



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Catalisadores de Rutênio Suportados Aplicados na Hidrogenação Parcial do Benzeno: Influência do Método de Síntese

Autor: Lucas Foppa

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont

Co-orientadora: Prof. Dr^a Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, 3 de julho de 2013

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Hidrogenação Parcial de Benzeno	6
2.1.1 Aspectos Gerais	6
2.1.2 Métodos de Síntese de Catalisadores para a Hidrogenação Parcial de Benzeno	10
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Materiais	14
3.2 Caracterização dos Catalisadores	14
3.3 Preparação dos Catalisadores	14
3.3.1 Redução de Precursores Monometálicos	14
3.3.2 Magnetron Sputtering	15
3.4 Testes Catalíticos	16
4 Resultados e Discussão	18
4.1 Caracterização dos Catalisadores	18
4.1.1 Adsorção de Nitrogênio	18
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)	20
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT)	23
4.2 Testes Catalíticos	25
4.2.1 Testes Catalíticos Preliminares	25
4.2.2 Testes Catalíticos com os Catalisadores Desenvolvidos neste Trabalho	27
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	31
6 Referências	32

Agradecimentos

Em primeiro lugar, aos meus professores orientadores Jairton Dupont e Marla Azário Lansarin pela oportunidade de realizar este trabalho de conclusão, pelas ideias e contribuições.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular, em especial a Aitor Gual, Leandro Luza, Bárbara Leal e Carla Weber, pelas discussões, auxílio na realização deste estudo e companheirismo durante os momentos de trabalho.

Aos meus professores da UFRGS e da *École Centrale de Marseille*, por seu suporte e seus ensinamentos que me inspiraram.

Aos meus colegas da turma da Engenharia Química 2007/1 e de outras, que me acompanharam durante a graduação, em especial Carolina Fanfa, Gabriela Stoll, Laís Oliveira, Lúcio Benelli, Pedro Jiménez, Rafael Lanfredi, Yana Pigatto.

Aos grandes amigos e colegas com quem compartilhei momentos antes e depois do intercâmbio, principalmente Viviane Ferreira, Matheus Proença, Clara Ferraz e Bruna Molinaro.

Aos amigos e companheiros que tornaram minha trajetória especial, particularmente Luís Adriano Salles, Ângelo Brandelli e Daniel Morassutti.

À minha família, especialmente aos meus pais Geni e Gilberto e meu irmão Matheus pelo amor em suas diversas formas.

Resumo

A hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno é uma reação que desperta considerável interesse da indústria petroquímica, já que o ciclohexeno é uma molécula mais versátil do que o ciclohexano, produto comumente obtido a partir do mesmo substrato. A reatividade especial da cicloolefina pode ser aproveitada para simplificar a rota de síntese do nylon, por exemplo, gerando economia de átomos e de energia. Neste trabalho, foi estudada a influência do método de síntese de catalisadores de rutênio suportados sobre alumina no seu desempenho catalítico para a reação. Para tanto, amostras de catalisador foram obtidas a partir de dois métodos diferentes: redução de precursores monometálicos em fase coloidal e deposição por *magnetron sputtering*. Esses materiais foram caracterizados e usados para reações de hidrogenação de benzeno. A técnica de *magnetron sputtering*, dentre todas as amostras preparadas, forneceu os catalisadores mais ativos para a reação estudada, com frequências de *turnover* de 90 h^{-1} . O diâmetro estimado das nanopartículas de rutênio suportadas obtidas dessa forma é 5,9 nm. Por outro lado, a redução de precursores metálicos permitiu a obtenção do catalisador com a maior seletividade para o produto desejado. Trata-se do catalisador sintetizado a partir do complexo organometálico Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutênio(II), cujas nanopartículas apresentam diâmetro médio de 4,9 nm e estão dispersas em forma de agregados sobre o suporte. Estes catalisadores forneceram seletividades da ordem de 10% para conversões de benzeno de 20%.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, rutênio, nanopartículas, hidrogenação parcial de benzeno, *magnetron sputtering*.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Rotas de síntese para obtenção da ciclohexanona.....	1
Figura 1.2: Obtenção de Nylon-6 a partir de ciclohexanona.	2
Figura 2.1: Distribuição do número de trabalhos científicos sobre a reação de hidrogenação parcial de benzeno entre os anos de 1986 a 2013.....	4
Figura 2.2: Panorama geral sobre o desempenho dos sistemas catalíticos descritos nos artigos encontrados..	5
Figura 2.3: Mecanismo de Horiuti e Polanyi para a hidrogenação do benzeno.	6
Figura 2.4: Perfis de concentração para as espécies envolvidas na reação de hidrogenação parcial de benzeno.....	7
Figura 2.5: Perfis de seletividade da reação para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	12
Figura 3.1: Síntese dos catalisadores por redução com hidrogênio.	15
Figura 3.2: Representação esquemática do aparato utilizado para deposição de rutênio sobre alumina por <i>magnetron sputtering</i>	15
Figura 3.3: Síntese do catalisador A5 pela técnica de magnetron sputtering.....	16
Figura 3.4: Sistema reacional utilizado (esquerda) e detalhes do reator (direita).	16
Figura 3.5: Condições reacionais utilizadas neste trabalho.....	17
Figura 3.6: Mistura reacional trifásica.	17
Figura 4.1: Isotermas de Adsorção/Dessorção para a amostra de catalisador A2	18
Figura 4.2: Distribuição de diâmetros de poro para a amostra de catalisador A2	19
Figura 4.3: Difratograma de raios-X para as amostras (de cima para baixo) A3 , A4 , A5 e alumina.....	20
Figura 4.4: Difratograma de raios-X para amostra de alumina (abaixo) e A1 (acima).....	20
Figura 4.5: Difratograma de raios-X para a amostra de catalisador comercial.	21
Figura 4.6: Micrografia eletrônica de varredura por transmissão do catalisador A4 (esquerda) e detalhe mostrando uma partícula metálica esférica (direita).	23
Figura 4.7: Distribuição de tamanhos de partículas de catalisador obtidas a partir da micrografia e ajuste normal..	23
Figura 4.8: Espectro de EDX da amostra de catalisador A4	24
Figura 4.9: Micrografia eletrônica de varredura por transmissão do catalisador A4 evidenciando os aglomerados de partículas.	24
Figura 4.10: Curvas de conversão de benzeno da hidrogenação com catalisador comercial sem água e com água.....	25
Figura 4.11: Seletividade para ciclohexeno da hidrogenação com catalisador comercial sem água e com água.....	26
Figura 4.12: Ilustração da migração de ciclohexeno da superfície do catalisador em direção à fase orgânica na forma de gotículas.....	26
Figura 4.13: Curvas de conversão das reações	27

Figura 4.14: Evolução da seletividade das reações.....	28
Figura 4.15: Evolução do rendimento em ciclohexeno... ..	28

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Estratégias para incrementar a seletividade na hidrogenação parcial de benzeno – sistema reacional.	8
Tabela 2.2: Estratégias para incrementar a seletividade na hidrogenação parcial de benzeno – síntese do catalisador.	8
Tabela 2.3: Influência do precursor metálico no diâmetro das partículas do catalisador e seletividade para o ciclohexeno na reação de hidrogenação de benzeno.	11
Tabela 2.4: Influência do estado de oxidação do metal e da quantidade de cloreto na superfície do catalisador sobre a seletividade da reação de hidrogenação parcial de benzeno.	13
Tabela 3.1: Propriedades dos precursores metálicos utilizados.	15
Tabela 4.1: Resultados das análises de adsorção de nitrogênio.	22
Tabela 4.2: Diâmetros médios das partículas metálicas (RuO_2 ou Ru^0) nos catalisadores através da equação de Scherrer.	22
Tabela 4.3: Desempenho dos catalisadores sintetizados.	29

Lista de Abreviaturas e Siglas

BEN	Benzeno
CHE	Ciclohexeno
CHA	Ciclohexano
COD	1,5-ciclooctadieno
COT	1,3,5-ciclooctatrieno
acac	Acetilacetato
THF	Tetraidrofurano (Oxaciclopentano)
Me	Metil
MeOH	Metanol
FID	Detector por ionização de chama
HDT	Hidrotratamento
TPR	Redução a temperatura programada
DRX	Difração de raios-X
hcp	Estrutura cristalina hexagonal compacta
(hkl)	Índices de Miller do plano cristalino
BET	Brunauer, Emmett e Teller, criadores do modelo BET de adsorção
MEVT	Microscopia eletrônica de varredura por transmissão
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
v/V	Razão volumétrica
w/W	Razão mássica

1 Introdução

Grande parte dos processos da indústria petroquímica conta com pelo menos uma etapa catalítica. Os catalisadores viabilizam o uso, em grande escala, de uma série de reações químicas porque favorecem a produção de uma molécula específica e proporcionam economia de energia ao empregar condições menos drásticas de temperatura e pressão. O desenvolvimento de catalisadores mais eficientes é, portanto, de grande interesse dentro da Engenharia Química. Alguns exemplos de reações catalisadas de grande importância econômica são o craqueamento catalítico do petróleo (FCC, ou *Fluid Catalytic Cracking*), a reformação catalítica (*Steam Reforming*) e a hidrogenação catalítica.

A hidrogenação de compostos insaturados oriundos do petróleo permite a obtenção de produtos de maior valor agregado, que servem frequentemente como matéria prima para indústrias de segunda geração. Este é o caso do benzeno, hidrogenado completamente a ciclohexano para posterior fabricação de caprolactama e ácido adípico, monômeros do nylon. Sob as condições de operação normalmente utilizadas na indústria, o produto de hidrogenação parcial, ciclohexeno, não é obtido (Baerns, 2004). Fatores tanto termodinâmicos (energia livre de Gibbs da reação de hidrogenação a ciclohexeno: -23kJ/mol e a ciclohexano -98kJ/mol) quanto cinéticos (reatividade da ligação dupla) tornam difícil parar a reação a ciclohexeno (Ullmann *et al.*, 1995).

Apesar de não ser corriqueira, a hidrogenação parcial do benzeno apresenta grande interesse econômico, já que a síntese desse intermediário facilitaria a obtenção da caprolactama e do ácido adípico. No ano de 2005, foram produzidas mundialmente $4,4 \times 10^6$ t da amida e $2,9 \times 10^6$ t do ácido em questão (Weissermel e Arpe, 2003). Atualmente, a rota mais utilizada para a síntese destes compostos começa com a oxidação de ciclohexano catalisada por sais de manganês e cobalto (Figura 1.1), uma reação com baixa seletividade que fornece como produto uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona (conhecida, em inglês, por *KA (ketone/alcohol) oil*). A conversão a ciclohexano é limitada a 10-12% a fim de aumentar a seletividade da reação para 80-85% (Weissermel e Arpe, 2003). Mesmo assim, muitas vezes a destilação é usada para separar álcool e cetona, isto porque se deseja oxidar somente o álcool para transformá-lo em cetona (desidrogenação). Se a hidrogenação seletiva de benzeno a ciclohexeno for realizada, esta espécie pode ser seletivamente hidratada a ciclohexanol em meio ácido e posteriormente oxidada a ciclohexanona, dispensando a destilação, uma operação unitária onerosa.

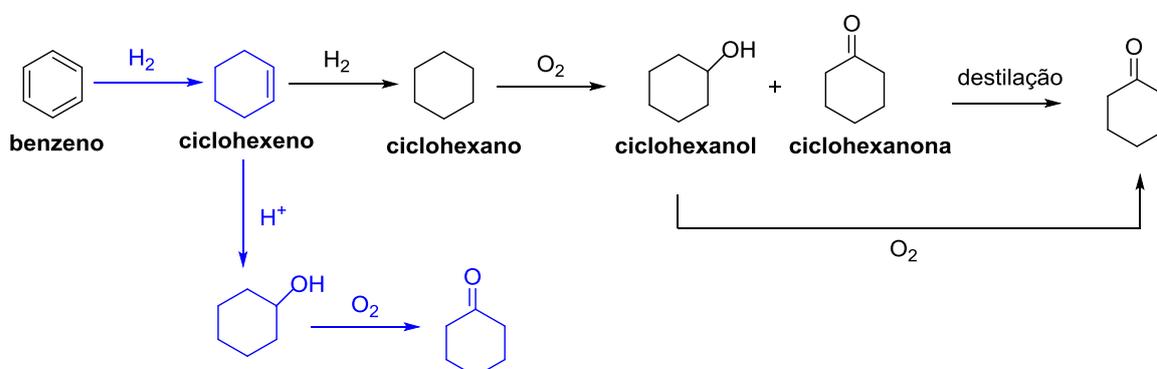


Figura 1.1: Rotas de síntese para obtenção da ciclohexanona.

Além da economia energética envolvida ao se dispensar a destilação da mistura álcool/cetona, a hidrogenação parcial do benzeno para a produção dos monômeros do nylon (Figura 1.2) pode ser considerada uma rota verde (Suryawanshi e Mahajani, 1997) pois (i) consome menos hidrogênio (apenas 2 mols de hidrogênio por mol de benzeno) comparado com a hidrogenação total e (ii) gera menos subprodutos, uma vez que as seletividades das reações químicas subsequentes são maiores.

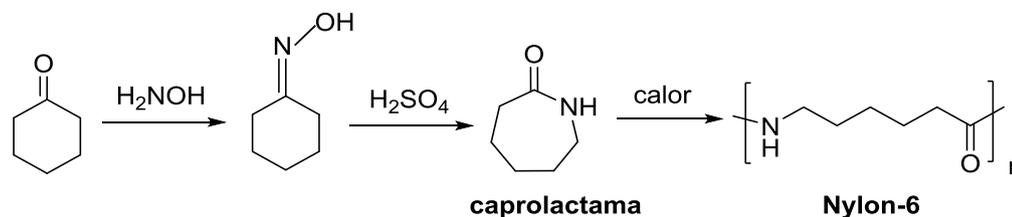


Figura 1.2: Obtenção de Nylon-6 a partir de ciclohexanona.

Todos esses benefícios canalizaram esforços consideráveis para a pesquisa de um processo de hidrogenação parcial de benzeno a partir da década de 60. O sistema reacional tradicionalmente usado é tetrafásico e consiste em uma fase orgânica (benzeno), hidrogênio, catalisador sólido e uma fase aquosa à qual se adicionam sais de metais de transição (Baerns, 2004). Algumas tecnologias baseadas nesse *set-up* já atingiram maturidade industrial. A primeira planta a produzir ciclohexeno a partir de benzeno, construída em 1990 no Japão pela Asahi Chemical Industry Co. com capacidade de 60000 t/ano, por exemplo, utiliza um processo com catalisador bimetálico de rutênio e zinco e uma fase aquosa contendo sais e óxidos como aditivos (Yamashita, Obana e Katsuta, 1993).

Embora processos desse tipo tenham atingido recentemente rendimentos de ciclohexeno de até 64% (Sun *et al.*, 2012), a complexidade do sistema catalítico os torna pouco competitivos em escala industrial. Alguns problemas são: (i) operações unitárias suplementares são necessárias para separar os produtos do meio tetrafásico após a reação, (ii) os aditivos podem eventualmente contaminar o produto ou causar a corrosão das paredes do reator, e (iii) utilizam-se quantidades significativas de aditivos caros. Esses fatores diminuem a viabilidade econômica e operabilidade da planta.

Muitas alternativas foram propostas recentemente na literatura no sentido de obter um sistema catalítico simples para esta reação. Nesses estudos, a quantidade de aditivos é minimizada ou até mesmo eliminada (Da-Silva e Cobo, 2003; Fan, Jiang, *et al.*, 2008; Wang, Liu, Ding, *et al.*, 2012). Dentro dessa categoria de catalisadores verdes (Tang, Smith e Poliakoff, 2005) encontram-se aqueles que utilizam líquidos iônicos para incrementar a seletividade da hidrogenação parcial de benzeno (Rossi e Machado, 2009; Schwab, Lucas e Claus, 2011). Líquidos iônicos, também conhecidos por sais fundidos, são compostos puramente iônicos, líquidos a temperatura ambiente, que têm sido aplicados com sucesso em catálise. Em especial, Dupont e colaboradores reportaram seletividades da ordem de 40% para o ciclohexeno com nanopartículas de rutênio dispersas em líquidos iônicos derivados do cátion butilmetilimidazólio dispensando o uso de água (Silveira *et al.*, 2004).

Uma linha de pesquisa dedicada ao desenvolvimento de um sistema catalítico baseado em líquidos iônicos suportados em sólidos para a hidrogenação parcial de benzeno é fomentada no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade. O projeto pode ser dividido em três grandes áreas: (i) estudo comparativo

de métodos de síntese dos catalisadores, (ii) estudo da influência de líquidos iônicos sobre a reação e (iii) aplicação dos catalisadores em reator de leito fixo.

No presente trabalho de conclusão de curso, a primeira etapa desta pesquisa será abordada. Catalisadores de rutênio sobre alumina ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) serão sintetizados a partir de diferentes técnicas a fim de estudar a influência do método de síntese no desempenho catalítico.

1.1 Objetivos

Os objetivos específicos deste trabalho estão listados a seguir.

- i. Síntese de catalisadores de rutênio sobre alumina através da redução dos precursores monometálicos RuO_2 , RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$ e $\text{Ru}(\text{Me-Alil})_2(\text{COD})$ em fase coloidal por hidrogênio (método *bottom-up*) e pela técnica de *magnetron sputtering* (método *top-down*).
- ii. Caracterização dos catalisadores com as técnicas de adsorção de nitrogênio, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT).
- iii. Aplicação em reações de hidrogenação parcial de benzeno sob condições amenas de temperatura e pressão (75°C e 4 bar) em reatores batelada.
- iv. Avaliação do desempenho dos catalisadores (atividade e seletividade) e comparação com catalisadores comerciais semelhantes.

2 Revisão Bibliográfica

A revisão da literatura para a reação de hidrogenação parcial de benzeno foi realizada com o auxílio das ferramentas de pesquisa Web Of Knowledge e Scifinder. As palavras-chave “*benzene partial hydrogenation*” e “*benzene selective hydrogenation*”, bem como a estrutura dos participantes da reação “benzeno → ciclohexeno” foram utilizadas. Foram considerados trabalhos publicados entre janeiro de 1986 e maio de 2013. Aproximadamente 97% das publicações e 86% das patentes encontradas correspondem a catalisadores baseados no metal de transição rutênio. Estes foram os únicos levados em consideração nesta revisão bibliográfica.

Dessa forma, foi possível levantar 63 artigos e 36 patentes sobre a hidrogenação parcial de benzeno. A distribuição ao longo do tempo destas publicações pode ser observada na Figura 2.1. Observou-se, ainda, que 76% dos trabalhos correspondem a catalisadores suportados.

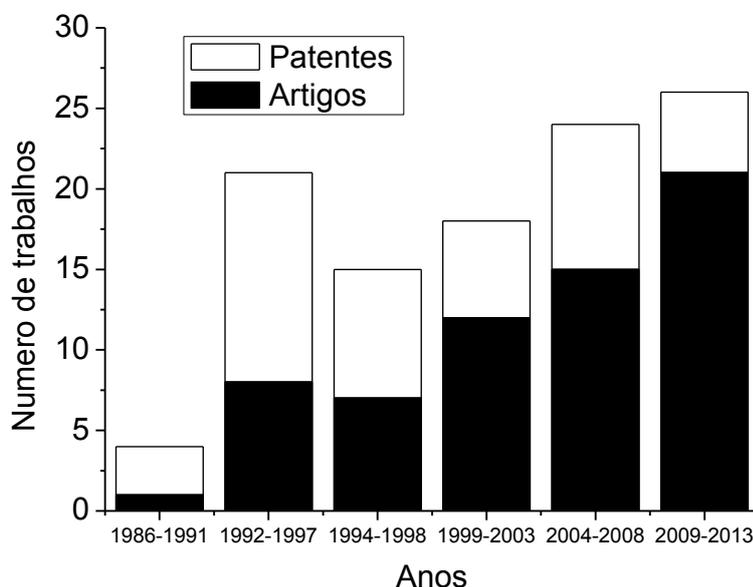


Figura 2.1: Distribuição do número de trabalhos científicos sobre a reação de hidrogenação parcial de benzeno entre os anos de 1986 a 2013.

O estado da arte dessa reação pode ser avaliado a partir da Figura 2.2, que mostra o desempenho dos catalisadores de rutênio encontrados na literatura por tipo de suporte. As patentes não foram consideradas. Cabe ressaltar, entretanto, que a comparação entre os sistemas catalíticos mostrada é bastante subjetiva, já que as condições nas quais as reações são efetuadas (temperatura, pressão, solvente, aditivos, *set-up* do sistema reacional) variam muito de um trabalho para outro. Os maiores rendimentos em ciclohexeno obtidos até hoje são da ordem de 60%.

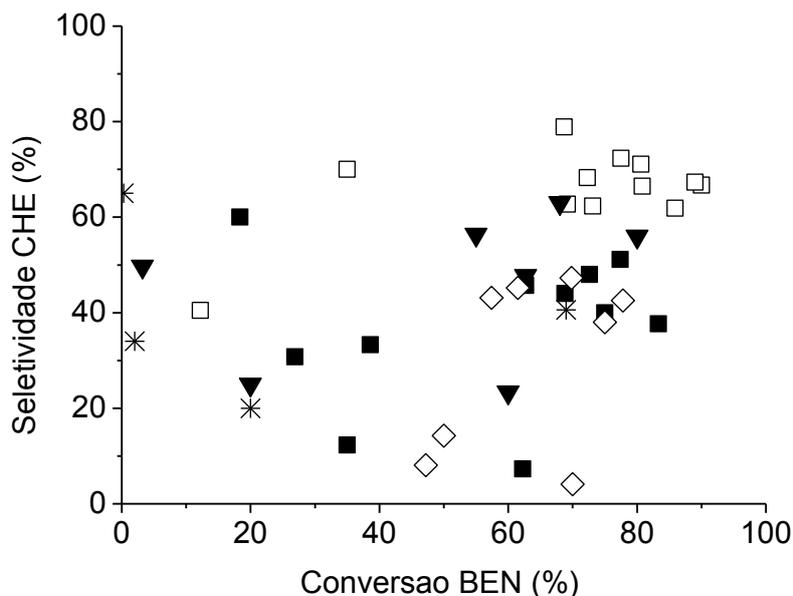


Figura 2.2: Panorama geral sobre o desempenho dos sistemas catalíticos descritos nos artigos encontrados. Catalisadores de rutênio suportados em ZrO_2 (□), Al_2O_3 (■), SiO_2 (▼), outros suportes (◇) e não-suportados (*).

A conversão de benzeno, a seletividade e o rendimento em ciclohexeno tratadas neste trabalho são definidas a partir das equações 2.1, 2.2 e 2.3, onde $[BEN]_t$ é a concentração de benzeno a um tempo t de reação, $[BEN]_0$ a concentração inicial dessa espécie, $[CHA]_t$ e $[CHE]_t$ as concentrações de ciclohexano e ciclohexeno, respectivamente, após transcorrido um tempo t desde o início da reação.

$$\text{Conversão BEN} = \left(1 - \frac{[BEN]_t}{[BEN]_0}\right) \times 100\% \quad (2.1)$$

$$\text{Seletividade CHE} = \left(\frac{[CHE]_t}{[CHE]_t + [CHA]_t}\right) \times 100\% \quad (2.2)$$

$$\text{Rendimento CHE} = \text{Seletividade CHE} \times \text{Conversão BEN} \times 100\% \quad (2.3)$$

2.1 Hidrogenação Parcial de Benzeno

2.1.1 Aspectos Gerais

A hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno é conhecida há mais de 100 anos (Sabatier e Senderens, 1901). No entanto, somente em 1957 este produto foi de fato detectado (Anderson, 1957). Desde então, a ocorrência de ciclohexeno, formado como um intermediário reacional, foi reportada por muitos outros pesquisadores. A presença de ciclohexeno suporta o mecanismo de reação proposto por Horiuti e Polanyi, segundo o qual as moléculas de benzeno adsorvidas na superfície do catalisador são hidrogenadas em duas etapas pela ação de hidrogênio dissociado também adsorvido à essa superfície (Horiuti e Polanyi, 1934). O mecanismo é mostrado na Figura 2.3.

Embora alguns autores tenham proposto a existência de uma rota direta para a hidrogenação de benzeno a ciclohexano (Odenbrand e Lundin, 1980), o mecanismo de Horiuti e Polanyi continua sendo o mais aceito. Estudos da década de 90 com catalisadores de rutênio suportados mostram que a seletividade em relação ao ciclohexeno se aproxima da unidade para conversões muito baixas, o que descarta a existência da hidrogenação em etapa única (Döbert e Gaube, 1995).

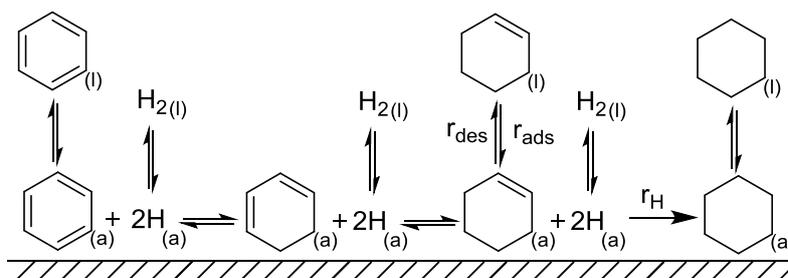


Figura 2.3: Mecanismo de Horiuti e Polanyi para a hidrogenação do benzeno.

Em 1963, Hartog e Zwietering (Hartog e Zwietering, 1963) investigaram a hidrogenação de benzeno em fase líquida e descobriram que o rutênio é o único metal do grupo VIII para o qual pelo menos um pequeno rendimento em ciclohexeno é obtido - neste caso 0,1% de seletividade para uma conversão de benzeno de 20%. A seletividade para ciclohexeno pôde ser consideravelmente aumentada quando um álcool, metanol ou butanol, foi introduzido no sistema catalítico (Hartog, Tebben e Weterings, 1965). No entanto, o passo mais importante para uma seletividade melhorada foi o uso de sistemas agitados com duas fases líquidas: benzeno e água, à qual sais de metais de transição (tipicamente ZnSO₄) foram adicionados como modificadores.

Algumas explicações foram propostas para o papel benéfico da água na obtenção do produto de hidrogenação parcial do benzeno. Niwa e colaboradores mostraram que a solubilidade do ciclohexeno em água é aproximadamente oito vezes menor do que a do benzeno neste mesmo solvente (Niwa *et al.*, 1989; Mizukami *et al.*, 1993). Logo, a presença de água aumenta a remoção do ciclohexeno da superfície do catalisador. Os perfis de concentração das espécies envolvidas são mostrados na Figura 2.4. Além disso, o acesso do hidrogênio às partículas do catalisador é moderado por causa de sua baixa solubilidade em água. A difusão do hidrogênio através da camada de água adsorvida seria, sob certas condições, a etapa limitante da reação (Struijk *et al.*, 1992).

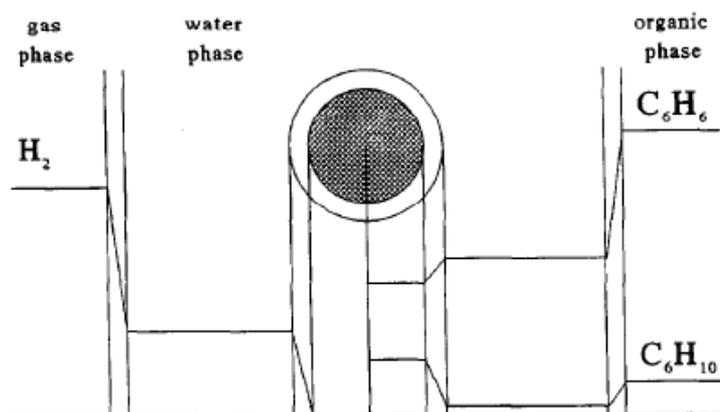


Figura 2.4: Perfis de concentração para as espécies envolvidas na reação de hidrogenação parcial de benzeno. Adaptado de (Struijk *et al.*, 1992).

Por outro lado, Struijk e colaboradores propõem que a água pode também se ligar ao ciclohexeno por meio de ligações de hidrogênio, diminuindo a taxa de adsorção da cicloolefina na superfície do catalisador e assim incrementando a seletividade para esta espécie (Struijk e Scholten, 1992). Finalmente, a adsorção preferencial das moléculas de água em sítios ativos onde o ciclohexano é preferencialmente formado também foi proposta (Struijk e Scholten, 1990).

As descobertas do início da década de 90 desencadearam consideráveis esforços para a pesquisa de processos que viabilizam a produção de ciclohexeno em grande escala utilizando catalisadores de rutênio. Desde então, diversos sistemas catalíticos foram desenvolvidos baseados na ideia de que o ciclohexeno é obtido como produto de controle cinético da reação. Segundo esta abordagem, duas alternativas são possíveis para aumentar seu rendimento: (i) favorecer a dessorção do ciclohexeno da superfície do catalisador ou (ii) desfavorecer a re-adsorção do ciclohexeno. Para obter esses efeitos, estratégias que vão além do uso de água como solvente foram desenvolvidas.

Nas Tabela 2.1 e Tabela 2.2, uma síntese dessas estratégias é apresentada. São mostradas primeiramente aquelas que dizem respeito ao meio reacional e em seguida as relacionadas com a síntese do catalisador.

Tabela 2.1: Estratégias para incrementar a seletividade na hidrogenação parcial de benzeno – sistema reacional.

Estratégia	Exemplo	Referências
Solvente	Água	Maior parte da literatura.
	Metilciclohexano	(Da-Silva e Cobo, 2003)
	Líquidos Iônicos	(Silveira <i>et al.</i> , 2004; Rossi e Machado, 2009)
Aditivos	ZnSO ₄	Maior parte da literatura.
	Álcoois	(Fan, Li, <i>et al.</i> , 2008; Sun, Chen, <i>et al.</i> , 2011; Suppino, Landers e Cobo, 2013)
	Aminas	(Suryawanshi e Mahajani, 1997; Fan, Li, <i>et al.</i> , 2008; Sun, Chen, <i>et al.</i> , 2011; Suppino, Landers e Cobo, 2013)
	Líquidos iônicos	(Schwab, Lucas e Claus, 2011; Xue <i>et al.</i> , 2012; Schwab, Lucas e Claus, 2013)

Tabela 2.2: Estratégias para incrementar a seletividade na hidrogenação parcial de benzeno – síntese do catalisador.

Estratégia	Exemplo	Referências
Precursor metálico	RuCl ₃	Maior parte da literatura.
	Ru(acac) ₃	(Milone <i>et al.</i> , 1996)
	Ru(NO)(NO ₃) ₃	(Milone <i>et al.</i> , 1996)
	Ru(COD)(COT)	(Silveira <i>et al.</i> , 2004)
	RuO ₂	(Rossi e Machado, 2009)
Pré-tratamento	NaOH	(Ronchin e Toniolo, 1999; Mazzieri, V. <i>et al.</i> , 2003; Mazzieri, V. A. <i>et al.</i> , 2003; Ronchin e Toniolo, 2003; Mazzieri <i>et al.</i> , 2005; Xue <i>et al.</i> , 2008)
Agente redutor	H ₂	Maior parte da literatura.
	NaBH ₄	(Xie <i>et al.</i> , 1999; Wang <i>et al.</i> , 2004; Fan, Jiang, <i>et al.</i> , 2008; Xue <i>et al.</i> , 2012)
	KBH ₄	(Wang <i>et al.</i> , 2004)

Suportes	Al ₂ O ₃	(Niwa <i>et al.</i> , 1986; Milone <i>et al.</i> , 1996; Mazzieri, V. <i>et al.</i> , 2003; Mazzieri, V. A. <i>et al.</i> , 2003; Wang <i>et al.</i> , 2004; Mazzieri <i>et al.</i> , 2005; Fan, Jiang, <i>et al.</i> , 2008; Fan, Li, <i>et al.</i> , 2008; Rodrigues e Cobo, 2010; Schwab, Lucas e Claus, 2011)
	ZrO ₂	(Nagahara, Ono e Fukuoka, 1995; Liu, Sun, Wang, Guo, <i>et al.</i> , 2010; Liu, Sun, Wang, Liu, <i>et al.</i> , 2010; Liu <i>et al.</i> , 2011; Zhou <i>et al.</i> , 2012)
	SiO ₂	(Xie <i>et al.</i> , 1999; Da-Silva e Cobo, 2003; Mazzieri <i>et al.</i> , 2005; Ning <i>et al.</i> , 2006; Bu <i>et al.</i> , 2008; Liu <i>et al.</i> , 2009)
	Polímeros	(Hronec <i>et al.</i> , 1996)
	Nb ₂ O ₅	(Rodrigues e Cobo, 2010)
	La ₂ O ₃	(Schwab, Lucas e Claus, 2013)
	Bentonita	(Wang, Liu, Ding, <i>et al.</i> , 2012; Wang, Liu, Wu, <i>et al.</i> , 2012)
	C	(Zanutelo <i>et al.</i> , 2011)
Hidroxiapatita	(Zhang <i>et al.</i> , 2013)	
Promotores	Ba	(Bu <i>et al.</i> , 2008)
	Co	(Fan, Jiang, <i>et al.</i> , 2008)
	Zn	(Yuan <i>et al.</i> , 2009; Liu, Sun, Wang, Guo, <i>et al.</i> , 2010; Sun, Chen, <i>et al.</i> , 2011; Sun, Zhang, <i>et al.</i> , 2011; Sun <i>et al.</i> , 2012; Sun <i>et al.</i> , 2013; Zhang <i>et al.</i> , 2013)
	Fe	(Da-Silva e Cobo, 2003; Liu, Sun, Wang, Liu, <i>et al.</i> , 2010)
	Ce	(Liu <i>et al.</i> , 2009)
	Cd	(Wang, Liu, Ding, <i>et al.</i> , 2012)

O escopo deste trabalho de conclusão está limitado às estratégias relacionadas com o controle da estrutura (tamanho de partícula) e superfície do metal (estado de oxidação e espécies adsorvidas) pelo método de síntese. Este tema passa a ser desenvolvido.

2.1.2 Métodos de Síntese de Catalisadores para a Hidrogenação Parcial de Benzeno

2.1.2.1 Catalisadores Não-Suportados

Um dos primeiros estudos sistemáticos com catalisadores de rutênio não-suportados para a reação de hidrogenação parcial de benzeno foi realizado por Struijk e colaboradores (Struijk *et al.*, 1992). Nesse trabalho, assim como na patente da japonesa Aashi Chemical Industry Co. (Yamashita, Obana e Katsuta, 1993), a síntese do catalisador é realizada pela precipitação do metal, sob a forma de hidróxido, partindo-se de uma solução aquosa salina de RuCl_3 , pela adição de base (NaOH). Em seguida, é realizada a redução do rutênio à forma cataliticamente ativa, Ru^0 sob a ação de uma corrente de hidrogênio. Este método serviu de base para o estudo das variáveis de síntese e suas relações com o desempenho dos catalisadores, e segue sendo o mais encontrado na literatura até os dias de hoje, tanto para catalisadores não-suportados como suportados (Milone *et al.*, 1996; Suryawanshi e Mahajani, 1997; Ronchin e Toniolo, 1999; Ronchin e Toniolo, 2001; Mazzieri, V. *et al.*, 2003; Mazzieri, V. A. *et al.*, 2003; Ronchin e Toniolo, 2003; Mazzieri *et al.*, 2005; Rodrigues e Cobo, 2010).

Ronchin e colaboradores (Ronchin e Toniolo, 1999) relataram o mesmo tipo de síntese, porém com uma etapa suplementar de pré-tratamento antes da redução do hidróxido de rutênio. Primeiramente, foi verificado que a base usada na etapa de precipitação influencia consideravelmente o desempenho do catalisador. Mais tarde, através de estudos cinéticos (Ronchin e Toniolo, 2001), eles demonstraram que ambas atividade e seletividade do catalisador são aumentadas quando o pré-tratamento é realizado com uma solução aquosa de hidróxido (no caso, NaOH). Esse efeito está, segundo os pesquisadores, ligado ao aumento da hidrofiliabilidade do catalisador bem como à promoção eletrônica que a adsorção dos íons hidroxila provoca na superfície do metal. Rendimentos máximos de 34% e 28% foram obtidos na hidrogenação parcial de benzeno com catalisadores sintetizados com bases $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e NaOH , respectivamente.

Outra abordagem na síntese de catalisadores não-suportados foi desenvolvida posteriormente por Dupont e colaboradores utilizando líquidos iônicos como agentes estabilizantes (Silveira *et al.*, 2004; Pechtl *et al.*, 2008). Eles relataram a síntese de nanopartículas de diâmetros 1-10nm de rutênio por redução com H_2 dos complexos organometálicos $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ e $\text{Ru}(\text{Me-Alil})_2(\text{COD})$ dissolvidos em sais de 1-butil-3-metil-imidazólio. Desta forma foram obtidas seletividades de até 60% a baixas conversões na reação de hidrogenação parcial de benzeno.

Recentemente, o interesse pela síntese de catalisadores na presença de líquidos iônicos foi renovado e seletividades de até 65% têm sido reportadas para catalisadores feitos a partir de RuCl_3 por redução com NaBH_4 (Xue *et al.*, 2012) e de RuO_2 por redução *in situ* via hidrogênio (Rossi e Machado, 2009).

2.1.2.2 Catalisadores Suportados

Milone e colaboradores estudaram a influência do tamanho de partícula e do precursor metálico utilizado para a síntese de Ru/ γ -Al₂O₃ por impregnação (Milone *et al.*, 1996). Concluíram que não houve variação significativa da seletividade para o ciclohexeno em função do aumento do tamanho de partícula na faixa 2-13 nm, gama na qual seriam esperadas as maiores variações (Che e Benett, 1989). Esta independência, segundo os autores, sugere que a hidrogenação do benzeno e do ciclohexeno ocorrem nos mesmos sítios ativos, ou pelo menos em sítios com número de coordenação similar.

No que diz respeito ao efeito do precursor metálico - RuCl₃, Ru(acac)₃ e Ru(NO)(NO₃)₃ foram testados – foi possível observar que os catalisadores oriundos do cloreto de rutênio são mais seletivos do que os demais. Esses resultados são sintetizados na Tabela 2.3. O fato já havia sido reportado anteriormente para catalisadores não-suportados (Odenbrand e Lundin, 1980). A melhor performance destas amostras foi relacionada com o cloreto remanescente na superfície do catalisador. Outros estudos já haviam mostrado que mesmo após um tratamento com H₂ a 800°C, o cloreto não é completamente eliminado (Bond, Rajaram e Burch, 1986).

Tabela 2.3: Influência do precursor metálico no diâmetro das partículas do catalisador e seletividade para o ciclohexeno na reação de hidrogenação de benzeno. Adaptado de (Milone *et al.*, 1996).

Catalisador	Precursor	Diâmetro de Partícula (nm)	Seletividade a Conversão de 10% (%)
B	RuCl ₃	7,1	16
C	RuCl ₃	4,8	15
D	RuCl ₃	7,4	16
E	RuCl ₃	8,4	17
F	RuCl ₃	13,2	18
G	Ru(acac) ₃	1,6	10
H	Ru(acac) ₃	3,0	8
I	Ru(acac) ₃	5,4	11
L	Ru(NO)(NO ₃) ₃	5,8	6
M	Ru(NO)(NO ₃) ₃	5,8	6
N	Ru(NO)(NO ₃) ₃	5,2	7
O	Ru(NO)(NO ₃) ₃	7,0	8

Três hipóteses foram lançadas sobre o efeito positivo do cloreto. (i) Sua presença poderia modificar o estado eletrônico dos sítios ativos de rutênio favorecendo a formação de espécies $\text{Ru}^{(\delta+)}$. Esta hipótese, no entanto, não explica satisfatoriamente os resultados já que, dentro do mesmo estudo, concluiu-se que quanto mais exposto a um tratamento com H_2 , portanto quanto mais reduzido o metal no catalisador, maior sua seletividade para a hidrogenação parcial. (ii) É também possível que devido à presença do cloreto, os sítios ativos mais fortemente coordenantes sejam preferencialmente ocupados por Cl, deixando os fracamente coordenantes para a adsorção do ciclohexeno, elevando a seletividade. (iii) Finalmente, uma outra hipótese levantada pelos pesquisadores é a hidrofiliçidade da superfície que poderia ser causada pelo cloro adsorvido. Estes íons podem se ligar às moléculas de água por ligação de hidrogênio, fazendo aumentar a força da ligação água-superfície e estabilizando a camada de água essencial à remoção do ciclohexeno antes de sua hidrogenação a ciclohexano.

Mazzieri e colaboradores deram continuidade aos estudos de Milone, utilizando uma série de técnicas de caracterização para estabelecer a relação entre o estado de oxidação do rutênio nos catalisadores, a quantidade de cloreto presente e a performance catalítica (Mazzieri, V. A. *et al.*, 2003). Eles estudaram, através das técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) e redução a temperatura programada (TPR), catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados a partir de RuCl_3 por impregnação com diferentes concentrações de HCl e diferentes tratamentos subsequentes (redução, calcinação, lavagem com NH_4OH) a fim de controlar a quantidade de cloreto. As observações confirmam a influência do tratamento utilizado e do estado de oxidação do metal na seletividade da reação (Figura 2.5).

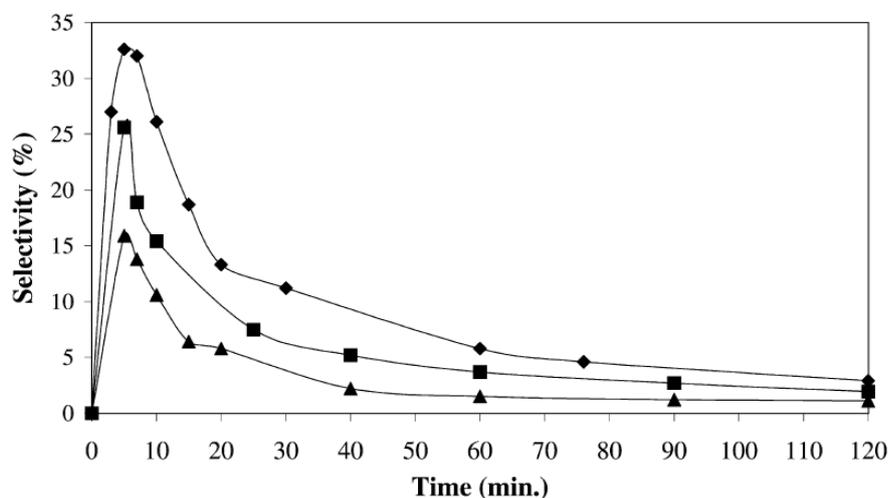


Figura 2.5: Perfis de seletividade da reação para catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ submetidos à redução (curva superior), redução e calcinação (curva intermediária) e redução, calcinação e tratamento com base para remoção do cloreto (curva inferior). Adaptado de (Mazzieri, V. *et al.*, 2003).

O aumento da seletividade para ciclohexeno com o aumento do teor de cloreto e diminuição da razão $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{(\delta+)}$, resultado mostrado na Tabela 2.4, sugere que as espécies mais eletrodeficientes adsorvem ciclohexeno mais fracamente, da mesma forma que Milone propôs. A diminuição da atividade do catalisador acompanha o aumento na seletividade (Mazzieri, V. A. *et al.*, 2003).

Tabela 2.4: Influência do estado de oxidação do metal e da quantidade de cloreto na superfície do catalisador sobre a seletividade da reação de hidrogenação parcial de benzeno. Adaptado de (Mazzieri, V. A. *et al.*, 2003).^aRazão de número de átomos.

Catalisador	Ru 3d _{5/2} (eV)	Ru ⁰ / Ru ^(δ+) (at./at.) ^a	Cl/Al (at./at.) ^a	Seletividade de CHE a 5 min (%)
A	280,0/281,5	1,5	0,10	32,5
D	279,6/280,9	1,60	0,07	25,6
E	279,7/281,1	4,10	0,04	15,9
B	279,6/281,1	4,30	0,03	11,3

Outros resultados interessantes desse grupo foram reportados a respeito da influência do suporte na reação de hidrogenação parcial de benzeno (Mazzieri *et al.*, 2005). Em um estudo comparativo entre alumina e sílica, observou-se através de análises de XPS que o rutênio encontra-se em um estado de oxidação menos reduzido na alumina do que na sílica. Este fato decorre, segundo os pesquisadores, da maior interação do precursor metálico RuCl₃ com este suporte. Seletividades da ordem de 33% foram obtidas com catalisadores Ru/Al₂O₃ contra 22% para Ru/SiO₂, sob as mesmas condições de reação.

Wang e colaboradores compararam dois métodos de síntese diferentes para obtenção de catalisadores de rutênio sobre alumina (Wang *et al.*, 2004). O primeiro, que deu origem ao catalisador RuB/γ-Al₂O₃, consiste na simples impregnação do precursor RuCl₃ no suporte, reduzido posteriormente pela adição de KBH₄. Já o segundo método, cujo produto é o catalisador RuB/Al₂O₃.xH₂O, combina as etapas de co-precipitação, cristalização e redução na presença de água, ou seja, o óxido é formado concomitantemente com as partículas metálicas do catalisador. Análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica mostraram uma maior dispersão do metal sobre o suporte, contendo partículas menores para o segundo catalisador (3,6 nm contra 10,0 nm do primeiro catalisador). Isso poderia explicar a maior atividade catalítica observada para o catalisador RuB/Al₂O₃.xH₂O. Contudo, essas características não são indicadas como as responsáveis por sua maior seletividade. Os autores apontam, ao invés, que a água contida em sua estrutura e os grupos hidroxilas de sua superfície aumentam a hidrofiliabilidade do catalisador e estabilizam o filme de água, crucial para a hidrogenação parcial do benzeno.

Este resultado está de acordo com outras observações para sistemas com catalisadores suportados. Ronchin, por exemplo, testou diferentes suportes sistematicamente e concluiu que a seletividade para o ciclohexeno é tão maior quanto mais significativa a hidrofiliabilidade do suporte (Ronchin e Toniolo, 2003).

Em síntese, a literatura mostra que catalisadores suportados oriundos de precursores clorados e com maior hidrofiliabilidade apresentam melhores desempenhos para a hidrogenação parcial de benzeno. Estes resultados serviram como base para a definição dos precursores e suporte utilizados no trabalho. No próximo capítulo serão descritos os materiais e os métodos.

3 Materiais e Métodos

Foram empregados dois diferentes métodos para a síntese dos catalisadores. Este capítulo iniciará com as informações comuns às técnicas empregadas.

3.1 Materiais

Os precursores metálicos foram comprados do fornecedor Sigma-Aldrich. O suporte utilizado foi a γ -alumina HDT 07/020 PURAL SB, fornecida pela PETROBRAS, instituição parceira nesta linha de pesquisa. O catalisador comercial usado para comparação foi o 5% (w/W) Ru/ α -Al₂O₃ da Strem Chemicals. Os solventes metanol e éter etílico, assim como o substrato benzeno foram adquiridos do fornecedor Vetec e utilizados sem purificação prévia.

3.2 Caracterização dos Catalisadores

As medidas de área específica BET foram realizadas utilizando um aparelho Micrometrics Tristar II e N₂ como gás sonda. Tipicamente, 150 mg de material sólido foram utilizados para essa análise.

As análises de difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Philips X'Pert MRD com a geometria Bragg-Brentano usando um cristal curvado de grafite como monocromador. A radiação utilizada corresponde ao comprimento de onda de 1,5406 Å (CuK α).

As análises de microscopia eletrônica de varredura de transmissão foram realizadas com um microscópio FEI Titan 80/300, equipado com um filtro de imagem Tridiem e um analisador de EDX.

3.3 Preparação dos Catalisadores

A seguir são descritos os procedimentos de síntese de catalisador pelo método químico, ou *bottom-up*, (redução de precursor monometálico) e pelo método físico, ou *top-down*, (*magnetron sputtering*) nesta ordem.

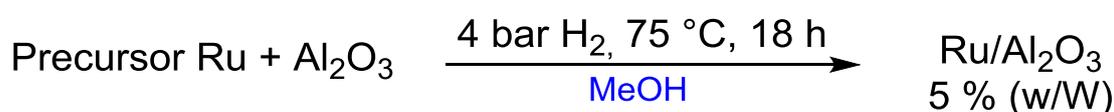
3.3.1 Redução de Precursores Monometálicos

Os precursores de rutênio selecionados para este trabalho foram o óxido de rutênio, o tricloreto de rutênio, e os complexos organometálicos dicloro(1,5-ciclooctadieno)rutênio(II) e Bis(2-metilalil)(1,5-ciclooctadieno)rutênio(II). Esses compostos têm as propriedades mostradas na Tabela 3.1.

O procedimento segundo o qual a síntese foi efetuada é esquematizado na Figura 3.1. Em um experimento típico, a um reator Fischer-Porter (o sistema é descrito detalhadamente na Seção 3.3) foram adicionados 950 mg da alumina e 0,49 mmol do precursor de rutênio solubilizados em 10 mL de metanol. O sistema foi aquecido a 75°C e mantido nessa temperatura com auxílio de um banho de óleo. Uma pressão de 4 bar de hidrogênio (manométrica) foi estabelecida no sistema. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 18 h a fim de reduzir o rutênio. Em seguida, todo o conteúdo contido no reator foi transferido para um tubo Schlenk e seco à pressão reduzida, dando origem aos catalisadores **A1**, **A2**, **A3** e **A4**.

Tabela 3.1: Propriedades dos precursores metálicos utilizados.

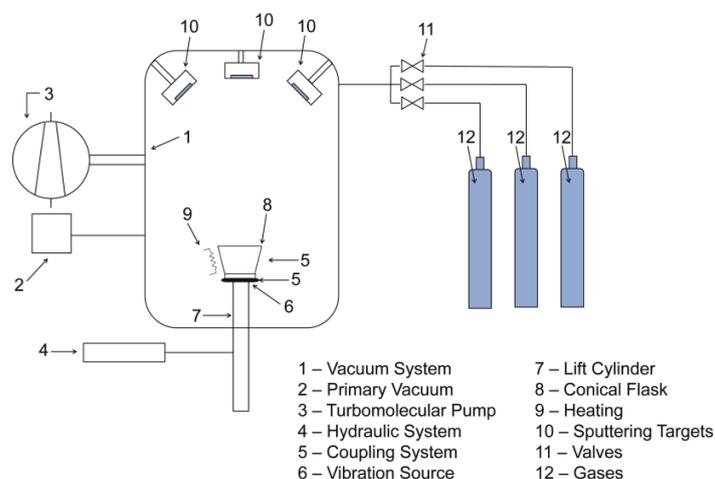
Precursor	Estado de Oxidação do Metal	Massa Molar (g/mol)	Catalisador Correspondente
RuO ₂	Ru ⁺⁴	133,07	A1
RuCl ₃	Ru ⁺³	207,43	A2
Ru(COD)Cl ₂	Ru ⁺²	280,16	A3
Ru(Me-Alil) ₂ (COD)	Ru ⁺²	319,45	A4

**Figura 3.1:** Síntese dos catalisadores por redução com hidrogênio.

3.3.2 Magnetron Sputtering

A técnica de *magnetron sputtering* para a síntese de catalisadores suportados consiste na deposição, sobre o suporte, de átomos e/ou aglomerados de metal arrancados de um alvo metálico pelo choque contra átomos de argônio ionizados sob a forma de um plasma (Wender *et al.*, 2011).

O catalisador usado neste trabalho foi preparado por *magnetron sputtering* de um alvo metálico de Ru (99,99 % de pureza) em um equipamento desenvolvido pelo laboratório L3FNano do Instituto de Física da UFRGS (Dupont *et al.*, 2012). A representação esquemática do equipamento é mostrada na Figura 3.2. O aparato consiste numa câmara acoplada a um sistema de vácuo contendo um recipiente cônico. Este último é conectado a uma fonte vibratória que o faz vibrar para garantir uma distribuição uniforme de metal ao longo da superfície do suporte. Na parte superior da câmara, localizam-se os alvos metálicos intercambiáveis.

**Figura 3.2:** Representação esquemática do aparato utilizado para deposição de rutênio sobre alumina por *magnetron sputtering*. Adaptado de (Luza *et al.*, 2013).

Para a deposição, aproximadamente 1,0 g do suporte foi colocado no interior de um porta amostras (cilíndrico com base circular de 8 cm de diâmetro), horizontalmente disposto sobre uma base localizada a 10 cm do cátodo, distância que variava com a vibração do porta amostras para homogeneização da alumina. Após ser evacuada a aproximadamente 6 μ bar, a câmara foi preenchida com gás argônio até que a pressão fosse estabilizada em 4 mbar. Foram utilizadas tensão de descarga de 450 V e corrente de 300 mA durante um intervalo de tempo de 30 minutos. As condições de deposição são esquematizadas na Figura 3.3.

A quantidade de rutênio esperada a partir de estudos prévios sobre as condições de deposição de metais neste *set-up* é de 5% em massa (Luza *et al.*, 2013). Assim foi obtido o catalisador **A5**.

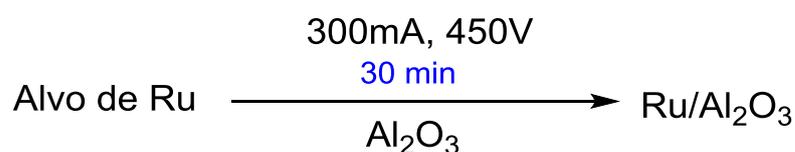


Figura 3.3: Síntese do catalisador **A5** pela técnica de magnetron sputtering.

3.4 Testes Catalíticos

Todos os testes catalíticos foram efetuados em um reator Fischer-Porter adaptado. O sistema reacional é mostrado em detalhe na Figura 3.4. Esse reator contém um copo de vidro de 30 mL, onde são adicionados reagentes e catalisador. Na parte superior existe um manômetro indicando a pressão de hidrogênio e um sistema de cânulas e válvulas que permite a retirada de alíquotas ao longo da reação.

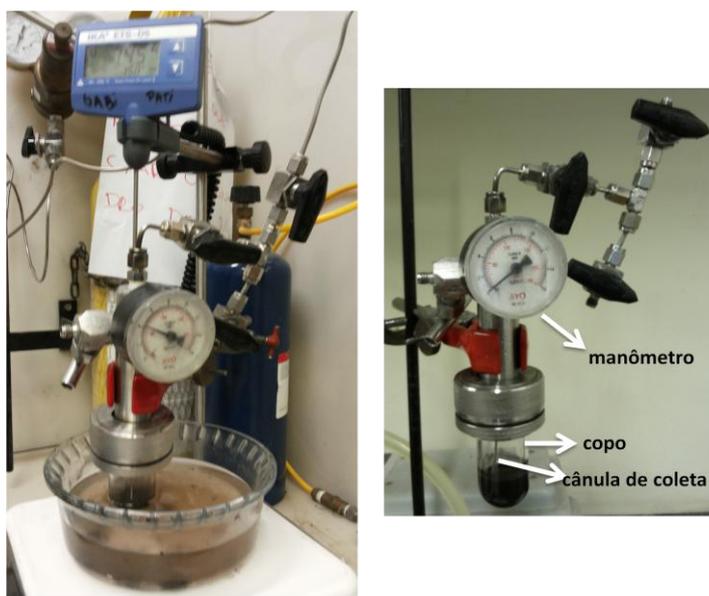


Figura 3.4: Sistema reacional utilizado, constituído de um reator Fischer-Porter e um banho de óleo de silicone com temperatura controlada através de uma placa de aquecimento (esquerda) e detalhes do reator (direita).

Em um experimento típico, ao reator contendo 230 mg de catalisador foram adicionados 2,2 g de benzeno (2,5 mL) e 5 mL de água destilada. A razão volumétrica substrato/água foi escolhida com base em estudos anteriores (Schwab, Lucas e Claus, 2011). A razão molar substrato/metal é igual a 250 (determinada a partir de testes preliminares descritos na seção 4.2.1). Foi então realizada uma purga com H₂ para expulsar o ar contido no interior do reator. Em seguida, o sistema foi pressurizado a 4 bar (pressão manométrica) de H₂, mantido à pressão constante e aquecido a 75 °C com auxílio de um banho de óleo de silicone. A temperatura também foi mantida constante durante os ensaios, que tiveram duração de 150 a 450 minutos cada. Além disso, o sistema foi continuamente agitado por um agitador magnético na frequência de 900 rpm. A Figura 3.5 esquematiza estas condições.

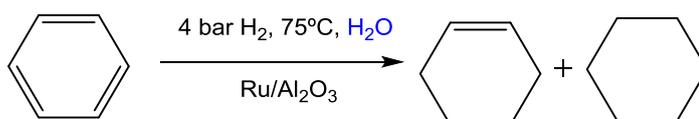


Figura 3.5: Condições reacionais utilizadas neste trabalho.

A mistura reacional contida no copo do reator é trifásica, conforme mostrado na Figura 3.6. A fase superior é a fase orgânica, constituída inicialmente por benzeno. A fase aquosa, abaixo, é onde o catalisador sólido está contido. O catalisador está, portanto, suspenso em água durante a reação.



Figura 3.6: Mistura reacional trifásica.

A intervalos regulares, alíquotas líquidas de aproximadamente 0,1 mL foram retiradas do reator através da cânula de coleta (Figura 3.4). Os produtos foram extraídos com éter etílico e sua proporção analisada via cromatografia gasosa em um aparelho Agilent Technologies GC System 6820 com detector de chama (FID) e coluna capilar contendo (50 %-fenil)-metilpolisiloxano (DB-17). Para identificação dos produtos, os tempos de retenção das espécies detectadas foram comparados com aqueles de padrões puros.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os principais resultados alcançados. Inicialmente, serão abordados aspectos relativos à caracterização dos catalisadores sintetizados. Em seguida, o desempenho dos catalisadores será discutido.

4.1 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados no laboratório e o catalisador comercial foram caracterizados através das técnicas de adsorção de nitrogênio, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica.

4.1.1 Adsorção de Nitrogênio

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho e uma amostra de alumina foram submetidos à análise por adsorção de nitrogênio.

Na Figura 4.1 podem ser vistas isotermas de adsorção e dessorção que representam aquelas que foram obtidas para todas as amostras sintetizadas. Estas são do Tipo IV, característico de materiais mesoporosos, com poros de diâmetros intermediários de 2 a 50 nm (Sing *et al.*, 1985).

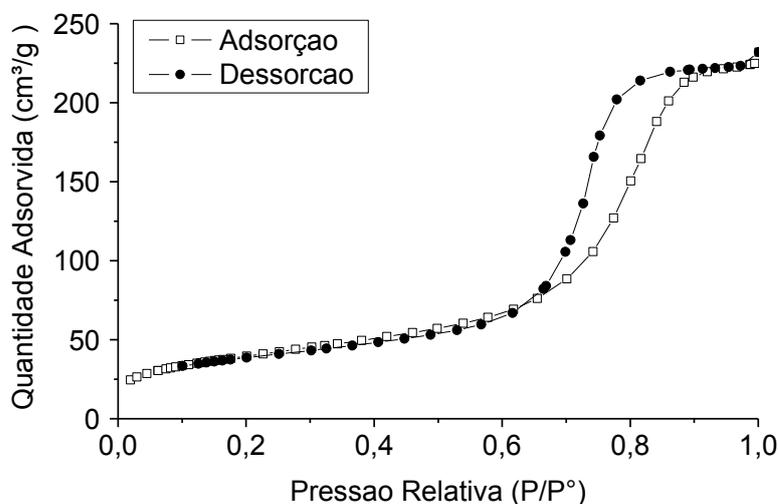


Figura 4.1: Isotermas de Adsorção/Dessorção para a amostra de catalisador **A2**.

A Figura 4.2 mostra a distribuição de diâmetros de poros para o catalisador **A2**. Distribuições semelhantes foram obtidas para os demais catalisadores. Trata-se de distribuições monomodais centradas em valores médios de diâmetros de poros de 7,3 a 7,8 nm.

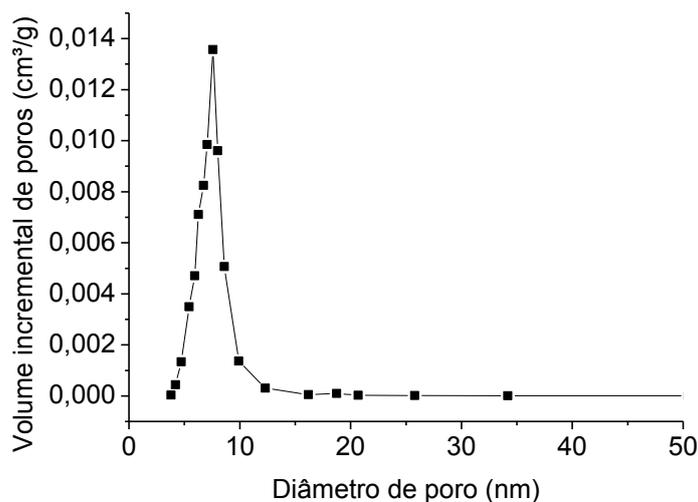


Figura 4.2: Distribuição de diâmetros de poro para a amostra de catalisador **A2**.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da análise pelo método BET para determinação da área superficial específica dos catalisadores. Não foram observadas variações significativas nos valores de área superficial após a incorporação do metal para os catalisadores **A1**, **A4** e **A5**. Já no caso das amostras **A2** e **A3**, preparadas a partir de precursores clorados, percebe-se uma redução no valor da área superficial de até 20%. Isto pode indicar que para estes catalisadores houve alterações na superfície do suporte durante a síntese – preenchimento de poros ou obstrução do acesso aos mesmos. A presença de cloro residual após a redução do precursor metálico pode ser uma explicação para o fato observado. Entretanto, a manutenção da estrutura da alumina após a adição do metal é desejável pois a obstrução ou a diminuição de dimensão dos poros pode eventualmente restringir a mobilidade das espécies reativas (resistências difusivas internas às partículas de catalisador) e prejudicar o desempenho catalítico.

Tabela 4.1: Resultados das análises de adsorção de nitrogênio. ^aÁrea superficial específica pelo método BET. ^bFornecido pelo fabricante.

Amostra	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de Poro (nm)
Al_2O_3	179	0,45	7,45
Ru/ Al_2O_3 Comercial	80-100 ^b	0,44 ^b	-
A1	188	0,41	7,65
A2	141	0,34	7,32
A3	153	0,37	7,66
A4	174	0,41	7,80
A5	167	0,39	7,80

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de catalisadores **A1**, **A3**, **A4** e **A5** foram submetidas à análise por difração de raios-X. Os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

O difratograma de raios-X da alumina pura, mostrado na Figura 4.3, mostra os picos característicos da forma cristalina gama (γ - Al_2O_3), com picos largos em 37° , 46° e 67° que correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos de índices (110), (111) e (211). As amostras **A3**, **A4** e **A5** apresentaram, além dos picos da gama-alumina, um pico característico da estrutura hexagonal compacta (hcp) do Ru^0 em 44° , aproximadamente (Figura 4.3). Este é o pico mais intenso do rutênio cristalino e corresponde ao plano de índices (101) (Silveira *et al.*, 2004). Este resultado evidencia a presença de rutênio cristalino nas partículas destes catalisadores.

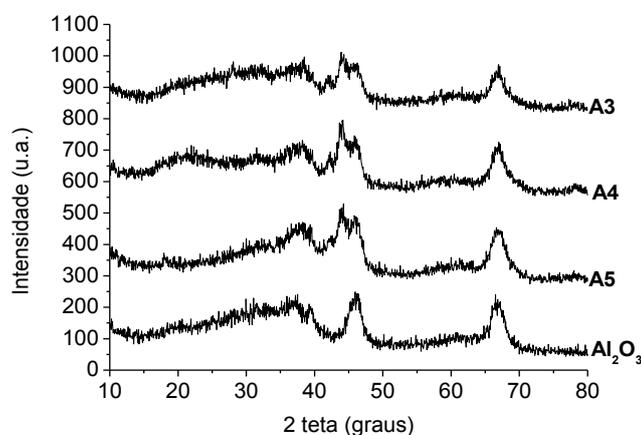


Figura 4.3: Difratograma de raios-X para as amostras (de cima para baixo) **A3**, **A4**, **A5** e alumina.

Por outro lado, o difratograma da amostra de catalisador **A1**, mostrada na Figura 4.4, revela os picos relativos aos planos cristalinos da estrutura tetragonal do óxido de rutênio: (110), (101) e (211) (Luxton, Eick e Scheckel, 2011). Estes são observados, respectivamente, a 27° , 35° e 54° . Esse resultado indica que, sob as condições de síntese utilizadas, as espécies Ru^{+4} não são reduzidas a Ru^0 .

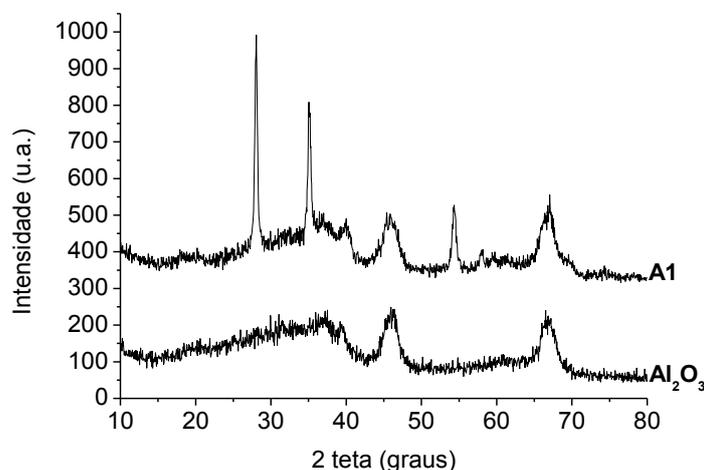


Figura 4.4: Difratograma de raios-X para amostra de alumina pura (abaixo) e **A1** (acima).

A amostra de catalisador comercial também foi analisada por difração de raios-X no mesmo equipamento. O difratograma correspondente é mostrado na Figura 4.5. Observa-se que esta alumina tem forma cristalina diferente daquela utilizada na síntese dos catalisadores deste trabalho. Trata-se da alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os picos são finos e mais intensos que aqueles da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando maior organização da estrutura cristalina. Os picos mais intensos, em 26° , 35° , 43° e 58° , correspondem aos planos cristalinos (012), (104), (113) e (116), respectivamente. Neste difratograma, o pico relativo ao Ru^0 , em 44° , é sobreposto pelo sinal do plano (113) da alumina e por este motivo não é observado.

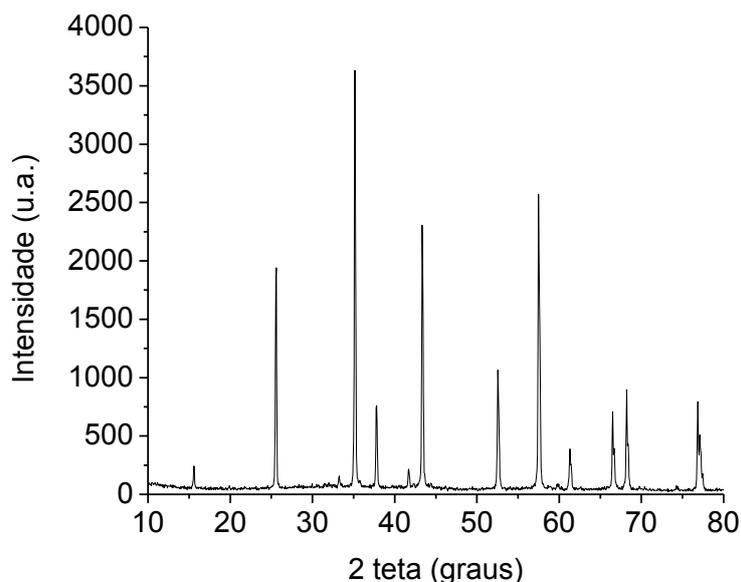


Figura 4.5: Difratograma de raios-X para a amostra de catalisador comercial.

Assumindo que as partículas de catalisador apresentam formato esférico, seu diâmetro médio pode ser estimado a partir do difratograma de raios-X através da equação de Scherrer (equação 4.1). Nesta equação, L é o diâmetro médio das partículas de rutênio sobre o suporte, $\beta_{1/2}$ é a largura do pico de maior intensidade à meia altura, θ é o ângulo obtido no centro do pico de maior intensidade, λ é o comprimento de onda da radiação de CuK_α ($1,5406 \text{ \AA}$) e $K=0,893$ é uma constante dependente da forma da partícula, neste caso assumida esférica (Azároff, 1990). Os picos utilizados para o cálculo foram aqueles relativos aos planos (101) e (110) do rutênio e do óxido de rutênio, respectivamente.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (4.1)$$

Os tamanhos de partículas assim obtidos podem ser vistos na Tabela 4.2. Estes dados mostram que as partículas de rutênio dos catalisadores **A3**, **A4** e **A5** possuem diâmetros médios entre 4,0 e 5,9 nm, dependendo do precursor metálico ou do método de síntese utilizados. Já para a amostra **A1**, o tamanho calculado é superior e corresponde a partículas de óxido de rutênio não reduzidas.

Tabela 4.2: Diâmetros médios das partículas metálicas (RuO_2 ou Ru^0) nos catalisadores através da equação de Scherrer.

Catalisador	Diâmetro Médio de Partícula (nm)
A1	22,3
A3	4,0
A4	5,5
A5	5,9

É importante salientar que a quantidade de metal nestas amostras é baixa (5% em massa) e, por esse motivo, os sinais do metal são pouco intensos. Esse fato pode acarretar erros na aplicação da equação de Scherrer, pois a determinação da largura do pico à meia altura fica prejudicada. Sendo assim, estes resultados podem ser encarados como uma estimativa do tamanho de partícula dos catalisadores sintetizados. Os mesmos devem ser confirmados por outras técnicas como, por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT)

A amostra de catalisador **A4** foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT). Este modo de operação do microscópio foi escolhido por facilitar a visualização do metal (partes claras das Figuras Figura 4.6 e Figura 4.9), uma vez que ele está sobre um suporte sólido que pode prejudicar sua visualização em uma microscopia eletrônica de transmissão clássica (MET).

A micrografia da Figura 4.6 mostra as partículas do catalisador de rutênio, aproximadamente esféricas, sobre a alumina. A partir desta imagem, calculou-se o seu diâmetro médio utilizando aproximadamente 300 partículas. O resultado, mostrado no histograma da Figura 4.7, foi um diâmetro médio de 4,87 nm. Este resultado confirma aquele obtido pela aplicação da equação de Scherrer ao pico de difração de raios-X (5,5 nm), diferindo em menos de 12%.

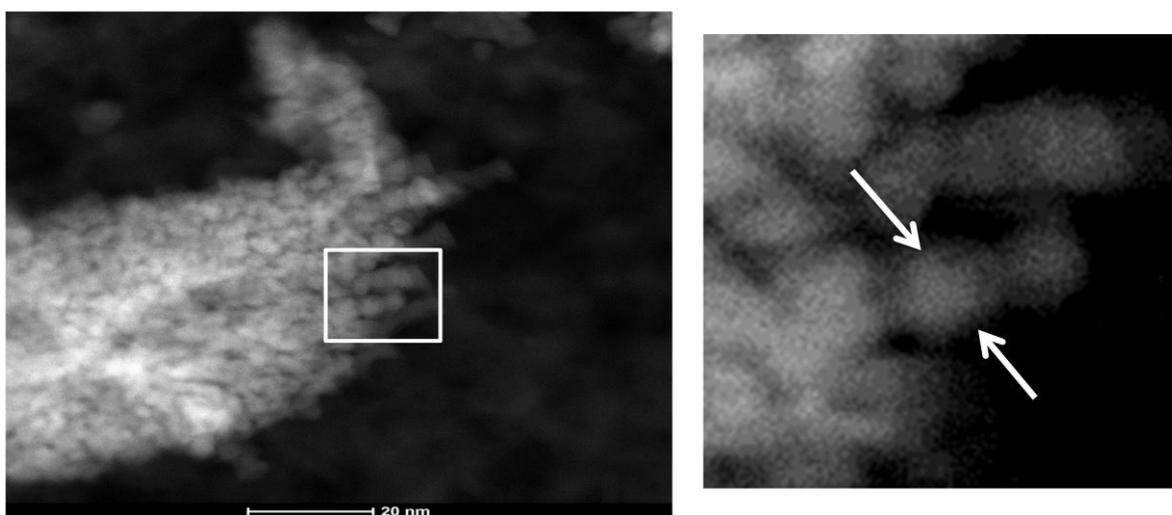


Figura 4.6: Micrografia eletrônica de varredura por transmissão do catalisador **A4** (esquerda) e detalhe mostrando uma partícula metálica esférica (direita).

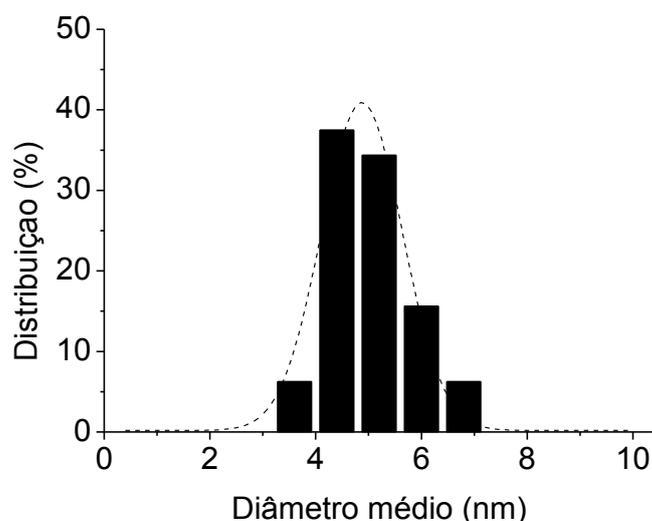


Figura 4.7: Distribuição de tamanhos de partículas de catalisador obtidas a partir da micrografia e ajuste normal. Diâmetro médio=4,87 nm, coeficiente de correlação=0,96 e desvio padrão=1,52 nm.

O espectro de EDX (Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia) obtido com o microscópio eletrônico é mostrado na Figura 4.8. Observa-se que os únicos elementos presentes na amostra são o rutênio (catalisador), o alumínio e o oxigênio (suporte). O sinal do cobre corresponde ao grid sobre o qual as amostras foram preparadas.

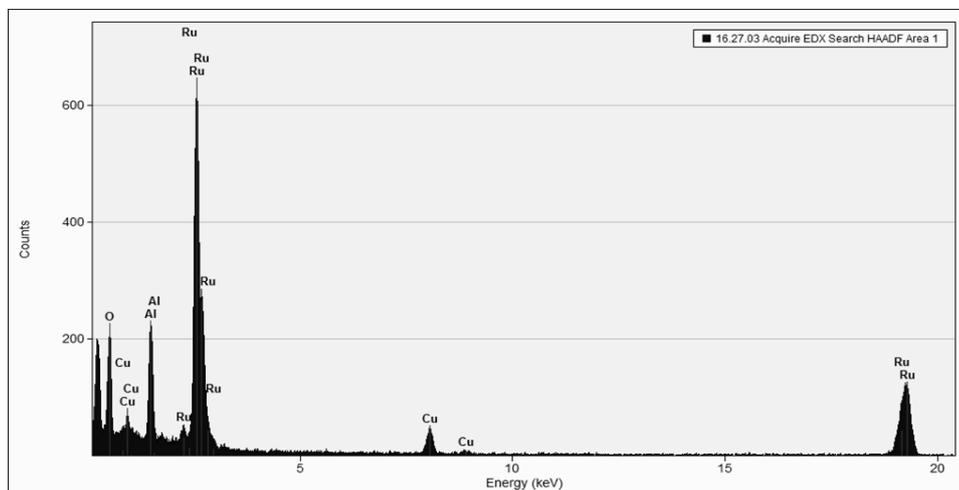


Figura 4.8: Espectro de EDX da amostra de catalisador **A4**.

A microscopia eletrônica revela ainda que as nanopartículas de catalisador **A4** estão concentradas de forma atípica em aglomerados de tamanhos da ordem de 50 nm, como pode ser observado na Figura 4.9. Esta morfologia é semelhante à descrita por Vidoni, os quais sintetizaram nanopartículas de rutênio a partir do precursor metálico Ru(COD)(COT) em soluções de THF e metanol (Vidoni *et al.*, 1999). Esses pesquisadores chamaram este tipo de formação de “esponjosa”.

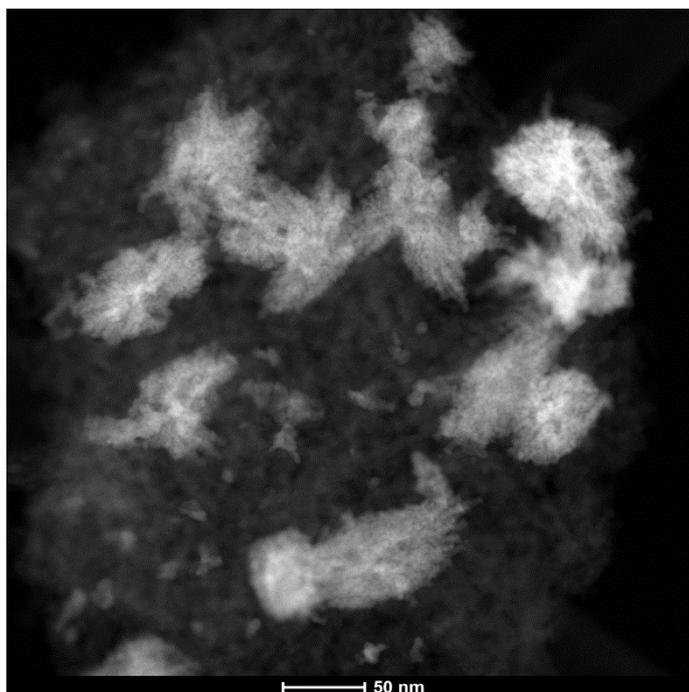


Figura 4.9: Micrografia eletrônica de varredura por transmissão do catalisador **A4** evidenciando os aglomerados de partículas.

4.2 Testes Catalíticos

Nesta seção, serão inicialmente discutidos os testes catalíticos preliminares, realizados para otimização das condições reacionais e, na sequência, os testes que dizem respeito aos catalisadores sintetizados.

4.2.1 Testes Catalíticos Preliminares

Em primeiro lugar, uma razão conveniente entre a quantidade de substrato e a de catalisador para os testes catalíticos foi determinada. Este estudo foi realizado tendo como base referências da literatura e utilizando reações-teste com o catalisador comercial, sem água (Silveira *et al.*, 2004; Prechtel *et al.*, 2008). O principal objetivo foi otimizar o tempo de reação para que as alíquotas pudessem ser coletadas a conversões adequadas. A razão substrato/metal escolhida foi de 250 (mol de benzeno/mol de rutênio).

Em seguida, buscou-se avaliar o efeito da água para promover a obtenção do produto parcialmente hidrogenado, ciclohexeno. Os resultados são mostrados na Figura 4.10 e na Figura 4.11.

Como se pode ver na Figura 4.10, a velocidade da reação é diminuída com a adição de água. Isso acontece, possivelmente, devido às resistências à transferência de massa que esse meio impõe às espécies envolvidas na reação, benzeno e hidrogênio, já que é na fase aquosa que a superfície catalítica está imersa (Struijk *et al.*, 1992).

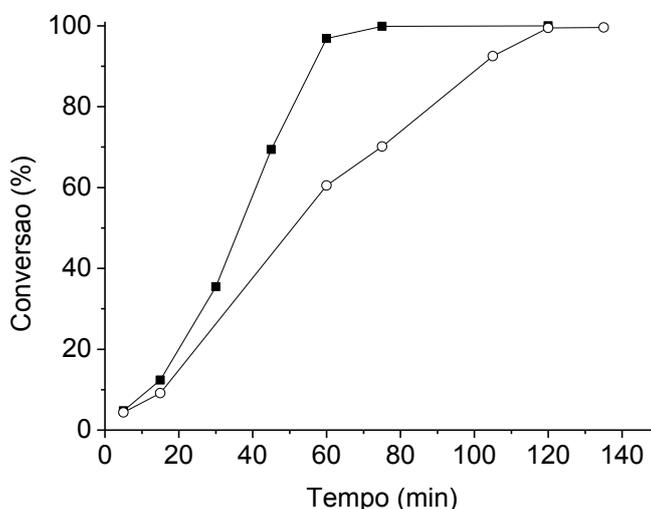


Figura 4.10: Curvas de conversão de benzeno da hidrogenação com catalisador comercial sem água(■) e com água(o). Condições da reação: substrato/Ru=250; substrato/H₂O(V/v)=1/2; T=75°C; P_{H₂}=4 bar.

Por outro lado, a presença de água ocasionou, de fato, um aumento significativo da seletividade da reação para o ciclohexeno (Figura 4.11). Sem a fase aquosa, seletividades para o ciclohexeno da ordem de 0,5% são detectadas contra 3,2% no sistema com água.

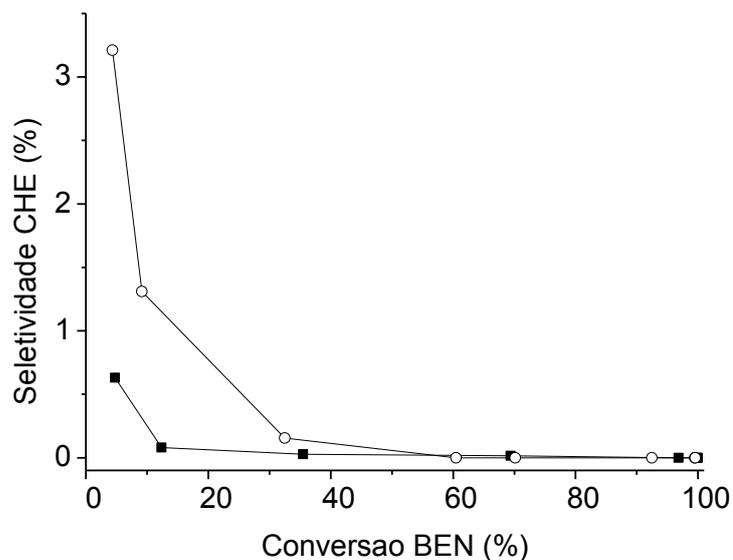


Figura 4.11: Seletividade para ciclohexeno da hidrogenação com catalisador comercial sem água (■) e com água (○). Condições da reação: substrato/Ru=250; substrato/H₂O(v/v)=1/2; T=75°C; P_{H₂}=4 bar.

Este resultado está de acordo com a literatura (Struijk e Scholten, 1992). Struijk e colaboradores explicam esse comportamento baseados na solubilidade diferenciada de benzeno e ciclohexeno na fase aquosa – a cicloolefina é oito vezes menos solúvel em água (Niwa *et al.*, 1986). Segundo Struijk, uma vez formado em quantidade suficiente na superfície do metal deficiente em hidrogênio, o ciclohexeno forma gotículas que migram para a fase orgânica, conforme esquematizado na Figura 4.12. A partir desta fase, o ciclohexeno encontra uma resistência à difusão através da camada de água maior do que aquela do benzeno e portanto sua hidrogenação a ciclohexano na superfície catalítica é retardada, ocorrendo apenas após períodos longos de contato.

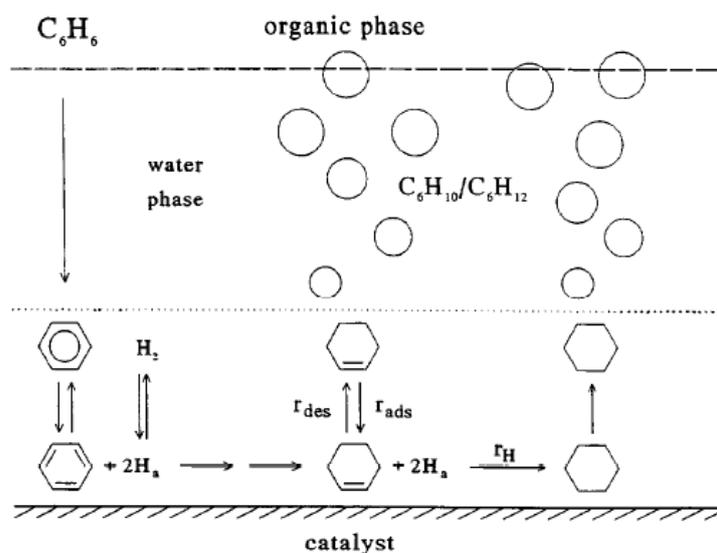


Figura 4.12: Ilustração da migração de ciclohexeno da superfície do catalisador em direção à fase orgânica na forma de gotículas. Adaptado de (Struijk e Scholten, 1992).

Tendo em vista os efeitos de transferência de massa discutidos, uma agitação efetiva teve que ser garantida. A função da agitação, no caso desta reação, é de aumentar as áreas interfaciais líquido-gás e líquido-líquido e permitir o acesso dos reagentes à superfície metálica, diminuindo ou mesmo eliminando a resistência à transferência de massa na fase aquosa. A frequência de agitação magnética escolhida foi a de 900 rpm, considerada suficiente para promover o contato entre as fases. Este valor é semelhante àquele recomendado por Struijk, que obteve 1000 rpm como frequência ótima a partir de um estudo detalhado (Struijk e Scholten, 1992).

Finalmente, foi estudada a reprodutibilidade dos testes catalíticos neste sistema. Um experimento de hidrogenação sob condições quadrifásicas, isto é, com a presença de água, realizado em triplicata forneceu os valores de erros relativos de 15% na determinação da conversão e da seletividade.

4.2.2 Testes Catalíticos com os Catalisadores Desenvolvidos neste Trabalho

Os resultados dos testes catalíticos são mostrados nas Figuras Figura 4.13, Figura 4. 14 e Figura 4.15. Para fins de comparação, a mesma reação foi realizada com um catalisador comercial equivalente. À exceção do catalisador sintetizado a partir de óxido de rutênio, **A1**, todos apresentaram atividade na hidrogenação de benzeno nas condições estudadas.

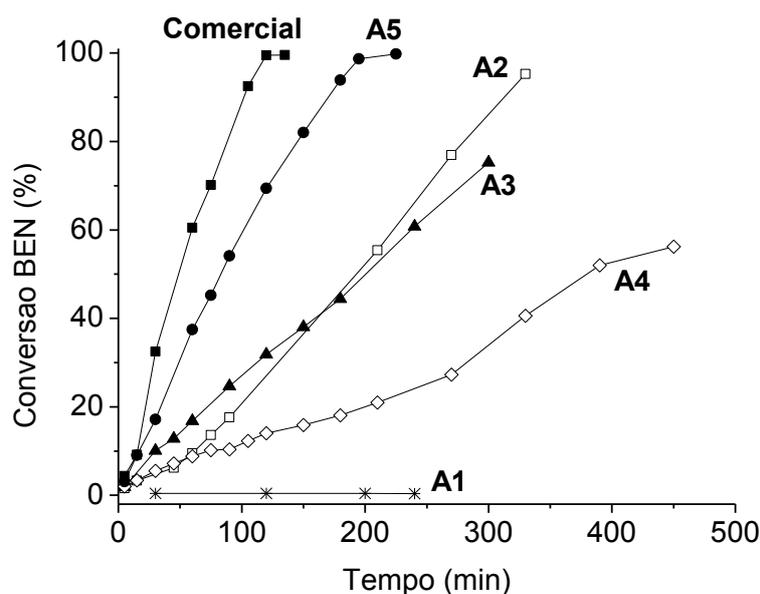


Figura 4.13: Curvas de conversão das reações. Catalisadores comercial (■), **A1**(*), **A2**(□), **A3**(▼), **A4**(◇) e **A5**(•). Condições da reação: substrato/Ru=250; substrato/H₂O(v/V)=1/2; T=75°C; P_{H₂}=4 bar.

O critério utilizado para avaliar a atividade catalítica dos catalisadores foi a frequência de *turnover*. Existem diferentes formas de estimar este parâmetro (Umpierre, De Jesús e Dupont, 2011). Neste trabalho, a frequência de *turnover* é definida como o número mols de substrato convertidos por mol de metal contido no catalisador na unidade de tempo - neste caso a hora (a unidade sendo, portanto, a h⁻¹). Além disso, a frequência de *turnover* foi calculada entre as conversões de 10 e 60%, sempre que possível. Os resultados são mostrados na Tabela 4.3.

Para o caso do catalisador comercial, o valor de frequência de *turnover* é semelhante ao calculado por Silveira e colaboradores, os quais trabalhavam com condições reacionais semelhantes (Silveira *et al.*, 2004).

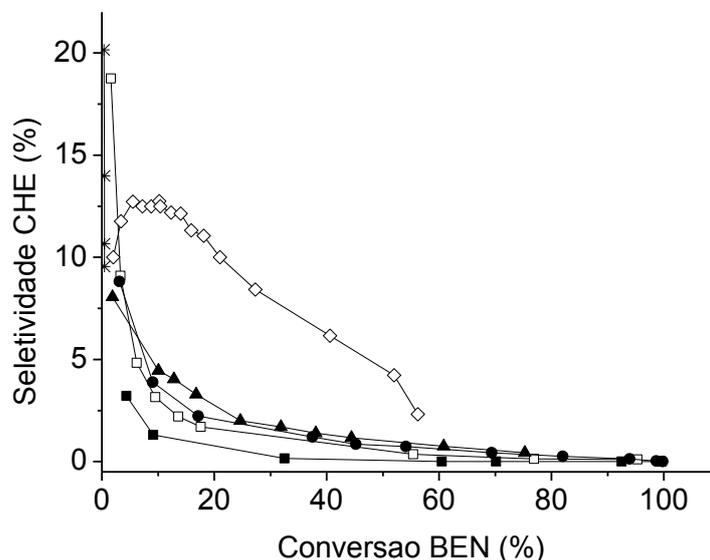


Figura 4. 14: Evolução da seletividade das reações. Catalisadores comercial (■) , A1(*), A2(□), A3(▼), A4(◇) e A5(•). Condições da reação: substrato/Ru=250; substrato/H₂O(v/v)=1/2; T=75°C; P_{H₂}=4 bar.

O catalisador **A1** não foi eficiente para a reação em questão, já que apresenta conversões menores do que 0,5% para tempos de reação de até 250 minutos (Figura 4.13). Este fato está de acordo com a caracterização por difração de raios-x da amostra (Figura 4.4), que mostra que o precursor não foi reduzido durante a síntese. Este não foi o caso para a síntese *in situ* de nanopartículas de rutênio não-suportadas a partir de RuO₂ na literatura (Rossi e Machado, 2009). Rossi e colaboradores obtiveram catalisadores bastante ativos na hidrogenação de benzeno utilizando esta abordagem com condições reacionais semelhantes.

Os catalisadores obtidos por redução (*bottom-up*) cujos precursores possuem cloro em sua composição (**A2** e **A3**) se mostraram mais ativos que os demais sintetizados pelo mesmo método (**A1** e **A4**), com frequências de *turnover* de 50 h⁻¹ (Tabela 4.3). Os mesmos apresentaram seletividades para ciclohexeno significativas, de até 20%, porém apenas a conversões menores do que 3% (Figura 4. 14), caindo a valores próximos a 3% para uma conversão de 10%.

Tabela 4.3: Desempenho dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Frequência de <i>Turnover</i> (h ⁻¹)	Seletividade de CHE Máxima (%)	Rendimento Máximo de CHE (%)
Comercial	150	3,21	0,14
A1	2	20,15	0,08
A2	50	18,75	0,30
A3	50	8,06	0,54
A4	30	12,75	2,50
A5	90	8,81	0,45

O catalisador **A4**, sintetizado a partir do precursor não-clorado Ru(Me-Alil)₂(COD), apresentou seletividade da ordem de 12% sem grandes variações no intervalo de conversões 10-20% (Figura 4. 14). Isso permitiu a obtenção do maior rendimento em ciclohexeno dentre todos os experimentos efetuados: 2,50% (Tabela 4.3). O catalisador **A4**, é, contudo, menos ativo que os demais (excetuando-se **A1**), com frequência de *turnover* de 30 h⁻¹. A proporcionalidade inversa entre a capacidade de formar significativamente o intermediário reacional e a atividade do catalisador é típica de uma reação de cinética consecutiva, como a hidrogenação do benzeno (Schwab, Lucas e Claus, 2011).

Uma das hipóteses para a seletividade diferenciada do catalisador **A4**, evidenciada na Figura 4.15, é sua morfologia particular, observada por microscopia eletrônica (Figura 4.9). Os agregados de rutênio podem ter um efeito benéfico sobre o deslocamento do equilíbrio de adsorção do intermediário ciclohexeno no sentido de sua retirada da superfície do rutênio, proporcionando maiores rendimentos.

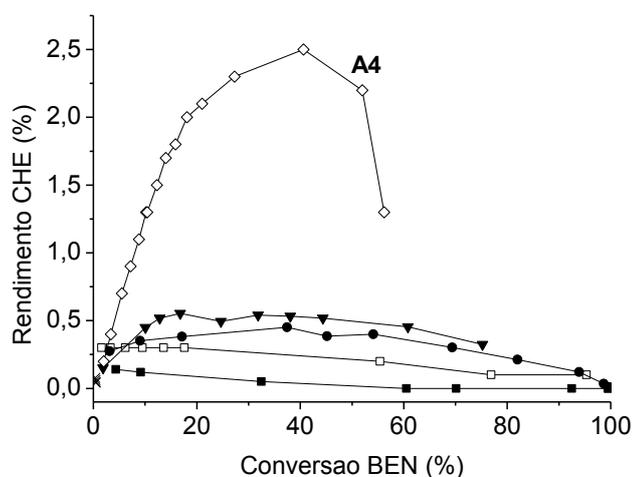


Figura 4.15: Evolução do rendimento em ciclohexeno. Catalisadores comercial (■), **A1**(*), **A2**(□), **A3**(▼), **A4**(◇) e **A5**(•). Condições da reação: substrato/Ru=250; substrato/H₂O(v/v)=1/2; T=75°C; P_{H₂}=4 bar.

O catalisador obtido por magnetron sputtering (*top-down*), **A5**, apresentou frequência de *turnover* de 90h^{-1} e tem a maior atividade catalítica dentre todos os sintetizados (Tabela 4.3). Este fato pode estar relacionado com a técnica de síntese. Ao contrário do *approach* de síntese via redução, a deposição ocorre preferencialmente na superfície externa, portanto exposta, do suporte, proporcionando uma grande quantidade de metal diretamente acessível e disponível para a catálise, sem a influência das limitações de transporte de massa dos canais e poros. Além disso, a superfície das partículas metálicas teoricamente não possui nenhum tipo de espécie estabilizante adsorvida, o que pode contribuir para aumentar o número de sítios ativos disponíveis para coordenação do substrato (Wender *et al.*, 2011). No que diz respeito à seletividade, este catalisador tem comportamento semelhante a **A2** e **A3**: obteve-se 8% de seletividade a conversões de 3%, aproximadamente (Figura 4. 14).

No que diz respeito à influência do cloreto na seletividade da reação para ciclohexeno, os resultados da literatura não foram verificados nesta série de experimentos (Odenbrand e Lundin, 1980; Milone *et al.*, 1996; Mazzieri, V. *et al.*, 2003; Mazzieri, V. A. *et al.*, 2003). Os catalisadores **A2** e **A3** provavelmente apresentam cloro residual em sua composição pois nenhum tratamento capaz de removê-lo foi realizado durante a síntese (Mazzieri, V. *et al.*, 2003). Entretanto, ao compará-los com o catalisador **A5**, isento de Cl, observamos padrões similares de seletividade (Figura 4. 14), mostrando que o cloro não influencia a seletividade de maneira significativa sob essas condições. Além disso, os catalisadores oriundos de precursores clorados não fornecem rendimentos em cicloolefina maiores do que os demais, incluindo **A4**, sintetizado igualmente por redução (Tabela 4.3). É importante observar, contudo, que grande parte dos sistemas catalíticos citados operam sob condições severas de temperatura e pressão (da ordem de 150°C e 10-50 bar, respectivamente), além de empregar aditivos como o ZnSO_4 na fase aquosa, os quais não foram utilizados neste trabalho.

Uma caracterização mais detalhada, através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), fornecerá maiores informações sobre a composição e estado de oxidação da superfície dos catalisadores e não pôde ser concluída até a data de fechamento deste trabalho.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, foram abordados aspectos fundamentais para o entendimento da reação de hidrogenação parcial de benzeno. A seguir são resumidas as principais contribuições do estudo no que diz respeito aos métodos de síntese de catalisadores de rutênio suportados em alumina e sua potencial aplicação nesta reação.

A redução do precursor $\text{Ru}(\text{Me-Alil})_2(\text{COD})$ em fase coloidal fornece catalisadores nanoparticulados com 4,9 nm de diâmetro médio. Estes catalisadores são mais seletivos do que aqueles sintetizados de forma análoga com os precursores RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$ ou por *magnetron sputtering* de um alvo metálico. Obtiveram-se valores de seletividade para o ciclohexeno da ordem de 10% a conversões de até 20% e um rendimento máximo de cicloolefina de 2,5%. Apesar de bastante baixo para aplicações tecnológicas, este rendimento é significativo em se tratando de um sistema sem aditivos operando sob condições brandas de temperatura e pressão. A seletividade especial deste catalisador pode estar atrelada à presença de aglomerados de nanopartículas de Ru^0 , porém uma caracterização mais detalhada deve ser efetuada a fim de obter maiores informações sobre a influência da composição superficial do catalisador.

Os resultados obtidos demonstram, de forma inédita na literatura, que a técnica de *magnetron sputtering* pode dar origem a catalisadores de rutênio suportados ativos para a reação de hidrogenação de benzeno com frequências de *turnover* de até 90h^{-1} . Estes catalisadores se apresentam na forma de nanopartículas com diâmetro aproximado de 5,9 nm. Essa metodologia de preparo de catalisadores oferece vantagens como a rapidez do processo de deposição e o fato de dispensar o uso de sais ou complexos metálicos.

Em etapa posterior a este trabalho, líquidos iônicos serão testados como alternativa ao emprego de água na reação de hidrogenação em questão. Estes compostos apresentam como vantagem a possibilidade de ancoragem no suporte e sua baixa pressão de vapor, o que os tornaria aptos a ser utilizados em reatores de leito fixo com fluxo contínuo de substrato, uma alternativa muito mais interessante do que os sistemas quadrifásicos do ponto de vista de processo industrial.

6 Referências

ANDERSON, J. The catalytic Hydrogenation of Benzene and toluene over evaporated films of Nickel and Tungsten. **Australian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 409-416, 1957.

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-Ray Crystallography**. TechBooks, 1990.

BAERNS, M. **Basic Principles in Applied Catalysis**. Springer-Verlag, 2004.

BOND, G. C.; RAJARAM, R. R.; BURCH, R. Thermal analysis of catalyst precursors. Part 1. Temperature-programmed evolution of hydrogen chloride during the reduction of supported ruthenium trichloride. **Applied Catalysis A: General**, v. 27, n. 2, p. 379-391, 1986.

BU, J. et al. Ru/SBA-15 catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene: Tuning the Ru crystallite size by Ba. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 15, p. 2612-2615, 2008.

CHE, M.; BENETT, C. O. **Advances in Catalysis**. London: Academic Press, 1989.

DA-SILVA, J. W.; COBO, A. J. G. The role of the titania and silica supports in Ru-Fe catalysts to partial hydrogenation of benzene. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 1, p. 9-16.

DÖBERT, F.; GAUBE, J. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene in a continuously operated slurry reactor. **Catalysis Letters**, v. 31, n. 4, p. 431-438, 1995/12/01 1995.

DUPONT, J. et al. INPI. Brazil: UFRGS. BR1020120013924 2012.

FAN, G.-Y. et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over RuCoB/ γ -Al₂O₃ without additive. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 1, p. 98-102, // 2008. ISSN 1566-7367.

FAN, G.-Y. et al. Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1394-1397, 2008.

HARETOG, F.; ZWIETERING, P. Olefins as intermediates in the hydrogenation of aromatic hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 79-81, 1963.

HARTOG, F.; TEBBEN, J. H.; WETERINGS, C. A. M. The mechanism of benzene hydrogenation on group VIII metals. **Process International Congress Catalysis**, 3rd, Amsterdam, 1964, v. 2, p. 1210-21, discussion 1221-4, 1965.

HORIUTI, I.; POLANYI, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 30, n. 0, p. 1164-1172, 1934.

- HRONEC, M. et al. Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 105, n. 1–2, p. 25-30, 1996.
- LIU, H. et al. Highly selective benzene hydrogenation to cyclohexene over supported Ru catalyst without additives. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1106-1109, 2011.
- LIU, J.-L. et al. Ce-promoted Ru/SBA-15 catalysts prepared by a "two solvents" impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 2, p. 282-287, 2009.
- LIU, Z. et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-Zn catalyst with nanosized zirconia as dispersant. **Cuihua Xuebao**, v. 31, n. 2, p. 150-152, 2010.
- LIU, Z. et al. The modifiable character of a novel Ru-Fe-B/ZrO₂ catalyst for benzene selective hydrogenation to cyclohexene. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 1927-1934, 2010.
- LUXTON, T. P.; EICK, M. J.; SCHECKEL, K. G. Characterization and dissolution properties of ruthenium oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 30-39, 2011.
- LUZA, L. et al. "Imprinting" Catalytically Active Pd Nanoparticles onto Ionic-Liquid-Modified Al₂O₃ Supports. **ChemCatChem**, p. n/a-n/a, 2013.
- MAZZIERI, V. et al. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 210, n. 3–4, p. 222-230, 2003.
- MAZZIERI, V. et al. Effect of the support on the selective hydrogenation of benzene over ruthenium catalysts. 1. Al₂O₃ and SiO₂. **Catalysis Letters**, v. 102, n. 1-2, p. 79-82, 2005.
- MAZZIERI, V. A. et al. Effect of chlorine on the properties of Ru/Al₂O₃. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 11, p. 2269-2272, 2003.
- MILONE, C. et al. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 159, n. 2, p. 253-258, 1996.
- MIZUKAMI, F. et al. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 79, p. 337, 1993.
- NAGAHARA, H.; ONO, M.; FUKUOKA, Y. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 92, n. Science and Technology in Catalysis 1994, p. 375-8, 1995.
- NING, J. et al. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Over Colloidal Ruthenium Catalyst Stabilized by Silica. **Catalysis Letters**, v. 109, n. 3-4, p. 175-180, 2006.

NIWA, S. et al. **Sekiyu Gakkaishi**, v. 32, p. 299, 1989.

NIWA, S. et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with new ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 34, n. 2, p. 247-9, 1986.

ODENBRAND, C. U. I.; LUNDIN, S. T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a ruthenium catalyst: Influence of some reaction parameters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 677-687, 1980.

PRECHTL, M. H. G. et al. Nanoscale Ru(0) Particles: Arene Hydrogenation Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 19, p. 8995-9001, 2008/10/06 2008.

RODRIGUES, M. F. F.; COBO, A. J. G. Influence of the support nature and morphology on the performance of ruthenium catalysts for partial hydrogenation of benzene in liquid phase. **Catalysis Today**, v. 149, n. 3-4, p. 321-325, 2010.

RONCHIN, L.; TONIOLO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor. **Catalysis Today**, v. 48, n. 1-4, p. 255-264, 1999.

RONCHIN, L.; TONIOLO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru supported catalysts: Influence of the alkali promoters on kinetics, selectivity and yield. **Catalysis Today**, v. 66, n. 2-4, p. 363-369, 2001.

RONCHIN, L.; TONIOLO, L. Supported Ru catalysts: a study of the influence of supports, promoters and preparative variables on the catalytic activity and selectivity. **Reaction Kinetic and Catalysis Letters**, v. 78, n. 2, p. 281-289, 2003.

ROSSI, L. M.; MACHADO, G. Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: Highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 298, n. 1-2, p. 69-73, 2009.

SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. **Comptes Rendus**, v. 210, p. 132, 1901.

SCHWAB, F.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Ruthenium-Catalyzed Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene in the Presence of an Ionic Liquid. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 44, p. 10453-10456, S10453/1-S10453/5, // 2011. ISSN 1433-7851.

SCHWAB, F., M. LUCAS, et al. Simple selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in the presence of sodium dicyanamide. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 646-649, 2013.

SILVEIRA, E. T. et al. The Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene by Nanoscale Ruthenium Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 15, p. 3734-3740, 2004.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

STRUIJK, J. et al. Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: I. Preparation, characterization of the catalyst and study of a number of process variables. **Applied Catalysis A: General**, v. 83, n. 2, p. 263-295, 1992.

STRUIJK, J.; SCHOLTEN, J. J. F. **Applied Catalysis**, v. 62, p. 151, 1990.

STRUIJK, J.; J. F. SCHOLTEN. Selectivity to cyclohexenes in the liquid phase hydrogenation of benzene and toluene over ruthenium catalysts, as influenced by reaction modifiers. **Applied Catalysis A: General**, v. 82, n. 2, p. 277-287, 1992.

SUN, H.-J. et al. Effect of $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ on the performance of Ru-Zn catalyst for benzene selective hydrogenation to cyclohexene. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 160-168, 2013.

SUN, H. et al. Effect of organic additives on the performance of nano-sized Ru-Zn catalyst. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 369-373, 2011.

SUN, H. et al. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over a Ru-Zn catalyst with Diethanolamine as an Additive. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 4-6, p. 610-620, 2012.

SUN, H. et al. Monolayer dispersed Ru-Zn catalyst and its performance in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Cuihua Xuebao**, v. 32, n. 2, p. 224-230, 2011.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 9-16, 2013.

SURYAWANSHI, P. T.; MAHAJANI, V. V. Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 69, n. 2, p. 154-160, 1997.

TANG, S. L. Y.; SMITH, R. L.; POLIAKOFF, M. Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY. **Green Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 761-762, 2005.

ULLMANN, F. et al. **Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry**. VCH, 1995.

UMPIERRE, A. P.; DE JESÚS, E.; DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413-1418, 2011.

VIDONI, O. et al. Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 24, p. 3736-3738, 1999.

WANG, J. et al. Colloidal RuB/Al₂O₃·xH₂O catalyst for liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 229-234, 2004.

WANG, W. et al. Ru-Cd/Bentonite for the Partial Hydrogenation of Benzene: A Catalyst without Additives. **ChemCatChem**, v. 4, n. 11, p. 1836-1843, 2012.

WANG, W. et al. Ru catalyst supported on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 174-179, 2012.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H. J. **Industrial organic chemistry**. Wiley-VCH GmbH & Company KGaA, 2003.

WENDER, H. et al. Sputtering onto Liquids: From Thin Films to Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 33, p. 16362-16367, 2011/08/25 2011.

XIE, S. et al. A novel Ru-B/SiO₂ amorphous catalyst used in benzene-selective hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 1, p. 129-134, 1999.

XUE, W. et al. Preparation of Ru-[bmim]BF₄ Catalyst Using NaBH₄ as Reducing Agent and Its Performance in Selective Hydrogenation of Benzene. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 11-12, p. 1913-1918, 2012.

XUE, W. et al. The one-pot synthesis of cyclohexanol from benzene. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, v. 24, n. Suppl. 1, p. 73-78, 2008.

YAMASHITA, K.; OBANA, H.; KATSUTA, I. Method for partially hydrogenating a monocyclic aromatic hydrocarbon. Ruthenium-catalyzed partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. Asahi Kasei Kogyo K. K., Japan . 31 pp. p. 1993.

YUAN, P.-Q. et al. Partial hydrogenation of benzene over the metallic Zn modified Ru-based catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, n. 1-2, p. 124-130, 2009.

ZANUTELO, C. et al. Carbon support treatment effect on Ru/C catalyst performance for benzene partial hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 409-410, n. 0, p. 174-180, 2011.

ZHANG, P. et al. Ru-Zn supported on hydroxyapatite as an effective catalyst for partial hydrogenation of benzene. **Green Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 152-159, 2013.

ZHOU, G. et al. Effect of Support Acidity on Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ru-B/ZrO₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 51, n. 38, p. 12205-12213, 2012.