

# ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALDEÍDOS INSATURADOS. ETAPA II – TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

T. P. BARBOSA<sup>1</sup>, L.G.POSSATO<sup>2</sup>, R. CONDOTTA<sup>1</sup>, L. MARTINS<sup>2</sup> e J. G. R. POCO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Estadual de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: [tatiane\\_pampolini@hotmail.com](mailto:tatiane_pampolini@hotmail.com)

**RESUMO** – O ácido acrílico, bastante aplicado na indústria de polímeros, é usualmente obtido a partir da oxidação do propeno (fonte petroquímica), que se dá em duas reações sequenciais de condições reacionais e catalíticas distintas. Na primeira reação ocorre a oxidação do propeno ao intermediário acroleína, utilizando catalisadores a base de molibdênio e bismuto. Na segunda reação a acroleína formada é oxidada a ácido acrílico, por meio de catalisadores a base de molibdênio e vanádio. Sabe-se que a acroleína pode ser obtida a partir da glicerina, que, por sua vez, como subproduto da produção de biodiesel é uma fonte renovável, tornando-se interessante o estudo da produção do ácido acrílico a partir da oxidação seletiva da acroleína oriunda da glicerina. Em trabalho anterior (FANTIM, 2016) foram preparados os dois tipos de catalisadores baseados em procedimentos descritos em patentes de domínio público. Os materiais obtidos foram caracterizados físico-quimicamente e atividade catalítica para a reação de oxi-desidratação da glicerina foi avaliada em uma dada condição. No presente trabalho foi estudado o efeito do tratamento hidrotérmico dos materiais obtidos na etapa anterior e comparados em termos de características físico-químicas e atividade catalítica.

## 1. INTRODUÇÃO

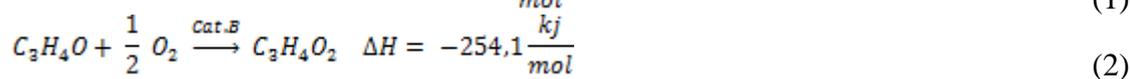
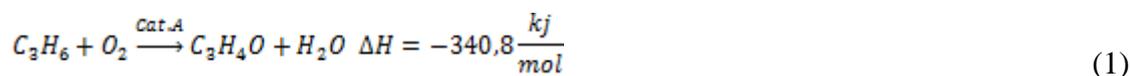
Catalisadores são substâncias que facilitam a conversão dos reagentes em produtos, não participam do balanço material da reação e são regenerados ao seu estado inicial ao final de cada ciclo, interferindo apenas na cinética da reação e não em sua termodinâmica. (DUMESIC, 2008)

O processo para preparação de catalisadores ocorre em duas etapas, a primeira envolve os fenômenos químicos, reações e sua cinética, já na segunda ocorrem os tratamentos térmicos (conformação e resistência). O tipo de catalisador mais utilizado é o que possui duas fases sólidas, na qual uma é o material ativo e a outra o suporte, responsável por aumentar e dispersar a área ativa. Um outro tipo são os aglomerados, esses são formados por uma mistura de suporte e massa ativa, que está disposta por todo o sistema. As principais variáveis que

compõem um catalisador são o tamanho do grão e dos poros, a área superficial, a localização da fase ativa, a interação da fase ativa com o suporte, o tamanho das partículas, as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica. (SCHMAL, 2011).

## 1.1. Produção do Ácido Acrílico

O ácido acrílico é obtido através da oxidação do propeno, que acontece em duas reações sequenciais, com catalisadores e condições distintas, podendo-se assim otimizar cada etapa separadamente. Para a oxidação seletiva do propeno são utilizados catalisadores contendo molibdênio e bismuto suportados em sílica, que oferecem rendimentos maiores que 90 % e seletividade a acroleína de 80 a 90%. Já para a oxidação da acroleína os catalisadores contêm molibdênio e vanádio, numa razão atômica elevada e são adicionados outros materiais a fim de aumentar o desempenho. (GRASSELLI, 2008).



Em trabalho anterior (FANTIM, 2016) foram preparados os dois tipos de catalisadores, baseados em procedimentos descritos em patentes de domínio público, conforme descrito nas tabelas 1 e 2, e após caracterização conclui-se que os métodos de preparação empregados (precipitação, secagem e mistura mecânica) não permitem obter catalisadores homogêneos.

Tabela 1 – Catalisadores do tipo A utilizado na reação 1 (FANTIM et al., 2016)

Nome da Amostra	Catalisador	Composição
A1	US 3 825 600	Mo <sub>10</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> Co <sub>4</sub> W <sub>2</sub> K <sub>0,06</sub> Si <sub>1,35</sub>
A2	US 3 454 630	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> Ni <sub>10,5</sub> P <sub>1</sub>
A3	US 4 008 280	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>0,4</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>4,5</sub> B <sub>0,1</sub> Si <sub>6,3</sub> Na <sub>0,05</sub>
A4	US 3 778 386	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>1</sub> P <sub>2</sub> K <sub>0,2</sub>
A5	US 3 522 299	Ni <sub>4,5</sub> Co <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> Bi <sub>1</sub> P <sub>0,08</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>51</sub>
A6	GB 1 290 198	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0,83</sub> Fe <sub>0,33</sub> Ni <sub>7,5</sub> Sn <sub>0,5</sub>

Tabela 2 – Catalisadores do tipo B utilizado na reação 2 (FANTIM et al., 2016).

Nome da Amostra	Catalisador	Composição
B1	US 3 567 772	Mo <sub>12</sub> V <sub>1,9</sub> Si <sub>10</sub> Cu <sub>2,2</sub>
B2	US 3 954 855	Mo <sub>12</sub> V <sub>4,8</sub> W <sub>2,4</sub> Cu <sub>2,2</sub>
B3	US 3 773 692	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Cu <sub>1</sub> Sb <sub>6</sub>
B4	US 3 567 773	Mo <sub>12</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>42,5</sub>
B5	US 3 997 600	Mo <sub>12</sub> V <sub>4,7</sub> W <sub>1,1</sub> Cu <sub>6,3</sub>
B6	US 3 840 595	Mo <sub>12</sub> V <sub>4,7</sub> W <sub>1,1</sub> Cu <sub>6,3</sub>
B7	US 3 773 828	Mo <sub>5</sub> V <sub>1</sub> Si <sub>3</sub>
B8	GB 1 477 029	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Ce <sub>3</sub>

## 1.2. Tratamento Hidrotérmico

O método hidrotérmico tem sido bastante estudado para a preparação desses catalisadores (OMATA et al., 2016; SCHUH et al., 2015). Ueda et al. (2014) fizeram tratamento hidrotérmico de composições semelhantes às utilizadas no estudo de Fantim et al. (2016) porém obtiveram resultados levemente superiores. Dessa forma esse tratamento pode ser uma alternativa para a obtenção de materiais mais homogêneos e ativos.

## 2. PROCEDIMENTO

As amostras dos catalisadores tipo B produzidas anteriormente (FANTIM et al., 2016) e calcinadas em diferentes temperaturas de cada tipo foram misturadas e trituradas para homogeneização e diminuição do tamanho médio de partículas. Em seguida, para cada tipo, 6 gramas de catalisador foram colocados dentro de uma autoclave revestida de teflon de 37 mL na qual foram adicionadas 24 mL de água. Após uma breve homogeneização a autoclave foi fechada e levada para estufa na temperatura de 175 °C e permaneceu nessa temperatura por por 48 horas. Em seguida, o conteúdo da autoclave foi filtrado à vácuo e seco em estufa a 100 °C durante 3 horas.

Os materiais obtidos foram caracterizados por ICP para determinar a composição dos efluentes e fluorescência de raios-X (FRX) para a composição dos sólidos antes e depois do tratamento térmico. Para avaliar a composição da estrutura cristalina e composição superficial as amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX) e FT-IR.

A atividade catalítica em reator na reação de desidratação oxidativa do glicerol foi avaliada em reator tubular diferencial, conforme as condições apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de reação para os catalisadores

Variáveis da reação	Condições de reação	
	Fantim (2017)	Este estudo
Massa (g)	0,2	0,2
Temperatura do ensaio (°C)	350	350
Vazão de mistura gasosa (80 % N <sub>2</sub> / 20 % O <sub>2</sub> – mL/min)	30	30
Vazão 10% glicerol/água (mL/min)	3	3

## 3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 4 apresenta a os resultados da atividade catalítica observados comparados aos resultados obtidos por Fantim et al. (2016). É possível verificar que os catalisadores denominados B1, B2 apresentaram variação positiva na conversão, seletividade e rendimento após o tratamento hidrotérmico. O catalisador B3 também apresentou aumento da conversão, porém com diminuição da seletividade de forma a reduzir o rendimento. O catalisador B4 manteve o desempenho, mas os catalisadores B5, B6, e B8 mostraram diminuição da

atividade e leve e diminuição da seletividade ou aumento da seletividade com diminuição leve a moderada do rendimento dos produtos de interesse na reação. A amostra B7 mostrou uma apreciável diminuição da conversão e rendimento com uma diminuição moderada da seletividade.

Para este trabalho escolheram-se dois casos onde o tratamento hidrotérmico teve grande influência positiva (B1) ou negativa (B7), para avaliar a possível variação por meio dos dados de composição química, difração de raio-X e infravermelho.

Tabela 4 – Dados de reação para o catalisador tipo B.

Amostra	Conversão Glicerol		Variação (%)	Seletividade		Variação (%)	Rendimento		Variação (%)
	Antes	Depois		Antes	Depois		Antes	Depois	
<b>B1</b>	<b>71,2</b>	<b>90,5</b>	<b>27,2</b>	<b>18,0</b>	<b>28,0</b>	<b>55,5</b>	<b>12,8</b>	<b>25,4</b>	<b>98,0</b>
B2	66,9	89,2	33,3	32,2	30,9	-3,9	21,5	27,6	28,2
B3	89,1	95,6	7,3	27,4	21,2	-22,6	24,4	20,3	-17,0
B4	95,1	95,3	0,2	34,7	31,7	-8,6	33,0	30,3	-8,4
B5	98,8	87,4	-11,5	30,1	32,7	8,6	29,7	28,6	-3,9
B6	83,6	76,9	-8,0	26,1	27,9	6,9	21,9	21,5	-1,7
<b>B7</b>	<b>96,3</b>	<b>68,2</b>	<b>-29,2</b>	<b>32,5</b>	<b>30,2</b>	<b>-7,3</b>	<b>31,3</b>	<b>20,6</b>	<b>-34,4</b>
B8	94,6	85,9	-9,2	28,7	26,6	-7,3	27,1	22,8	-15,9

As variações percentuais dos óxidos presentes nas amostras antes e depois do tratamento pelo método IPC: uma diminuição indicam que os componentes foram lixiviados provavelmente por terem maior solubilidade e um variação positiva sugere que o componente não foi lixiviado, ou seja, o mesmo é menos solúvel no líquido do tratamento.

Tabela 5 – Dados de variação percentual da composição química para o catalisador tipo B.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CuO	MoO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>
<b>B1</b>	<b>24,8</b>	<b>-0,57</b>	<b>-1,6</b>	<b>-22,3</b>	-	-	-	-
B2	25,3	1,5	-1,9	-20,7	-	-	-	-3,6
B3	9,5	0,09	0,61	-11,7	0,25	5,1	-	-1,7
B4	66,8	-4,9	-0,30	-58,1	-	-	-	-4,4
B5	4,1	0,80	-0,30	-4,5	-	-	-	-1,3
B6	10,3	0,06	-	-9,5	0,68	0,68	-	-1,8
<b>B7</b>	<b>3,2</b>	<b>0,40</b>	-	<b>-3,8</b>	-	-	-	-
B8	40,9	-2,1	-	-31,7	-	-	-2,6	-3,5

Assim, nos materiais B1 e B2, que tiveram aumentos significativos de atividade e cujos principais óxidos componentes são SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como componentes comuns, observa-se a diminuição do MoO<sub>3</sub> com o consequente aumento de SiO<sub>2</sub>. A amostra B4, apesar de ter grande redução da quantidade de MoO<sub>3</sub>, não apresentou variação significativa da atividade. A

variação da composição química da amostra B7 é bastante sutil para poder contribuir com o efeito da variação da atividade.

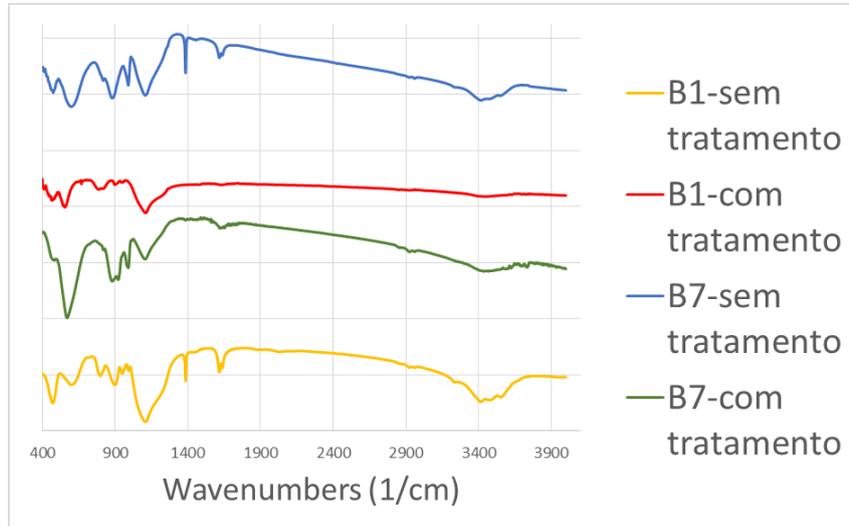


Figura 1 – Resultados FT – IR das amostras B1 e B7 antes e depois do tratamento hidrotérmico.

Entretanto nos espectros no infravermelho dessas amostras (Figura 1) observou-se uma mudança da composição superficial de ambas amostras. Na amostra B1 a alteração também ocorre na difração de raios-X (Figura 2) com a mudança da estrutura cristalina. Na amostra B7 a difração de raios-X que o tratamento hidrotérmico causou, além da mudança da fase um aumento substancial da cristalinidade evidenciado pelo aumento da altura os picos.

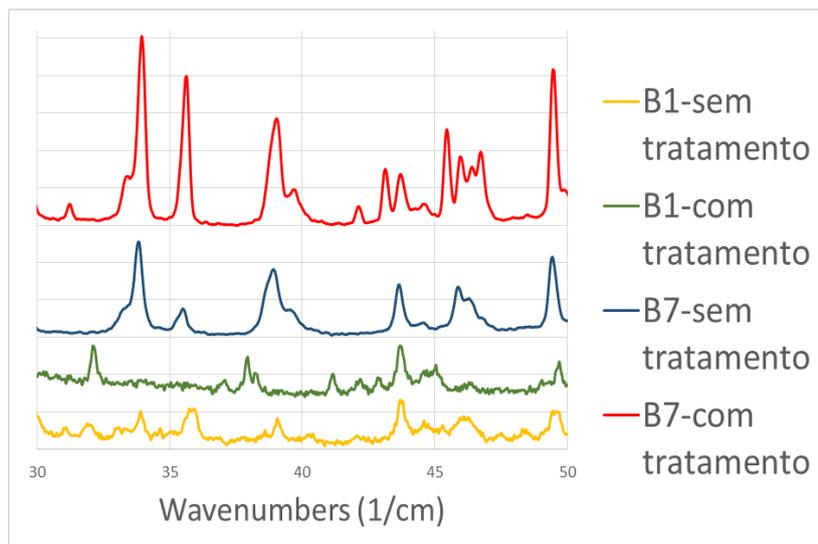


Figura 2 – Resultados Raio-X das amostras B1 e B7 antes e depois do tratamento hidrotérmico.

Cabe ressaltar que a temperatura de ensaio influencia diretamente nos resultados de conversão, com isso, como a temperatura de ensaio das amostras tratadas hidrotérmicamente foi menor do que a temperatura de ensaio das amostras originais o que poderia indicar que o se os ensaios B1 e B2 fossem realizados na mesma temperatura poderiam apresentar um

aumento maior da atividade. Para a amostra B7, o aumento da cristalinidade, a mudança da composição na superfície e poderia explicar a diminuição da atividade. A menor temperatura de ensaio catalítico não deve ser a maior causa da diminuição visto que outras amostras tiveram redução mais sutil de atividade.

#### 4. CONCLUSÃO

O tratamento hidrotérmico modificou a composição química, lixiviado alguns componentes de maior solubilidade, principalmente o  $\text{MoO}_3$ . Modificou também a estrutura cristalina e composição superficial dos catalisadores do tipo B. Em alguns casos a atividade aumentou significativamente e em outros diminuiu apreciavelmente. Dessa forma é interessante continuar a estudar outros possíveis efeitos, tais como sobre a área específica e novas condições de tratamento hidrotérmico variando-se temperatura e tempo de tratamento.

#### REFERÊNCIAS

- DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W.; BOUDART, M. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis** (2<sup>nd</sup> Edition) V1 p1-14. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2008.
- FANTIM, W. M. **Estudo Da Reação De Oxidação Seletiva De Aldeídos Insaturados: Etapa I – Preparação De Catalisadores**. Relatório Final de Iniciação Científica, FEI, São Bernardo do Campo, 2016.
- FERLAZZO, N; FAUSTO, G. B.; GHIRGA, M.; **Method of Preparing Acrylic Acid**; US Patent 3,997,600, 1976
- GRASSELLI, R.; FALLS, C.; SURESH, D.; HEIGHTS, W.; **Process for the Conversion of Unsaturated Aldehydes to Acids**; US Patent 3,840,595, 1974.
- GRASSELLI, R.K.; BURRINGTON, J.D In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis** (2nd Edition) V7 p3479-3489. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2008.
- HENSEL, J. et alli **Catalysts for the Oxidation of Alpha, Beta-Unsaturated Aldehydes to Alpha, Beta-Unsaturated Carboxylic Acids and Process for Their Preparation**; US Patent 3,773,692.
- KADOWAKI, K.; KOSHIKAWA, T.; **Production of Acrylic Acid**; Patented US Patent 3,773,828, 1977.
- DOLHYJ, S. R.; MILBERGER, E. C.; **Catalyst Compositions Especially Useful for Preparation of Unsaturated Acids**; GB Patent 1,477,029, 1977.
- SCHUH, K.; KLEIST, W.; TROUILLET, V., BEATO, P., JENSEN, A.D.; GRUNWALDT, J.D. Bismuth Molybdate Catalysts Prepared by Mild Hydrothermal Synthesis: Influence of pH on the Selective Oxidation of Propylene. **Catalysts** 2015, 5(3), 1554-1573
- WADA, M; YANAGISAWA, I; NINOMIYA, M; OHARA, T; **Process for Preparing Acrylic Acid**. US Patent 3,954,855, 1976.
- YAMAGUCHI, G; TAKENAKA, S; **Production of Unsaturated Aliphatic Acids**; US Patent 3,567,773, 1971.
- YANAGITA, M; KITAHARA, M; **Process for the Production of Acrylic Acid**; Patented US Patent 3,567,772, 1971