

# ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALDEIDOS INSATURADOS. ETAPA I: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

W. M. FANTIM<sup>1</sup>, L. H. VIEIRA<sup>2</sup>, L. MARTINS<sup>2</sup>, R. CONDOTTA<sup>1</sup>, J. G. R. POCO<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: wellina\_MF@hotmail.com

**RESUMO** – O ácido acrílico é muito utilizado na fabricação de polímeros superabsorventes e é obtido a partir da oxidação do propeno, proveniente de fontes petroquímicas. O processo ocorre por meio de duas reações com condições e catalisadores diferentes. A primeira reação é a para a obtenção de acroleína utilizando catalisadores à base de molibdênio, bismuto e promotores e a segunda reação é a oxidação de acroleína a ácido acrílico, que ocorre na presença de catalisadores de molibdênio, vanádio e promotores. Neste trabalho foram realizadas diversas preparações para este segundo tipo de catalisador seguindo procedimentos descritos em patentes de domínio público. Os catalisadores foram caracterizados por infravermelho (FTIR), difração e fluorescência de raio-X, para observação do efeito da temperatura de calcinação na amostra. A seguir, os catalisadores foram testados em reator utilizando a glicerina, fonte renovável alternativa ao uso do propeno, como reagente, fornecendo rendimentos de até 28 % para o ácido acrílico.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Reações Catalíticas

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. Podem ser homogêneos, ou heterogêneos, sendo que os últimos são mais utilizados por serem mais fáceis de separá-los da solução, já que geralmente são sólidos enquanto os reagentes são líquidos ou gasosos. (DUMESIC, 2008).

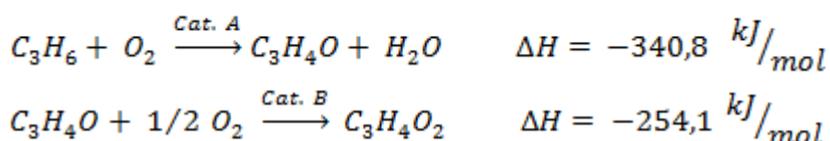
Um bom catalisador é aquele que possui alta seletividade ao produto desejado e baixa para outros subprodutos, deve ter um desempenho estável por longos períodos de tempo e principalmente uma boa atividade catalítica que é característica das interações entre sua superfície catalítica e os reagentes (DUMESIC, 2008).

O processo para preparação de catalisadores ocorre em duas etapas, a primeira envolve os fenômenos químicos e a segunda os tratamentos térmicos que se traduzem por fenômenos

preponderantemente físicos. Os catalisadores mais utilizados são formados por uma fase do material ativo e a outra do suporte, cuja função é dispersar essa área ativa.

## 1.2. Processo para obtenção do ácido acrílico

O ácido acrílico é obtido por meio da oxidação do propeno, que acontece em duas reações sequenciais, com catalisadores e condições distintas, as quais podem se otimizadas separadamente. Para a oxidação seletiva do propeno são utilizados catalisadores contendo principalmente molibdênio e bismuto suportados em sílica, que oferecem rendimentos maiores que 90 %. Já para a oxidação da acroleína os catalisadores contêm principalmente molibdênio e vanádio, numa razão atômica elevada. (GRASSELLI, 2008).



## 2. PROCEDIMENTO

Os catalisadores para a oxidação de acroleína a serem utilizados na oxidação de glicerina foram preparados baseando-se em procedimentos descritos em patentes que estão em domínio público, citadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição atômica metálica dos catalisadores preparados e suas patentes

Catalisador	Referência
Mo <sub>12</sub> V <sub>1,9</sub> Si <sub>10</sub> Cu <sub>2,2</sub>	US 3567772 (, (Yanagita, 1971)
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>42,5</sub>	US 3567773 (, (Yamaguchi, 1971)
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Cu <sub>1</sub> Sb <sub>6</sub>	US 3773692 (, (Hensel, 1973)
Mo <sub>12</sub> V <sub>4,8</sub> W <sub>2,4</sub> Cu <sub>2,2</sub>	US3954855 (, (Wada, 1976)
Mo <sub>12</sub> V <sub>1</sub> Si <sub>3</sub>	US 3773828 (Kadowaki, 1973)
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Ce <sub>3</sub>	GB 1477029 Sohio (The Standard Oil, 1973)
Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Sb <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub>	US 3840595 Sohio (Grasselli, 1974)
Mo <sub>12</sub> V <sub>4,7</sub> W <sub>1,1</sub> Cu <sub>6,3</sub>	US 3997600 Società Italiana (Ferlazzo, 1976)

Em geral, os catalisadores foram preparados a partir de reagentes e formas de calcinação diferentes, conforme descrito na Tabela 2. Durante as preparações, todos os sais fontes dos elementos utilizados foram dissolvidos separadamente em água quente e depois misturados entre si, conforme indicação das patentes, formando uma solução ou mistura principal, na qual foi adicionada uma fonte de sílica (Aerosil® ou Ludox®) sob agitação. Em seguida, a solução foi elevada à temperatura de 80 °C até evaporação total do solvente, sob agitação a 500 rpm com o auxílio de um agitador mecânico durante cerca de 2 horas.

Tabela 2: Reagentes utilizados durante as preparações e condições para a calcinação

Reagentes	US 3 567 772	US 3 954 855	GB 1 477 029	US 3 997 600	US 3 773 692	US 3 773 828	US 3 567 773	US 3 840 595
Heptamolibdato de amônio (g)	9,02	14,1	7,5	13,3	17,7	19,1	21,3	10,9
Metavanadato de amônio (g)	0,94	3,61	1,3	5,02	3,02	2,72	2,35	1,77
Nitrato de cobre (g)	2,09	3,62	-	11,6	2,27	-	-	-
Tungstato de amônio (g)	-	3,9	1	4,51	2,44	-	1,4	1,45
Antimoniato de potássio (g)	-	-	-	-	13,1	-	-	3,93
Hidróxido de amônio (16%) (ml)	-	-	-	400	-	-	-	-
Oxido de estanho II (g)	-	-	-	-	-	-	-	2,25
Ácido Oxálico (g)						8,02		
Nitrato de cério (g)			3,1					
Sílica coloidal 30 % (g)		41,1					11,8	35
Sílica coloidal 40 % (g)	38,7							
Sílica pirogênica Aerosil® (g)			15		17,6	4,05		
Calcinação								
Tempo (h)	6	5	2	2	2	5	5	24
Temperatura (°C)	400	400	400	370	450	370	500	130

Após secagem em estufa a 100 °C, as amostras foram calcinadas nas temperaturas e durante os períodos de tempo sugeridos pelas patentes, conforme descrito na Tabela 2. A seguir, foram caracterizadas por infravermelho (FTIR) (diluídas em pastilhas de KBr) e difração de raios-X no pó. Posteriormente, os catalisadores tiveram seus desempenhos avaliados em reator na reação de oxi-desidratação da glicerina. As condições utilizadas foram: vazão de 3 mL/min de uma corrente contendo 10 % glicerol/água, a uma temperatura de 350 °C e 0,2 g de cada catalisador e vazão de uma mistura de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> 80/20 de 30 mL por minuto.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para cada catalisador produzido foram feitas caracterizações por infravermelho e raio-X para todas as amostras calcinadas a diferentes temperaturas, podendo-se verificar as alterações sofridas pela fase cristalina em função da temperatura de calcinação. Nas figuras a seguir estão representados os espectros obtidos na análise dos catalisadores US 3 567 772 e US 3 954 855, exemplificando o estudo realizado. As mesmas análises foram feitas nos demais catalisadores.

A Figura 1 apresenta os espectros de infravermelho das amostras calcinadas a diferentes temperaturas segundo a patente US 3 567 772. Analisando-se os difratogramas da Figura 2, percebe-se que as amostras B1.1 e B1.3 calcinadas a 400 °C e 500 °C apresentam cristalinidade menor já que seus picos são pouco intensos. A amostra calcinada a 400 °C apresentou picos semelhantes ao SiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub>. A amostra B1.3, calcinada a 500 °C apresentou uma mudança de fase cristalina e teve como principais constituintes o MoO<sub>3</sub>, CuMoO<sub>4</sub> e VO<sub>2</sub>. Já a amostra calcinada a 600 °C tem picos semelhantes ao Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, e manteve o óxido de molibdênio, indicando que não houve perda da fase ativa na calcinação a alta temperatura.

Figura 1: Espectros infravermelhos das amostras US 3 567 772 .

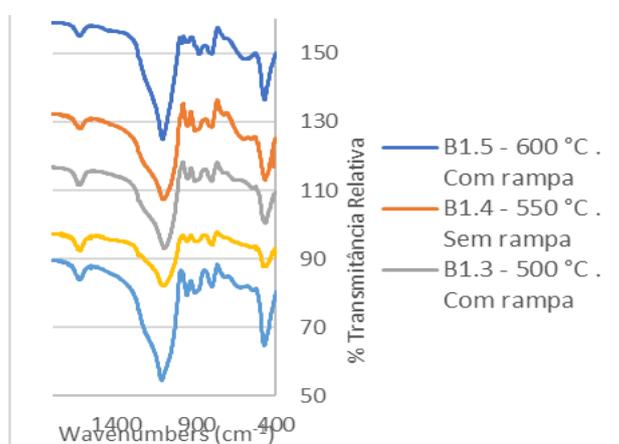
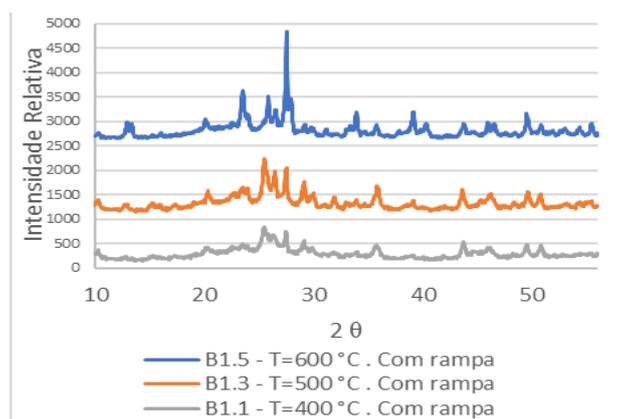


Figura 2: Difrações de raios-X da amostra US 3 567 772



As figuras 3 e 4 apresentam os espectros de infravermelho e difratogramas de raios-X da amostra preparada segundo a patente US 3 954 855. Nos difratogramas da amostra B2 é possível notar que a amostra calcinada a 400 °C praticamente não apresenta picos, assim só foi possível identificar a presença de VO<sub>2</sub>. A amostra calcinada a 500 °C apresentou maior cristalinidade e picos semelhantes a substâncias como MoO<sub>3</sub> e CuMoO<sub>4</sub>. Já a amostra calcinada a 600 °C apresentou picos mais intensos e diferentes dos anteriores, indicando a presença de MoO<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> e WO<sub>2,92</sub>. Nesse caso evidenciou-se a ocorrência de mudanças de fase durante a calcinação.

Figura 3: Espectros infravermelhos das amostras US 3 954 855.

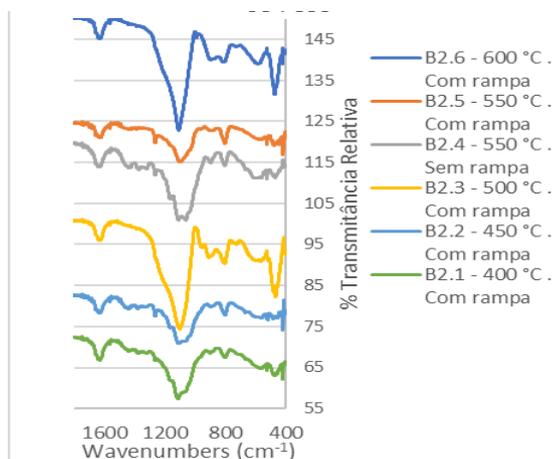


Figura 4: Difrações de raios-X da amostra US 3 954 855

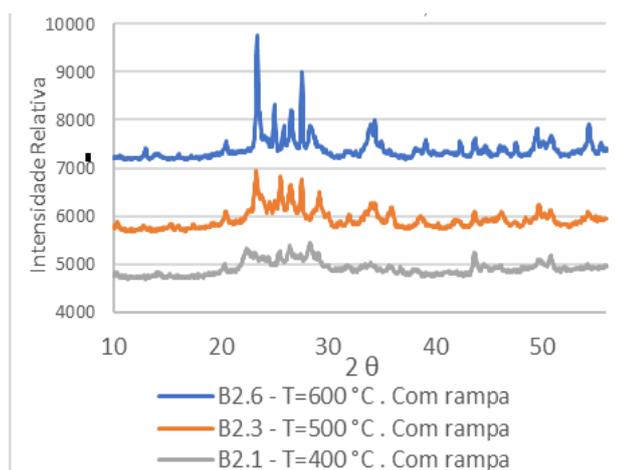
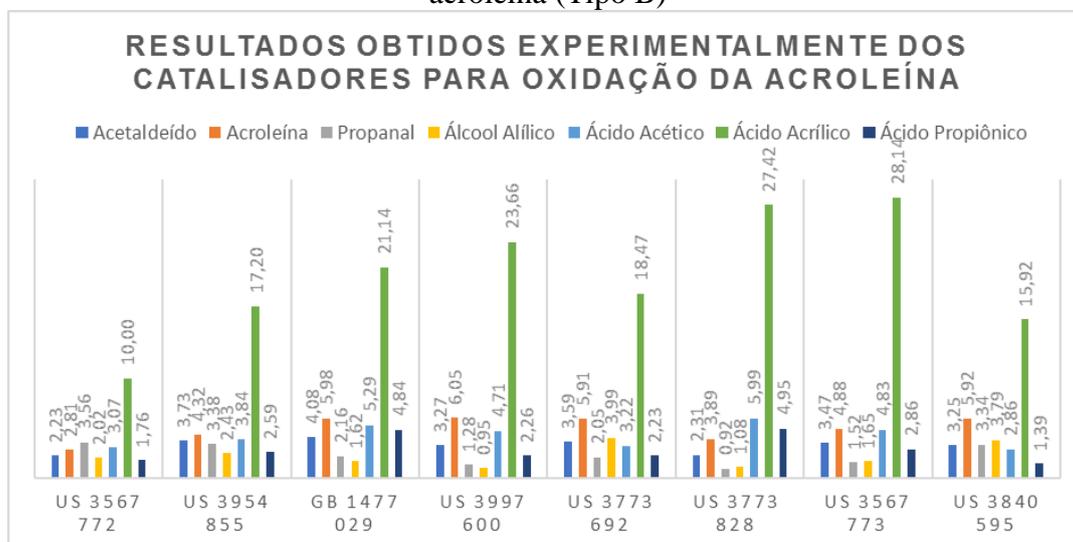


Figura 5: Resultados obtidos durante o teste em reator para os catalisadores para oxidação da acroleína (Tipo B)



## 4. CONCLUSÃO

Concluiu-se que a forma de preparação de catalisador envolve vários fatores que podem interferir no resultado final, tais como a seleção dos reagentes e a escolha da temperatura de calcinação que pode influenciar tanto na formação de fase ativa, (ex: estrutura cristalina e composição superficial), como na perda de componentes dessa fase ativa por sublimação.

## 5. 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** (2<sup>nd</sup> 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