in the presence of both SMSI effect and deactivation by coke, confirming the geometric effects.

**Keywords:** cobalt; dehydrogenation; hydrogenolysis; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; catalysis.

---

<sup>1</sup>Deptº de Engenharia de Química e de Petróleo/UFF, Pós-graduação em Engenharia Química. E-mail: rosenirsilva@id.uff.br

<sup>2</sup>Pós-graduação em Engenharia Química/UFF. E-mail: elisajfernandes@hotmail.com

<sup>3</sup>Deptº de Engenharia de Química e de Petróleo/UFF. E-mail: alvarengaoliveira@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Deptº de Engenharia de Química e de Petróleo /UFF, Pós-graduação em Engenharia Química. E-mail fbpastos@vm.uff.br

## 1. INTRODUÇÃO

Reações de desidrogenação e de hidrogenólise do cicloexano em metais de transição têm merecido especial atenção devido às suas importâncias tecnológicas em processos de reforma e refino do petróleo, associados à produção de combustíveis (Ali *et al.*, 1999, Du *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2012). Em geral, dependendo dos catalisadores empregados e das condições reacionais, ambas, ou preferencialmente uma, podem ocorrer.

A hidrogenólise de ligações C-C em alcanos, por ser uma reação sensível à estrutura, está relacionada à formação de grandes agregados de sítios ativos na superfície do catalisador. Sinfelt *et al.* (1972) foram os primeiros pesquisadores a estudarem a hidrogenólise do etano em catalisadores bimetálicos de Ni-Cu, cuja reação necessitava de sítios com múltiplos átomos de Ni, sendo fortemente inibida pela diluição destes com átomos de Cu.

Já a desidrogenação do cicloexano produz benzeno, que pode dessorver num sítio ativo ou se decompor em carbono grafítico, sendo uma reação insensível à estrutura (Passos *et al.*, 1998a). Nessa reação, não há necessidade de formação de conjuntos de átomos, estando sua atividade diretamente relacionada à dispersão metálica. Por formar também hidrogênio, como segundo produto, mais recentemente, Koutsonikolas *et al.* (2012) propuseram a sua utilização como uma rota para produção de hidrogênio, utilizando reatores de membrana a base de sílica microporosa. Khademi *et al.* (2010) propuseram uma estratégia para otimização dessa reação acoplada à síntese do metanol também em reator de membrana seletiva à permeação de hidrogênio.

Tais reações parecem depender do tipo de metal, do teor metálico, dos métodos de preparação, das temperaturas de calcinação e de redução, do tamanho das partículas metálicas, da dispersão e do suporte utilizado. Ambas as reações têm sido

muito utilizadas como reações modelo para se verificar a influência de um segundo metal (Passos *et al.*, 1998; Lopes, 2003; Bocanegra *et al.*, 2009).

Em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um dos mais estudados numa ampla faixa de temperaturas, de 523-573K, a dispersão do metal na superfície do suporte é um fator determinante na atividade, sendo o principal produto o benzeno (Passos *et al.*, 1998a). Neste caso, observa-se que as taxas de desidrogenação aumentam com a dispersão da Pt. O mesmo ocorre com catalisadores de Pd (Noronha, 1994). Com catalisadores de Ni, diferenças nítidas foram observadas quando o tamanho das partículas metálicas variaram de 2 a 4 nm, provocando um aumento de 5 vezes na taxa de hidrogenólise em relação à da desidrogenação (Desai e Richardson, 1986). No entanto, em catalisadores de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tem-se verificado significativa hidrogenólise a propano à temperatura acima de 698K (Ali, 1999).

Mais recentemente, Shi *et al.* (2012) estudaram os sítios ativos e os intermediários reativos na quebra das ligações C-C do cicloexano, por hidrogenólise, em catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com diferentes graus de dispersão, sem a utilização de suportes ácidos. Segundo os autores, o estudo dessas reações possui uma relevância fundamental. A quebra de somente uma ligação C-C do cicloexano para formar n-hexano, por hidrogenólise primária, comparada à formação do pentano e metano, por hidrogenólise secundária, foi atribuída à natureza do intermediário reativo e à disponibilidade de espécies vizinhas de hidrogênio adsorvidas e de intermediários do n-hexano adsorvidos, que estão relacionadas ao tamanho da partícula de Ir e da pressão parcial de H<sub>2</sub>.

De acordo com Du *et al.* (2005), quando o objetivo é a produção de destilados leves a partir de óleos pesados, a abertura seletiva de anéis por hidrogenólise é um processo importante que se segue à hidrogenação de compostos aromáticos, principalmente quando se deseja reduzir o número de anéis aromáticos mantendo o número de carbono da molécula do produto.

Em catalisadores à base de cobalto, estudos também indicam haver hidrogenólise, dependendo do suporte (Noronha, 1994, Silva 2002). Este comportamento parece estar associado à alta percentagem de caráter-d nestes metais, o tipo de suporte e as interações entre o metal e o suporte (Ali, 1999). Catalisadores de cobalto têm sido muito empregados em reações de hidrogenação, na Síntese de Fischer-Tropsch, na decomposição do metano, em hidrodessulfurização, na desidrogenação, dentre outras (Silva *et al.*, 1993, 2008; Mendes *et al.*, 2006; Cardoso Souza *et al.*, 2011; Valencia e Klimova, 2011; den Otter e de Jong, 2014; Fernandes *et al.*, 2014;).

Suportes facilmente redutíveis exibem considerável influência no processo. O óxido de nióbio, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tem sido muito investigado em função do Brasil possuir 98% das reservas do mundo (Souza, 2013). Seu desempenho tem sido verificado como catalisador e suporte para catalisadores em reações de hidrogenação, desidrogenação, desidratação, esterificação, oxidação, dentre outras (Silva, 1993; Passos *et al.*, 1998b; Parvulescu *et al.*, 2000; Nowak e Jaroniec, 2008; Carvalho, 2009; Chary, 2009; Stosic *et al.*, 2012, 2014; Den Otter e De Jong, 2014). Catalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoestruturados têm sido investigados como catalisadores para reações induzidas por ácidos, reduções redox e reações fotocatalíticas (Zhao *et al.*, 2012). No entanto, quando usado como suporte para metais grupo VIII, submetido a altas temperaturas de redução, pode apresentar o efeito SMSI (“Strong Metal Support Interaction”), causado pela migração de espécies reduzidas do suporte, NbO<sub>x</sub>, para a superfície metálica, bloqueando os sítios ativos de participarem da reação (Tauster *et al.*, 1978, Silva, 1992, Silva *et al.*, 1993, Pereira *et al.*, 1993; Ito *et al.*, 2000).

O presente trabalho tem por objetivo estudar a atividade e a seletividade dos catalisadores de Co suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, reduzidos a diferentes temperaturas,

com dois teores metálicos, na conversão do cicloexano, avaliando as atividades e seletividades nas reações de hidrogenólise e desidrogenação. Por exibir o efeito SMSI, que se caracteriza por queda na quimissorção de hidrogênio e atividade reacional, pretende-se avaliar a seletividade e a atividade da reação na ausência e presença de tal efeito.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação dos Catalisadores

O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado foi o de grau ótico obtido da CBMM, de 2 m<sup>2</sup>/g. Os catalisadores foram preparados por impregnação do suporte com solução aquosa de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Em seguida, foram secos a 398K por 16h e calcinados a 673K por 16h. Esses catalisadores possuem teores nominais de 2 e 5% de cobalto e área específica de 4 e 9 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

Foi utilizado, também, um catalisador de 5% Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 9 m<sup>2</sup>/g, usado como referência por não exibir o efeito SMSI.

### 2.2. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de H<sub>2</sub>. As isotermas foram medidas por dessorção de H<sub>2</sub> a 423K, em equipamento convencional de volumetria, utilizando-se 2g dos catalisadores reduzidos “in situ” a 573K e 773K, por 16h, empregando-se a metodologia descrita por Silva *et al.* (1993).

### 2.3. Teste Catalítico

A desidrogenação do cicloexano foi realizada à pressão atmosférica, em um microreator. A quantidade de catalisador utilizada variou entre 0,1 - 0,25g, dependendo do teor metálico, de maneira a manter a conversão baixa ( $\leq 10\%$ ). O catalisador foi reduzido “in situ” a 573K por 3h, no caso das reações sem SMSI e a 773K por 2h, nas sujeitas ao fenômeno. A taxa de aquecimento foi de 10K/min. Em seguida, o catalisador foi resfriado até a

temperatura de reação. A mistura reacional foi obtida borbulhando-se H<sub>2</sub> (vazões superiores a 126ml/min), num saturador contendo cicloexano, mantido a 285K por um banho termostático com fluxo de refrigerante contínuo (o que garante uma pressão parcial de cicloexano de 0,07atm). Os produtos foram analisados em linha, a cada 8-12 min, por um cromatógrafo a gás, do tipo HP5890, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar HP INNOWAX.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterização dos catalisadores

A Tabela 1 apresenta os resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> para os catalisadores de 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e de 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos à baixa temperatura, 573K, e à alta temperatura, 773K, bem como os parâmetros calculados de %Dispersão e diâmetro da partícula de Co, admitindo-se estequiometria de adsorção H/Co = 1/1 (Silva, 1992, 1993). No caso dos catalisadores que apresentam o fenômeno SMSI, em particular o Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, reduzido a 773K, o diâmetro de partícula é aparente, pois há recobrimento da partícula do metal pelo suporte parcialmente reduzido.

Para o catalisador de 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a quantidade de H<sub>2</sub> quimissorvido independe da temperatura de redução, enquanto para o 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a quimissorção de H<sub>2</sub> diminui após redução a 773K. Esses dados foram utilizados para calcular os TOFs (Turnover Frequency), apesar dos tempos de redução na quimissorção terem sido mais prolongados, mas iguais para todos.

**Tabela 1:** Resultado da quimissorção H<sub>2</sub>

Catalisador m <sub>cat</sub> =2g	Redução 573K	Redução 773K
5%Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
n <sub>H2</sub> (μmoles)	34,9	34,6
% D	4,57	4,53
$\bar{d}_{pCo}$ (nm) <sup>a</sup>	21,8	22,0
5%Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
n <sub>H2</sub> (μmoles)	34,2	15,1 [25,8]
% D	4,0	1,9
$\bar{d}_{pCo}$ (nm) <sup>a</sup>	24,9	52,4 [30,2]

[ ] após redução a 773K, reoxidação a 623K por 1h e nova redução a 573K por 16h (Silva, 1992,1993).

<sup>a</sup>  $\bar{d}_{pCo} = \frac{6,598 \times 10^{-18} v}{\%D}$ , sendo v a densidade de sítios metálicos, igual a 1,51x10<sup>19</sup> átomos de Co/m<sup>2</sup> de Co.

#### 3.2. Testes Catalíticos

Comparando-se a conversão do cicloexano para os catalisadores de 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos a 573K e a 773K (Tabela 2), verifica-se que os resultados são bem semelhantes, quanto à atividade e seletividade. A reação mais favorecida em ambos os casos é a hidrogenólise do cicloexano para dar n-hexano. No caso do catalisador reduzido a 573K, observam-se valores de taxas de hidrogenólise (r<sub>hidrogenólise</sub>) variando de 0,3 a 1,3 mol/g<sub>Co</sub>.h, dependendo da temperatura, sendo aproximadamente 20 vezes maiores do que as taxas observadas para a desidrogenação (r<sub>desidrogenação</sub>) a benzeno.

No caso do catalisador reduzido a 773K, observa-se uma ligeira diminuição nas taxas de hidrogenólise e um aumento nas taxas de desidrogenação, de tal forma que a razão entre as taxas cai para um fator de seis aproximadamente. Estas variações levam a pequenas diferenças na seletividade que varia de 94-98% para hidrogenólise, com o catalisador reduzido a 573K, e de 86-96% com o catalisador reduzido a 773K.

Calculando-se as energias de ativação aparente envolvidas, os resultados também são semelhantes. Para hidrogenólise, obtiveram-se valores da ordem de 23,6 kcal/mol para o catalisador reduzido a 573K e de 22,9 kcal/mol para o

reduzido a 773K, que estão compatíveis com os valores encontrados na literatura, em torno de 24 kcal/mol (Shi *et al*, 2012). A Figura 1 apresenta a

curva de Arrhenius para a hidrogenólise do cicloexano.

**Tabela 2:** Conversão do cicloexano para o catalisador 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a</sup>

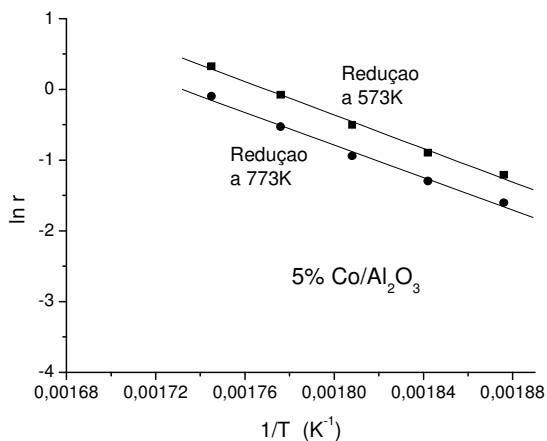
REDUÇÃO A 573K					
Temperatura (K)	r <sub>hidrogenólise</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	r <sub>desidrogenação</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	r <sub>total</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	Seletividade (mol%)	
				Hidrogenólise	Desidrogenação
533	0,298	0,017	0,315	94,6	5,4
543	0,407	0,019	0,426	95,5	4,5
553	0,603	0,022	0,625	96,5	3,5
563	0,925	0,027	0,952	97,2	2,8
573	1,381	0,026	1,407	98,2	1,8
REDUÇÃO A 773K					
533	0,201	0,033	0,234	85,9	14,1
543	0,273	0,036	0,309	88,4	11,6
553	0,389	0,036	0,425	91,5	8,5
563	0,588	0,032	0,617	95,3	4,7
573	0,907	0,037	0,944	96,1	3,9

<sup>a</sup> As taxas foram calculadas das médias dos 2-3 primeiros pontos experimentais para cada temperatura

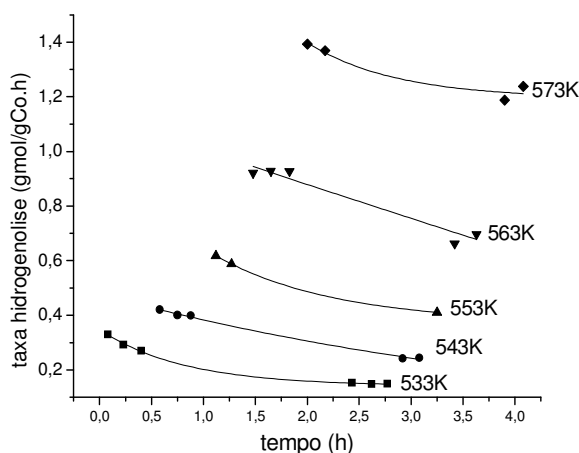
Para a desidrogenação do cicloexano, os valores encontrados ficaram bem menores, na faixa de 7,9 kcal/mol. É de se estranhar esses baixos valores de energia de ativação aparente. Em geral, em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esses valores são superiores a 20kcal/mol, para temperaturas de reação na faixa de 473-623K (Passos, 1998a). Outros estudos (Ali, 1999), entretanto, apresentam valores diferentes a temperaturas superiores, caindo para 5-8 kcal/mol.

Tais resultados poderiam sugerir algumas limitações difusionais externas para a desidrogenação à medida que se aumenta a temperatura de reação. No presente trabalho, testes variando-se a vazão, de 126,6 a 300ml/min, foram efetuados para uma massa de catalisador de 111mg e não provocaram nenhuma variação na taxa global, nem na taxa de hidrogenólise. Eventualmente, algumas limitações difusionais poderiam ocorrer pela crescente deposição de coque ao longo da reação. Outra possibilidade, também, inclui a mudança na etapa controladora da reação em catalisadores de Co, passando a ser a dessorção do benzeno.

Avaliando-se a evolução das taxas com o tempo pela Figura 2, verifica-se uma desativação razoável, que pode ser acompanhada pela diminuição na taxa de hidrogenólise. A 543K de reação, esta taxa cai à metade em ambos os casos após redução à baixa e à alta temperatura. Já a 573K, a desativação é menos pronunciada observando-se uma queda na taxa de reação de 12-13% após redução à baixa temperatura e de 15-16% à alta temperatura.



**Figura 1:** Curva de Arrhenius para a hidrogenólise do cicloexano para os catalisadores 5% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 2:** Taxa de hidrogenólise para 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, redução a 573K e várias temperaturas de reação

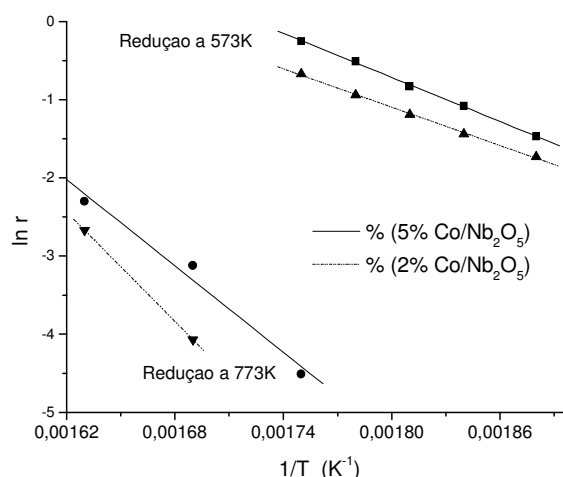
Tal resultado parece estar de acordo com o fato de a hidrogenólise ser considerada uma reação sensível à estrutura (Sinfelt, 1972; Bond, 1991; Noronha *et al*, 1994; Shi *et al*, 2012). Provavelmente, durante a desativação, o coque formado estaria bloqueando os sítios maiores, destruindo os “ensembles de Co” necessários para a hidrogenólise. Isto ocorre principalmente quando a reação ocorre a 543K. À medida que a temperatura de reação aumenta, o próprio H<sub>2</sub> reacional é capaz de promover uma limpeza da superfície, hidrogenando o coque mais leve, liberando os “ensembles” para a hidrogenólise. Em contrapartida, a reação de desidrogenação, sendo insensível à estrutura, poderia ocorrer em sítios isolados não sendo afetada pela deposição de coque. De fato, os resultados encontrados reforçam esta hipótese, pois praticamente nenhuma variação na taxa de desidrogenação com o tempo foi percebida.

A Tabela 3 apresenta os resultados de teste catalítico para o catalisador de 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 573K e 773K.

Analisando-se os resultados após redução à baixa temperatura e comparando-se com os do catalisador 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verificam-se certas semelhanças na atividade e seletividade.

A reação mais favorecida continua sendo a hidrogenólise para dar n-hexano e as taxas são relativamente próximas. Ligeiro aumento na seletividade para desidrogenação é percebido. Tais resultados são compatíveis com os tamanhos de partículas de Co, determinados por quimissorção, que são praticamente iguais em ambos os catalisadores após redução à baixa temperatura, de 21,8 nm para 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 24,9 nm para 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Quanto às energias de ativação aparentes, os resultados fornecem também valores próximos, sendo para hidrogenólise da ordem de 18,7 kcal/mol e para a desidrogenação de 9,5 Kcal/mol. A Figura 3 apresenta a curva de Arrhenius para a hidrogenólise.



**Figura 3:** Curva de Arrhenius para a hidrogenólise do ciclohexano para os catalisadores 2%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A mesma observação é feita também em relação ao processo de desativação, que ocorre apresentando o mesmo comportamento de queda na atividade de hidrogenólise, do que a observada para o catalisador de 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Novamente nenhuma variação é percebida na atividade de desidrogenação.

**Tabela 3:** Conversão do cicloexano para o catalisador 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

REDUÇÃO A 573K					
Temperatura (K)	r <sub>hidrogenólise</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	r <sub>desidrogenação</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	r <sub>total</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	Seletividade (mol%)	
				Hidrogenólise	Desidrogenação
533	0,229	0,047	0,276	83,0	17,0
543	0,341	0,058	0,399	85,5	14,5
553	0,436	0,064	0,500	87,2	12,8
563	0,598	0,085	0,683	87,6	12,4
573	0,781	0,085	0,866	90,2	9,8
REDUÇÃO A 773K					
533	0,001 <sup>a</sup>	0,018 <sup>a</sup>	0,019 <sup>a</sup>	5,5	94,5
553	0,004 <sup>a</sup>	0,026	0,030	12,1	87,9
573	0,011	0,046	0,056	18,9	81,1
593	0,044	0,067	0,111	39,6	60,4
613	0,084	0,086	0,171	49,5	50,5

<sup>a</sup> valores estimados a partir da energia de ativação calculada

No entanto, sensíveis diferenças são observadas após redução à alta temperatura, 773K, para o catalisador de 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Observa-se uma queda brutal nas taxas de hidrogenólise, enquanto a de desidrogenação é levemente diminuída. Os valores de seletividade praticamente invertem-se. São necessárias temperaturas de reação superiores a 573K para se detectar o n-hexano a níveis mensuráveis. Nestes experimentos, as temperaturas de reação foram estendidas até 613K, a fim de permitir uma melhor avaliação da atividade e permitir o cálculo da energia de ativação, que por sua vez, foi utilizada para estimar os valores das taxas nas temperaturas de reação mais baixas. A 533K, a taxa estimada para hidrogenólise cai 200 vezes e a 573K essa queda foi de 80 vezes. O mesmo não ocorre com as taxas de desidrogenação, que praticamente não variam, mantendo a mesma ordem de grandeza. Observa-se uma ligeira queda de 2 a 3 vezes no máximo.

Tais resultados podem ser explicados pelo efeito de Forte Interação Metal Suporte, SMSI (de “Strong Metal Support Interaction”), que consiste no recobrimento da superfície metálica por espécies reduzidas do suporte, após redução à alta temperatura. O suporte

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é facilmente redutível e passível de formar espécies reduzidas NbO<sub>x</sub>, suficientemente móveis para cobrir os sítios ativos (Silva, 1993, Tauster, 1978, Pereira, 1993, Noronha, 1994). Como consequência, ocorre um impedimento geométrico que afeta tanto a quimissorção de H<sub>2</sub> (Silva, 1992, 1993), quanto à atividade catalítica. Tal efeito não é observado em Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois a alumina não é suscetível ao SMSI. Além disso, sabe-se que após redução a 573K, praticamente todo o cobalto está reduzido. Também, após redução à alta temperatura, nenhuma sinterização expressiva foi observada.

Quanto aos valores de energia de ativação aparente, após redução à alta temperatura, observam-se também sensíveis diferenças. A principal variação ocorreu para a hidrogenólise, onde a energia de ativação aparente aumentou para 37,1 Kcal/mol. A desidrogenação aumentou para 13,6 Kcal/mol.

A Tabela 4 apresenta os resultados de conversão do cicloexano para o catalisador 2%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 573K e 773K.

Analisando-se os resultados e comparando-os com os do catalisador 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> observa-se a mesma tendência nas taxas, sendo que de uma forma muito mais pronunciada. À baixa temperatura

de redução, as taxas de hidrogenólise são ligeiramente menores para o catalisador de 2% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tais resultados são compatíveis com a possibilidade de formação de maiores “ensembles de Co” no catalisador de maior teor metálico promovendo mais efetivamente as reações de hidrogenólise. Resultados de medidas magnéticas verificadas por Silva (1992) confirmam esta hipótese, onde 73% das partículas de Co no catalisador

de 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possuíam diâmetros maiores do que 15nm, enquanto para catalisador de 2% Co esta percentagem caía para 55%. Recentemente, Den Otter e De Jong (2014) encontraram para catalisadores 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, um diâmetro médio da partícula metálica de Co de 18nm após redução a 423K, que aumentava com o aumento do teor metálico passando a 30 nm no catalisador contendo 10% Co.

**Tabela 4:** Conversão do cicloexano para o catalisador 2%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

REDUÇÃO A 573K					
Temperatura (K)	r <sub>hidrogenólise</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	r <sub>desidrogenação</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	r <sub>total</sub> (mol/g <sub>Co</sub> h)	Seletividade (mol%)	
				Hidrogenólise	Desidrogenação
533	0,177	0,082	0,259	68,3	31,7
543	0,237	0,106	0,343	69,1	30,9
553	0,305	0,131	0,436	70,0	30,0
563	0,389	0,150	0,539	72,2	27,8
573	0,512	0,163	0,675	75,9	24,1
REDUÇÃO A 773K					
533	<10 <sup>-4</sup> <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	-	100
553	<10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup>	0,018	0,018	-	100
563	0,002 <sup>a</sup>	0,034	0,036	5,6	94,4
573	0,005 <sup>a</sup>	0,050	0,055	11,0	89,0
593	0,017	0,068	0,085	20,5	79,6
613	0,069	0,080	0,149	44,0	56,0

<sup>a</sup>valores estimados a partir da energia de ativação calculada

Quanto às energias de ativação envolvidas, observa-se uma ligeira queda para hidrogenólise, sendo esta de 16,2 kcal/mol, enquanto para a desidrogenação, a energia de ativação é da ordem de 10,5 kcal/mol.

Em relação ao processo de desativação, o mesmo comportamento é observado, com diminuição gradativa nas taxas de hidrogenólise.

Após redução à alta temperatura, 773K, ocorre uma queda muito maior na taxa de hidrogenólise do que a observada com o catalisador de 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo necessárias temperaturas de reação superiores a 593K para se detectar n-hexano em quantidades mensuráveis. A 533K a taxa estimada para hidrogenólise cai 2000 vezes e a 573K essa queda foi de 100 vezes. A energia de ativação aparente sobe para

46,7 kcal/mol para hidrogenólise. Tais resultados sugerem que o efeito SMSI seja muito mais pronunciado neste catalisador com menor teor metálico. Certamente, as partículas de Co menores, neste catalisador, estariam muito mais suscetíveis ao recobrimento por espécies NbO<sub>x</sub>.

Em relação à taxa de desidrogenação, observa-se novamente uma tendência de queda após redução à alta temperatura, 773K, não ultrapassando, no entanto, um fator de 9 vezes, para as reações a 533K, um pouco maior do que a observada para o 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que foi de 2-3 vezes. A energia de ativação para desidrogenação aumentou para a faixa de 15,5 kcal/mol. Tais resultados sugerem que para este catalisador, 2%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o efeito SMSI,



já afeta a taxa de desidrogenação, de forma mais acentuada.

Em função da queda na taxa de hidrogenólise, as seletividades para desidrogenação se aproximam de 100% para temperaturas de reação inferiores a 563K.

A Tabela 5 apresenta os cálculos do  $TOF_{hidrogenólise}$  e do  $TOF_{desidrogenação}$  calculados para os catalisadores contendo 5%Co suportados em  $Al_2O_3$  e  $Nb_2O_5$ , para temperatura de reação de 543K. Tal temperatura de reação foi utilizada para permitir comparação com resultados publicados para  $Co/Nb_2O_5$ , para desidrogenação do cicloexano (Noronha, 1994).

Verifica-se que para o catalisador de  $Co/Al_2O_3$ , os valores de TOF praticamente não se alteram com a temperatura de redução.

Para o catalisador 5% $Co/Nb_2O_5$ , o  $TOF_{hidrogenólise}$  sofre sensível diferença diminuindo de  $0,28s^{-1}$  a  $0,007s^{-1}$  após redução à alta temperatura, confirmando que a reação é muito mais sensível ao efeito SMSI.

**Tabela 5** – Cálculo do  $TOF^{a,b}$

Catalisador	Redução	Redução
	573K	773K
<u>5%Co/<math>Al_2O_3</math></u>		
$TOF_{hidrogenólise}$ ( $s^{-1}$ )	0,32	0,22
$TOF_{desidrogenação}$ ( $s^{-1}$ )	0,02	0,03
<u>5%Co/<math>Nb_2O_5</math></u>		
$TOF_{hidrogenólise}$ ( $s^{-1}$ )	0,28	0,007
$TOF_{desidrogenação}$ ( $s^{-1}$ )	0,05	0,05

<sup>a</sup>Temperatura de reação de 543K

$${}^b TOF_{hidrogenólise} (s^{-1}) = \frac{r_{hidrogenólise} \cdot 10^6}{(n_{H_2}/m_{Co})_{ads} \cdot 3600}$$

$$TOF_{desidrogenação} (s^{-1}) = \frac{r_{desidrogenação} \cdot 10^6}{(n_{H_2}/m_{Co})_{ads} \cdot 3600}$$

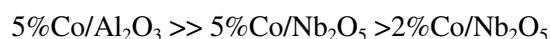
sendo,  $r_{desidrogenação}$  ou  $r_{hidrogenólise}$  em mol/ $g_{Co}h$ , obtidas das Tabelas 2 e 3,  $n_{H_2}$  em  $\mu$ moles, obtidas da Tabela 1, e  $m_{Co}=0,1g$  (para  $m_{cat}=2g$  utilizadas na quimissorção com teores de 5%Co).

Em contrapartida, o  $TOF_{desidrogenação}$  não se alterou, permanecendo na faixa de  $0,05s^{-1}$ . Tais valores estão de acordo com os valores reportados que variaram na faixa de  $0,01-0,04s^{-1}$ , para  $Co/Nb_2O_5$  (Noronha, 1994).

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados dos testes catalíticos de conversão de cicloexano em catalisadores de 5%  $Co/Al_2O_3$  sugerem que a hidrogenólise para a formação de n-hexano é a reação principal, com seletividades superiores a 90%mol. Para este catalisador, a temperatura de redução praticamente não afeta a atividade, seletividade, nem as energias de ativações aparentes calculadas. Tais resultados estão de acordo com as medidas de quimissorção que também não sofreram alteração.

Com relação aos catalisadores de  $Co/Nb_2O_5$ , observa-se que a temperatura de redução exerce fator importante, provocando grande queda na taxa de hidrogenólise após redução à alta temperatura, 773K. Tal queda é compatível com a formação do estado SMSI, que consiste no recobrimento da superfície metálica por espécies reduzidas do suporte. Resultados de quimissorção de  $H_2$  reforçam esta hipótese. Este efeito fica mais pronunciado para o catalisador de menor teor metálico, onde provavelmente o efeito SMSI é mais intenso. A ordem das atividades para hidrogenólise varia da seguinte forma:



As taxas de desidrogenação também são afetadas, mas de forma mais amena, produzindo uma inversão nas seletividades, a baixas temperaturas de reação, que chegam a quase 100% para formação de benzeno.

Quanto às energias de ativação aparentes envolvidas, estas aumentam consideravelmente, quando os catalisadores de  $Co/Nb_2O_5$  são reduzidos a 773K, o que sugere uma mudança na etapa controladora do processo.

Para baixa temperatura de redução, a 573K, os catalisadores apresentam atividades razoavelmente semelhantes variando na seguinte ordem para hidrogenólise:



e para desidrogenação, a inversa:



## REFERÊNCIAS

ALI, L. I.; ALI, A. A., ABOUL-FOTOUGH, A.; ABOUL-GHEIT, A. K, 1999. Dehydrogenation of cyclohexane on catalysts containing noble metals and their combinations with platinum on alumina support. *Appl. Catal. A: General*, 177, 99-110.

BOCANEGRA, S.A.; DE MIGUEL, S.R.; BORBATH, I.; MARGITFALVI, J.L.; SCELZA, A.O. 2009. Behavior of bimetallic PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by controlled surface reactions in the selective dehydrogenation of butane. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical*, 301 (1-2), 52-60.

BOND, G. C. 1991. Supported metal catalysts: some unsolved problem. *Chemical Society Review*, 20, 441-475.

CARDOSO SOUZA, L. F., ESTEVES, N. M., COVRE, J. P. M., SILVA, R. R. C. M. 2011. Hydrogen Production – An Environmental Issue. *Engevista* (UFF), 13, 31 – 39.

CARVALHO, K. T. G. 2009. *Síntese e Modificação de óxidos de Nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais*. Dissertação de mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras.

CHARY, K.V.R ; SRIKANTH, C.S ; RAO, V.V. 2009. Characterization and reactivity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported Ru catalysts. *Catalysis Communications*, 10 (5), 459-463.

DEN OTTER, J.; DE JONG, K. 2014. Highly Selective and Active Niobia-Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Topics In Catalysis*, 57 (6-9), 445-450.

DESAI, P.H.; RICHARDSON, J.T. 1986. Crystallite size effects in nickel catalysts: Cyclohexane dehydrogenation and hydrogenolysis. *Journal of Catalysis*, 98 (2), 392-400

FERNANDES, E. J., SILVA, R. R. C. M., Oliveira, H. A., TOLEDO, B. B., MOURA, M. B. TAVES DE, PASSOS, F. B. 2014. Geração de Hidrogênio Pela Decomposição Catalítica do Metano em Catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> Promovidos por Ni e Fe. *Engevista*, 16 (1), 41-49.

DU, H., FAIRBRIDGE, C., YANG, H., RING. Z. 2005. The chemistry of selective ring-opening catalysts. *Appl. Catalysis A*, 294. 1.

ITO, S.I., FUJIMORI, T. NAGASHIMA, K. YUZAKI, K., KUNIMORI, K. 2000. Strong rhodium–niobia interaction in Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Rh/SiO<sub>2</sub> and RhNbO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts - Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation. *Catalysis Today*, 57, 247-254.

KHADEMI, M.H., RAHIMPOUR\*, M.R.; JAHANMIRI, A. 2010. Differential evolution (DE) strategy for optimization of hydrogen production, cyclohexane dehydrogenation and methanol synthesis in a hydrogen-permselective membrane thermally coupled reactor. *International journal of hydrogen energy* 35, 1936 – 1950.

KOUTSONIKOLAS, D.; KALDIS, S.; ZASPALIS, V.T., SAKELLAROPOULOS, G.P. 2012. Potential application of a microporous silica membrane reactor for cyclohexane dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (21), 16302-16307.

- LOPES, I. S. 2003. *Estudo de Catalisadores Pt-In/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na conversão de hidrocarbonetos*. Dissertação de mestrado do Programa de pós-graduação em química. UFF. Disponível em btd.ndc.uff.br.
- MENDES, F.M.T.; PEREZ, C.A.C.; NORONHA, F.B.; SOUZA, C.D.D.; CESAR, D.V.; FREUND, H.J.; SCHMAL, M. 2006. Fischer-Tropsch synthesis on anchored Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the nature of the surface and the effect on chain growth. *The journal of physical chemistry B*, 110 (18), 9155-63.
- NORONHA, F. B. 1994. *Caracterização de Catalisadores Bimetálicos Pd-Co Suportados em Grafite e em Óxido de Nióbio*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- NOWAK, I ; JARONIEC, M . 2008. "Hard" vs. "Soft" Templating Synthesis of Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts for Oxidation Reactions. *Topics In Catalysis*, 49 (3-4), 193-203.
- PARVULESCU, V ; PARVULESCU, VI ; GRANGE, P. 2000. Preparation, Characterization and catalytic properties of Co-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 57 (3-4), 193-199.
- PASSOS, F. B.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. 1998a. Characterization and Catalytic Activity of Bimetallic PtIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, 178 (2), 478-488.
- PASSOS, F.B.; ARANDA, D.A.G.; SOARES, R.R.; SCHMAL, M. 1998b. Effect of preparation method on the properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoted platinum catalysts. *Catalysis Today*, 43 (1-2), 3-9.
- PEREIRA, M. M.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. 1993. SMSI effect in the butadiene hydrogenation on Pd-Cu bimetallic catalysts. *Catalysis Today*, 16 (3), 407-415.
- SHI, H., LI, X., HALLER, G. L., GUTIÉRREZ, O. Y., LERCHER, J.A. 2012. Active sites and reactive intermediates in the hydrogenolytic cleavage of C–C bonds in cyclohexane over supported iridium. *Journal of Catalysis*, 295, 133–145
- SILVA, R. R. C. M. 2002. Atividade e Seletividade de Catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Conversão do Cicloexano. In Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2002, Rio Grande do Norte.
- SILVA, R. R. C. M. 1992. *Estudo do Efeito SMSI em Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Síntese de Fischer-Tropsch*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- SILVA, R. R. C. M.; SCHMAL, M.; FRETZY, R.; DALMON, J. A. 1993. Effect of Support on the Fischer-Tropsch Synthesis with Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (21), 3975-3980.
- SILVA, R. R. C. M.; SCHMAL, M.; FRETZY, R. 1993. Forte Interação Metal-Suporte (SMSI) em Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Caracterização e Influência na Síntese de Fischer Tropsch. Anais do VII Seminário Brasileiro de Catálise, 2, 349-56, Gramado.
- SILVA, R. R. C. M., Oliveira, B. T. M. Guarino, A.C.P.F. Passos, F.B. 2008. Decomposição do Metano em Catalisadores de Cobalto Suportados – O Efeito das Propriedades Texturais na Atividade Catalítica Para Formação de Carbono Filamentar. *Engevista (UFF)*. 10, 91 – 99.
- SINFELT, J.H. CARTER, J.L. YATES, D.J.C. 1972. *Journal of Catalysis*, 24 283.
- SOUZA, R. M. F. FERNANDES, L. E. E GUERRA, W. 2013. Nióbio. *Química Nova na Escola*. 35 (1), p. 68-69.

STOSIC, D ; BENNICI, S ; PAVLOVIC, V.; RAKIC, V ; AUROUX, A. 2014. Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MeO<sub>2</sub> (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides. *Materials Chemistry And Physics*, 146 (3), 337-345.

STOSIC, D ; BENNICI, S ; RAKIC, V ; AUROUX, A. 2012. CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Catalysis Today*, 192 (1), 160-168.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. 1978. Strong Metal-Support Interaction. Group 8 Noble Metals Supported on TiO<sub>2</sub>. *Journal of American Chemical Society*, 100 (1), 170-5.

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. 2011. Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 30, 166 (1), 91-101.

ZHAO, Y.; ZHOU, X. ; YE, L.; TSANG, S. C. E. 2012. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, 3 (0), p.1.