



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LAIO DAMASCENO DA SILVA

**CATALISADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS CONTENDO
ANTIMÔNIO PARA A PRODUÇÃO DA ACRILONITRILA**

Salvador
2014

LAIO DAMASCENO DA SILVA

**CATALISADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS CONTENDO
ANTIMÔNIO PARA A PRODUÇÃO DA ACRILONITRILA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Salvador
2014

FOLHA DE APROVAÇÃO

LAIO DAMASCENO DA SILVA

CATALISADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS CONTENDO ANTIMÔNIO PARA A PRODUÇÃO DA ACRILONITRILA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 17 de outubro de 2014

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes - Orientador
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)
Universidade Federal de Sergipe - UFS

Dedico esta conquista aos meus pais, Luiz e Maria, pelo incentivo, confiança e amor incondicionais e às minhas irmãs, Lais, Lorena e Larissa.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter permitido mais uma concretização na minha vida.

Para minha família, que sempre estiveram no meu lado apesar da distância, ao meu pai por seus ensinamentos, à minha mãe pelo seu exemplo de perseverança e amor; as minhas irmãs Lais, Lorena e Larissa, pois todos eles são parte muito importante da minha vida.

Ao Professor Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes, pela oportunidade, além de sua orientação e dedicação, a qual serei eternamente grato pelo seu apoio e amizade.

À Roberto Morais pelas orientações e apoio durante a realização do trabalho.

Aos amigos do mestrado, Leo, Paulinha, Priscila e Lindaura pelo excelente convívio e amizade.

Aos meus amigos-irmãos, Epa! e Lili que dividem comigo bons momentos e não medem esforços em me ajudar. Agradeço a Deus por terem colocado vocês no meu caminho, nunca quero perder-los de vista.

À Padilha, Costa, Andresa, Vilvert, Ronaldo, Tiago, Felipe, Amanda, Larissa e Jessica que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

À empresa UNIGEL e todo grupo UNIGEL pelo apoio e oportunidade de desenvolver um trabalho acadêmico.

Também é importante registrar o apoio e suporte dado pelos Laboratórios do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, o qual permitiu as realizações das caracterizações dos sólidos.

Aos professores participantes da banca examinadora.

A CNPq pela bolsa concedida.

Obrigado à todos.

*“... Tudo passa, tudo passará...
E nossa história não estará pelo avesso
Assim, sem final feliz.
Teremos coisas bonitas pra contar.
E até lá, vamos viver
Temos muito ainda por fazer
Não olhe pra trás
Apenas começamos.
O mundo começa agora
Apenas começamos.”*

(Metal Contra As Nuvens – Renato Russo)

Resumo da Dissertação apresentado ao Programa de Mestrado em Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

CATALISADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS CONTENDO ANTIMÔNIO PARA A PRODUÇÃO DA ACRILONITRILA

RESUMO

A acrilonitrila é uma matéria-prima empregada na produção de fibras acrílicas, resinas ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), resinas SAN (poliestireno-acrilonitrila), borracha de acrilonitrila butadieno (NBR), acrilamida, adiponitrila na obtenção de outros polímeros utilizados nos setores automobilístico, eletrônico e eletrodoméstico. O processo mais conhecido para a produção da acrilonitrila é a amoxidação do propeno. A acetoneitrila e o ácido cianídrico são os coprodutos da reação. Os catalisadores utilizados são constituídos, em geral, por molibdatos mistos de metais e outros promotores. Neste trabalho, estudou-se o efeito da substituição do promotor cromo pelo antimônio, visando ao desenvolvimento de um catalisador mais seletivo a acrilonitrila. Foram preparados catalisadores de óxidos metálicos contendo molibdênio, bismuto, ferro, níquel e cério e promotores como o cromo e o antimônio. Os ensaios de desempenho catalítico foram realizados em um reator de leito fixo com temperatura de 425 °C, utilizando razão molar ar/propeno de 10,5 e amônia/propeno de 1,2. Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa e por titulometria. Os catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, termogravimetria, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e medida da área superficial específica e do volume de poros. A avaliação dos catalisadores na reação de amoxidação do propeno mostrou que o catalisador contendo o antimônio em substituição ao cromo apresentou conversão mais elevada (61%) e seletividade (88%) em acrilonitrila, demonstrando que esta modificação é interessante do ponto de vista do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Amoxidação do propeno; acrilonitrila; antimônio; cromo.

Abstract of Dissertation presented to Chemical Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Chemical Engineering.

METAL OXIDE CATALYSTS CONTAINING ANTIMONY FOR THE PRODUCTION OF ACRYLONITRILE

ABSTRACT

Acrylonitrile is used as raw-material in the production of acrylic fibers, acrylonitrile butadiene styrene (ABS) resins, styrene acrylonitrile (SAN) resins, nitrile rubber, acrylamide, adiponitrile and for obtaining many other polymers used in the sectors automotive, electronic and eletrodomestic. The best known process to acrylonitrile production is the propene amoxidation. Acetonitrile and hydrogen cyanide are also produced as byproducts in that reaction. The catalysts used are composed generally by metal-mixed molybdates with promoters. Aiming to develop the most acrylonitrile selective catalyst the effect of replacing the promoter chrome by antimony was studied in this work, the metal oxide catalysts containing molybdenum, bismute, iron, nickel and cerium with chromium and antimony as promoters were synthetized the catalytic performance tests were conducted in a fixed-bed reactor at 425 °C, using an air/propene ratio of 10.5 and an ammonia/propene ratio of 1.2. The products were identified by gas chromatography and titrimetry. The catalysts were characterized by x-ray fluorescence, x-ray diffraction, thermogravimetry, microstructural analysis and specific surface area and porosity measurements. The results of the catalyst evaluation in the propene amoxidation showed that the catalyst containing antimony, replacing the chrome, presented highet activity (61%) and selectivity (88%) to acrylonitrile, demonstrating that this modification is interesting from the point of view of the process.

KEYWORDS: propene amoxidation, acrylonitrile, antimony, chrome.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da acrilonitrila.....	18
Figura 2. Principais aplicações da utilização da acrilonitrila (ACRYLONITRILE, 2014).....	19
Figura 3. Consumo mundial de acrilonitrila em 2013 (ACRYLONITRILE, 2014).	20
Figura 4. Esquema mostrando o processo Sohio (CESPI <i>et al.</i> , 2014).	22
Figura 5. Conversão do propeno (x) e rendimento em acrilonitrila (Y_{AN}), em óxidos de carbono (Y_{COX}) e em ácido cianídrico (Y_{HCN}) em função da temperatura (HU <i>et al.</i> , 2007). .	27
Figura 6. (a) Rendimento em acrilonitrila (Y_{AN}) em diversos valores de razão molar ar/propeno. (b) Conversão do propeno (x) e rendimento em acrilonitrila (Y_{AN}), em monóxido mais dióxido de carbono (Y_{COX}) e em ácido cianídrico (Y_{HCN}) em função da razão molar amônia/propeno (HU <i>et al.</i> , 2007).....	28
Figura 7. Esquema do mecanismo geral da amoxidação do propeno proposto por Grasselli (1999).	30
Figura 8. Sítio ativo Bi-Mo proposto por Hanna (2004).	31
Figura 9. Modelo esquemático do catalisador multicomponente proposto por Wu <i>et al.</i> (2014).	32
Figura 10. Seletividade dos catalisadores Fe-Sb com diferentes proporções de antimônio aos produtos da amoxidação acrilonitrila mais acroleína (STEEN <i>et al.</i> , 1997).	34
Figura 11. Seletividade a acrilonitrila versus conversão de propeno sobre catalisadores com diferentes quantidades de antimônio e cromo (Sb/Cr 1.15), (Sb/Cr 1.56), (Sb/Cr 2.10), (Sb/Cr 2.70) e (Sb/Cr 3,50) (CASTELLI, 2010).	36
Figura 12. Seletividade a acrilonitrila, acroleína, acetonitrila, óxidos de carbono (CO_2 e CO) e cianeto de hidrogênio, dos catalisadores com razão de Sb / Cr (a) 1,15, (b) 2,10 e (c) 3,50 (CASTELLI, 2010).....	37
Figura 13. Seletividade dos catalisadores $Mo_{18,6}Bi_{1,0}Fe_{1,9}Ni_{4,6}Co_{9,7}$ contendo os suporte de γ -alumina, sílica e óxido de estanho aos produtos das reações de amoxidação do propeno (CATANI <i>et al.</i> , 2000).	38
Figura 14. Conversão do propeno (símbolo cheio) e amônia (símbolo vazio) obtidas sobre os catalisadores $Mo_{18,6}Bi_{1,0}Fe_{1,9}Ni_{4,6}Co_{9,7}$ contendo os suporte de γ -alumina (\circ), sílica (\square) e óxido de estanho (\triangle) (CATANI <i>et al.</i> , 2000).....	39
Figura 15. Processo geral de obtenção de catalisadores sólidos (CARDOSO, 1987).....	40

Figura 16. Etapas envolvidas no método de precipitação (SOUZA, 2010).	41
Figura 17. Fluxograma esquemático da preparação dos catalisadores.	44
Figura 18. Esquema da unidade dos testes catalíticos.	47
Figura 19. Unidade do teste catalítico usado na avaliação dos catalisadores.	49
Figura 20. Difratoograma do catalisador contendo cromo.	54
Figura 21. Difratoograma do catalisador contendo antimônio.	54
Figura 22. Curvas TG/DTG da amostra do catalisador contendo antimônio.	58
Figura 23. Curvas TG/DTG da amostra do catalisador contendo cromo.	59
Figura 24. Micrografia (200x) obtida através de MEV do catalisador contendo cromo.	60
Figura 25. Micrografia (200x) obtida através de MEV do catalisador contendo antimônio.	60
Figura 27. Micrografia (2000x) obtida através de MEV do catalisador contendo cromo.	61
Figura 28. Micrografia (2000x) obtida através de MEV do catalisador contendo antimônio.	62
Figura 29. Cromatograma das análises dos orgânicos condensáveis.	82
Figura 30. Cromatograma das análises dos gases incondensáveis.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Patentes com tecnologias para aumentar a produção de acrilonitrila.	29
Tabela 2. Função dos promotores no catalisador de Fe-Sb (SASAKI, 2000).	35
Tabela 3. Pureza e procedência dos reagentes usados na preparação do catalisador.	42
Tabela 4. Massa dos sólidos utilizados na preparação dos catalisadores.	43
Tabela 5. Condições empregadas na avaliação dos catalisadores obtidos.	48
Tabela 6. Composição nominal e experimental das amostras do catalisador contendo cromo.	52
Tabela 7. Composição nominal e experimental das amostras do catalisador contendo antimônio.	53
Tabela 8. Distância interplanar (DI) do catalisador contendo cromo e os valores das fichas cristalográficas correspondentes.	55
Tabela 9. Distância interplanar (DI) do catalisador contendo antimônio e os valores das fichas cristalográficas correspondentes.	56
Tabela 10. Valores de área superficial específica e volume de poros do suporte e dos catalisadores.	62
Tabela 11. Comparação entre as conversões dos catalisadores com o promotor cromo e o promotor antimônio.	64
Tabela 12. Comparação entre as seletividades obtidas dos catalisadores com o promotor cromo e o promotor antimônio.	64
Tabela 13. Produtos formados sobre catalisador contendo cromo ou contendo o antimônio.	66
Tabela 14. Diferença entre os coprodutos (acetonitrila e ácido cianídrico).	67
Tabela 15. Massa dos sólidos utilizados na preparação do catalisador contendo antimônio.	79
Tabela 16. Massa dos sólidos utilizados na preparação do catalisador contendo cromo.	80
Tabela 17. Resultados analíticos dos ensaios de desempenho catalítico.	84

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	16
1.2.1 Objetivo Geral.....	16
1.2.2 Objetivos Específicos.....	16
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	17

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ACRILONITRILA, DERIVADOS E MERCADO.....	18
2.2. HISTÓRICO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ACRILONITRILA.....	21
2.3. PROCESSOS DE SÍNTESE DA ACRILONITRILA.....	23
2.4. OBTENÇÃO DA ACRILONITRILA VIA AMOXIDAÇÃO DO PROPENO.....	24
2.5. CATALISADORES EMPREGADOS NA AMOXIDAÇÃO DO PROPENO.....	28
2.5.1 O Papel dos promotores nos catalisadores de a oxidação do propeno.....	33
2.5.1.1 Catalisadores baseados em antimônio.....	34
2.5.2 Suportes empregados nos catalisadores de a oxidação do propeno.....	37
2.5.3 Principais métodos de preparação dos catalisadores.....	40

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	42
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	43
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	45
3.3.1 Fluorescência de raios X.....	45
3.3.2 Difração de raios X.....	45
3.3.3 Termogravimetria.....	45
3.3.4 Análise Microestrutural por microscopia eletrônica de varredura.....	46
3.3.5 Medida da Área Superficial Específica e do Volume de Poros (método BET).....	46
3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES.....	46
3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE USADOS NA AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	49
3.5.1 Análise de ácido cianídrico.....	49
3.5.2 Análise dos orgânicos condensáveis.....	50
3.5.3 Análise dos gases incondensáveis.....	50

3.5.4 Cálculo de conversão e seletividade	51
---	----

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	52
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	53
4.3 TERMOGRAVIMETRIA	57
4.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
4.5 MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E DO VOLUME DE POROS (MÉTODO BET).....	62
4.6 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA AMOXIDAÇÃO DO PROPENO	63
4.6.1 Conversão do propeno	64
4.6.2 Seletividade em acrilonitrila.....	64
4.6.3 Distribuição dos produtos da reação de amoxidação	66

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÕES	68
5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	69

REFERÊNCIAS	70
--------------------------	-----------

APÊNDICES	79
------------------------	-----------

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A acrilonitrila é matéria-prima para a produção de fibras acrílicas, resinas, borrachas sintéticas, fibras de carbono e de uma variedade de outros produtos químicos. Uma das razões da versatilidade da acrilonitrila é a sua capacidade de formar copolímeros com compostos insaturados, tais como a resina ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), a resina SAN (acrilonitrila-estireno) e a borracha nitrílica conhecida como NBR (acrilonitrila-butadieno). Outros produtos que também utilizam acrilonitrila na sua produção são a adiponitrila e a acrilamida.

Em 2010, a produção mundial de acrilonitrila ultrapassou seis milhões de toneladas e foi projetado um crescimento anual de 3,7% até 2018, impulsionado principalmente pela demanda das resinas ABS e SAN. A Unigel é a única empresa produtora de acrilonitrila em todo Hemisfério Sul. Sua fábrica é totalmente integrada ao complexo petroquímico de Camaçari/BA, o maior do país, fornecendo esse produto para o mercado nacional e exportando-o para a América Latina, Europa e Ásia.

O processo da Sohio, empregado na maioria das empresas, consiste na amoxidação do propeno em presença de amônia e ar, em um reator de leito fluidizado. Os catalisadores utilizados são molibdatos contendo bismuto, ferro, níquel, cobalto e promotores (cromo, magnésio, potássio, cério, fosforo, boro, cério, antimônio e manganês) dispersos em sílica (CESPI *et al.*, 2014).

Na produção de acrilonitrila ocorrem reações que levam à formação de coprodutos como o ácido cianídrico e a acetoneitrila. O desenvolvimento de catalisadores tem possibilitado o aumento de rendimento em acrilonitrila, minimizando a formação destes coprodutos. Isso tem sido possível a partir de esforços desenvolvidos na modificação de catalisadores, com uso de promotores ou em melhorias no processo de fabricação. Drenski *et al.* (1990), Paporizos *et al.* (1992) e Brazdil *et al.* (2012) identificaram a presença de diversos metais como agentes promotores de catalisadores usados na obtenção da acrilonitrila. Entretanto, a ação desses

promotores ainda não está completamente esclarecida e os trabalhos relatam apenas os efeitos dos promotores que aumentaram a seletividade ao produto principal.

A reação de amoxidação ocorre através do catalisador multicomponente, em que a fase ativa molibdênio-bismuto, é regenerada com oxigênio, presente na superfície do catalisador (GRASSELLI, 1999). O cromo e o antimônio vêm sendo utilizados como promotores dos catalisadores de amoxidação para manter o oxigênio na superfície deste sólido; o primeiro metal, em catalisadores de óxidos multimetálicos e, o segundo, nos óxidos duplos. Diante disto, a substituição do cromo por antimônio em catalisadores multimetálicos pode ser uma alternativa promissora para aumentar a seletividade em acrilonitrila.

A melhoria da seletividade do catalisador para a produção da acrilonitrila é de grande importância para as empresas, no momento em que a demanda destes produtos tende a aumentar com a possível instalação de novas plantas de ABS e SAN no Polo Industrial de Camaçari.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores de óxidos metálicos, promovidos com antimônio, destinados à produção de acrilonitrila a partir da reação de amoxidação do propeno.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar catalisadores de óxidos metálicos (molibdênio, bismuto, ferro, níquel e cério) contendo antimônio e cromo como promotores.
- Caracterizar os catalisadores preparados por fluorescência de raios X, difração de raios X, termogravimetria, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e medida da área superficial específica e do volume de poros.
- Avaliar os catalisadores em unidade de bancada visando estudar o efeito do promotor antimônio, em substituição ao cromo, sobre a conversão e seletividade à acrilonitrila.
- Analisar os produtos da reação utilizando cromatografia a gás e titulometria.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é composto de mais quatro capítulos, além desta introdução, das referências bibliográficas e dos apêndices.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do tema estudado. Inicialmente são apresentados históricos, aplicações e propriedades da acrilonitrila. Em seguida, descrevem-se os processos para síntese da acrilonitrila com ênfase na amoxidação. Por fim, são apresentados catalisadores para amoxidação do propeno mostrando o efeito da adição de promotores neles.

O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores, bem com os métodos utilizados para caracterização dos mesmos, a unidade do teste catalítico e a análise química.

O Capítulo 4 inclui os resultados. Primeiramente são apresentados os resultados e discussão sobre as caracterizações dos catalisadores. Posteriormente faz-se a avaliação dos catalisadores preparados através dos testes catalíticos na reação de amoxidação do propeno.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas neste trabalho e as sugestões de temas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

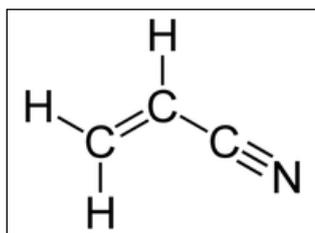
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido à grande variedade de processos e catalisadores de amoxidação do propeno, torna-se essencial um estudo detalhado de suas características. Dessa forma, o objetivo desse capítulo é apresentar uma revisão da literatura sobre os catalisadores utilizados na reação para produzir acrilonitrila. Inicialmente, apresenta-se a acrilonitrila, com suas propriedades, mercado e aplicações. Em seguida, são descritos os processos para síntese da acrilonitrila, enfatizando o processo de amoxidação. Por fim, são apresentados os catalisadores para amoxidação do propeno, com foco nos efeitos da adição de promotores.

2.1 ACRILONITRILA, DERIVADOS E MERCADO

A acrilonitrila (AN) é um composto químico com a fórmula molecular C_3H_3N . Sua estrutura molecular consiste em um grupo vinil ligado a um grupo nitrila, como apresentado na Figura 1.

Figura 1. Estrutura química da acrilonitrila.



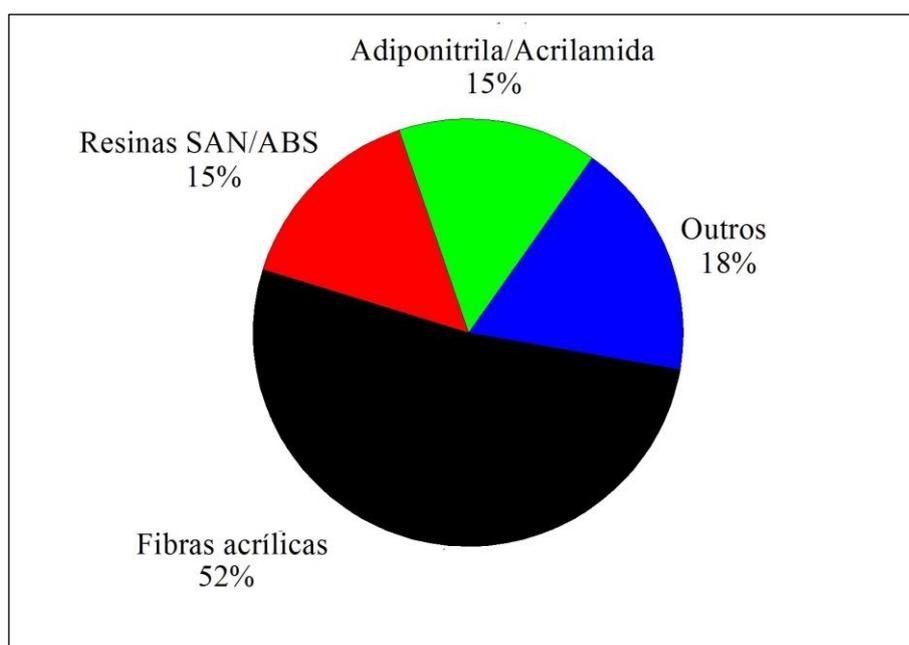
Como intermediário químico, a acrilonitrila é usada na síntese de diversos produtos. A Figura 2 mostra uma distribuição percentual das aplicações mais usuais. A produção das fibras acrílicas corresponde a 52% da utilização da acrilonitrila, empregadas na indústria têxtil, na produção de fibras sintéticas, na confecção de cobertores, agasalhos e roupas entre outras. As propriedades deste polímero incluem alta resistência a solventes e elevada resistência à tração após estiramento (KARMAKAR, 1999).

A produção das resinas SAN/ABS corresponde a 15% da utilização da acrilonitrila. As resinas ABS são termoplásticos constituídos de acrilonitrila, butadieno e estireno; através da

variação das proporções destas matérias-primas, obtêm-se vários tipos de resina ABS para atender a uma variedade de aplicações, tais como componentes de veículos de transporte, utensílios domésticos e máquinas de escritório. Por outro lado, as resinas SAN, constituídas por estireno e acrilonitrila, são utilizados em diversos usos domésticos como ventiladores, pratos, batedeiras, entre outros (BRASKEM, 2013).

Outra aplicação da acrilonitrila é na produção de adiponitrila e acrilamida com 15% da utilização da acrilonitrila. A adiponitrila é um composto intermediário na produção do Nylon 66, na forma de fibras que é largamente utilizado na confecção de roupas, tapetes, tecidos e pneus, entre outras (GUEDES, 1993). A acrilamida é usada na produção de materiais tais como a poliacrilamida, sendo também utilizada em tintas, em flocculantes no tratamento de águas e também na produção de plásticos (ACRILAMIDA, 2014).

Figura 2. Principais aplicações da utilização da acrilonitrila (ACRYLONITRILE, 2014).

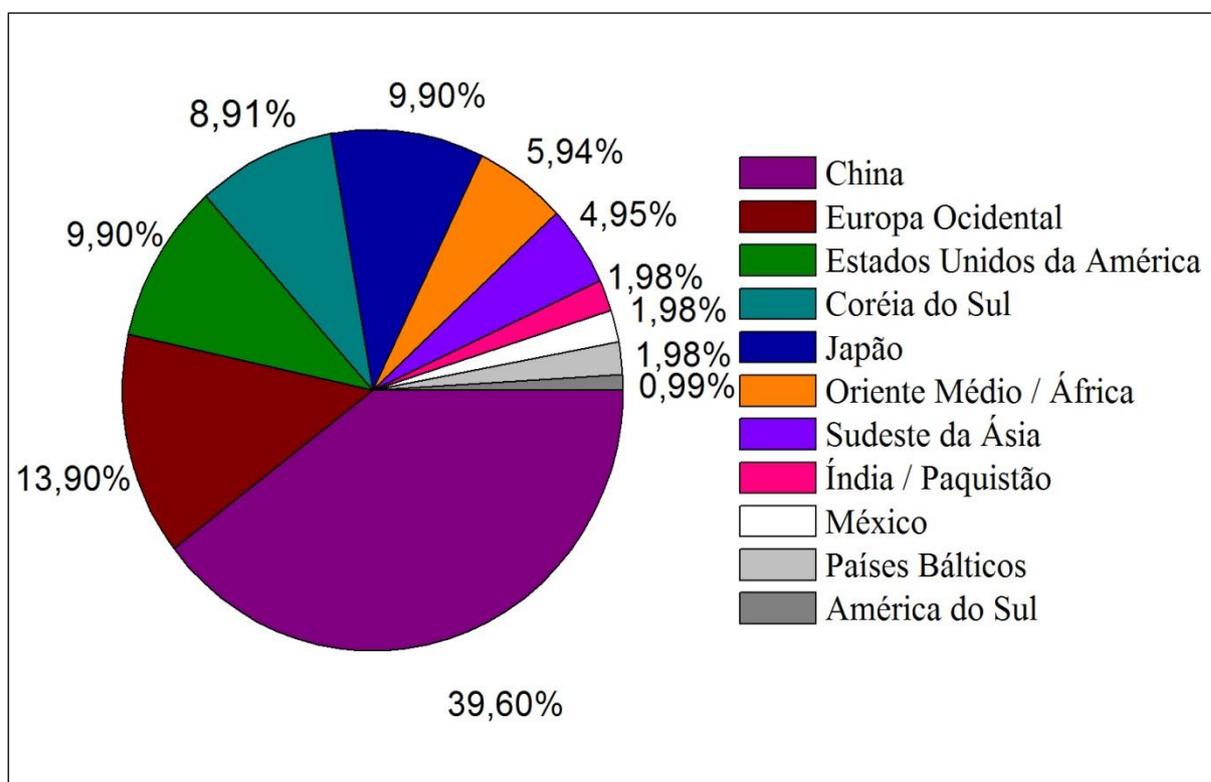


18% da utilização da acrilonitrila correspondem à produção de borracha nitrílica (NBR), fibras de carbono e outros materiais. A borracha nitrílica é constituída pelo copolímero butadieno-acrilonitrila, com teor de acrilonitrila variando normalmente entre 20 e 45% (BRASKEM, 2002). As fibras de carbono são empregadas nos mais diversos setores da atividade humana, tais como nas indústrias automobilística, de materiais esportivos e

medicinais, possuindo a característica de ser altamente resistente em altas temperaturas (CARVALHO *et al.*, 1999).

Os maiores consumidores de acrilonitrila são os países asiáticos, destacando-se a China. O Estados Unidos da América ainda é o maior exportador de acrilonitrila, mas nos últimos anos sua participação nominal tem diminuído, devido ao crescimento do consumo da Ásia (ACRYLONITRILE, 2014). A Figura 3 mostra o consumo mundial de acrilonitrila no ano de 2013.

Figura 3. Consumo mundial de acrilonitrila em 2013 (ACRYLONITRILE, 2014).



A China é responsável por 39,6% do consumo mundial da acrilonitrila; a Europa Ocidental é responsável por 13,9%, os Estados Unidos da América e o Japão por 9,9% cada e a Coréia do Sul por 8,91%. A maioria das aplicações da acrilonitrila nesses países é como monômero para obter produtos como fibras acrílicas e como monômeros modificados na manufatura de resinas de ABS e SAN.

A Unigel, localizada no complexo petroquímico no município de Camaçari-BA, é a única empresa da América Latina que produz acrilonitrila. A empresa tem a capacidade de

produção de 100.000 toneladas por ano, atendendo a todo mercado nacional e exportando cerca de metade desta produção para os demais países da América Latina e da Europa e Ásia (UNIGEL, 2014).

A Braskem e a empresa alemã Styrolution anunciaram que a fábrica de copolímeros de ABS e SAN a ser construída pelas duas companhias será localizada no Polo Industrial de Camaçari-BA. O projeto, ainda sujeito à conclusão de uma análise de viabilidade econômica, prevê a produção de 100 mil toneladas anuais dos dois insumos, utilizados na fabricação de automóveis, produtos da linha branca e eletroeletrônicos, embalagens alimentícias e utensílios de cozinha, entre outros itens (MAGNABOSCO, 2014). O aumento da produção da acrilonitrila, devido à otimização do processo na Unigel é importante no momento em que a demanda por estes produtos tende a aumentar.

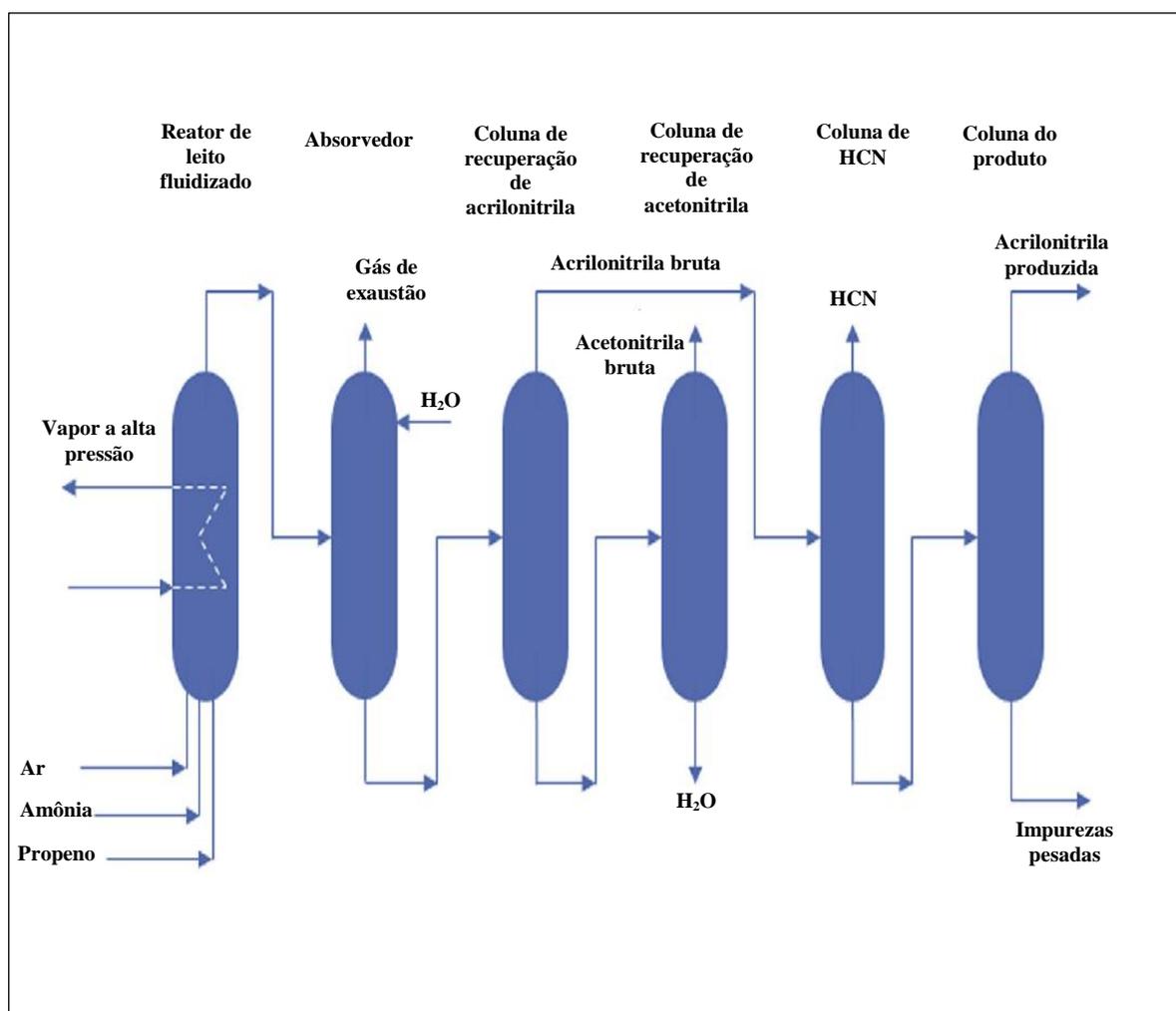
2.2. HISTÓRICO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ACRILONITRILA

A acrilonitrila foi descoberta em 1843, por Ferdinand Redtenbacher e foi sintetizada cinquenta anos mais tarde por Charles Moureu, sendo usada inicialmente apenas com interesse laboratorial na produção de borracha sintética (SCHAECHTER, 2009).

No início dos anos 1940, a acrilonitrila foi produzida industrialmente na Alemanha e nos Estados Unidos da América. Os primeiros processos desenvolvidos foram baseados na desidratação catalítica de cianidrina de etileno, produzida a partir de óxido de etileno e de ácido cianídrico. O aumento da demanda por fibras acrílicas, por volta de 1950, estimulou os esforços para desenvolver novas tecnologias de produção de acrilonitrila. Isto resultou no desenvolvimento de um processo em fase vapor, por oxidação seletiva de propeno e de amônia, normalmente referido como o processo de amoxidação do propeno (BRAZDIL, 1991). Em 1960 foi industrializado, com êxito, o processo de amoxidação do propeno, desenvolvido pela *The Standard Oil Company* (Sohio). Esse processo permitiu obter acrilonitrila de baixo custo e de alta pureza, com redução do custo do processo. Os demais métodos de produção da acrilonitrila ficaram, então, ultrapassados. Na década de sessenta, mais de 90% da acrilonitrila do mundo foi produzida pelo processo desenvolvido pela Sohio (THE SOHIO ACRYLONITRILE PROCESS, 1996). Uma segunda planta, utilizando o mesmo processo, foi instalada no Japão, em 1962 (KUNNI, 1969).

O processo empregado pela Unigel é o mesmo desenvolvido pela *The Standard Oil Company*, onde consiste em um reator de leito fluidizado contendo catalisador de óxidos mistos. Neste reator, são alimentados ar, propeno e amônia para produzir acrilonitrila (GRASSELLI, 1999). Os coprodutos (HCN e acetonitrila) são separados através das colunas de separação. A Figura 4 mostra o esquema do processo.

Figura 4. Esquema mostrando o processo Sohio (CESPI *et al.*, 2014).



Os efluentes aquecidos do reator de leito fluidizado são resfriados, em contracorrente, numa torre de absorção e a acrilonitrila é separada dos gases contendo nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarbonetos que não reagiram, que são destinados à exaustão. A amônia que não reagiu é logo neutralizada com ácido sulfúrico, produzindo sulfato de amônia.

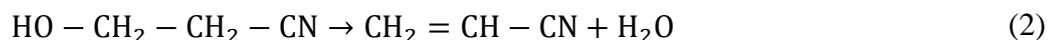
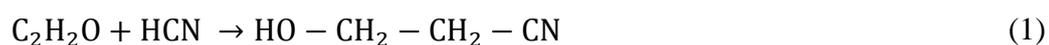
A solução contendo acrilonitrila passa por uma coluna de recuperação, onde a corrente de topo (acrilonitrila bruta e ácido cianídrico) é alimentada na coluna de HCN para separar o ácido cianídrico da acrilonitrila seca. A corrente de fundo (acetonitrila e água) é enviada a uma coluna de recuperação, onde obtém-se acetonitrila bruta. Por fim, a acrilonitrila purificada é obtida em uma última coluna onde as impurezas são retiradas.

Os coprodutos principais são o ácido cianídrico e a acetonitrila; o ácido cianídrico é usado na fabricação de metacrilatos enquanto a acetonitrila é tratada para ser usada como solvente.

2.3. PROCESSOS DE SÍNTESE DA ACRILONITRILA

Antes do processo Sohio, existem outras rotas tecnológicas que foram desenvolvidas para produção da acrilonitrila, como o uso do óxido de etileno e de ácido cianídrico.

Quando se utiliza o óxido de etileno e o ácido cianídrico para se obter a acrilonitrila, o processo pode ser conduzido através de duas etapas. Na primeira, obtém-se uma solução de eteno-cianidrina, que é posteriormente desidratada para formar acrilonitrila de alta pureza. A reação é representada pelas Equações 1 e 2 (THE SOHIO ACRYLONITRILE PROCESS, 1996).



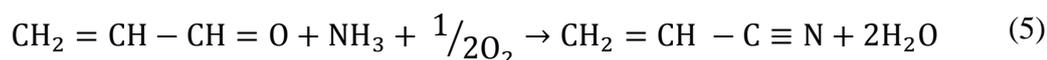
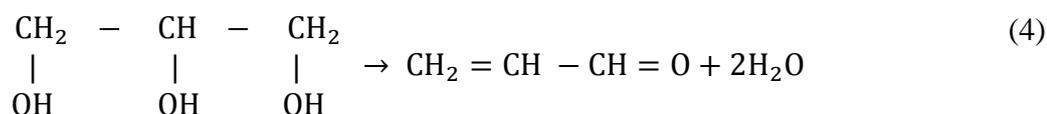
No caso do processo envolvendo ácido cianídrico e acetileno, são empregados catalisadores sólidos (platina) a 300-380 °C, como mostrado na Equação 3 (MOFFAT *et al.*, 1973).



Atualmente, a produção da acrilonitrila é obtida pela amoxidação do propeno, usando o processo desenvolvido pela Sohio e outros similares desenvolvidos a partir deste (Asaki, Monsanto, Sinopec). Os processos de tais companhias diferem na modificação do catalisador ou no processo.

Uns dos processos alternativos em estudo para síntese da acrilonitrila é a amoxidação do propano, com o objetivo da viabilidade do processo. Os catalisadores são baseados em uma mistura de óxidos de molibdênio, vanádio, telúrio e nióbio (Mo-V-Te-Nb) e a tecnologia utilizada é a mesma da amoxidação do propeno (YU *et al.*, 2014; ISHCENKO *et al.*, 2014).

Outro processo alternativo envolve a utilização da glicerina como reagente. Esta é um coproduto do biodiesel, que possui baixo valor de mercado. Este processo também contribui para aumentar a variedade de destinação do glicerol (MOTA, 2006; CASILDA *et al.*, 2010; LIEBIG *et al.*, 2013). Neste processo, a glicerina é desidratada, originando a acroleína, que pode ser utilizada na reação com a amônia e oxigênio (amoxidação da acroleína) para a obtenção da acrilonitrila, como mostram as Equações 4 e 5.

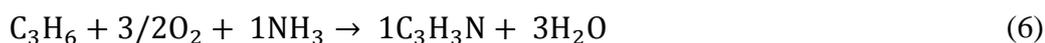


Os catalisadores utilizados na síntese da acrilonitrila, a partir da glicerina, são baseados em óxidos de vanádio e antimônio suportado em alumina que permitem a conversão da glicerina em acrilonitrila, durante as etapas de desidratação e a oxidação (CASILDA *et al.*, 2009).

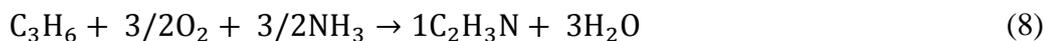
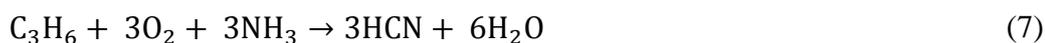
2.4. OBTENÇÃO DA ACRILONITRILA VIA AMOXIDAÇÃO DO PROPENO

A amoxidação do propeno é um processo oxidativo, no qual uma mistura de amônia, oxigênio e olefinas geram nitrilas e água. A reação é altamente exotérmica ($\Delta_r H_0 = -515 \text{ kJ/mol}$) e ocorre em fase gasosa. Os catalisadores mais utilizados são baseados em

sílica e em óxidos mistos, mais comumente óxidos de molibdênio e bismuto, além de óxidos de ferro e cobalto, em menor proporção. A reação de amoxidação é conduzida em temperaturas entre 350 e 500°C e pressões entre 1 e 3 atm em reatores de leito fluidizado (GRASSELLI, 1985; BELGACEM *et al.*, 1994; DIMIAN *et al.*, 2008; PUDAR *et al.*, 2010). A reação principal da amoxidação do propeno, que envolve a formação da acrilonitrila, é dada pela Equação 6.



Além da formação da acrilonitrila, a amoxidação do propeno favorece a formação de dois subprodutos com interesse industrial: o ácido cianídrico (HCN) e a acetonitrila (ACN), cuja formação pode ser expressa pelas Equações 7 e 8, respectivamente. Foi observado (DIMIAN *et al.*, 2008) que a quantidade de ácido cianídrico é sempre superior à de acetonitrila.



Entretanto, a depender das necessidades do mercado, pode-se aumentar ou diminuir a quantidade de ácido cianídrico ou de acetonitrila formados, modificando o catalisador ou adicionando um álcool durante a reação de amoxidação. Verifica-se, portanto, uma flexibilidade desse processo. Apesar de vasta pesquisa na literatura científica, não foram identificados publicações em periódicos que abordem essa flexibilidade. No entanto, em relação às patentes, existe uma grande disponibilidade de trabalhos que abordam esse tema (ICHIHASHI *et al.*, 1973; BRAZDIL *et al.*, 1984; PAPARIZOS *et al.*, 1992).

Na patente concedida a PAPARIZOS *et al.* (1992), é proposto um novo processo que visa a aumentar o rendimento em subprodutos (ácido cianídrico e/ou acetonitrila) durante a fabricação da acrilonitrila. Para obter um aumento do rendimento dos subprodutos, adiciona-se um álcool (metanol ou etanol) junto com a carga de hidrocarboneto (propeno) no reator de leito fluidizado.

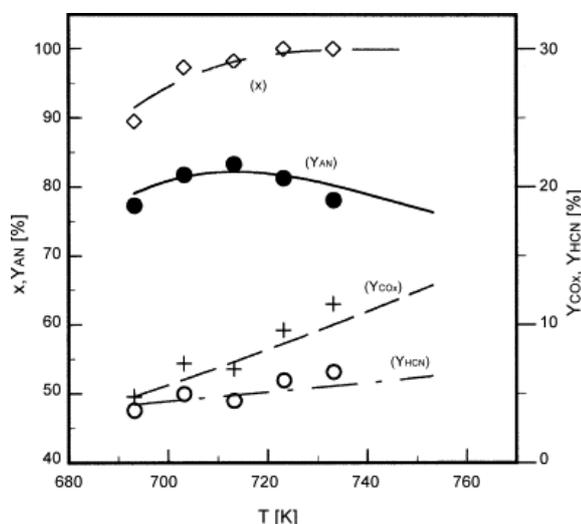
Outras reações secundárias também podem acontecer durante a amoxidação do propeno. Essas reações ocorrem na ausência da amônia e favorecem a formação do ácido acrílico, da acroleína e do monóxido de carbono e dióxidos de carbono, como apresentado nas Equações 9 a 12, respectivamente. Para reduzir a formação dos produtos indesejáveis utiliza-se excesso de amônia.



Os fatores que influenciam no rendimento em acrilonitrila, pela reação da amoxidação do propeno - a temperatura da reação, a razão molar ar/propeno e a razão molar amônia/propeno - são determinantes na quantidade da acrilonitrila formada, conforme constatado nos trabalhos de Hutchings, *et al.* (1991), Holmberg, *et al.* (2004), Hu *et al.* (2007).

Hu *et al.* (2007) estudaram o efeito da temperatura sobre o rendimento da acrilonitrila na reação da amoxidação do propeno. A faixa de temperatura estudada foi de 407 a 487 °C (680 a 760 K). Foi observado que, em temperaturas baixas, o rendimento foi mais baixo, pois a velocidade da reação era lenta. Por outro lado em temperaturas mais elevadas, observou-se uma superoxidação e uma diminuição do rendimento em acrilonitrila. Constatou-se, também, que temperaturas altas provocam um aumento de óxidos de carbono de forma progressiva, como pode ser observado na Figura 5.

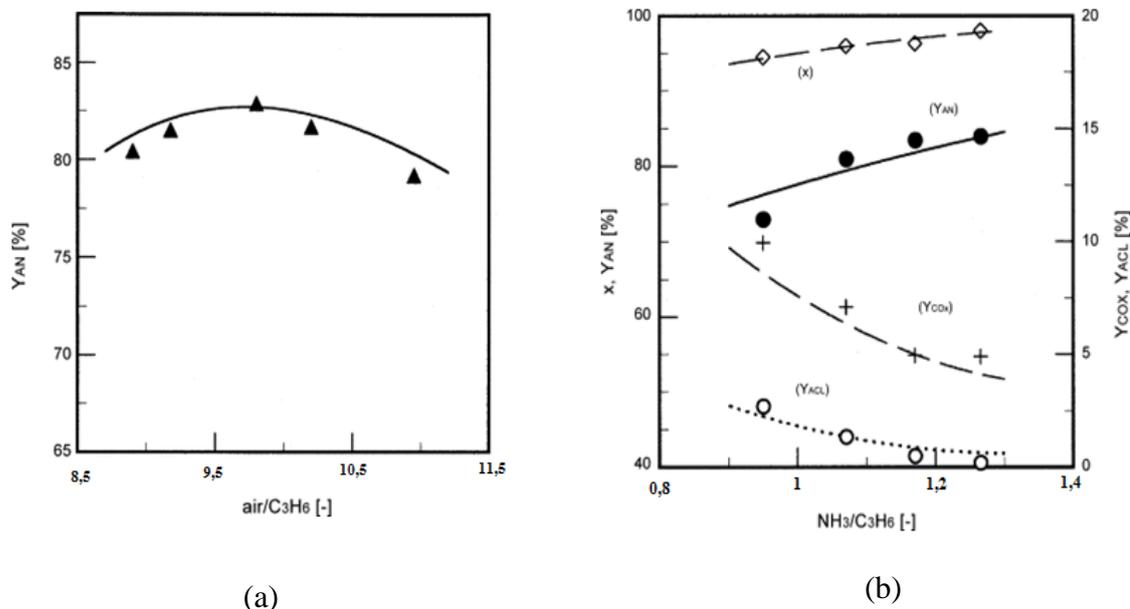
Figura 5. Conversão do propeno (x) e rendimento em acrilonitrila (Y_{AN}), em óxidos de carbono (Y_{COX}) e em ácido cianídrico (Y_{HCN}) em função da temperatura (HU *et al.*, 2007).



Holmberg *et al.* (2004) também estudaram o efeito da temperatura sobre a reação de amoxidação do propeno e propano. Na amoxidação do propeno, foi obtida uma seletividade mais alta em 420 °C. Outro trabalho que estudou-se o efeito da temperatura foi desenvolvido por Hutchings *et al.* (1991) na faixa 187 a 460°C, nessa reação. O produto principal obtido foi acrilonitrila com seletividade de 73%, em 400°C.

O efeito das razões molares entre ar/propeno e amônia/propeno na obtenção do produto, que também é relevante para síntese da acrilonitrila, foi estudado por Hu *et al.* (2007), ilustrado na Figura 6. A proporção molar ar/propeno de 7,5 foi suficiente para que a reação principal produzisse acrilonitrila, uma vez que 1,5 mols de oxigênio reagem com 1 mol de propeno. Devido à existência de reações laterais, a razão molar ar/propeno é normalmente mantida entre 10 e 10,5. A Figura 6 (a) mostra o efeito da razão molar ar/propeno no rendimento da acrilonitrila. Nota-se que a proporção ar/propeno ideal é 9,5/10 mols. Na proporção molar amônia/propeno, observa-se que a presença da amônia, em maior quantidade favorece a produção de substâncias contendo grupos nitrila, especialmente a acrilonitrila, e desfavorece a formação de produtos como óxidos de carbono (CO e CO₂), acroleína e ácido acrílico. O aumento do rendimento em acrilonitrila e a diminuição do rendimento em óxidos de carbono pode ser visto na Figura 6 (b). Foi constatado que a proporção molar amônia/propeno mais adequada é de 1,1-1,2.

Figura 6. (a) Rendimento em acrilonitrila (Y_{AN}) em diversos valores de razão molar ar/propeno. (b) Conversão do propeno (x) e rendimento em acrilonitrila (Y_{AN}), em monóxido mais dióxido de carbono (Y_{COx}) e em ácido cianídrico (Y_{HCN}) em função da razão molar amônia/propeno (HU *et al.*, 2007).



2.5. CATALISADORES EMPREGADOS NA AMOXIDAÇÃO DO PROPENO

Os catalisadores empregados na amoxidação de propeno são formados por combinação de óxidos, contendo pelo menos dois metais. Eles devem ser multifuncionais e possuírem propriedades redox. Os catalisadores atualmente utilizados, em processos comerciais contêm molibdênio, bismuto, ferro, níquel, cobalto e outros elementos como promotores (cromo, magnésio, potássio, cério, fosforo, boro, cério, antimônio e manganês) (CESPI, *et al.*, 2014).

O primeiro catalisador desenvolvido para esta reação foi o fosfomolibdato de bismuto ($\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$) recoberto por antimoniato de urânio ($\text{USb}_3\text{O}_{10}$) ou antimoniato de ferro (FeSbO_4). Esses catalisadores continham pequenas quantidades de outros elementos e eram suportados em sílica (GRASSELLI *et al.*, 1969; GATES, 1979). Em 1978, foram desenvolvidos, pela companhia Sohio, catalisadores de molibdato de bismuto mais complexos com propriedades superiores (mais seletivos), com composição de

$\text{Co}_6^{2+}\text{Ni}_2^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Bi}^{3+}(\text{MoO}_4)_{12}\text{O}_{12}$, contendo pequenas quantidades de fósforo e do potássio (GATES, 1979).

Desde a implementação deste processo, o desenvolvimento de catalisadores de molibdato de bismuto tem possibilitado o aumento do rendimento em acrilonitrila. Isso tem sido possível devido a mudanças na formulação de catalisadores ou melhorias no processo de fabricação. Foram introduzidos diversos elementos, tais como níquel, cobalto, cromo, manganês e zinco entre outros, com o objetivo de obter um catalisador multicomponente de molibdato de bismuto mais eficiente. A Tabela 1 exemplifica alguns dessas patentes.

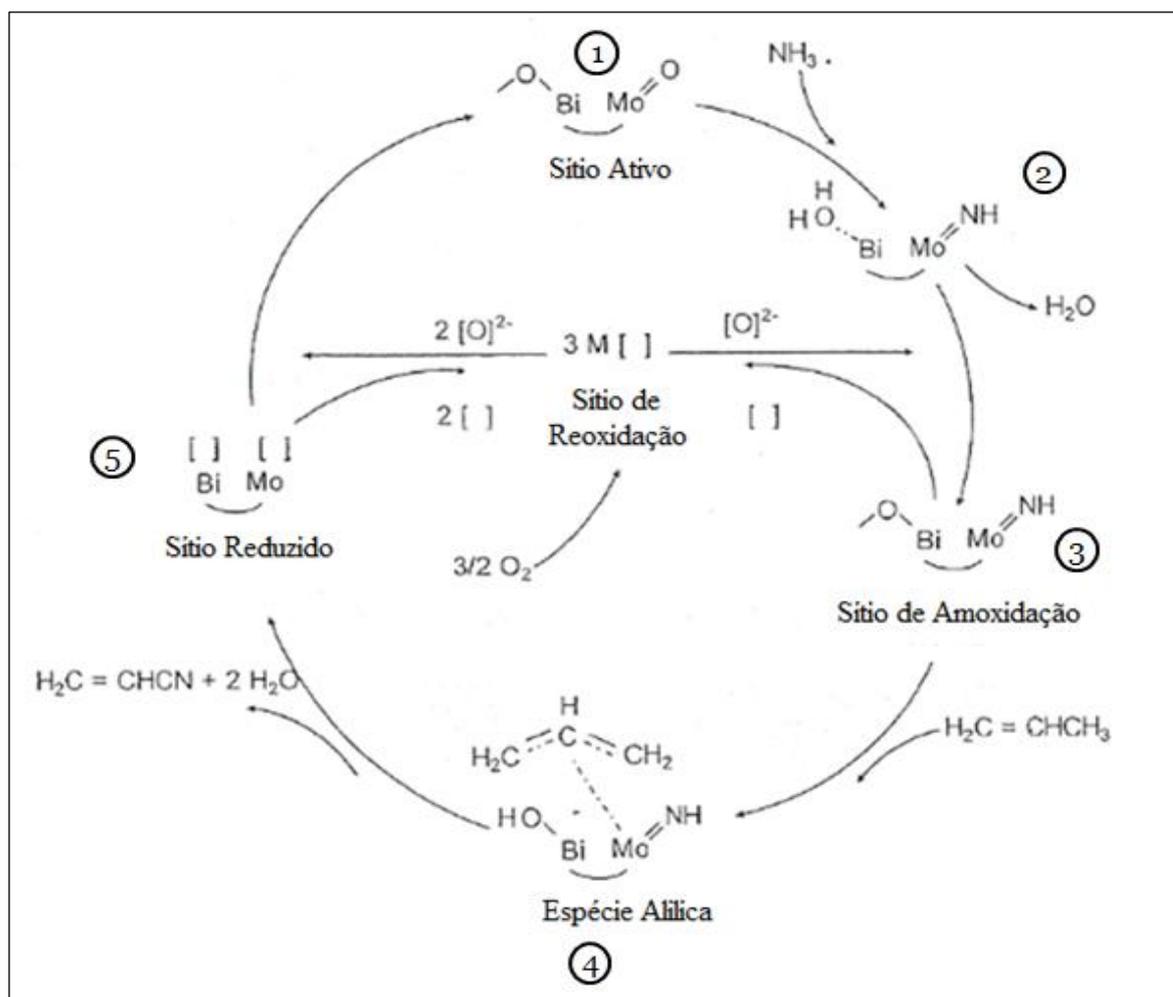
Tabela 1. Patentes com tecnologias para aumentar a produção de acrilonitrila.

Tecnologia	Seletividade em acrilonitrila (%)	Referência
Catalisador composto por molibdênio, bismuto, níquel ou cobalto e cromo para reação de amoxidação de olefinas.	78,8	Grasselli, <i>et al.</i> , 1976
Catalisador contendo molibdênio, bismuto, níquel ou cobalto, manganês, magnésio, zinco, e cádmio para acrilonitrila.	80,2	Grasselli, <i>et al.</i> , 1980
Catalisador de óxidos de molibdênio, bismuto, ferro, cobalto, níquel, cromo potássio com diversos promotores para acrilonitrila.	83,2	Paparizos, <i>et al.</i> , 1992
Catalisador de óxidos de molibdênio, bismuto, ferro, cobalto, níquel e cromo para acrilonitrila.	84,8	Drenski, <i>et al.</i> , 1998
Catalisador que contém óxido de molibdênio, bismuto, ferro, cério com diversos promotores para acrilonitrila.	89,7	Brazdil, <i>et al.</i> , 2012

A amoxidação do propeno requer que o catalisador multicomponente de molibdato de bismuto seja capaz de ativar o propeno para a abstração de um hidrogênio, seguido da inserção da amônia e subsequente rearranjo das espécies adsorvidas na superfície ativa, com a

remoção de um segundo átomo de hidrogênio, culminando na dessorção da nitrila formada na superfície do catalisador. O catalisador reduzido neste processo é continuamente regenerado pelo oxigênio alimentado ao reator, que volta para o centro ativo do catalisador reconstituindo seu estado de oxidação original completamente oxidado. Deste modo, o ciclo da amoxidação é concluído. O mecanismo proposto por Grasselli (1999) está representado na Figura 7.

Figura 7. Esquema do mecanismo geral da amoxidação do propeno proposto por Grasselli (1999).

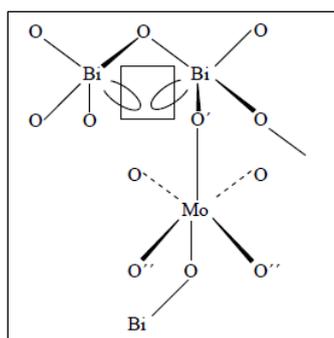


Desta maneira, o ciclo catalítico da amoxidação resume-se a uma molécula de propeno, uma de amônia e $3/2$ de oxigênio consumidas para a produção de uma molécula de acrilonitrila e três moléculas de água. O centro ativo [Bi-Mo] dos catalisadores é reconstituído à sua forma original completamente oxidada.

A etapa determinante da reação é a remoção do primeiro átomo de hidrogênio, para formar um radical alílico. Batist *et al.* (1974), Maatta (1988), Belgacem *et al.* (1994) e Pudar *et al.* (2010) sugeriram que os sítios responsáveis por essa remoção estão associados com as ligações Bi–O do catalisador, enquanto a formação da ligação C≡N envolve a interação da espécie alílica formada no sítio Mo=NH (imidomolibdênio). A próxima etapa de formação da nitrila envolve a remoção de hidrogênio, ligado à espécie alílica.

A Figura 8 mostra a estrutura do Bi-Mo no sítio catalítico do Bi₂MoO₆ presente no catalisador de molibdato de bismuto, em que O' representa a ligação Bi-O ativo, na abstração da espécie α-H e O'' representa a substituição do oxigênio por nitrogênio. Dois pares isolados de bismuto são capazes de dissociar oxigênio molecular (O₂) para o mecanismo de reoxidação (HANNA, 2004).

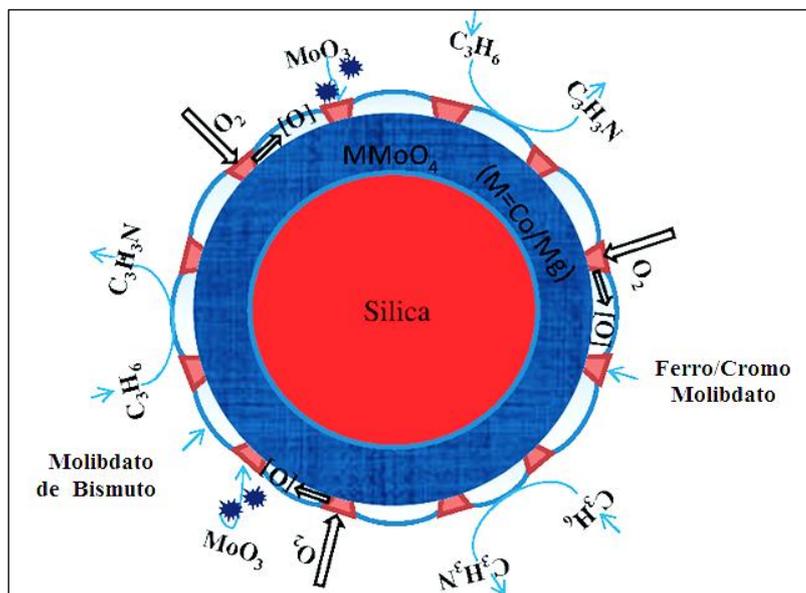
Figura 8. Sítio ativo Bi-Mo proposto por Hanna (2004).



Em processos industriais, os catalisadores multicomponentes de molibdato de bismuto empregados na amoxidação de hidrocarbonetos apresentam composições complexas de óxidos metálicos. Neste contexto, Paporizos *et al.* (1992) propuseram um catalisador multicomponente, com a formulação Mo₁₃Bi_{1,67}Fe_{2,0}Co_{5,2}Ni_{2,8}Cr_{1,0}O_x + 50% SiO₂.

Cada elemento químico da formulação do catalisador tem uma função específica na reação de amoxidação, de modo a favorecer a formação do produto desejado (a acrilonitrila). Os metais essenciais para promover a reação são molibdênio, bismuto, ferro, cobalto e/ou níquel e o cromo como promotor (WU, *et al.*, 2014). Para a melhor visualização dos elementos químicos envolvidos na formulação deste catalisador multicomponente, eles foram representados em um modelo esquemático mostrado na Figura 9 associado com a sua respectiva função.

Figura 9. Modelo esquemático do catalisador multicomponente proposto por Wu *et al.* (2014).



A função do molibdênio, na reação de oxidação, é quimissorver o propeno após a ativação da molécula de amônia com geração da espécie quimissorvida de Mo-NH criando os precursores da acrilonitrila (GRASSELLI, 1999).

Segundo Grasselli (1997) e Hanna (2004), a presença do bismuto no catalisador é de grande importância na reação. Na ausência do bismuto, todos os outros metais, considerados isoladamente ou em conjunto, são incapazes de catalisar a reação de amoxidação. A função do bismuto é ativar o propeno adsorvido através da remoção do hidrogênio (GRASSELLI, 1999). O bismuto é essencial para se obter um catalisador capaz de aumentar o rendimento da acrilonitrila (KUNIO *et al.*, 2004).

O ferro, através do par redox Fe^{3+/2+} é capaz de transferir oxigênio para o sítio ativo Bi-O-Mo, quando o metal está no estado de oxidação 3+. No estado de oxidação 2+, ele é capaz de adsorver o oxigênio gasoso, para transformá-lo em íon oxigênio (O²⁻). Entretanto, é muito difícil manter um número suficiente de sítios de Fe²⁺ na superfície do catalisador, em atmosfera oxidante. Dessa forma, são adicionados níquel, cobalto, magnésio e manganês para manter espécie Fe²⁺ nos catalisadores multifuncionais (WU, 2014). Segundo Sasaki (2000), o cromo (Cr^{3+/Cr²⁺}) atua como diluente estrutural do íon Fe³⁺ na matriz bismuto-molibdato no catalisador de amoxidação.

2.5.1 O Papel dos promotores nos catalisadores de a oxidação do propeno

Um dos grandes desafios do processo reacional está relacionado ao entendimento dos efeitos dos promotores sobre o mecanismo de formação da acrilonitrila. É conhecido (CIOLA, 1981) que os promotores possuem baixa ou nenhuma atividade catalítica, porém, ao serem adicionados em pequenas proporções ao catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas

Hagen (2006) dividiu os promotores em quatro grupos:

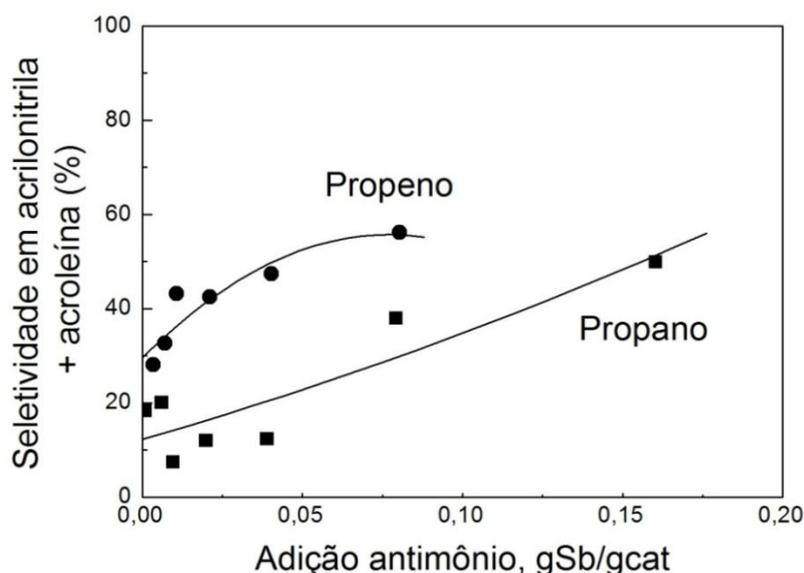
- i. Promotores estruturais, que aumentam a seletividade ao modificar a superfície do catalisador, de forma a favorecer uma determinada reação;
- ii. Promotores eletrônicos, que afetam a transferência de elétrons ao se dispersarem na fase ativa do catalisador;
- iii. Promotores texturais, que inibem o crescimento das partículas dos sítios ativos do catalisador, desfavorecendo a formação de partículas maiores e menos ativas durante a reação, e que aumentam a estabilidade térmica do catalisador;
- iv. Inibidores de desativação por envenenamento, que protegem a fase ativa contra o envenenamento pela ação de impurezas nos materiais de partida ou dos subprodutos formados.

Os promotores estruturais e eletrônicos são adequados para compor os catalisadores empregados na reação de amoxidação do propeno, com objetivo de aumentar a seletividade em acrilonitrila. Dentre os promotores estruturais, nota-se uma tendência no uso do cromo nos catalisadores industriais, conforme descrito em patentes (DRENSKI *et al.*, 1990; PAPANIZOS *et al.*, 1992; BRAZDIL *et al.*, 2012). Entretanto, alguns trabalhos (HALÁSZ *et al.*, 1989; STEEN *et al.*, 1997; MAGAGULA *et al.*, 1999; SASAKI, 2000), evidenciam que o catalisador que contém antimônio formando óxidos duplos apresentam uma elevada seletividade em acrilonitrila, representando assim, uma alternativa para a substituição do cromo por antimônio em catalisadores multicomponentes de molibdato de bismuto.

2.5.1.1 Catalisadores baseados em antimônio

Steen *et al.*(1997) estudaram a influência do teor de antimônio no catalisador de óxido de ferro-antimônio (FeSbO_4) na reação de amoxidação do propeno e do propano. Verifica-se que a seletividade a acrilonitrila e acroleína aumentaram com o aumento da quantidade de antimônio no catalisador. Este fato pode ser atribuído ao aumento da concentração de oxigênio na área superficial favorecendo o catalisador de oxidação e pode estar relacionado à presença do antimônio no catalisador. Através da Figura 10, observa-se que os catalisadores foi mais seletivo ao propeno em relação ao propano.

Figura 10. Seletividade dos catalisadores Fe-Sb com diferentes proporções de antimônio aos produtos da amoxidação acrilonitrila mais acroleína (STEEN *et al.*, 1997).



Magagula *et al.* (1999) prepararam catalisadores de óxido de ferro e antimônio (FeSbO_4) para a reação de a oxidação, avaliando a seletividade em acrilonitrila na conversão de propeno. Observou-se um aumento na seletividade a produtos indesejáveis como acroleína e a diminuição na conversão de propeno em tempos prolongados de uso; isto foi atribuído à falta de oxigênio na superfície do catalisador. Para aumentar a vida útil do catalisador, introduziu-se a recirculação com amônia e ar, sem a presença de propeno, recuperando-se o

catalisador reduzido com a adição do oxigênio, que proporcionou um aumento na seletividade a acrilonitrila e altas conversões de propeno.

Em um outro trabalho (SASAKI, 2000), estudou-se o efeito da adição de promotores sobre as propriedades do catalisador de ferro de antimonato (Fe.Sb-O/SiO_2) na reação de amoxidação, a fim de aumentar sua atividade e seletividade a acrilonitrila. A Tabela 2 resume os resultados obtidos neste trabalho. O catalisador em estudo foi representado pela Equação 13, em que Q_1 , Q_2 , X e Y representam os promotores.



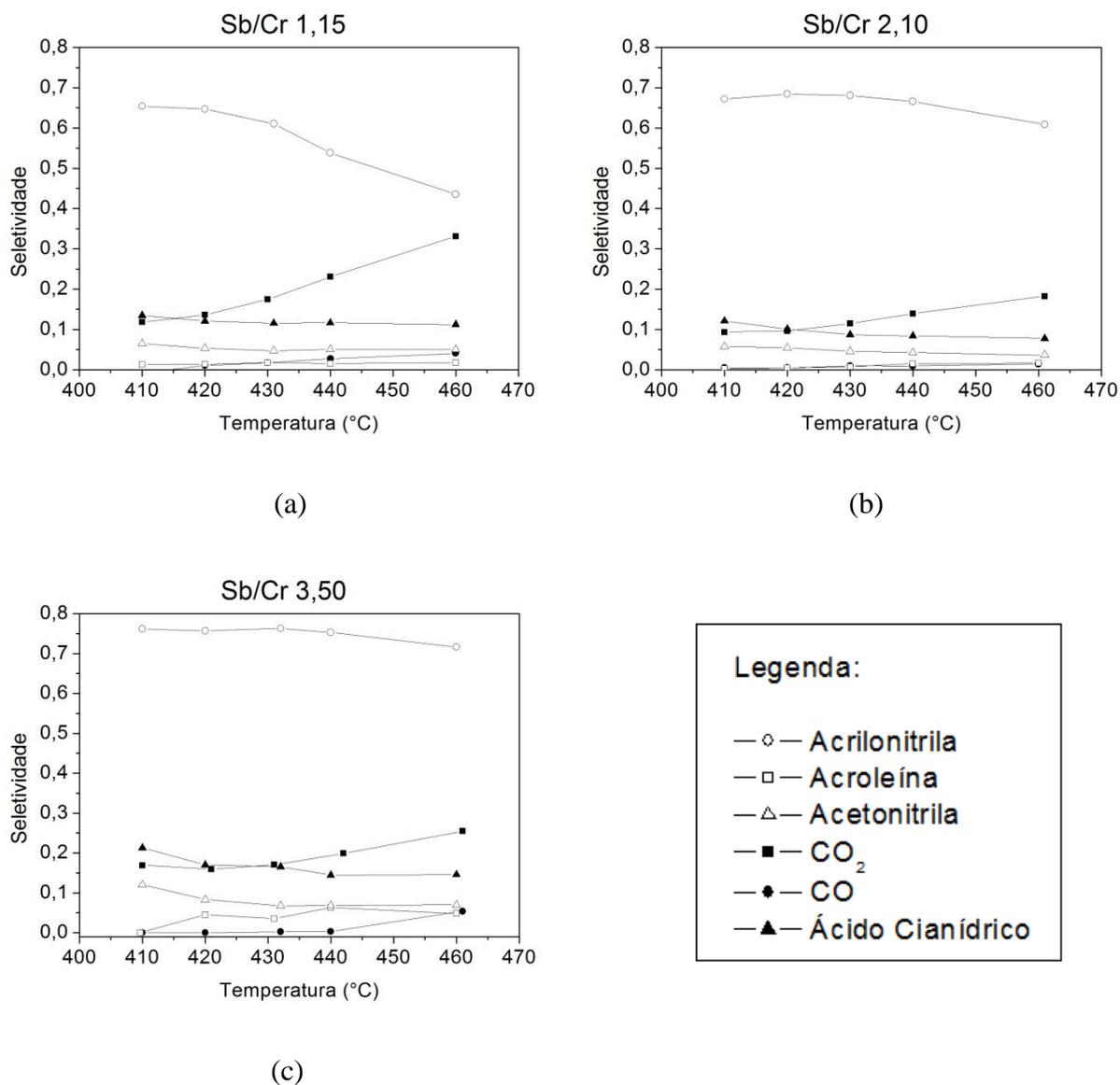
Tabela 2. Função dos promotores no catalisador de Fe-Sb (SASAKI, 2000).

Promotores	Funções
Q1: Ni, Co, Cu, Zn, Mg	Alteração da estrutura do tetróxido de antimônio
Q2: Al, Cr, Ce	Aumento da estabilidade térmica
X: V, Mo, W	Aumento da taxa de reação e estabilidade redox
Y: P, B, Te, Bi, K, Cs	Aumento da seletividade

Quando foram adicionados os elementos Q1 eles reagiram com o óxido de antimônio mudando a estrutura do tetróxido de antimônio (Sb_2O_4). Os elementos Q2 aumentaram a estabilidade térmica e também ajudaram na formação de cristais de tetróxido de antimônio. Os elementos X, quando foram adicionados, melhoraram a estabilidade redox do catalisador com um aumento na taxa de reação. Por outro lado, os elementos Y aumentaram a seletividade a acrilonitrila. O catalisador contendo Fe-Sb-[Cu, Mo, W, Te] levou a um rendimento em acrilonitrila de 88,3%, na reação de amoxidação do propeno.

A ação promotora do antimônio e cromo foi estudada por Castelli (2010), que preparou catalisadores de óxidos mistos de cromo e antimônio em diferentes proporções pelo método de coprecipitação. Observou-se que os catalisadores eram ativos e seletivos na formação de acrilonitrila. A Figura 11 mostra os resultados da seletividade do catalisador a acrilonitrila *versus* a conversão de propeno obtidos nesse trabalho. Pode-se observar que os

Figura 12. Seletividade a acrilonitrila, acroleína, acetonitrila, óxidos de carbono (CO_2 e CO) e cianeto de hidrogênio, dos catalisadores com razão de Sb / Cr (a) 1,15, (b) 2,10 e (c) 3,50 (CASTELLI, 2010).

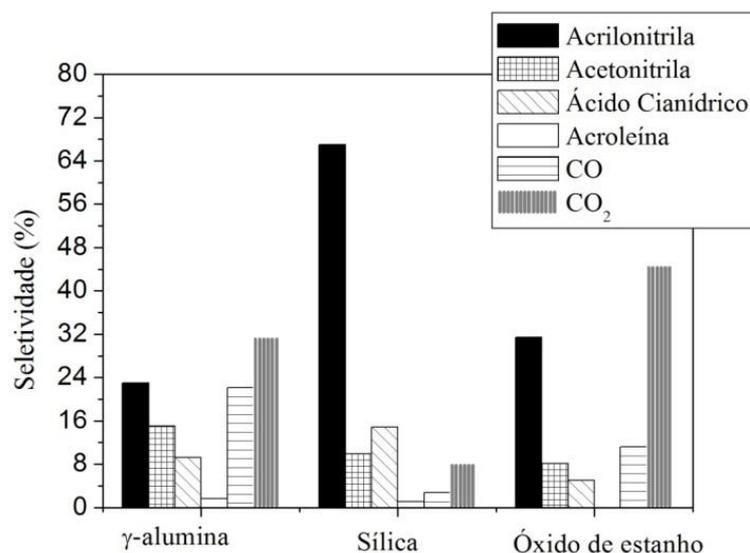


2.5.2 Suportes empregados nos catalisadores de a oxidação do propeno

Além dos estudos da composição dos metais principais e dos promotores utilizados nos catalisadores de amoxidação do propeno, foram desenvolvidos alguns trabalhos avaliando catalisadores com diferentes suportes, com o objetivo de melhorar o seu desempenho aumentando a seletividade a acrilonitrila.

No trabalho realizado por Catani *et al.* (2000) foi avaliado o efeito de diferentes suportes (sílica, γ -alumina e óxido de estanho) no desempenho do catalisador multimetálico $\text{Mo}_{18,6}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_{1,9}\text{Ni}_{4,6}\text{Co}_{9,7}$. A reação de amoxidação do propeno foi conduzida com 7,5% em volume de propeno, 10,4% em volume de amônia e 17,3% em volume de oxigênio, sobre catalisadores com diferentes suportes, em uma faixa de temperatura de 410 a 490°C. Observou-se que o suporte mais adequado foi a sílica, cuja catalisador apresentou aproximadamente 70% de seletividade a acrilonitrila, sendo observados baixos valores de seletividade aos produtos indesejáveis como acetonitrila, ácido cianídrico, acroleína, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Os suportes γ -alumina e óxido de estanho produziram catalisadores com seletividades a dióxido de carbono mais elevada, conforme pode ser observado na Figura 13.

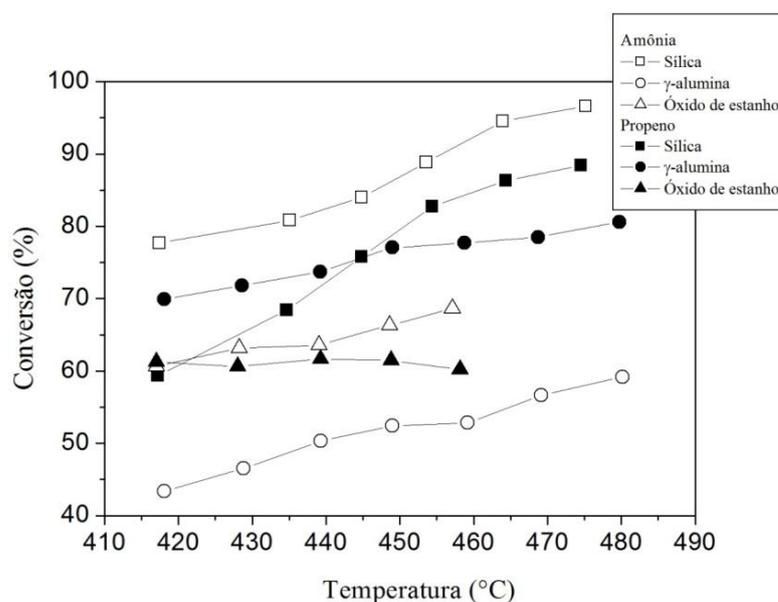
Figura 13. Seletividade dos catalisadores $\text{Mo}_{18,6}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_{1,9}\text{Ni}_{4,6}\text{Co}_{9,7}$ contendo os suporte de γ -alumina, sílica e óxido de estanho aos produtos das reações de amoxidação do propeno (CATANI *et al.*, 2000).



A Figura 14 mostra a conversão do propeno e da amônia na faixa de temperatura de 410 a 490°C sobre os catalisadores contendo Mo/Bi/Fe/Ni/ Co, em diversos suportes. O catalisador contendo sílica se apresentou estável em altas temperaturas e quimicamente resistente aos reagentes (propeno e amônia), mostrando atividade máxima de 97% no caso da

amônia e 87% no caso do propeno na temperatura de 475°C. por outro lado os suportes γ -alumina e óxido de estanho não permitiram se alcançar 85% de conversão em nenhuma das temperaturas.

Figura 14. Conversão do propeno (símbolo cheio) e amônia (símbolo vazio) obtidas sobre os catalisadores $\text{Mo}_{18,6}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_{1,9}\text{Ni}_{4,6}\text{Co}_{9,7}$ contendo os suporte de γ -alumina (\circ), sílica (\square) e óxido de estanho (\triangle) (CATANI *et al.*, 2000).



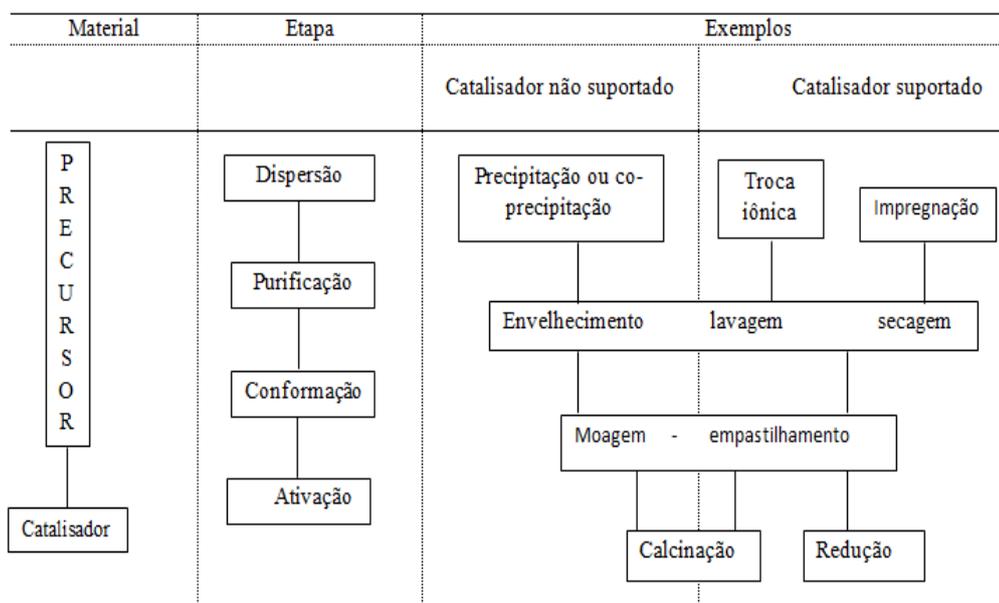
Rao *et al.* (1978) também estudaram as propriedades físico-químicas de diversos catalisadores multicomponentes de molibdato de bismuto suportados em sílica (50% $\text{Ni}_3\text{CO}_5\text{Fe}_3\text{BiPK}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{O}_{52,5}$ - 50% SiO_2), antes e após o uso na reação da amoxidação de propeno. Um parâmetro estudado foi a temperatura, pela técnica termogravimétrica, observando-se que o catalisador era termicamente estável até 1000°C; isto está associado ao uso da sílica como suporte no catalisador.

Segundo Zhang *et al.* (1994), a maioria dos catalisadores de amoxidação do propeno é suportada sobre sílica por adquirir maior resistência mecânica ao atrito nos reatores de leitos fluidizados.

2.5.3 Principais métodos de preparação dos catalisadores

A preparação de catalisadores sólidos envolve o conhecimento prévio de várias etapas, como a química dos precipitados, a química dos coloides, o equilíbrio iônico líquido-sólido, as operações de lavagem, a secagem, a moagem e a calcinação. Grande parte das etapas de preparação envolve um sólido que não é o catalisador propriamente dito, mas sim o seu precursor. O catalisador é obtido geralmente na última etapa do processo. A Figura 15 mostra o esquema geral de obtenção de catalisadores sólidos (CARDOSO, 1987).

Figura 15. Processo geral de obtenção de catalisadores sólidos (CARDOSO, 1987).



Na literatura podem ser encontrados vários métodos para preparação de catalisadores utilizados na reação de amoxidação do propeno, sendo os mais frequentes a impregnação e a coprecipitação.

No método de impregnação, utilizado por Brazdil *et al.* (2012) para obter catalisadores multimetálicos para oxidação do propeno, o suporte é mantido em contato com os componentes do catalisador em fase aquosa formando os óxidos mistos e, em seguida, é seco e calcinado.

O método de coprecipitação dos catalisadores de molibdatos multimetálicos contendo bismuto, ferro, cobalto, níquel, cromo e promotores sobre sílica, descrito por Paporizos *et al.*

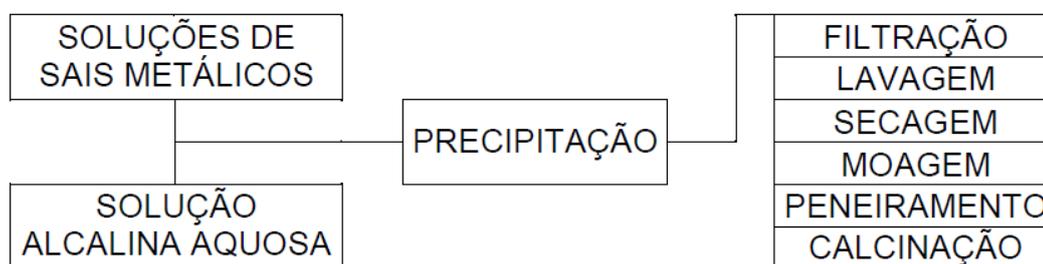
(2005), baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo o agente ativo ou seu precursor, o promotor e o suporte. No processo de coprecipitação, um sólido é formado a partir da solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado. Esse método é, em geral, o mais empregado para obter os catalisadores de a oxidação (GRASSELLI *et al.*, 1969; PAPANIZOS *et al.*, 2005; CASTELLI, 2010) os catalisadores de amoxidação são usualmente preparados por coprecipitação em fase aquosa a temperatura ambiente.

São preferidos sais solúveis em água para compor o sistema, sendo os nitratos, carbonatos ou oxalatos os mais adequados devido à facilidade de remoção dos ânions por aquecimento da massa do pré-catalisador resultante da precipitação.

Allen *et al.* (2001) estudaram um catalisador de óxidos duplos de antimônio e ferro para reação de amoxidação pelo método de precipitação, coprecipitação e uma mistura de óxidos. Os autores concluíram que os métodos de preparação foram adequados e que o método de coprecipitação apresentou uma maior área superficial com melhores desempenhos do catalisador.

O método de co-precipitação é uma das técnicas mais práticas e reprodutíveis na preparação de catalisadores baseados em óxidos mistos. Este método consiste em se precipitar simultaneamente dois ou mais íons metálicos do seio de uma solução geralmente aquosa (SOUZA, 2010). Após a formação do precipitado cristalino ou amorfo ou na forma outras etapas, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16. Etapas envolvidas no método de precipitação (SOUZA, 2010).



CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os métodos utilizados na preparação, caracterização e avaliação do desempenho dos catalisadores estudados. Na preparação, utilizou-se o método de coprecipitação para síntese dos catalisadores baseados em óxidos metálicos (molibdênio, bismuto, ferro, níquel, cério) com promotores de antimônio e cromo. A caracterização dos catalisadores foi conduzida por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), termogravimetria, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medida da área superficial específica e do volume de poros (método BET). Na avaliação do desempenho do catalisador, utilizou-se um reator de leito fixo na reação de amoxidação do propeno.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A pureza e a procedência dos reagentes utilizados na preparação das amostras são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Pureza e procedência dos reagentes usados na preparação do catalisador.

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	VETEC	98,0
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	97,0
Nitrato de bismuto III pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99,0
Nitrato de Cerio III hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99,0
Trióxido de cromo	CrO_3	VETEC	99,0
Trióxido de antimônio	Sb_2O_3	VETEC	99,5
Heptamolibdato de amônio	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99,0
Sílica	SiO_2	VETEC	-

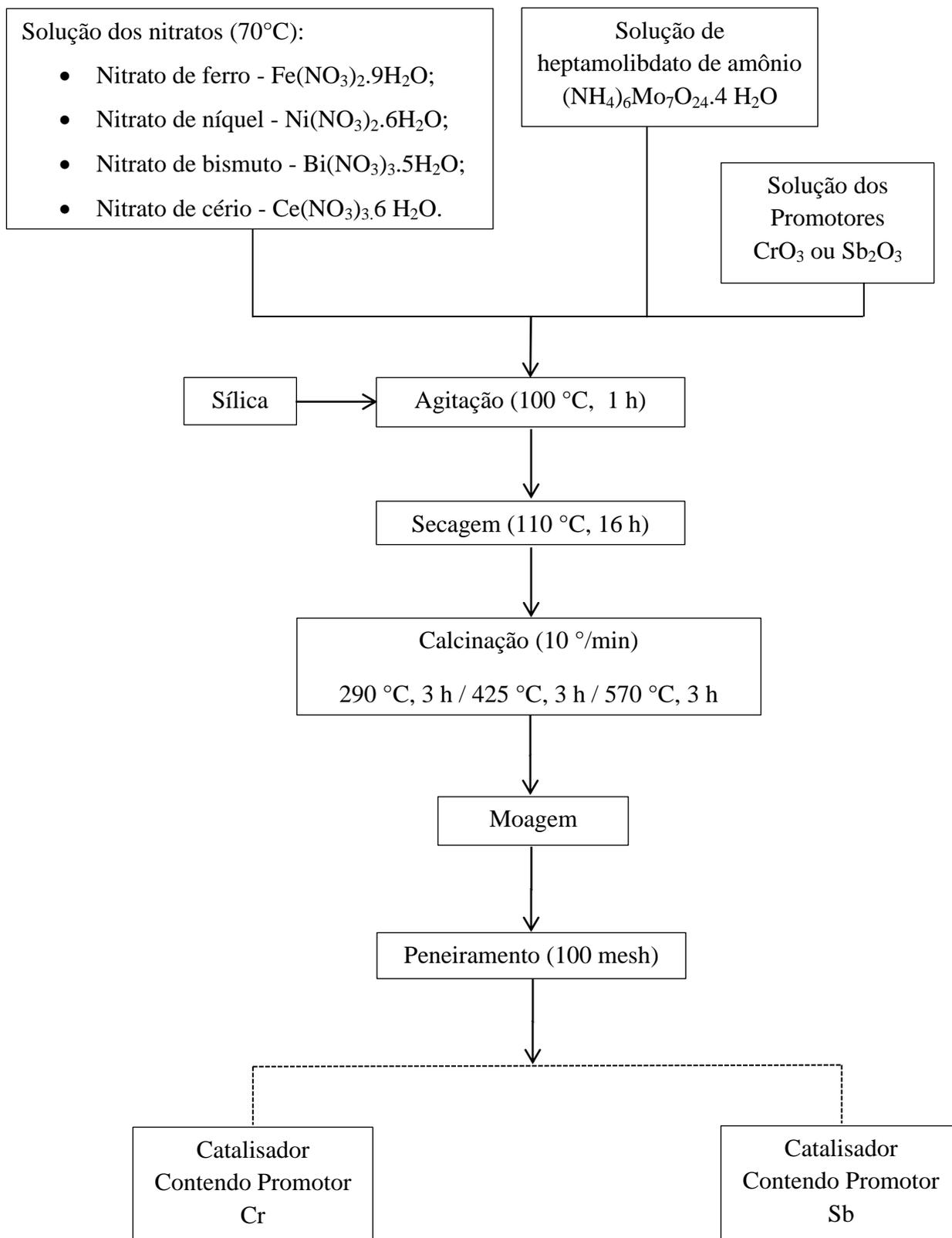
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os precursores dos catalisadores foram preparados através do processo de coprecipitação, pela mistura simultânea de soluções dos nitratos metálicos, heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O), de uma solução dos promotores (CrO₃ ou Sb₂O₃) e de uma suspensão em sílica. A metodologia de preparação foi baseada em Papparizos *et al.*, (2005).

O nitrato de ferro (Fe(NO₃)₂.9H₂O), nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O), nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃.5H₂O), nitrato de cério (Ce(NO₃)₃.6 H₂O) foram misturados e aquecidos a 70°C, até formar uma solução homogênea. Esta solução, foram adicionados o heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O) dissolvido em 50 mL de água destilada, o promotor (CrO₃ ou Sb₂O₃) dissolvido em 5mL de água destilada e uma suspensão de sílica (SiO₂). A solução resultante foi aquecida numa placa de aquecimento, sob agitação com bastão magnético, mantendo-se a temperatura em torno de 100 °C, durante 1 h, seco em estufa a 110 °C por 16 h e calcinado em mufla. A calcinação foi dividida em três etapas com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Na primeira etapa elevou-se a temperatura até 290 °C, mantendo-se por 3 h, na segunda etapa aqueceu-se até 425 °C, permanecendo por mais 3 h e na terceira etapa aqueceu-se então até 570 °C, mantendo-se na temperatura final, também por 3 h. Na Figura 17 é apresentado o fluxograma da metodologia de preparação e na Tabela 4 e no Apêndice A estão as massas de cada sólido utilizado na preparação do catalisador.

Tabela 4. Massa dos sólidos utilizados na preparação dos catalisadores.

Composto	Catalisador Sb	Catalisador Cr
	Massa (g)	Massa (g)
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	0,72	0,72
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	1,49	1,49
Nitrato de bismuto III pentahidratado	0,12	0,12
Nitrato de Cerio III hexahidratado	0,15	0,15
Trióxido de antimônio	0,12	-
Trióxido de cromo	-	0,19
Heptamolibdato de amônio	2,30	2,30
Sílica (Suporte)	8,34	8,34

Figura 17. Fluxograma esquemático da preparação dos catalisadores.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 Fluorescência de raios X

As análises de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100, com aquisição de dados computadorizada, no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA. Foram analisados os elementos Mo, Bi, Fe, Ni, Cr, Sb e Ce a fim de verificar o seu teor nos catalisadores. Na realização destas análises, cerca de 500 mg de cada amostra foram primeiramente pastilhados com um diâmetro de 1,8 cm para, então, serem submetidos à análise.

3.3.2 Difração de raios X

Com a finalidade de se determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX). As análises foram conduzidas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, com tubo de cobre, no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA. Operou-se com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 KV, 30 mA), fazendo uso de um monocromador de grafite. A faixa angular estudada foi de 5° a 80° com incrementos de $0,05^\circ$, utilizando-se um tempo de contagem de um segundo por passo.

3.3.3 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permite determinar a mudança da massa de uma amostra em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação de aquecimento programada.

As curvas TG/DTG foram obtidas numa termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-51 no Laboratório de Catálise e de Materiais do Instituto de Química da UFBA. Os ensaios foram executados no intervalo de temperatura de 25 até 1100°C com massa de amostras de cerca de 50 mg, em cadinho de platina, em atmosfera dinâmica de Ar (50 mL/min) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.4 Análise Microestrutural por microscopia eletrônica de varredura

A análise microestrutural dos catalisadores foi conduzida usando um microscópio eletrônico de varredura. O método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação e a caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em uma escala micrométrica. As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando o equipamento Philips, modelo XL-30, com potência de 20 kV, utilizando revestimento com carbono, no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA.

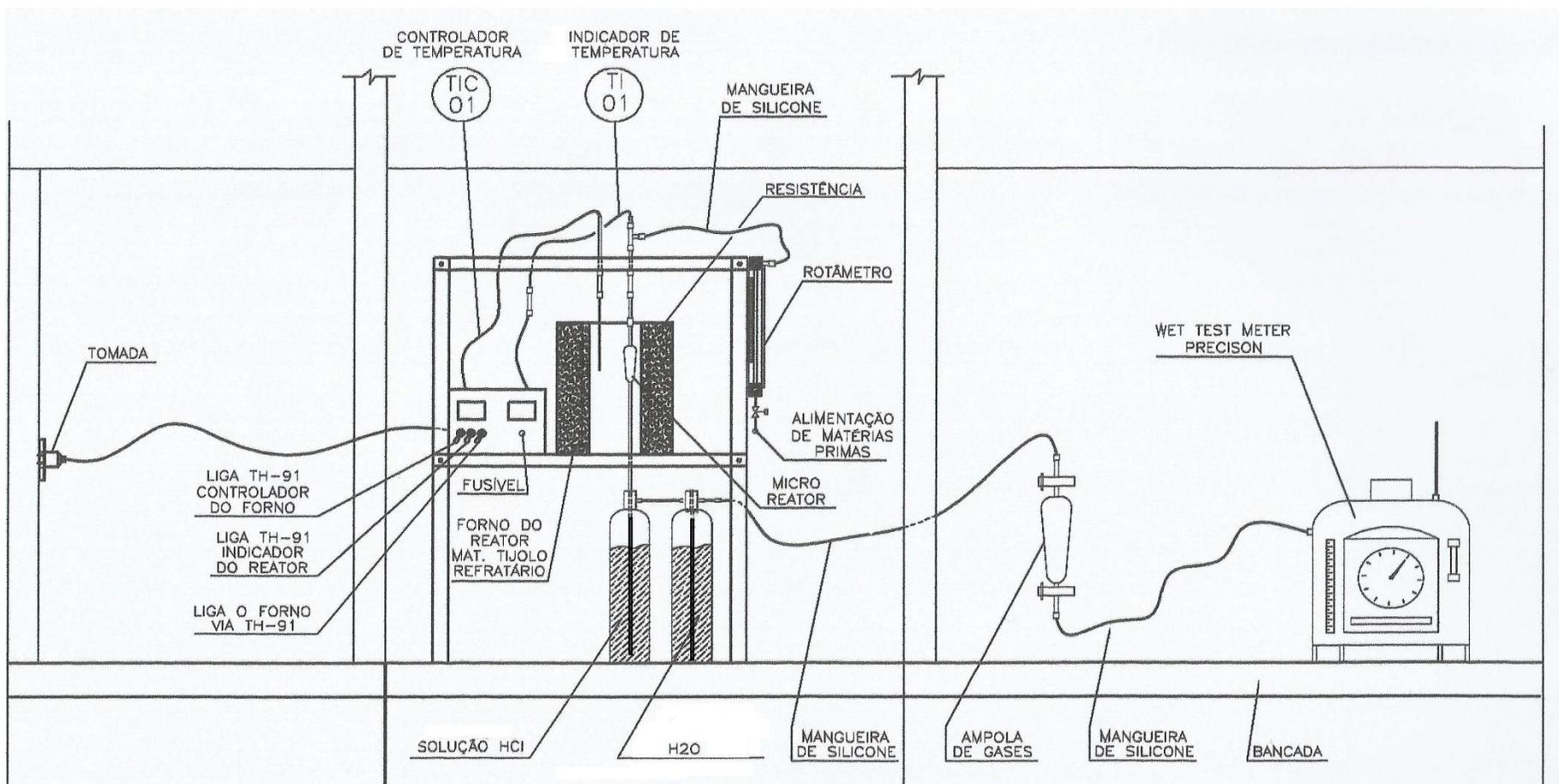
3.3.5 Medida da Área Superficial Específica e do Volume de Poros (método BET)

No intuito de caracterizar a área superficial específica e o volume de poros, foram conduzidas análises utilizando um aparelho Micromeritics, modelo ASAP 2020, no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA. Nos experimentos, cerca de 0,30g de amostra foram acondicionados em uma cela de vidro, previamente evacuada até 10 μmHg . Em seguida, a cela foi submetida ao aquecimento (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até 200 $^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min), permanecendo nesta temperatura durante 30 min. Este procedimento foi realizado para eliminar impurezas, umidade e outros compostos voláteis adsorvidos no sólido. Posteriormente, a amostra foi novamente pesada, submetendo-se a uma segunda etapa de limpeza sob vácuo (1 μmHg). Prosseguindo com a etapa de análise, a cela contendo a amostra foi imersa em nitrogênio líquido para que o sólido adsorvesse o nitrogênio. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Utilizando a isoterma de dessorção calculou-se a distribuição de tamanho de poros, através do modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

A planta de avaliação foi projetada e montada para a realização dos ensaios catalíticos, sendo instalada no Centro de Inovação e Tecnologia da Unigel – CITU localizada em Camaçari-BA. A unidade de testes catalíticos está esquematizada na Figura 18.

Figura 18. Esquema da unidade dos testes catalíticos.



As matérias-primas, propeno (fornecido pela Braskem), amônia (fornecida da Fafen) e ar, foram controlados por medidores de vazão, sendo as vazões de propeno e ar controladas por um controlador de fluxo mássico e a vazão de amônia controlada por um rotâmetro. As vazões dos reagentes eram unificadas na mesma linha com indicação através do rotâmetro antes do microreator. A vazão total foi de 4 NL/h, sendo 3,2 NL/h de ar, 0,31NL/h de propeno e 0,5 NL/h de amônia.

A reação foi conduzida em um microrreator tubular de vidro com leito fixo, de diâmetro interno 15 mm, operando à pressão atmosférica. Em cada ensaio, utilizou-se uma massa de 2g de catalisador. O reator foi aquecido em um forno cilíndrico, circundado por uma resistência elétrica ligada a um programador de temperatura Therma TH 91DP203-000. A temperatura do reator foi medida por um termopar tipo K que foi fixado no centro do microrreator, a temperatura de reação foi de 425°C. As condições do teste encontram-se descritas na Tabela 5.

Tabela 4. Condições empregadas na avaliação dos catalisadores obtidos.

Condições	Valor
Temperatura de reação	425 °C
Pressão de reação	1 atm
Razão molar amônia/propeno	1,2
Razão molar ar/propeno	10,5
Vazão total dos reagentes	4 NL/h
Velocidade especial mássica (WHSV)	0,31 h ⁻¹
Tempo de reação	30 min

A reação foi acompanhada coletando-se amostras na saída dos gases efluentes do microrreator. A amostra passou através de dois kitassatos (equipados com tubos de dispersão de gases): o primeiro contendo uma solução de ácido clorídrico 0,5 N, para a absorção do

ácido cianídrico, e outro contendo água para absorção dos orgânicos (acrilonitrila, acetonitrila). Uma ampola, para coleta dos gases não condensáveis (propeno, propano, O₂, CO₂ e CO), ligava os kitassatos ao medidor de volume (*Wet Test Meter*). O medidor de volume foi utilizado para determinação da vazão dos gases e no Apêndice B estão apresentadas as equações usadas nos cálculos. A solução de ácido clorídrico e a água foram quantitativamente misturadas e analisadas por titulometria e por cromatografias gasosas. A Figura 19 ilustra a unidade de testes catalíticos.

Figura 19. Unidade do teste catalítico usado na avaliação dos catalisadores.



3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE USADOS NA AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3.5.1 Análise de ácido cianídrico

O ácido cianídrico foi determinado por titulometria com nitrato de prata, onde o cianeto foi extraído com a adição da solução contendo hidróxido de sódio, hidróxido de amônia e iodeto de potássio.

Quando todo cianeto foi removido da solução, a primeira gota em excesso de nitrato de prata reagiu com iodeto de potássio formando um precipitado de iodeto de prata insolúvel. O ácido cianídrico contido na alíquota tomada para análise foi calculado a partir da quantidade de nitrato de prata consumido na reação, conforme a Equação 14. A mesma metodologia foi utilizada por Medeiros (2006).

$$\text{HCN, mg/L} = [(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 0,054 \cdot 10^6] / V_o \quad (14)$$

em que:

V1 = volume de AgNO₃ usado para titulação da amostra;

V2 = volume de AgNO₃ usado para titulação do branco;

N = normalidade da solução de AgNO₃;

0,054 = miliequivalente grama do HCN;

10⁶ = fator mg/L;

V_o = volume da amostra (mL).

3.5.2 Análise dos orgânicos condensáveis

A análise dos orgânicos condensáveis, como a acrilonitrila e a acetonitrila, foi realizada em um cromatógrafo a gás HP-5890 com detector de ionização em chama e coluna de vidro, de 3 metros, 1/8"OD, preenchida com Porapak Q, mesh 60/80. As vazões dos gases foram de 1,2 mL/min para o gás de arraste (N₂); 30 mL/min para o gás auxiliar (H₂) e 300 mL/min do ar sintético para formação da chama. A razão de divisão da amostra (split) foi de 1/80. A rampa programada para a corrida cromatográfica foi de 70 °C por 6,5 min até 180 °C. O cromatógrafo foi conectado a um computador para a leitura dos picos e obtenção dos cromatogramas (Apêndice C).

3.5.3 Análise dos gases incondensáveis

Os gases não absorvidos (propeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxigênio e o nitrogênio) coletados na ampola foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent 6890, munido com detectores de condutividade térmica, usando hélio como gás de arraste com vazão 1 mL/min e colunas empacotadas com 35% DC-200 sobre Chomosorb

DAW, 18% bis adipato sobre chromosorb PAW. A rampa programada da corrida cromatográfica foi de 90 °C por 6,0 min até 200 °C. O cromatógrafo foi conectado a um computador para leitura dos picos e obtenção dos cromatogramas (Apêndice C).

3.5.4 Cálculo de conversão e seletividade

A partir dos resultados obtidos através da titulometria e pelos cromatogramas foi possível calcular a conversão do propeno e as seletividades dos produtos formados na reação.

A conversão do propeno foi calculada a partir da Equação 15.

$$X(\%) = \frac{n_{total} - n_{residual}}{n_{total}} \times 100 \quad (15)$$

Em que:

n_{total} = número de mol do propeno alimentado;

$n_{residual}$ = número de mol do propeno não reagido.

O rendimento dos produtos formados considerando a razão entre o número de mol do produto formado e o número de mols totais dos produtos formados mais o propeno não reagido, conforme a Equação 16.

$$C_i(\%) = \frac{n_i \text{ produzido}}{\sum_i n_i \text{ produzido} + \text{Propeno não reagido}} \times 100 \quad (16)$$

A seletividade aos produtos foi determinada considerando a razão entre o número de mols do produto formado e o número de mol total dos produtos formados, como apresentado a Equação 17.

$$S_i(\%) = \frac{n_i \text{ produzido}}{\sum_i n_i \text{ produzido}} \times 100 \quad (17)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos relacionados à preparação e à caracterização dos catalisadores e à avaliação da atividade e seletividade à acrilonitrila na reação da amoxidação do propeno são apresentados, analisados e discutidos neste capítulo.

4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os resultados da composição química dos catalisadores preparados com diferentes promotores (Sb e Cr), obtidos a partir das análises de fluorescência de raios-X, estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7 com o desvio (Equação 18) dos catalisadores.

$$\text{Desvio (\%)} = \frac{(\text{Teor nominal} - \text{Teor experimental})}{\text{Teor nominal}} \times 100 \quad (18)$$

onde o teor nominal é a composição mássica medida e o teor experimental é a composição mássica determinado pela análise fluorescência de raios-X.

Tabela 5. Composição nominal e experimental das amostras do catalisador contendo cromo.

Elemento	Promotor Cr		
	Teor mássico nominal	Teor mássico experimental	Desvio (%)
Mo	25,00	26,10	-4
Bi	1,00	0,95	5
Fe	2,00	1,92	3
Ni	6,00	5,80	3
Ce	1,00	0,97	3
Cr	2,00	1,94	2

As diferenças percentuais entre o teores nominal e experimental dos metais nos catalisadores de cromo e antimônio foram abaixo de 5%, obtendo os valores esperados.

Tabela 6. Composição nominal e experimental das amostras do catalisador contendo antimônio.

Elemento	Promotor Sb		
	Teor mássico nominal	Teor mássico experimental	Diferença percentual (%)
Mo	25,00	25,81	-3
Bi	1,00	0,99	1
Fe	2,00	1,94	3
Ni	6,00	5,95	1
Ce	1,00	0,98	2
Sb	2,00	1,97	2

Os catalisadores apresentaram um menor teor experimental dos metais oriundo dos nitratos. Uma vez que os nitratos utilizados são higroscópicos, a absorção de água pode ter influenciado na pesagem ocasionando um menor valor no teor dos metais.

A partir dos dados mostrados nas Tabelas 6 e 7, pôde-se verificar que o método de preparação do catalisador por coprecipitação empregado neste trabalho mostrou-se eficaz.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores preparados são apresentados nas Figuras 20 e 21. As distâncias interplanares, calculadas a partir do difratogramas, são mostradas nas Tabelas 8 e 9. A identificação das fases foi realizada por comparação com arquivos de dados JCPDS. As amostras apresentaram uma mistura de fases com trióxido de molibdênio [MoO_3], molibdato de ferro [$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$], molibdato de níquel [NiMoO_4], molibdato de bismuto [Bi_2MoO_6], molibdato de cério [$\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)$], a fase que apresentou maior intensidade foi o trióxido de molibdênio, em concordância com o trabalho de Wu *et al.* (2009). No catalisador contendo o promotor cromo além das fases citadas foram encontradas a fase cromato de níquel [$\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$] e a fase molibdato de cromo [CrMoO_3] e no catalisador contendo antimônio foi encontrada a fase oxido de molibdato de antimônio [$\text{Sb}_2(\text{MoO}_6)$].

Figura 20. Difratoograma do catalisador contendo cromo.

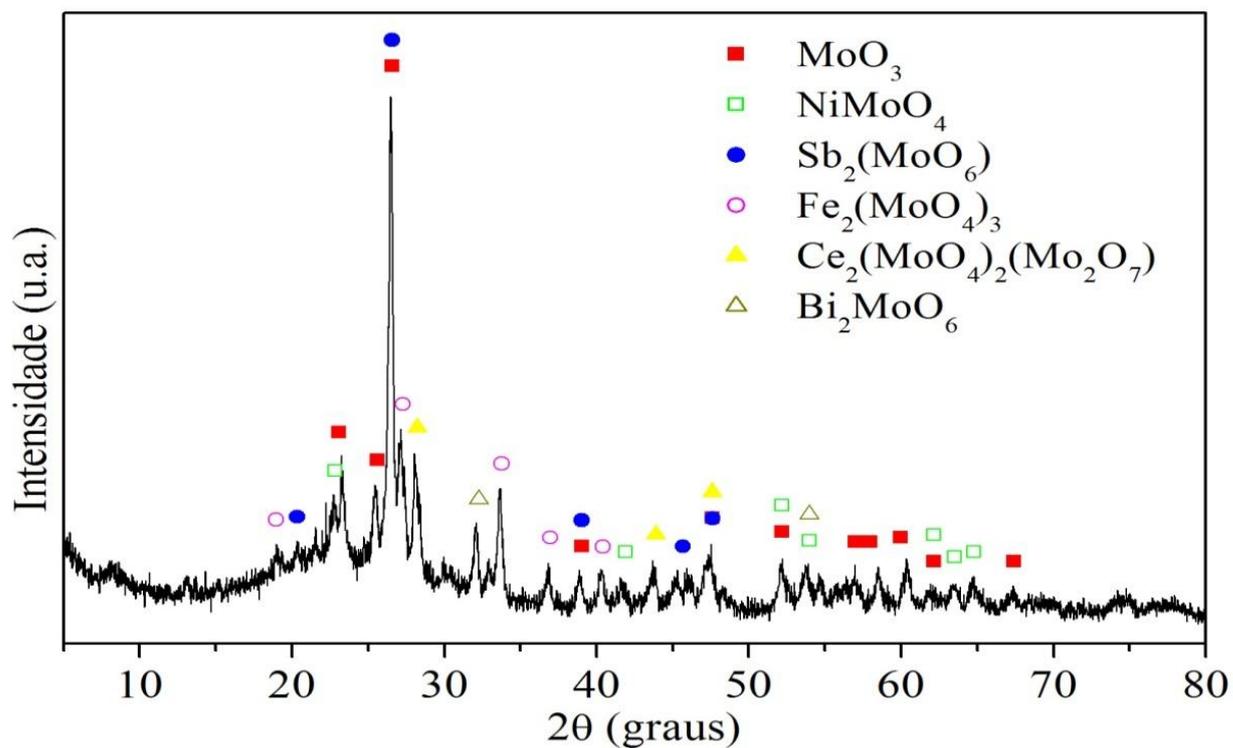


Figura 21. Difratoograma do catalisador contendo antimônio.

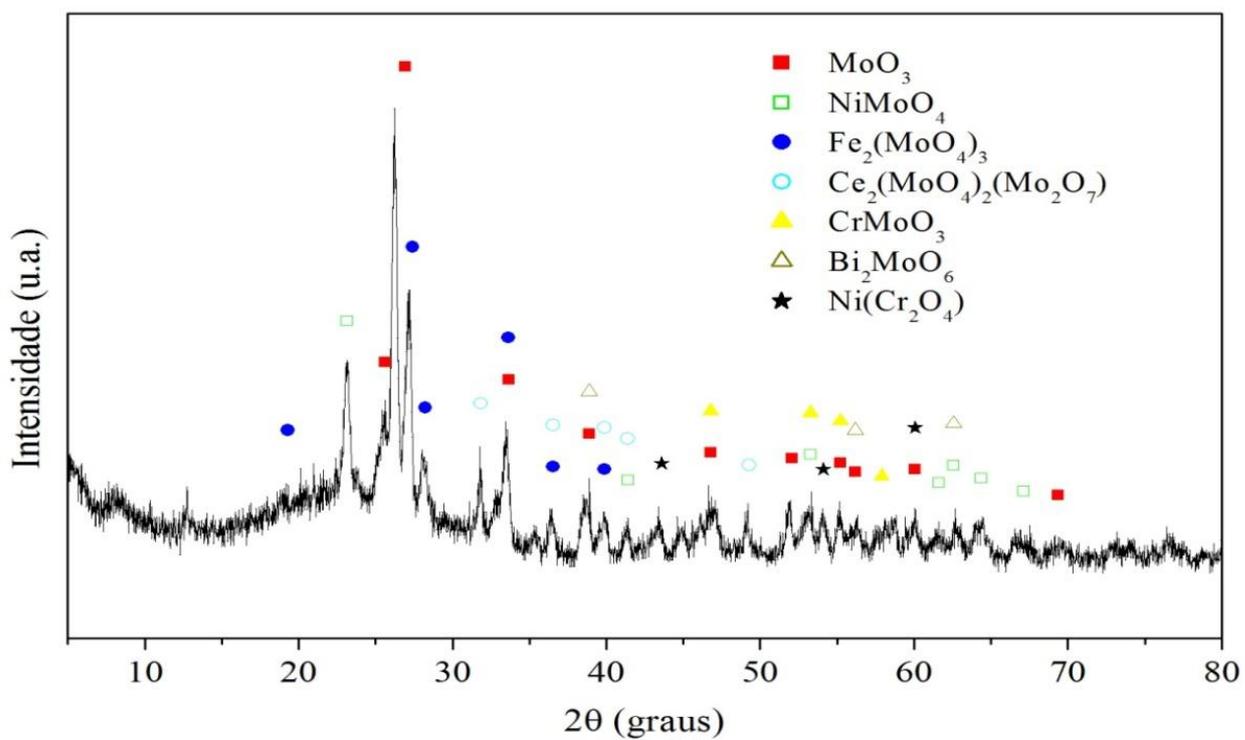


Tabela 7. Distância interplanar (DI) do catalisador contendo cromo e os valores das fichas cristalográficas correspondentes.

F1 d(Å)	F2 d(Å)	F3 d(Å)	F4 d(Å)	F5 d(Å)	F6 d(Å)	F7 d(Å)	DI d ± 0,05 (Å)	Fase (s)
-	-	4,59	-	-	-	-	4,57	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	3,66	-	-	-	-	-	3,67	NiMoO ₄
3,43	-	-	-	-	-	-	3,45	MoO ₃
3,26	-	-	-	-	-	-	3,28	MoO ₃
-	-	3,28	-	-	-	-	3,23	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	-	3,21	-	-	-	-	3,16	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	-	-	2,78	-	-	-	2,77	Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
2,65	-	2,66	-	-	-	-	2,62	MoO ₃ ou Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	-	2,41	2,44	-	-	-	2,42	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ ou Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
2,27	-	-	-	-	2,25	-	2,27	MoO ₃ ou CrMoO ₃
-	-	2,22	2,12	-	-	-	2,21	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ ou Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
-	2,14	-	2,09	-	-	-	2,13	NiMoO ₄ ou Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
-	-	-	-	-	-	2,06	2,02	Ni(Cr ₂ O ₄)
1,84	-	-	-	1,92	-	-	1,89	MoO ₃ ou Bi ₂ MoO ₆
-	-	-	1,8	-	-	-	1,79	Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
1,73	-	-	-	-	-	-	1,70	MoO ₃
-	1,64	-	-	1,65	-	-	1,66	NiMoO ₄ ou Bi ₂ MoO ₆
-	-	-	-	-	-	1,61	1,63	Ni(Cr ₂ O ₄)
1,59	-	-	-	1,63	-	-	1,60	MoO ₃ ou Bi ₂ MoO ₆
1,56	-	-	-	-	1,57	-	1,57	MoO ₃ ou CrMoO ₃
-	-	-	-	1,57	-	-	1,52	Bi ₂ MoO ₆
1,47	-	-	-	-	-	1,45	1,47	MoO ₃ ou Ni(Cr ₂ O ₄)
-	1,41	-	-	-	-	-	1,43	NiMoO ₄
-	1,40	-	-	-	1,42	-	1,41	NiMoO ₄ ou CrMoO ₃
-	1,40	-	-	-	-	-	1,37	NiMoO ₄
-	1,35	-	-	-	-	-	1,31	NiMoO ₄

(F1) JCPDS 76-1003 - MoO₃; (F2) JCPDS 86-0362 - NiMoO₄; (F3) JCPDS 85-2287 - Fe₂(MoO₄)₃; (F4) JCPDS 76-1040 - Ce₂(MoO₄)₂(Mo₂O₇); (F5) JCPDS 76-2388 - Bi₂MoO₆; (F6) JCPDS 85-0778 - CrMoO₃; (F7) JCPDS 88-0109 - Ni(Cr₂O₄).

Tabela 8. Distância interplanar (DI) do catalisador contendo antimônio e os valores das fichas cristalográficas correspondentes.

F1 d (Å)	F2 d (Å)	F3 d (Å)	F4 d (Å)	F5 d (Å)	F6 d (Å)	DI d ± 0,05 (Å)	Fase (s)
-	-	-	4,59	-	-	4,64	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	-	4,35	-	-	-	4,34	Sb ₂ (MoO ₆)
-	3,66	-	-	-	-	3,67	NiMoO ₄
3,46	-	-	-	-	-	3,51	MoO ₃
3,43	-	-	-	-	-	3,45	MoO ₃
3,26	-	3,32	-	-	-	3,32	MoO ₃ ou Sb ₂ (MoO ₆)
-	-	-	3,28	-	-	3,24	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	-	-	-	3,03	-	3,03	Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
-	-	-	-	-	2,74	2,74	Bi ₂ MoO ₆
-	-	-	2,66	-	-	2,61	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	-	-	2,41	-	-	2,39	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
2,27	-	2,24	-	-	-	2,26	MoO ₃ ou Sb ₂ (MoO ₆)
-	-	-	2,22	-	-	2,18	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
-	2,14	-	-	-	-	2,10	NiMoO ₄
-	-	-	-	1,97	-	2,01	Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
-	-	1,91	-	-	-	1,93	Sb ₂ (MoO ₆)
1,84	-	1,86	-	1,84	-	1,85	MoO ₃ ou Sb ₂ (MoO ₆) ou Ce ₂ (MoO ₄) ₂ (Mo ₂ O ₇)
1,73	1,65	-	-	-	-	1,69	MoO ₃ ou NiMoO ₄
-	1,64	-	-	-	1,65	1,64	NiMoO ₄ ou Bi ₂ MoO ₆
1,56	-	-	-	-	-	1,55	MoO ₃
1,56	-	-	-	-	-	1,52	MoO ₃
1,47	-	-	-	-	-	1,47	MoO ₃
1,47	1,41	-	-	-	-	1,42	MoO ₃ ou NiMoO ₄
-	1,4	-	-	-	-	1,39	NiMoO ₄
-	1,39	-	-	-	-	1,36	NiMoO ₄
1,29	-	-	-	-	-	1,31	MoO ₃

(F1) JCPDS 76-1003 - MoO₃; (F2) JCPDS 86-0362 - NiMoO₄; (F3) JCPDS 87-0458 - Sb₂(MoO₆); (F4) JCPDS 85-2287 - Fe₂(MoO₄)₃; (F5) JCPDS 76-1040 - Ce₂(MoO₄)₂(Mo₂O₇); (F) JCPDS 76-2388 - Bi₂MoO₆

Como observado no trabalho de Wu *et al.* (2009) que estudou o efeito da redução e reoxidação do catalisador multicomponente de molibdato de bismuto sobre o seu desempenho na reação de amoxidação pela técnica de DRX, também foram encontradas

diversas fases no catalisador virgem como MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)$, FeMoO_4 , $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)$, Bi_2MoO_6 , CoMoO_4 e NiMoO_4 .

4.3 TERMOGRAVIMETRIA

Os perfis das curvas de termogravimetria (TG) e das derivadas das curvas de termogravimetria (DTG) dos catalisadores preparados sem a etapa calcinação são mostrados nas Figuras 22 e 23.

Observando os perfis termogravimétricos dos catalisadores preparados, verifica-se que o catalisador contendo antimônio (Figura 22), em temperaturas entre 26 e 105 °C, apresentou uma perda de massa de 7,28%, atribuída à perda de umidade e substâncias voláteis de baixa massa molecular. No intervalo de 105 a 160 °C houve uma perda insignificante de massa (1,36%). Entre o intervalo de 160 a 306°C a perda de massa foi de 11,76%, correspondente à saída de espécies hidroxila para formação dos óxidos. Outra perda de massa insignificante ocorreu na faixa de 306 a 664 °C com 2,78%. A maior perda de massa ocorreu a partir da temperatura de 664°C, evidenciada pelo pico na curva DTG, em 834 °C. Esta perda acentuada de massa é atribuída à sublimação do trióxido de molibdênio. Entre 664 e 1000°C, houve uma perda de 31,87% e a perda total foi de 55,06% na faixa de 26 a 1000°C.

O catalisador contendo o cromo (Figura 23) apresentou uma perda de massa de 7,74% entre a temperatura ambiente e 105°C, correspondendo à eliminação de umidade e, também, substâncias voláteis de baixa massa molecular. Na faixa entre 105 e 165 °C, a perda de massa foi baixa, com valor de 2,11%, sendo considerada desprezível. A perda de massa de 12,39% entre 165 e 337 °C é referente à formação dos óxidos. Na faixa de 337 a 661 °C não houve uma perda de massa significativa (2,37%). Acima de 661 °C, ocorreu uma perda acentuada de massa, evidenciada pelo vale da curva de DTG a 850 °C. Entre 661 a 1000°C, houve uma perda de massa de 26,18%, referente à decomposição do trióxido de molibdênio. A perda de massa total foi de 50,79% na faixa de 26 a 1000°C.

Os catalisadores obtidos apresentaram comportamentos similares. Na faixa de 160 a 350 °C, as perdas de massas são referentes à formação dos óxidos, similares aos resultados obtidos por Wu *et al.* (2009).

A maior perda de massa observada em ambos os catalisadores, na faixa de 660 a 1000 °C, está relacionada com a sublimação do trióxido de molibdênio. Segundo resultados

previamente discutidos nos trabalhos por Stecher (1965) e Thang (2005), a sublimação de trióxidos de molibdênio ocorre na faixa de 700-1100°C, corroborando os resultados aqui obtidos.

A temperatura de reação definida foi de 425°C, no intervalo de 400 a 500 °C não há perda de massa correspondente à fase ativa do catalisador, apenas impureza retida no cristalito é despreendida.

O catalisador que apresentou a formação dos óxidos em temperaturas mais baixas foi aquele contendo o antimônio no intervalo de 165 a 306 °C, enquanto no catalisador contendo o cromo, o intervalo foi de 160 a 337°C. Portanto, o catalisador contendo o antimônio apresenta uma vantagem na etapa de calcinação, podendo ser calcinado em temperaturas mais baixas para se observar a formação dos óxidos, sendo e isso um ganho econômico.

Figura 22. Curvas TG/DTG da amostra do catalisador contendo antimônio.

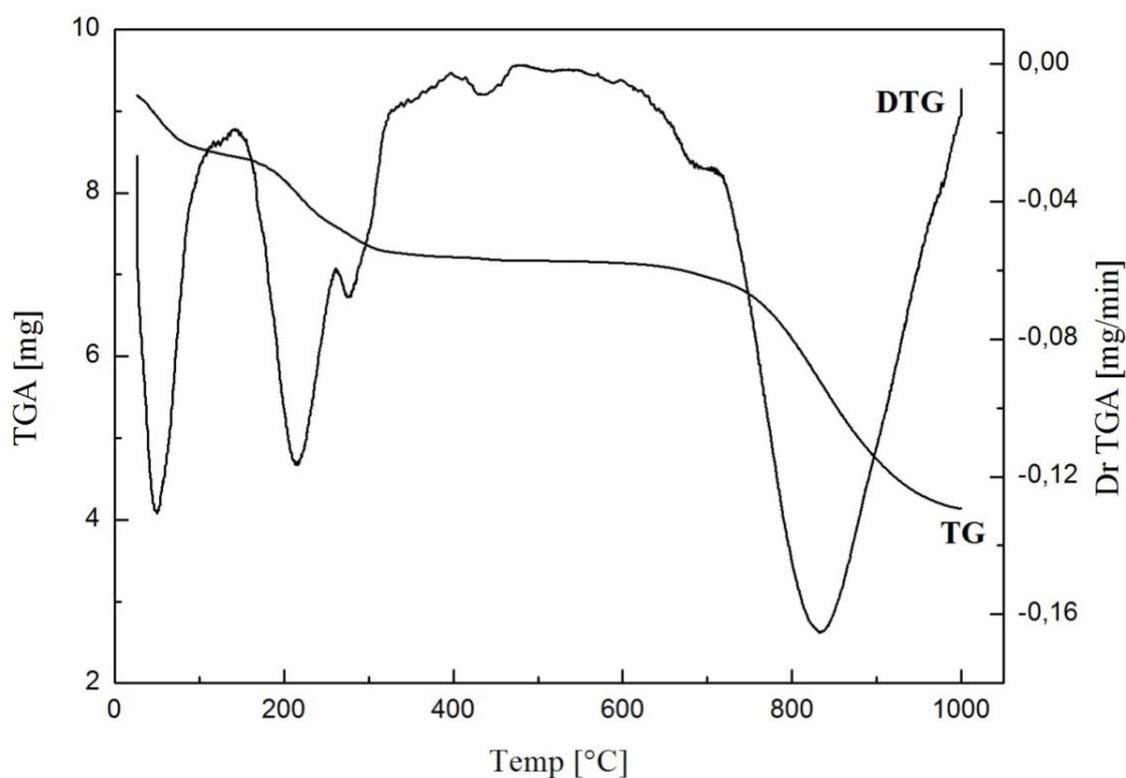
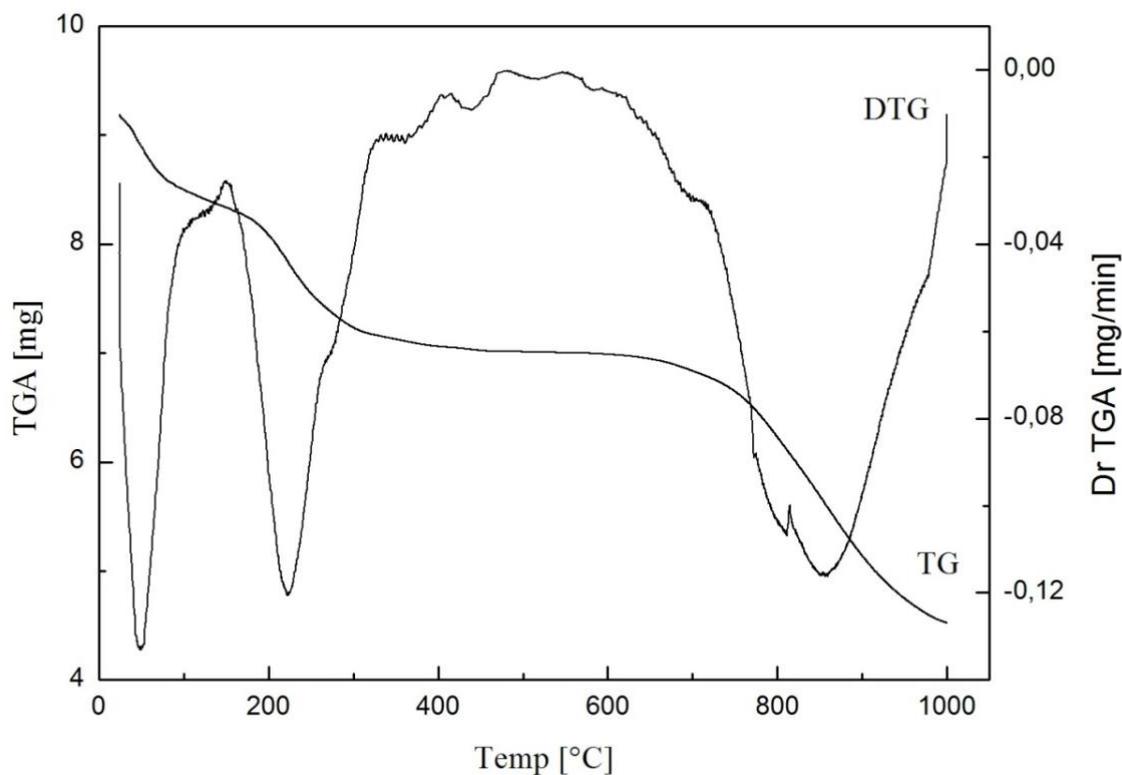


Figura 23. Curvas TG/DTG da amostra do catalisador contendo cromo.



4.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 200x, foram obtidas com o objetivo de se observar a morfologia dos catalisadores. As imagens dos catalisadores sintetizados estão apresentadas nas Figuras 24 e 26.

As análises das micrografias dos catalisadores sintetizados apresentaram não-uniformidade das partículas, que está associada ao método de preparação do catalisador. Durante o método de preparo, o esmagamento na etapa de moagem ocorre inerentemente de forma aleatória, não permitindo um controle sobre a geometria dos grãos.

Figura 24. Micrografia (200x) obtida através de MEV do catalisador contendo cromo.

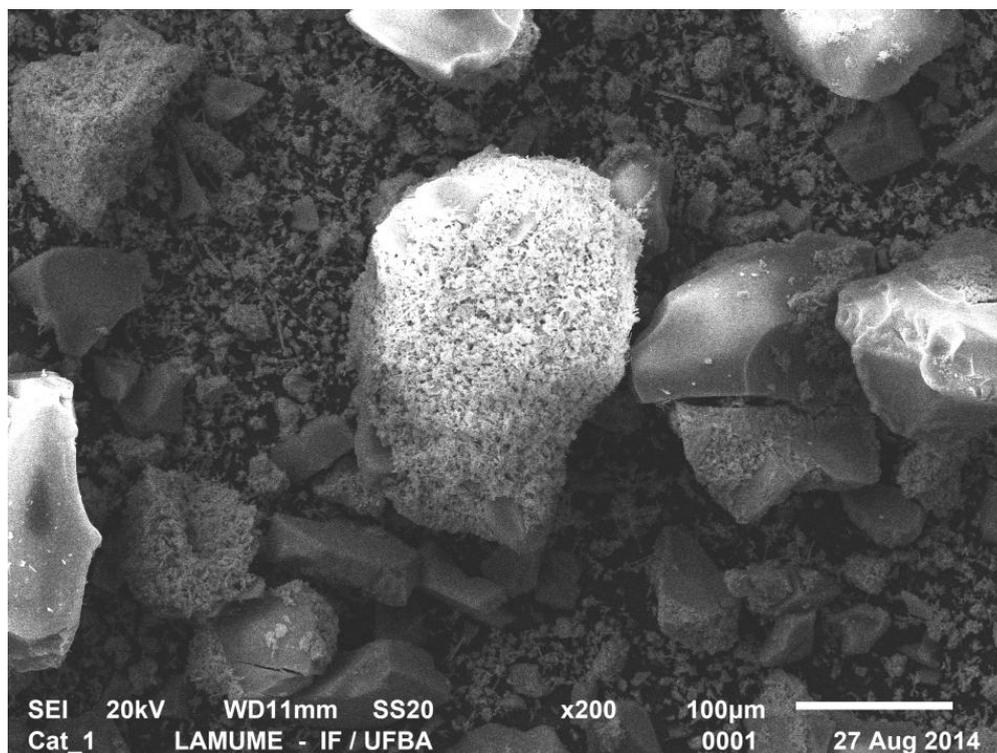
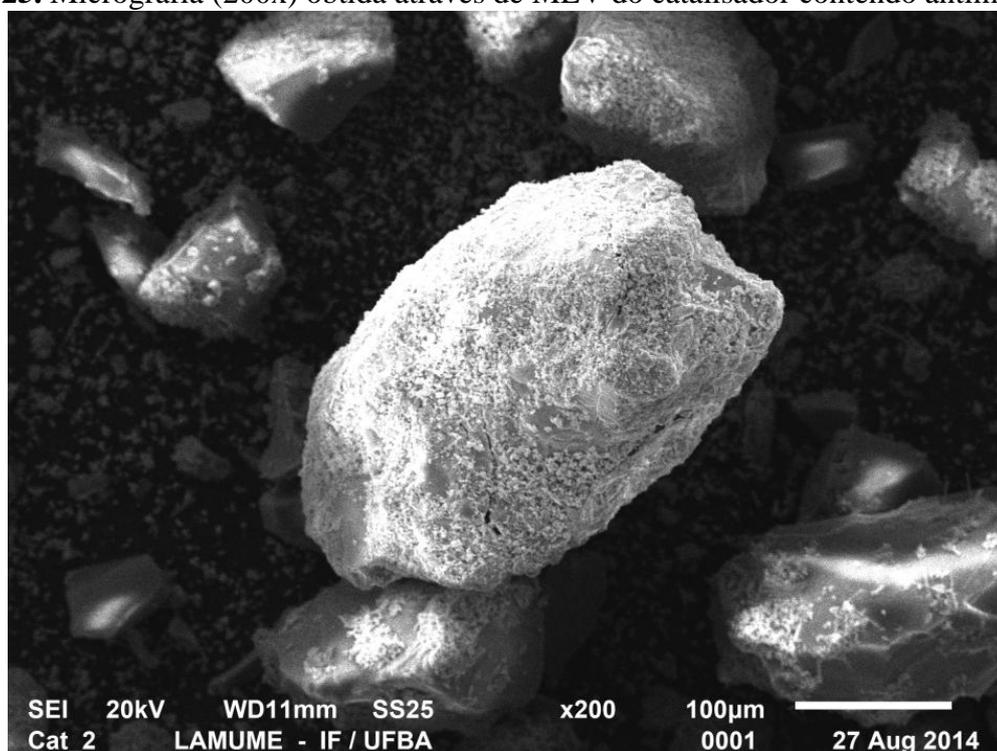


Figura 25. Micrografia (200x) obtida através de MEV do catalisador contendo antimônio.



Nas Figuras 27 e 28 são apresentadas as micrografias (2000x) dos catalisadores preparados. Utilizou-se este aumento para melhor observação da superfície do catalisador. É possível identificar, na Figura 27, que a superfície do catalisador na qual o cromo é utilizado como promotor é constituído por partículas maiores em formatos de agulhas, enquanto o catalisador que contém antimônio como promotor apresenta uma distribuição irregular no formato das partículas, como mostra..

Figura 26. Micrografia (2000x) obtida através de MEV do catalisador contendo cromo.

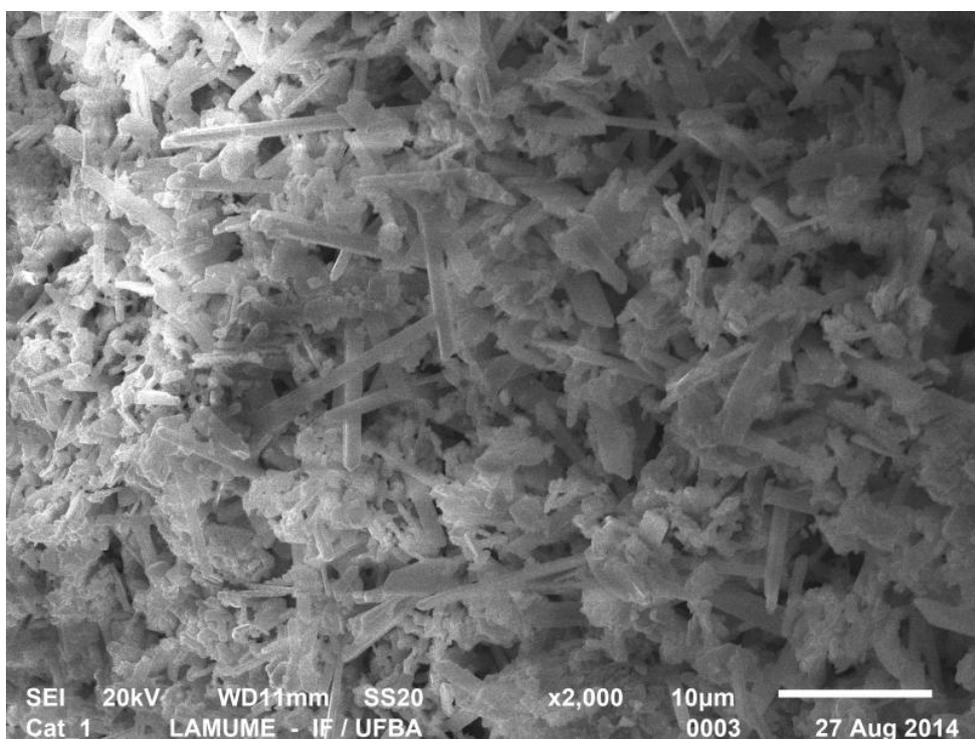
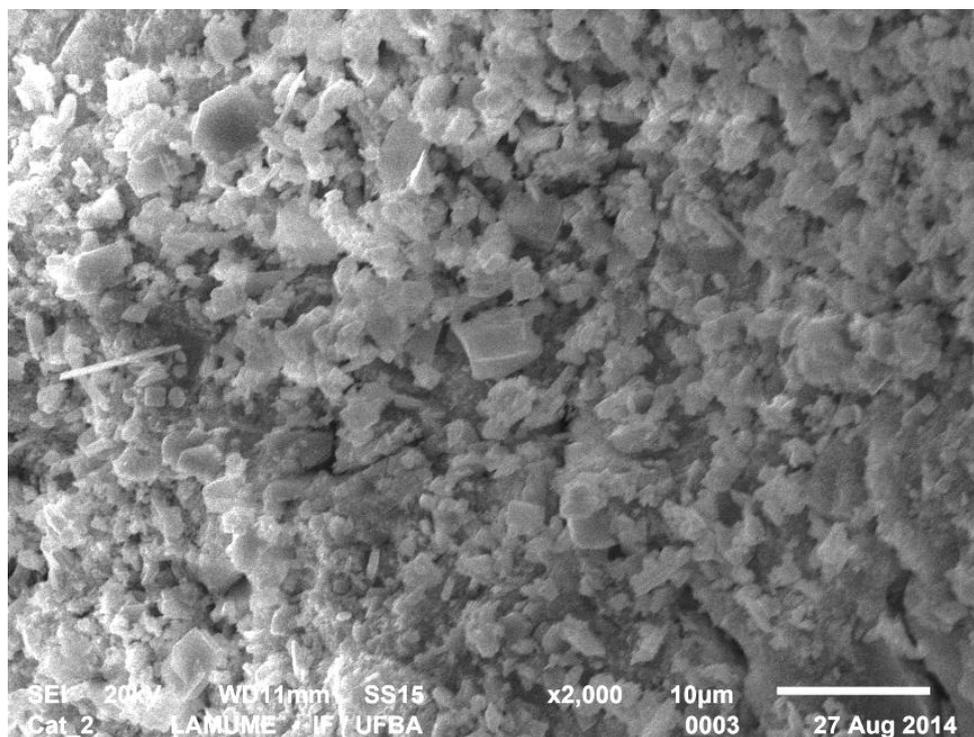


Figura 27. Micrografia (2000x) obtida através de MEV do catalisador contendo antimônio.

4.5 MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E DO VOLUME DE POROS (MÉTODO BET)

Os dados obtidos através da medida da área superficial e do volume de poros dos catalisadores sintetizados contendo cromo e o antimônio e para o suporte utilizado na preparação dos catalisadores, estão apresentados na Tabela 10

Tabela 9. Valores de área superficial específica e volume de poros do suporte e dos catalisadores.

Suporte e Catalisadores	BET	
	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
Suporte	241	0,75
Promotor Cr	77	0,20
Promotor Sb	109	0,20

Observa-se, a partir dos dados obtidos pela análise de BET, que a adição dos metais ao suporte, provocou uma redução na área superficial específica do catalisador devido à deposição dos metais sobre o suporte.

O catalisador contendo cromo apresentou uma área superficial específica mais baixa do que o catalisador contendo antimônio. Essa diminuição da área superficial, após a impregnação dos metais e calcinação, pode ter sido provocada pela formação de cristais maiores e isso pode ser identificado pelas imagens de micrografia obtida através de MEV e pelas fases encontradas pelas análises de DRX dos catalisadores. Além disso, pode-se notar também, pela Tabela 10, que os valores do volume de poros para os catalisadores em estudo foram $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

4.6 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA AMOXIDAÇÃO DO PROPENO

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em condições pré-estabelecidas, conforme a Tabela 5, apresentado no capítulo 3, sessão 3.4, página 48.

Os ensaios catalíticos na reação de amoxidação do propeno, foram realizados em um reator de leito fixo com massa de catalisador de 2 g, vazão volumétrica total dos reagentes de 4 NL/min, sendo 3,2 NL/h de ar, 0,31NL/h de propeno e 0,5 NL/h de amônia. A velocidade espacial (LHSV) foi 0,31 1/h a pressão atmosférica. As proporções molares dos reagentes ar/propeno foram de 10,5 e amônia/propeno de 1,2, que foram as mesmas das condições industriais. Estas mesmas proporções foram empregadas no trabalho de Hu *et al.* (2007).

A temperatura de 425 °C foi estabelecida com base em estudos realizados por Castelli (2010), em que foi constatado que se obtém o maior rendimento. Em temperaturas mais elevadas, foi observada uma superoxidação e uma diminuição do rendimento em acrilonitrila, com o aumento da produção de monóxido e dióxido de carbono.

Nesta seção estão apresentados os resultados do desempenho catalítico considerando a atividade e a seletividade dos catalisadores preparados. Os testes foram realizados em quintuplicata para os catalisadores contendo o promotor cromo e o promotor antimônio, a fim de aumentar a confiabilidade dos resultados (Apêndice D).

4.6.1 Conversão do propeno

A Tabela 11 mostra as conversões obtidas com os catalisadores contendo cromo e antimônio. O catalisador contendo o antimônio apresentou 6,4% mais atividade que o catalisador com o promotor cromo.

Tabela 10. Comparação entre as conversões dos catalisadores com o promotor cromo e o promotor antimônio.

Catalisadores	Conversão (mol%)
Promotor Cr	50
Promotor Sb	55

4.6.2 Seletividade em acrilonitrila

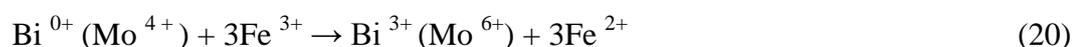
A Tabela 12 apresenta as seletividades dos catalisadores preparados. A seletividade do catalisador contendo antimônio foi levemente mais alta que a do catalisador contendo cromo.

Tabela 11. Comparação entre as seletividades obtidas dos catalisadores com o promotor cromo e o promotor antimônio.

Catalisadores	Seletividade em acrilonitrila (mol%)
Promotor Cr	79
Promotor Sb	82

Os dados apresentados estão de acordo com a observação feita por Mori *et al.* (2006) que também utilizou-se um catalisador multicomponente diferente contendo molibdênio, bismuto, ferro, níquel, cobalto, cério, cromo, fósforo, potássio e boro com diversos teores de antimônio. Os autores constataram que a adição de antimônio no catalisador aumentava a seletividade em acrilonitrila.

Conforme o mecanismo proposto por Grasselli (1999), a amoxidação do propeno ocorre sobre o catalisador multicomponente de molibdato de bismuto em um sistema redox. O par Mo-Bi é reoxidado utilizando o oxigênio dissociado adsorvidos no ferro e no promotor. O ferro desempenha um papel importante no processo de amoxidação, através do par redox $Fe^{3+/2+}$. O ferro $3+$ adsorve e disponibiliza o íon oxigênio para o sítio ativo Bi-Mo. No estado de oxidação $2+$, ele é capaz de adsorver o oxigênio gasoso, para transformá-lo em íon oxigênio (O^{2-}), como pode ser visto nas Equações 19 e 20 (WU *et al.*, 2014).



Para obter um alto desempenho com atividade e seletividade mais alta, o catalisador deve manter o equilíbrio entre Fe^{3+} e Fe^{2+} . Desta forma, promotores tais como o cromo (Cr^{3+}/Cr^{2+}), atua como um diluente estrutural do íon Fe^{3+} na matriz bismuto-molibdato (GRASSELLI, 1999). Segundo Castelli (2010), tanto o cromo quanto o antimônio atuam como diluentes estruturais e ajustam o poder de oxidação do sistema. Kajitani *et al.* (2001), empregaram espectroscopia Mössbauer para estudar o catalisador de oxido duplo (antimônio-molibdênio), verificando que o estado de oxidação do antimônio pode ser $3+$ e $5+$ (par redox Sb^{3+}/Sb^{5+}). Mori *et al.* (2006) concluíram que o papel do antimônio é manter o oxigênio disponível na fórmula de O^{2-} na superfície do catalisador, além de funcionar como par redox. Foi observado um aumento na atividade e seletividade quando o antimônio era adicionado. A estrutura dos antimonatos é composta por espécies com pontes de oxigênio (CARBUCICCHIO *et al.*, 1985) onde o complexo de ligação do metal-oxigênio é mais estável do que uma única espécie correspondente ao elemento (Sb) (BURRINGTON *et al.*, 1983), favorecendo a oxidação do promotor.

O antimônio na forma de Sb^{+5} tem número de oxidação mais alta do que o cromo na forma de Cr^{+3} e é estabilizado em um sistema menos energético, facilitando a doação de oxigênio para o sistema Fe^{3+} / Fe^{2+} que provem o par Bi-Mo de íons O^{2-} , para a amoxidação (CASTELLI, 2010). Desta forma, na substituição do cromo por antimônio, o catalisador apresenta funcionalmente e estruturalmente mais estabilidade, mantendo o equilíbrio do ferro.

Segundo este autor, o antimônio com o par redox ($\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$) é mais estável que o cromo na forma de ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$).

Allen *et al.*, 1996, empregaram a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em catalisadores de óxidos mistos contendo ferro e antimônio. Verificou-se que a estrutura resultante favoreceu a reação de amoxidação do propeno com aumento na produção de acrilonitrila, se comparado ao ferro sem promotor. Conclui-se que, nesses catalisadores, o antimônio atua como promotor estrutural e eletrônico.

4.6.3 Distribuição dos produtos da reação de amoxidação

A Tabela 13 apresenta os valores da concentração dos produtos obtidos sobre os catalisadores na reação de amoxidação do propeno conduzida a 425 °C.

Tabela 12. Produtos formados sobre catalisador contendo cromo ou contendo o antimônio.

Catalisador	Acrilonitrila (mol%)	Acetonitrila (mol%)	Ácido Cianídrico (mol%)	CO ₂ (mol%)	CO (mol%)	Propeno (mol%)
Promotor Cr	39,6	2,2	4,5	2,2	1,4	50,1
Promotor Sb	44,6	2,1	4,2	2,2	1,5	45,4

Comparando o catalisador promovido com cromo com aquele promovido com antimônio, verificou-se um pequeno aumento na formação de subprodutos: acetonitrila, ácido cianídrico e monóxido de carbono, em detrimento do produto principal, a acrilonitrila. Como a atividade também foi mais elevada, conclui-se que o antimônio é promissor para substituir o cromo como promotor em catalisadores multimetálico baseados em bismuto e molibdênio.

Entre os subprodutos, houve maior formação de ácido cianídrico que acetonitrila em ambos catalisadores, o que está de acordo com as observações feitas por Dimian *et al.* (2008). A Tabela 14 mostra que o catalisador contendo antimônio é mais eficiente que o cromo, conduzindo à formação de menor quantidade desses subprodutos.

Tabela 13. Diferença entre os coprodutos (acetonitrila e ácido cianídrico).

Rediemento dos Coprodutos	Catalisador		Diferença (%)
	Promotor Cr	Promotor Sb	
Acetonitrila (mol%)	2,2	2,1	4,5
Ácido Cianídrico (mol%)	4,5	4,2	6,7

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÕES

As considerações finais sobre os resultados das caracterizações e avaliação dos catalisadores são apresentadas nos parágrafos a seguir.

Dentre as diversas fases encontradas no catalisador contendo cromo como promotor, observou-se este elemento em duas fases: cromato de níquel $[\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)]$ e molibdato de cromo $[\text{CrMoO}_3]$. Várias fases também foram observadas no catalisador contendo o antimônio como promotor. Entretanto, constatou-se a presença deste apenas na fase de molibdato de antimônio $[\text{Sb}_2(\text{MoO}_6)]$.

Na temperatura de reação utilizada, 425°C , os catalisadores não sofreram modificação estrutural, pois tal temperatura está abaixo da temperatura de sublimação do molibdênio.

No catalisador contendo o antimônio, os óxidos foram formados em temperaturas mais baixas. Por outro lado, os óxidos do catalisador contendo cromo necessitaram de temperaturas mais altas para sua formação. Este fato representa uma vantagem do catalisador contendo antimônio em relação aquele contendo cromo, pois na etapa de calcinação pode-se trabalhar uma faixa de temperatura mais baixa.

O catalisador contendo cromo apresentou uma área superficial específica mais baixa em comparação com aquele contendo antimônio. Este fato está relacionado com o tamanho dos cristais formados na superfície do catalisador.

O catalisador de Mo-Bi-Fe-Ni-Ce contendo antimônio, em substituição ao cromo, promoveu maior conversão do propeno e apresentou seletividade mais alta a acrilonitrila, devido ao antimônio proporcionar um catalisador mais estável do que o catalisador contendo o cromo, favorecendo a reação de amoxidação.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Alguns pontos adicionais podem ser explorados para a continuação deste trabalho e melhor compreensão dos resultados aqui obtidos para a ampliação do conhecimento acerca dos catalisadores multimetálicos, sugere-se o seguinte:

- Preparar catalisadores multimetálicos contendo bismuto, ferro, níquel e cério promovidos por diferentes teores de antimônio pela técnica de coprecipitação, ou avaliar outros métodos de preparação de catalisadores bimetálicos;
- Avaliar os catalisadores preparados através de testes catalíticos com diferentes temperaturas e em leito fluidizados;
- Avaliar os catalisadores preparados através de testes catalíticos com diferentes razões ar/propeno e amônia/propeno.

Assim, objetiva-se esclarecer melhor como o comportamento do catalisador é afetado por sua estrutura e composição.

REFERÊNCIAS

ACRYLONITRILE, 2014. **Acrylonitrile**. Disponível em < <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/acrylonitrile.aspx> > Acesso em: 10 de março de 2014.

ACRILAMIDA, 2014. **Acrilamida**. Disponível em < <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Acrilamida.pdf> > Acesso em: 10 de março de 2014.

ALLEN, M. D.; HUTCHINGS, G. J.; BOWKER, M.; **Iron antimony oxide catalysts for the ammoxidation of propene to acrylonitrile: comments on the method of preparation of tellurium promoted catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 217, p. 33-39, 2001.

ALLEN, M. D.; POULSTON, S. P.; BITHELL, E. G.; GORINGE, M. J.; BOWKER, M. **An XPS, TEM, and TPD Study of the Oxidation and Ammoxidation of Propene Using Mixed Fe–Sb Oxide**. Journal of Catalysis. v. 163, p.204-214, 1996.

BATIST, P. A.; BOUWENS, J.F.H.; MATSUURA, I. **Stability aspects and olefine adsorption properties of Bi₂Mo₂O₉ and of the silica-supported Bi₉PMo₁₂O₅₂ catalyst**. Journal of Catalysis, v 32, p.362-368, 1974.

BELGACEM, J.; KRESS, J.; OSBORN J.A. **Catalytic oxidation and ammoxidation of propylene. Modelling studies on well-defined molybdenum complexes**. Journal of Molecular Catalysis, v. 86, p. 267-285, 1994.

BRASKEM, 2002. **Glossário de Termos Aplicados a Polímeros**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Glossario_de_termos_aplicados_a_polimeros.pdf>. Acesso em: 20 de junho de 2014.

BRASKEM, 2013. **Braskem e Styrolution planejam joint-venture para produção de ABS e SAN no Brasil**. Disponível em: <<https://blogdoplastico.wordpress.com/2013/10/>>

21/braskem-e-styrolution-planejam-joint-venture-para-producao-de-abs-e-san-no-brasil />. Acesso em: 20 de junho de 2014.

BRAZDIL, J. F.; TOFT, M. A.; SEELY, M. J.; BESECKER, C. J.; GUSTAFERRO, R. A. **Mixed metal oxide ammoxidation catalysts**. US 8.153.546, 10 abr. 2012.

BRAZDIL, J.F. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4th ed., New York: John Wiley, 1991.

BRAZDIL, J.F.; ATTIG, T. G.; GRASSELLI, R. K. **Ammoxidation of methanol to produce hydrogen cyanide**. US 4.485.079. 6 jun. 1984.

BURRINGTON, J. D.; KARTISEK, C. T.; GRASSELLI, R. K. **Surface intermediates inselective propylene oxidation and ammoxidation over heterogeneous molybdate and antimonate catalysts**. Journal of Catalysis, v. 87, p. 363-380, 1984.

CARBUCICCHIO, M.; CENTI, G.; TRIFIRÒ, F. **The role of excess antimony as a promoter of activity and selectivity in selective oxidation in the Fe-Sb system**. Journal of Catalysis, v. 91, p. 85-92, 1985.

CARDOSO, DILSON. **Introdução à catalise heterogênea**. UFSCAR: São Carlos, p. 220, 1987.

CARVALHO, R. M. L.; KUBOTA, L. T.; ROHWEDDER, J. J. **Fibras de carbono: aplicações em eletroanalítica como material eletródico**. v. 22, p. 591-599, 1999.

CASILDA, V. C.; PÉREZ, M. O. G.; BAÑARES, M. A. **Microwave-activated direct synthesis of acrylonitrile from glycerol under mild conditions: Effect of niobium as dopant of the V-Sb oxide catalytic system**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 95, p. 192-196, 2010.

CASTELLI, A. **New Catalysts for Acrylonitrile**. Tesi di dottorato di ricerca in CHIMICA INDUSTRIALE - FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE - Dipartimento

di Chimica Industriale e dei Materiali, ALMA MATER STUDIORUM – Università di Bologna, Itália, 2010.

CATANI, R.; CAVANI F.; CORNARO, U.; BIANCO, A.; FRONTANI, E.; GHISLETTI, D.; TASSO, A.; TRIFIRÒ F. **Ammoxidation of propylene to acrylonitrile catalyzed by multimetal molybdate- and iron antimoniate-based active compounds dispersed in oxidic matrixes: the effect of the dispersing oxide on the catalytic performance.** Studies in Surface Science and Catalysis, v. 130, p 1691-1996, 2000.

CESPI, D.; PASSARINI, F.; NERI, E.; VASSURA, I.; CIACCI, L. CAVANI, F. **Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane.** Journal of Cleaner Production, v.69, p. 17-25, 2014.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** 1. ed. São Paulo: Ed. Moderna, p. 377, 1981.

DIMIAN, A. C. e BILDEA, C. S. **Chemical Process Design.** Weinheim: Wiley –CVH, 2008.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. **Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies,** New York: Wiley-VCH, 2008.

DRENSKI, T. L.; FRIEDRICH, M. S.; PAPANIZOS, C.; SEELY, M. J.; SURESH, D. D. **Ammoxidation catalysts containing germanium to produce high yields of acrylonitrile.** US 5.770.757, 23 jun. 1990.

DRENSKI, T. L.; FRIEDRICH, M. S.; PAPANIZOS, C.; SEELY, M. J.; SURESH, D. D. **Ammoxidation catalysts containing germanium to produce high yields of acrylonitrile.** US 5.770.757, 23 jun. 1998.

GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Processes.** New York: McGraw-Hill Book company, 1979.

GRASSELLI, R. K. **Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis.** *Catalysis Today*, v. 49, p. 141-153, 1999.

GRASSELLI, R. K. **Seletividade e atividade fatores catalisadores de bismuto-molibdato de oxidação.** *Applied Catalysis*, v. 15, p. 127-139, 1985.

GRASSELLI, R. K., MILLER, A.F., SHAW, W. G. **Oxidation catalyst.** US 3.956.181, 11 maio 1976.

GRASSELLI, R. K.; SURES, D. D.; MILLER, A. F. **Ammoxidation.** US 4.190.556, 26 fev 1980.

GRASSELLI, R.K.; CALLAHAN, J.L. **Structure-catalytic efficiency relationships in U.Sb oxide acrylonitrile synthesis catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 14, p. 93-103, 1969.

GRASSELLI, R.K.; ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis,** Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997.

GUEDES, C. D.; SILVA, B. M. **Simulação do mecanismo de eletro-hidrodimerização da acrilonitrila em condições macroeletrolise-galvanostática.** *Química Nova*, v.16, p. 419-425, 1993.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach.** 2. ed. Weinheim: Wiley - VCH, 2006.

HALÁSZ, J.; VARGA, K.; FEJES, P. **Selective ammoxidation of propene over promoted tin-antimony mixed oxide catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis*, v. 51, p. 303-308, 1989.

HANNA, T. A. **The role of bismuth in the Sohio process.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 248, p. 429-440, 2004.

HOLMBERG, J.; GRASSELLI, R. K.; ANDERSSON, A. **Catalytic behaviour of M1, M2, and M1/M2 physical mixtures of the Mo–V–Nb–Te–oxide system in propane and propene ammoxidation.** Applied Catalysis A: General, v. 270, p. 121-134, 2004.

HU, Y.; ZHAO, F.; WEI, F.; JIN, Y. **Ammoxidation of propylene to acrylonitrile in a bench-scale circulating fluidized bed reactor.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 46, p. 918-923, 2007.

HUTCHINGS, G.J.; BOWKER, M.; CROSSLEY, A.; ALLEN, M.; BETTELY, R. **The ammoxidation of propene on Fe/Sb oxide catalysts.** Catalysis Today, v. 10, p. 413-416, 1991.

ICHIHASHI, H.; KATO, F.; SHIRAISHI, T. **Process for preparing hydrogen cyanide.** US 3.911.089. 4 out. 1973.

ISHCHENKO, E.V.; ANDRUSHKEVICH, T. V.; POPOVA, G. YA.; KARDASH, T. YU.; ISHCHENKO, A. V.; DOVLITOVA, L.S.; CHESALOV, YU. A. **The structure and catalytic properties of amorphous phase in MoVTeO catalysts for propane ammoxidation.** Applied Catalysis A: General, v. 476, p. 91-102, 2014.

JCPDS - **Joint Comission of Powder Diffraction File Sets**, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA.

KAJITANI, Y.; TAKAHASHI, M.; TAKEDA, M. **Sb Mössbauer spectra for antimony–molybdenum double oxides.** International Journal of Inorganic Materials, v.3, p. 337-340, 2001.

KARMAKAR, S. R.. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**, p. 1-25, 1999.

KUNIO, M.; YUTAKA, S.; KENICHI, M; HIROKAZU, W. **Method for producing acrylonitrile, catalyst for use therein and method for preparing the same.** US 6.723.869, 20 abr. 2004.

LIEBIG, C.; PAUL, S.; KATRYNIOK, B.; GUILLON, C.; COUTURIER, J.; DUBOIS, J.; DUMEIGNIL, F.; HOELDERICH, W. **Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO₃/TiO₂ and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 27, p. 170-182, 2013.

MAATTA, E. A.; DU, Y. **Modelling the Ammoxidation of Propylene to Acrylonitrile: the conversion of an allylimido (2-) ligand to an allylideneamido (1-) ligand.** Journal American Chemical Society, v. 110, p. 8249-8250, 1988.

MAGAGULA, Z.; STEEN, E. V. **Time on stream behaviour in the (amm)oxidation of propene/propane over iron antimony oxide: cyclic operation.** Catalysis Today, v. 49, p 155-160, 1999.

MAGNABOSCO, A. **Camaçari, na BA, terá fábrica da Braskem e Styrolution.** Disponível em < <http://economia.estadao.com.br/noticias/negocios,camacari-na-ba-tera-fabrica-da-braskem-e-styrolution,167720e> >. Acesso em: 5 de agosto de 2014.

MEDEIROS, E. S. **Avaliação do potencial de aproveitamento de um catalisador residual de uma planta petroquímica.** Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2006.

MOFFAT, J. B.; TANG, K. F. **CNDO/2 calculations and energy partitioning in the formation of acrylonitrile and propiolonitrile from acetylene and hydrocyanic acid.** Tetrahedron. v. 29, p. 3111-3115, 1973.

MORI, K.; SASAKI, Y.; MIYAKI, K.; WATANABE, H. **Method for producing acrylonitrile, catalyst for use therein and method for preparing the same.** US 6723869 B1. 20 abr. 2004.

MOTA, C. J. A. **Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável.** Tchê Química, v.3, p. 26-31, 2006.

PAPARIZOS, C.; SEELY, M. J.; FRIEDRICH, M. S.; SURESH, D. D. **Complex of catalytic oxides of iron, bismuth, molybdenum, cobalt, cerium, antimony, at least one of nickel or magnesium, and at least one of lithium, sodium, potassium, rubidium, or thallium.** US 6.965.046, 15 nov. 2005.

PAPARIZOS, C.; JEVNE, S. C.; SEELY, M. J. **Composições de catalisador e processo de conversão de uma olefina.** PI 0316852-2 A, 19 out. 2005.

PAPARIZOS, C.; SHAW, W.G. **Catalyst for propylene ammoxidation to acrylonitrile.** US 5.134.105, 28 jul. 1992.

PUDAR, S.; OXGAARD, J.; GODDARD, W. A. **Mechanism of Selective Ammoxidation of Propene to Acrylonitrile on Bismuth Molybdates from Quantum Mechanical Calculations.** The Journal of Physical Chemistry, v. 37, p. 15678–15694, 2010.

RAO, T. and MENON P. **Physicochemical Studies on Silica-Supported Multicomponent Molybdate Catalyst before and after Use in Ammoxidation of Propylene.** Journal of Catalysis, v. 51, p.64-71, 1978.

SASAKI, Y. **Preparation and performance of iron antimonate catalysts for fluid-bed ammoxidation.** Applied Catalysis, v. 194-195, p. 497-505, 2000.

SCHAECHTER, M. **Encyclopedia of Microbiology**. 3th ed., New York: Academic Press, 2009.

SOUZA, G. **Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na Síntese de Fischer-Tropsch**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Rio Grande de Sul. 2010.

STECHER, P. G. **Handbook of preparative inorganic chemistry**, 2^a ed, vol. 2, Academic Press, New York, 1965.

STEEN, E.V.; KUWERT, G.; NAIDOO, A.; WILLIAMS, M. **Influence of antimony content in the iron antimony oxide catalyst and reaction conditions on the (Amm)Oxidation of propene and propane**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 110, p 423-432, 1997.

THANG, L. M. **Synthesis and Application of Bismuth Molybdates**. PhD thesis in Chemistry — Department of Inorganic and Physical Chemistry Universiteit Gent, Bélgica, 2005.

THE SOHIO ACRYLONITRILE PROCESS. Washington: American Chemical Society, 1996.

UNIGEL, 2014. **Nossos sites**. Disponível em < http://www.unigel.com.br/unigel/web/conteudo_pti.asp?idioma=0&conta=45&tipo=25457 >. Acesso em: 03 de janeiro de 2014.

WU, L.; WU, L.; YANG, W.; FRENKEL, A. I. **Study of the local structure and oxidation state of iron in complex oxide catalysts for propylene ammoxidation**. Catalysis Science & Technology, v. 4, p. 2512–2519, 2014.

WU, X.; YU, G.; CHEN, X.; WANG, Y.; LIU, C. **Reduction/reoxidation of a multicomponent molybdate catalyst for propylene ammoxidation.** *Thermochimica Acta*, v. 486, p. 20-26, 2009.

YU, J.; XU, Y.; GULIANTS, V. V. **Propane ammoxidation over Mo–V–Te–Nb–O M1 phase: Density functional theory study of propane oxidative dehydrogenation steps.** *Catalysis Today*, 2014.

ZHANG, L.; LIU, D.; YANG, B.; ZHAO, J. **Investigations of the mechanisms and kinetics leading to a loss of molybdenum from bismuth molybdate catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, V. 117, P. 163-171, 1994.

APÊNDICE

APÊNDICE A – MASSA DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.

Tabela 15. Massa dos sólidos utilizados na preparação do catalisador contendo antimônio.

Catalisador Sb					
Composto	Formula	Metal	MM composto (g/mol)	MM metal (g/mol)	Massa do composto (g)
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe	404,00	55,85	0,72
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni	290,81	58,69	1,49
Nitrato de bismuto III pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi	485,07	209,00	0,12
Nitrato de Cerio III hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ce	434,23	140,10	0,15
Trióxido de antimônio	Sb_2O_3	Sb	291,52	121,70	0,12
Heptamolibdato de amônio	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo	1235,86	95,94	2,30
Silica (Suporte)	SiO_2				8,34

Tabela 16. Massa dos sólidos utilizados na preparação do catalisador contendo cromo.

Catalisador Cr					
Composto	Formula	Metal	MM composto (g/mol)	MM metal (g/mol)	Massa do composto (g)
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe	404,00	55,85	0,72
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni	290,81	58,69	1,49
Nitrato de bismuto III pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi	485,07	209,00	0,12
Nitrato de Cerio III hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ce	434,23	140,10	0,15
Trióxido de cromo	CrO_3	Cr	100,00	121,70	0,19
Heptamolibdato de amônio	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo	1235,86	95,94	2,30
Silica (Suporte)	SiO_2				8,34

APÊNDICE B – FÓRMULA PARA CALCULAR AS VAZÕES DOS GASES

A equação que foi utilizada para calcular os valores das vazões dos gases, na CNTP, na saída dos efluentes, está expressa pela Equação 21:

$$V \left(\frac{NL}{h} \right) = \frac{V_o \cdot \frac{(P - P_1)}{760} \cdot 273}{(273 + T) \cdot 760 \cdot t} \quad (21)$$

Onde:

V = Vazão em NL/h (CNTP = 0°C e 1 atm);

P = Pressão barométrica, em mmHg;

P1 = Pressão parcial do vapor d'água na temperatura indicada no wet test meter, em mmHg;

T = Temperatura indicada no wet test meter, em °C;

Vo = Volume indicado no wet test meter, em litros;

t = tempo de coleta, em horas.

APÊNDICE C – CROMATOGRAMAS REFERENTES ÀS ANÁLISES DOS ORGÂNICOS CONDENSÁVEIS E GASES INCONDENSÁVEIS.

Figura 28. Cromatograma das análises dos orgânicos condensáveis.

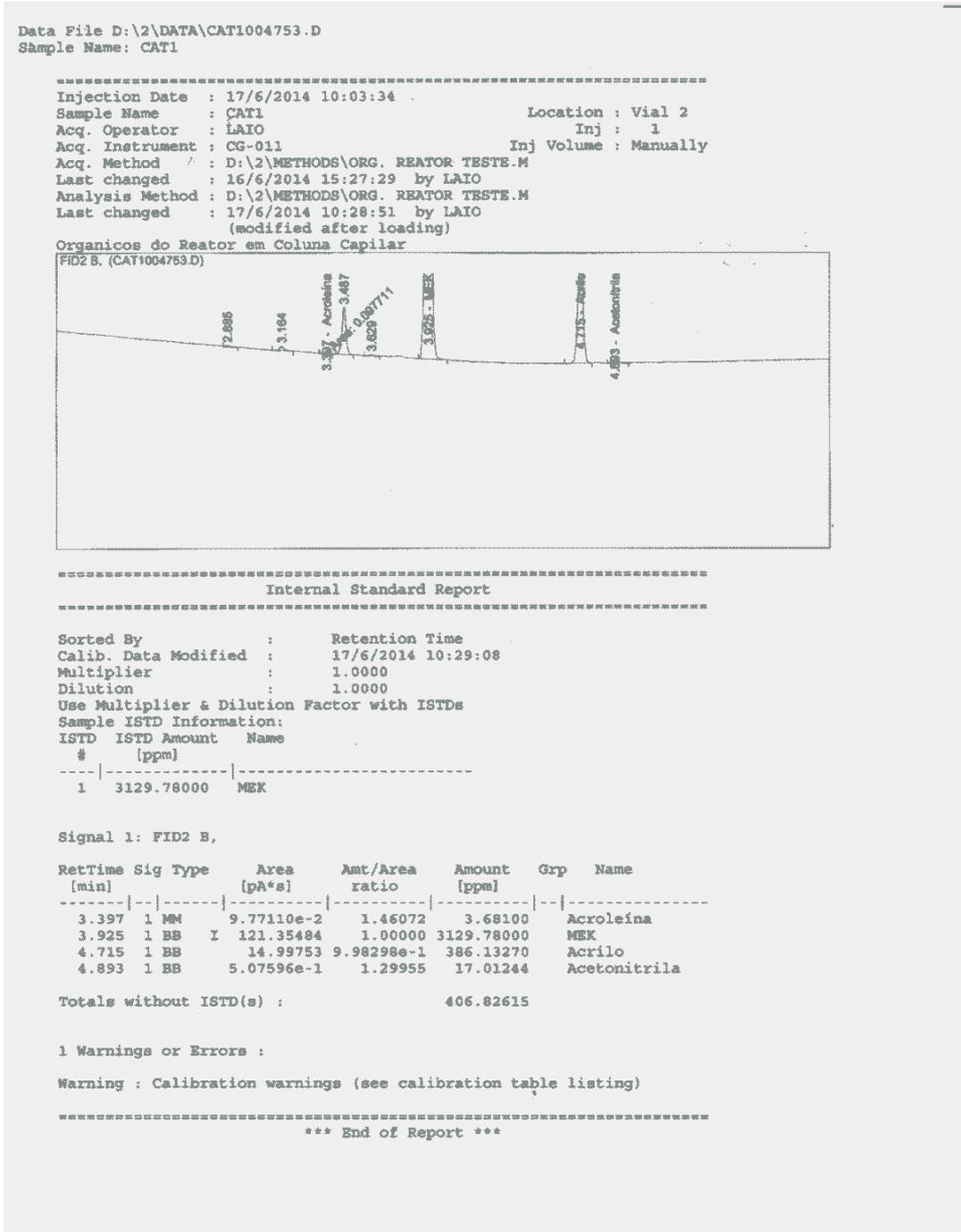
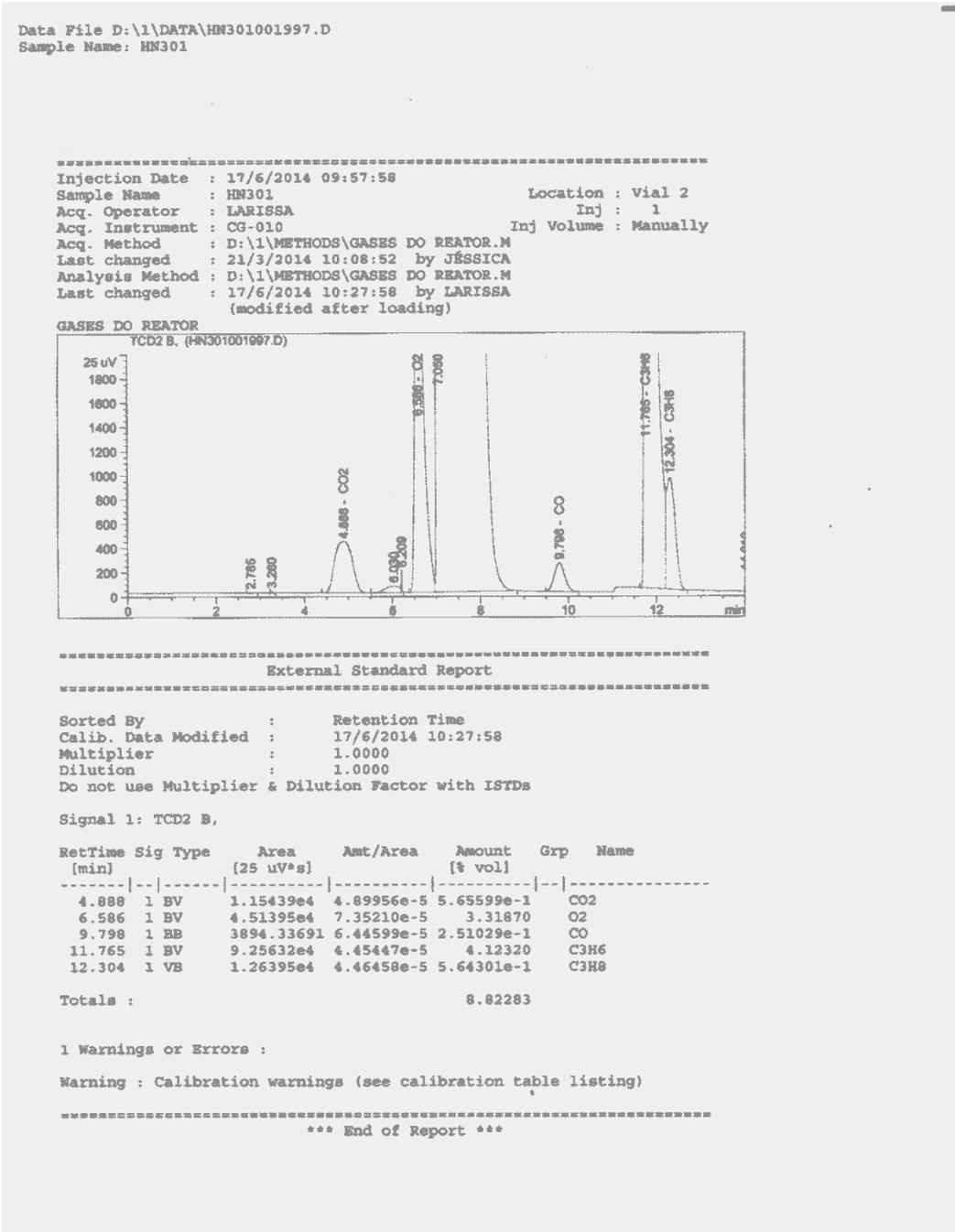


Figura 29. Cromatograma das análises dos gases incondensáveis.



APÊNDICE D – RESULTADOS ANALÍTICOS DOS ENSAIOS DE DESEMPENHO CATALÍTICO

Tabela 17. Resultados analíticos dos ensaios de desempenho catalítico.

Catalisador	Temperatura °C	Acrilonitrila mol%	Acetonitrila mol%	HCN mol%	CO ₂ mol%	CO mol%	Propeno mol%	Atividade mol%	Seletividade mol%
Cr	425	44,0	2,7	5,3	2,7	1,7	43,6	56,3	78,2
Cr	425	38,7	2,2	4,0	1,9	1,4	51,8	48,1	80,3
Cr	425	38,7	1,9	4,3	2,2	1,5	51,4	48,7	79,5
Cr	425	38,9	2,2	4,6	2,1	1,2	51,0	49,0	79,4
Cr	425	37,7	2,0	4,5	1,9	1,1	52,8	47,1	79,9
Média	425	39,6	2,2	4,5	2,2	1,4	50,1	49,8	79,5
Sb	425	47,5	2,4	3,4	2,2	1,7	42,8	57,3	82,9
Sb	425	43,1	2,3	4,1	2,0	1,4	47,1	53,1	81,3
Sb	425	47,7	2,1	3,8	1,9	1,3	43,2	56,8	83,9
Sb	425	48,6	2,0	6,2	2,7	1,8	38,7	61,3	79,3
Sb	425	36,1	2,0	3,5	2,1	1,2	55,1	44,9	80,3
Média	425	44,6	2,1	4,2	2,2	1,5	45,4	54,7	81,6