

REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ETILENO SOBRE CATALISADORES DE PRATA: O EFEITO DA NATUREZA DO SUPORTE

R. U. VITAL¹, R. C. R. NETO², A. S. MORAES¹, F. B. NORONHA², R. C. COLMAN¹

¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química

² Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos

E-mail para contato: ritacolman@vm.uff.br

RESUMO – A reação de oxidação parcial do etileno é um dos processos industriais mais importantes que tem como base a catálise heterogênea. O óxido de etileno (EO), produto dessa reação, é obtido seletivamente através do uso de catalisadores de Ag sobre um suporte de baixa área superficial (γ - Al_2O_3). No entanto, o papel do suporte na reação não tem sido investigado sistematicamente. Assim, o objetivo desse trabalho é comparar o efeito do suporte no desempenho dos catalisadores de prata suportados em γ - Al_2O_3 , SiO_2 e MgO . Inicialmente, foi feito um estudo do desempenho do catalisador industrial Ag/ γ - Al_2O_3 sob diferentes condições de reação, de forma a se obter uma condição reacional ideal. Os resultados mostraram que o maior rendimento em EO foi obtido usando o catalisador reduzido e uma alimentação rica em O_2 . Os catalisadores foram caracterizados por medidas de área específica, difração de raios X e dessorção a temperatura programada de O_2 .

1. INTRODUÇÃO

O óxido de etileno (EO) é um intermediário químico muito importante na produção de glicóis e outros plásticos, sendo sua produção mundial estimada em mais de 10^7 ton por ano. O processo mais amplamente usado em sua síntese é a oxidação direta do etileno com ar ou oxigênio sobre catalisadores suportados de prata e foi descoberto por Lefort (1931). No processo industrial, são utilizados catalisadores comerciais suportados em γ - Al_2O_3 de baixa área superficial ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$). No entanto, apesar desse processo ter sido desenvolvido por volta da década de 40, as condições reacionais apresentadas em diversos trabalhos da literatura variam muito. Nos trabalhos em que são estudados os efeitos da variação da temperatura na reação de epoxidação do etileno, é possível observar que o aumento da temperatura de reação promove o aumento da conversão do etileno e a redução da seletividade ao óxido de etileno. Além disso, é possível observar seletividade ao óxido de etileno em torno de 20-30% para reações à pressão atmosférica (Cant *et al.*, 1991; Dellamorte *et al.* 2010). Condições reacionais utilizando maiores pressões levam ao aumento da seletividade da reação de epoxidação para aproximadamente 70 a 80%, segundo dados reportados por Chadavej *et al.* (2012) e Kenson e Lapkin (1970). Apesar das condições reacionais afetarem diretamente a atividade dos catalisadores na reação de epoxidação do etileno, não há na literatura um estudo sistemático que compare a influência dessas condições na reação de epoxidação do etileno.

Outro fator importante que não tem sido investigado sistematicamente é o papel do suporte dos catalisadores utilizados na epoxidação do etileno. A natureza do suporte pode influenciar na distribuição dos tamanhos de partícula de prata e, conseqüentemente, na atividade e seletividade ao óxido de etileno. Nesse sentido, a singularidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte de catalisadores altamente seletivos ao óxido de etileno foi atribuída justamente à sua baixa área superficial. No entanto, esses catalisadores possuem rendimentos relativamente baixos para óxido de etileno, como resultado da baixa dispersão das partículas de prata sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo Harriot (1971), catalisadores de prata suportados em SiO_2 de alta área superficial foram reportados como sendo mais ativos e tão seletivos na produção de óxido de etileno (30-70% de seletividade ao EO) quanto os suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baixa área. Em trabalho posterior, Wu e Harriot (1975) reportaram seletividades de 60% para os mesmos catalisadores, com partículas de prata com diâmetro de 50 nm. Partículas menores de prata (2 nm) foram consideradas responsáveis por seletividades ao EO praticamente nulas. Nesse sentido, o principal objetivo desse trabalho foi o estudo e comparação do desempenho dos catalisadores de prata suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e MgO na reação de epoxidação do etileno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos catalisadores

O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtido a partir da calcinação da alumina comercial PURALOX da marca Condea a 1473 K, por 8 h (10 K/min). A sílica foi obtida a partir da calcinação de sílica gel Merck - Aldrich Chemical Compounds a 1073 K, por 5 h (10 K/min). O óxido MgO foi obtido através do método de coprecipitação. Uma solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) foi adicionada gota-a-gota em uma solução de Na_2CO_3 , enquanto que o pH foi controlado em 10,0 com uma solução de NaOH. Em seguida, o precipitado foi filtrado a quente até pH = 7,0 e seco em estufa a 383 K, por 24 h. O material foi calcinado a 973 K (taxa de aquecimento de 5 K/min), por 5 h, sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min.

Todos os catalisadores de prata foram preparados através do método de impregnação seca. Os suportes foram impregnados com uma solução aquosa de AgNO_3 (Aldrich) de modo a se obter 15 % p/p de prata. A secagem foi feita em estufa a 343 K, por 12 h. O tratamento térmico seguiu metodologia empregada industrialmente, com calcinação sob fluxo de ar sintético (30 mL/min) a 623 K, por 4 h, para os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MgO, e a 773 K, por 4 h, para o suportado em SiO_2 .

2.2. Caracterização dos catalisadores

A área específica dos materiais preparados foi calculada usando o método BET, através da fisissorção de N_2 a 77 K, em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 373 K, por 24 h.

Os difratogramas das amostras foram obtidos utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados numa faixa de 2° entre 20° e 90° , usando-se uma velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{passo}$ e um tempo de contagem de 1 segundo/passos.

A composição química dos catalisadores foi determinada através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama ar/acetileno (AAS). As amostras foram analisadas em um equipamento Varian, modelo AA240FS. Inicialmente, foi feito pré-tratamento das amostras a 373 K, por 30 min, e solubilização com HNO_3 .

A dispersão dos catalisadores foi determinada por dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD de O_2). Esses experimentos foram feitos em uma unidade acoplada a um detector de condutividade térmica (TCD). Inicialmente, cada amostra foi submetida a um aquecimento de 303 K até 573 K (taxa de 10 K/min) sob fluxo de oxigênio puro (50 mL/min), permanecendo nesse patamar por 1 h. Em seguida, as amostras foram resfriadas sob o mesmo fluxo de oxigênio puro até 303 K. Após esse pré-tratamento, foi feita uma purga com He por 30 min e as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 773 K (taxa de 20 K/min).

2.3. Testes catalíticos

A reação de epoxidação do etileno foi conduzida em um reator de vidro de leito fixo sob pressão atmosférica. Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento com uma mistura 20% H_2/He a 623 K, por 1 hora. Para o catalisador $\text{Ag}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ foram utilizadas três misturas reacionais diferentes, com razões molares $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ iguais a 0,5; 1,0 e 2,0. Nos demais catalisadores foi utilizada apenas a razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ igual a 0,5. A vazão da carga foi 42 mL/min e as temperaturas de reação foram 498, 523 e 548 K. As composições dos gases de alimentação e dos produtos foram analisadas em cromatógrafo a gás Agilent, modelo 6890N, equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID), e colunas Porapak-Q e 20% Carbowax/Silicoport. A seletividade e o rendimento dos produtos foram calculados de acordo com as equações 1 e 2:

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{taxa de formação de EO}}{\text{taxa de formação de CO}_2} \quad (1) \quad \text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{mol do produto}}{\text{mol de etileno consumido}} \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 é possível observar os valores de teor de prata, área específica, dispersão da prata, área ativa e tamanho de partícula da prata calculados para os catalisadores de prata suportados em diferentes materiais. A dispersão da prata na superfície dos suportes é diretamente proporcional à área ativa dos catalisadores, e inversamente proporcional ao tamanho de partícula da prata.

Tabela 1 – Características dos catalisadores de prata suportados em diferentes óxidos

Suporte	% Ag ^a	Área Específica (m ² /g)	Dispersão ^c (%)	Área ativa ^c (m ² /g)	Tamanho de partícula da Ag ^c (nm)
MgO	13,2	43 (60) ^b	51,0	65,2	1,1
-Al ₂ O ₃	13,0	< 10	2,1	2,7	27,9
SiO ₂	13,7	133 (182)	2,8	3,7	21,2

^a A partir de AAS

^b Área BET dos suportes entre parênteses

^c A partir de TPD de O_2

As principais linhas de difração correspondentes à prata metálica foram observadas em 38°, 44°, 64° e 77° e são relativas aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311). Foram detectadas, também, as fases cristalinas relativas aos suportes MgO e α -Al₂O₃ (Figura 1). No difratograma do catalisador Ag/SiO₂ não foram observadas as linhas da sílica, já que esse suporte apresenta estrutura amorfa.

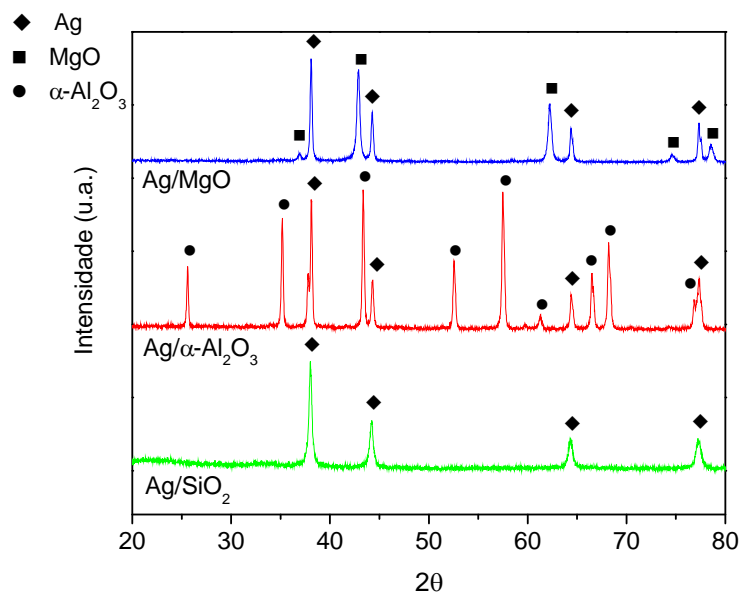


Figura 1 – Difratogramas de DRX dos catalisadores de prata.

Os perfis de TPD de O₂ dos três catalisadores são apresentados na Figura 2. Os catalisadores apresentaram picos de dessorção na faixa de 660 a 735 K. Este pico foi deslocado para maior temperatura no catalisador suportado em SiO₂, indicando a presença de sítios de adsorção mais fortes. Uma comparação mais clara revela que os perfis de TPD de O₂ dos catalisadores Ag/MgO e Ag/SiO₂ não são simétricos, apresentando ombros em torno de 760 e 790 K, respectivamente. Segundo Bal'zhinimaev (1999), o pico em torno de 690 K pode ser atribuído ao oxigênio eletrofílico, ou seja, o oxigênio efetivamente epoxidante presente nos defeitos da prata. Já os picos em temperaturas mais elevadas, segundo Muhler *et al.* (2002), indicam a presença de um segundo tipo de sítio de adsorção que corresponde, provavelmente, ao oxigênio subsuperficial, que resulta da difusão das espécies oxigênio para o interior da partícula de Ag. A partir da quantidade de O₂ dessorvido nos perfis, foi calculada a dispersão da Ag metálica segundo procedimento de Muhler *et al.* (2002). O catalisador suportado em MgO apresentou o maior valor de dispersão (51,0%) dentre os estudados e o menor tamanho de partícula da Ag. Contudo, não há na literatura dados para comparação desses resultados. Os catalisadores suportados em α -Al₂O₃ e SiO₂ apresentaram valores de dispersão de 2,1% e 2,8%, respectivamente. Schmal *et al.* (2007) e Seyedmonir *et al.* (1990) obtiveram valores de dispersão da Ag em catalisadores suportados sobre α -alumina e sílica bastante semelhantes, em torno de 1,5% e 3,3%, respectivamente.

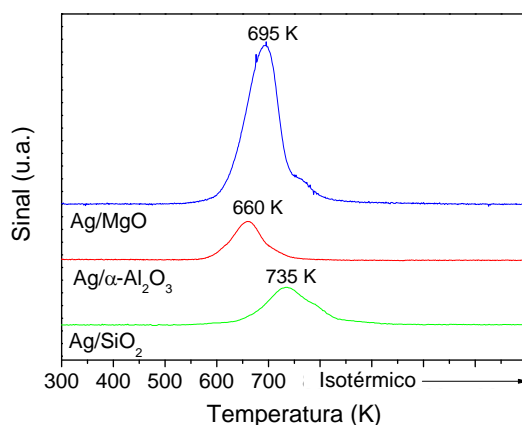


Figura 2 – Perfis de TPD de O_2 dos catalisadores de prata suportados em diferentes óxidos.

Os efeitos da razão C_2H_4/O_2 da carga e da temperatura de reação no desempenho do catalisador $Ag/\alpha-Al_2O_3$ são apresentados na Figura 3. É possível observar, em todas as condições, um aumento da conversão de etileno com o aumento da temperatura de reação. Em contraste, a seletividade ao óxido de etileno decresce com o aumento da temperatura. Já o rendimento para óxido de etileno permanece aproximadamente constante com o aumento da temperatura.

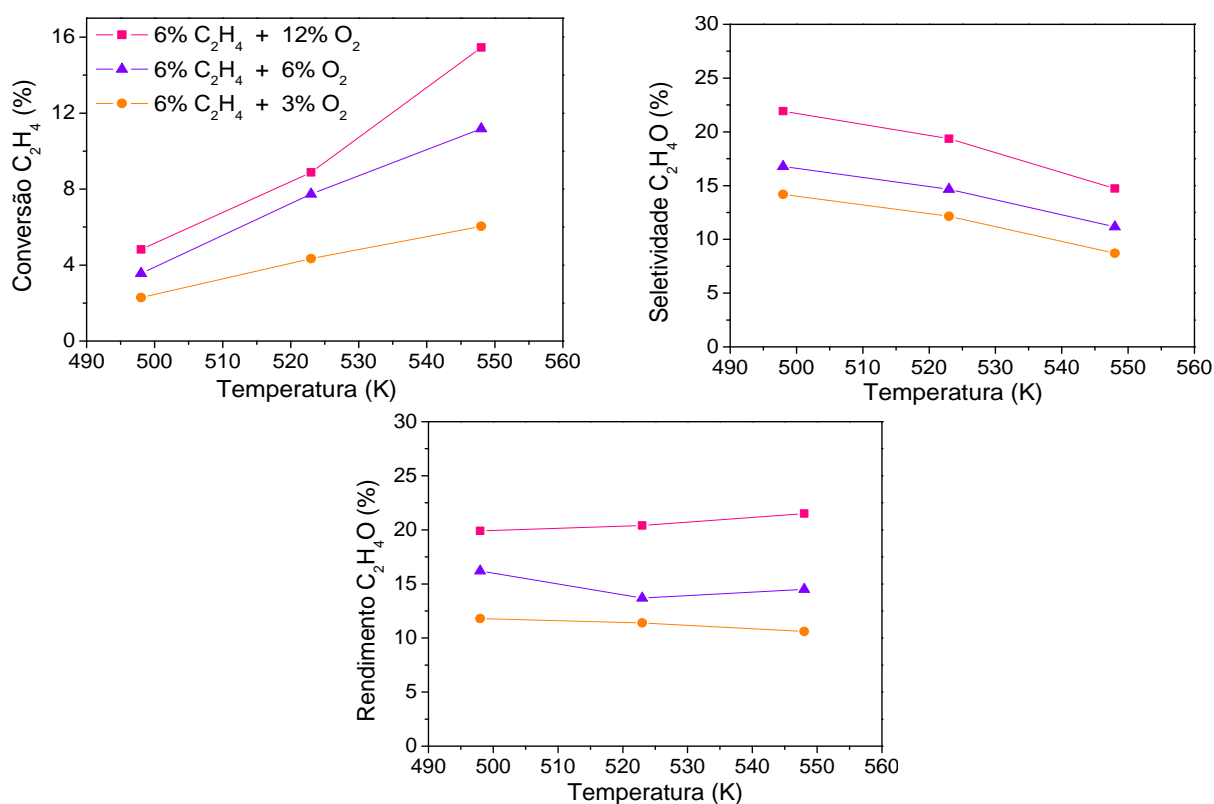


Figura 3 – Conversão de etileno, seletividade e rendimento de óxido de etileno do catalisador $Ag/\alpha-Al_2O_3$ em diferentes condições reacionais.

As maiores conversões de etileno, seletividades e rendimentos de epóxido de etileno foram observadas para o catalisador submetido à mistura reacional 6% C_2H_4 + 12% O_2 (balanço de He e N_2), ou seja, com razão molar $C_2H_4/O_2=0,5$. Portanto, o estudo em diferentes condições reacionais sugere que a maior atividade e seletividade ao produto desejado são obtidas quando o catalisador é submetido a uma alimentação rica em O_2 . Não há na literatura um estudo sistemático que compare a influência da razão C_2H_4/O_2 na epoxidação do etileno, tornando o presente trabalho inédito.

Na Tabela 2 são apresentados dois estudos da influência da temperatura de reação na epoxidação do etileno. Assim como no presente trabalho, os autores observaram o aumento da conversão de etileno e a diminuição da seletividade ao óxido de etileno com o aumento da temperatura. Em ambos os estudos são observadas seletividades ao óxido de etileno na faixa de 38-98%, que são superiores às observadas no presente trabalho (em torno de 10-22%). Uma explicação para essa diferença é o emprego de maiores pressões de reação nesses estudos. Além disso, no presente trabalho é observada uma conversão de etileno de até 16%, enquanto estes autores observaram valores inferiores (até no máximo 10%).

Tabela 2 – Diferentes condições reacionais encontradas na literatura para a reação de epoxidação de etileno sobre catalisadores de Ag/ $-Al_2O_3$

Artigo	Pré-tratamento	Alimentação	Vazão ou Velocidade Espacial	Temperatura (K)	Pressão (atm)	Conversão C_2H_4 (%)	Seletividade C_2H_4O (%)
Kenson e Lapkin, 1970	O_2 a 433 K	55% C_2H_4 9,5% O_2 35,5% N_2	100 mL/min	473	3,5	2,0	78
				483		3,8	76
				478		6,4	71
				488		8,9	64
				498		10,0	59
Chadavej et al., 2012	O_2 a 473 K	6% C_2H_4 6% O_2 88% He	6000 h^{-1}	498	1,7	1,7	98,1
				523		2,7	87,5
				548		3,6	77,4
				563		4,6	38,5

O efeito da temperatura de reação na atividade e seletividade da epoxidação do etileno em catalisadores de prata sobre diferentes suportes pode ser observado na Figura 4. O aumento da temperatura de 498 a 548 K é acompanhado de um aumento na conversão de etileno e uma diminuição da seletividade ao óxido de etileno. Já o efeito do rendimento do óxido de etileno com o aumento da temperatura não segue uma tendência em todas as condições estudadas. Enquanto o rendimento dos catalisadores suportados em SiO_2 e $-Al_2O_3$ diminuem com o aumento da temperatura, o catalisador suportado em MgO apresenta uma tendência de aumento do rendimento do óxido de etileno. No geral, espera-se que o aumento da temperatura da reação promova a reação de oxidação total, levando ao aumento da formação de CO_2 . O catalisador Ag/ $-Al_2O_3$ apresentou maiores conversões de etileno, em que a maior conversão (aproximadamente 15%) se deu na temperatura de 548 K. A literatura reporta valores de conversão de etileno em torno de 10% para a reação com Ag/ $-Al_2O_3$. O catalisador Ag/ MgO apresentou menor seletividade ao EO, já que possui pequenos cristalitos (1,1 nm) e a reação de epoxidação do etileno é conhecida por ser sensível ao tamanho de partícula da Ag. Dentre os catalisadores estudados, o catalisador Ag/ SiO_2 obteve o

melhor desempenho na epoxidação do etileno, apresentando a maior seletividade ao óxido de etileno (em torno de 25%) e maior rendimento (32%). Chavadej *et al.* (2012) reportou seletividades ao EO em torno de 98-80% para catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 para a reação sob pressão. No entanto, em reações à pressão atmosférica são observadas seletividades ao EO em torno de 20-30%, conforme foi observado no presente trabalho. O melhor desempenho do catalisador Ag/SiO_2 pode estar relacionado aos resultados das análises de TPD de O_2 que revelaram sítios de adsorção de O_2 mais fortes na superfície desse catalisador e tamanho de partícula da Ag de aproximadamente 21 nm, favorecendo a reação de epoxidação do etileno.

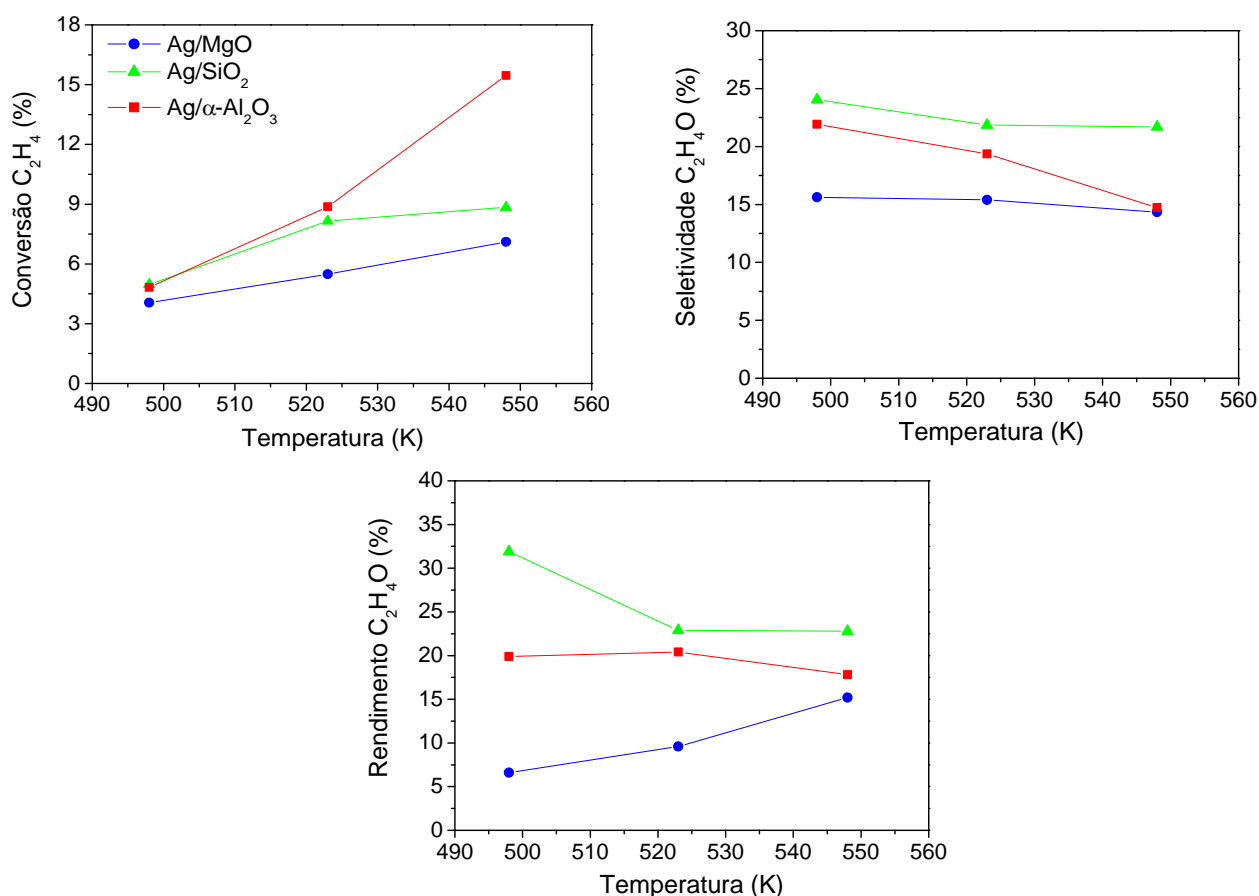


Figura 4 – Conversão de etileno, seletividade e rendimento de óxido de etileno dos catalisadores de prata suportados em diferentes óxidos como função da temperatura.

4. CONCLUSÃO

O estudo do desempenho do catalisador $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em diferentes condições reacionais sugere maior conversão de etileno, seletividade e rendimento de óxido de etileno em todas as temperaturas estudadas ao ser utilizada uma alimentação rica em O_2 . A partir da definição da melhor mistura reacional, foi feito um estudo do efeito do suporte e da temperatura de reação no desempenho dos catalisadores de prata suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e MgO utilizando essa condição ideal. Esse

estudo revelou que o catalisador Ag/SiO₂ é o mais promissor na produção seletiva de óxido de etileno dentre os estudados, apresentando rendimentos desse produto de até 32%. Esse maior rendimento para óxido de etileno pode ser explicado com base nos perfis de TPD de O₂ que revelaram sítios mais fortes de adsorção de O₂ e tamanho de partícula da Ag de aproximadamente 21 nm, favorecendo a produção de óxido de etileno.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES e a FAPERJ pelo financiamento. Ao Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LESPA) da Universidade federal Fluminense pelas análises de espectrometria de absorção atômica.

6. REFERÊNCIAS

BAL'ZHINIMAEV, B. S. Ethylene Epoxidation over Silver Catalysts. *Kin. Catal.*, v. 40, p. 195-810, 1999.

CANT, N.; YONG, Y.; KENNEDY, E. Oxide catalysed reactions of ethylene oxide under conditions relevant to ethylene epoxidation over supported silver. *App. Catal.*, v. 76, p. 31-48, 1991.

CHAVADEJ, S.; CHONGTERDTONNSKULA, A.; SCHWANK, J. Effects of oxide supports on ethylene epoxidation activity over Ag-based catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 358, p. 58– 66, 2012.

DELLAMORTE, J.; LAUTERBACH, J.; BARTEAU, M. A. Effect of Preparation Conditions on Ag Catalysts for Ethylene Epoxidation. *Top. Catal.*, v. 53, p. 13-18, 2010.

HARRIOTT, Peter. The Oxidation of Ethylene Using Silver on Different Supports. *J. Catal.*, v. 21, p. 56-65, 1971.

KENSON, R.; LAPKIN, M. Kinetics and Mechanism of Ethylene Oxidation. Reactions of Ethylene and Ethylene Oxide on a Silver Catalyst. *J. Phys. Chem.*, v. 74, p. 1493-1502, 1970.

LEFORT, T. E. French patent 729952, *Soc. Fran. Catal. Gen.*, 1931.

MUHLER, M.; BUSSE, G.; HINRICHSSEN O. The temperature-programmed desorption of oxygen from an alumina-supported silver catalyst. *Catal. Lett.*, v. 79, p. 49-54, 2002.

SCHMAL, M.; CARVALHO, Marta C. N. A.; PASSOS, Fabio B. Study of the active phase of silver catalysts for ethylene epoxidation. *Journal of catalysis*, v. 248, p. 121-129, 2007.

SEYEDMONIR, S. R.; PLISCHKE, J. K.; VANNICE, M. A.; YOUNG, H. W. Ethylene Oxidation over Small Silver Crystallites. *J. Catal.*, v. 123, p. 534-549, 1990.

VERYKIOS, X.; PITCHAI, R.; LEE, J. K. Support Participation in Chemistry of Ethylene Oxidation on Silver Catalysts. *App. Catal.*, v. 44, p. 223-237, 1988.

WU, J.; HARRIOT, P. The Effect of Crystallite Size on the Activity and Selectivity of Silver Catalysts. *J. Catal.*, v. 39, p. 395-402, 1975.