



RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

**HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM FASE
LÍQUIDA COM CATALISADORES À BASE DE METAIS DO GRUPO
VIII SUPORTADOS EM ALUMINA VIA IMPREGNAÇÃO ÚMIDA**

**Campinas
2014**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

**HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM FASE
LÍQUIDA COM CATALISADORES À BASE DE METAIS DO GRUPO
VIII SUPORTADOS EM ALUMINA VIA IMPREGNAÇÃO ÚMIDA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ GOMEZ COBO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO RAPHAEL SOEIRO SUPPINO E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTONIO JOSÉ GOMEZ COBO.

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo - Orientador

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Su76h Suppino, Raphael Soeiro, 1984-
Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida / Raphael Soeiro Suppino. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Compostos aromaticos. 3. Catalisadores . 4. Alumina. 5. Impregnação. I. Gomez Cobo, Antonio José, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hydrogenation of aromatics compounds in liquid phase with catalysts based on metals from group VIII supported on alumina via wet impregnation

Palavras-chave em inglês:

Hydrogenation

Aromatics compounds

Catalysts

Alumina

Impregnation

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Antonio José Gomez Cobo [Orientador]

Flávia Camargo Alves Figueiredo

Joelmir Augusto Costa Dias

Lucimara Gaziola de la Torre

Ricardo Reis Soares

Data de defesa: 12-03-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS**

TESE DE DOUTORADO

**HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM FASE
LÍQUIDA COM CATALISADORES À BASE DE METAIS DO GRUPO
VIII SUPORTADOS EM ALUMINA VIA IMPREGNAÇÃO ÚMIDA**

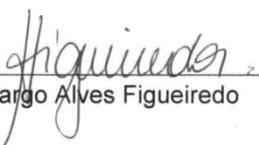
Autor: Raphael Soeiro Suppino

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

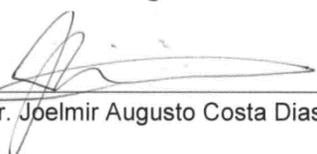
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



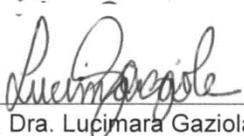
Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo - Orientador



Profa. Dra. Flávia Camargo Alves Figueiredo



Dr. Joelmir Augusto Costa Dias



Profa. Dra. Lucimara Gaziola de la Torre



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

Campinas, 12 de março de 2014

Resumo

A hidrogenação de compostos aromáticos é uma reação química de grande interesse industrial. Diante das crescentes restrições à presença desses compostos em combustíveis, a hidrodesaromatização catalítica é um dos processos mais importantes nas refinarias.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar a hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida, empregando catalisadores à base de metais básicos (Fe, Co, Ni) e nobres (Ru, Pd, Pt) suportados em Al_2O_3 via impregnação úmida. Especificamente, buscou-se avaliar a influência da composição química, da redução sob H_2 e do reuso de tais catalisadores sobre o desempenho catalítico.

Catalisadores mono e bimetálicos foram preparados a partir de precursores clorados, através de coimpregnação úmida conduzida a 353 K (80 °C) e pH igual a 10. Durante a impregnação úmida, os sólidos foram reduzidos em fase líquida com formaldeído, sendo posteriormente reduzidos *ex situ* ou *in situ* sob H_2 . Os sólidos preparados foram caracterizados através das técnicas de titulação potenciométrica, adsorção de N_2 , espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia eletrônica (varredura e transmissão) e redução à temperatura programada. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na hidrogenação do tolueno e de uma mistura de aromáticos. As reações foram realizadas num reator Parr do tipo *slurry*, sob pressão de H_2 de 5 MPa (50 atm) e à temperatura de 373 K (100 °C), com a adição de água e de solventes ao meio reacional.

Na hidrogenação do tolueno, os catalisadores à base de Ru são muito mais ativos e seletivos ao produto da hidrogenação parcial (metilcicloexeno). O efeito da redução sob H_2 sobre a atividade catalítica se mostra dependente da natureza do metal básico, enquanto os catalisadores à base de metais nobres têm a atividade diminuída. A adição de metal básico ao catalisador de Ru/ Al_2O_3 também leva a uma diminuição da atividade, mas um efeito sinérgico é obtido com a associação Ru-Pt.

Para a mistura de aromáticos, a taxa de hidrogenação com o catalisador de Ru-Pt/ Al_2O_3 segue a ordem: benzeno > tolueno > o-xileno > p-xileno. Nesse caso, a adição de solventes ao meio reacional e o reuso do catalisador diminuem a taxa de hidrogenação do benzeno e do tolueno, favorecendo a hidrogenação dos xilenos.

Palavras-chave: hidrogenação de aromáticos, catalisadores suportados, impregnação úmida.

Abstract

The hydrogenation of aromatic compounds is a chemical reaction of major industrial interest. Given the increasing restrictions on the presence of these compounds in fuels, the catalytic hydrodearomatization is one of the most important processes in refineries.

In this context, the present work aims to study the hydrogenation of aromatic compounds in liquid phase employing catalysts based on base metals (Fe, Co, Ni) and noble metals (Ru, Pd, Pt) supported on Al_2O_3 by wet impregnation. Specifically, one has sought to evaluate the influence of the chemical composition, H_2 reduction and reuse of the solids on its catalytic performances.

Mono and bimetallic catalysts were prepared from chlorinated precursors by wet co-impregnation conducted at 353 K (80 °C) and pH of 10. During the wet impregnation, the solids were reduced with formaldehyde in liquid phase and subsequently reduced *in situ* or *ex situ* under H_2 . The prepared solids were characterized by potentiometric titration, N_2 adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy and temperature programmed reduction. Catalysts performances were evaluated for toluene and aromatics mixture hydrogenations. The reactions were performed in a "slurry" Parr reactor under H_2 pressure of 5 MPa (50 atm) and at a temperature of 373 K (100 °C) with the addition of water and solvents to the multiphase reaction medium.

For toluene hydrogenation, Ru-based catalysts are much more active and selective to the product of the partial hydrogenation (methylcyclohexene). The effect of H_2 reduction on the catalytic activity is shown dependent on the nature of the base metal, while the noble metal catalysts have decreases its activities. The addition of base metal to the Ru/ Al_2O_3 catalysts also leads to a decrease in activity, but a synergetic effect is obtained with the Pt-Ru association.

For the aromatics mixture hydrogenation, the reaction rate to Ru-Pt/ Al_2O_3 catalyst follows the order: benzene > toluene > o-xylene > p-xylene. In this case, the addition of solvents to the reaction medium, as well as the reuse of the catalyst decreases the benzene and toluene hydrogenation rates, favoring the xylenes hydrogenation.

Keywords: aromatics hydrogenation, supported catalysts, wet impregnation.

Sumário

Introdução	1
Capítulo I – Revisão Bibliográfica	9
1.1 – Características das reações de hidrogenação de aromáticos	9
1.2 – Importância industrial	11
1.2.1 – Diminuição do teor de aromáticos em combustíveis.....	11
1.2.2 – Hidrogenação parcial de aromáticos.....	15
1.2.3 – Estocagem de hidrogênio para emprego em células a combustível.....	18
1.2.4 – Desenvolvimento de catalisadores.....	20
1.3 – Catalisadores para a Hidrogenação de Aromáticos	21
1.3.1 – Influência da natureza do suporte.....	23
1.3.2 – Sais precursores	28
1.3.3 – Método de preparação dos catalisadores	31
1.3.4 – Influência dos tratamentos de ativação	37
1.3.5 – Catalisadores bimetálicos	42
1.4 – Natureza do Meio Reacional em Fase Líquida	47
1.4.1 – A presença de água.....	48
1.4.2 – Adição de solventes.....	50
1.4.3 – A presença de aromáticos substituídos.....	54
1.5 – Conclusões Parciais da Revisão Bibliográfica	56
Capítulo II – Técnicas Experimentais	59
2.1 – Preparação dos Catalisadores	59
2.1.1 – Preparação de catalisadores monometálicos por via úmida	60
2.1.2 – Preparação de catalisadores bimetálicos	62
2.2 – Técnicas de Caracterização dos Sólidos	64
2.2.1 – Titulação potenciométrica.....	65
2.2.2 – Adsorção de N ₂ (Método de B.E.T.)	67
2.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura	68

2.2.4 – Microscopia eletrônica de transmissão.....	69
2.2.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	71
2.2.6 – Redução à temperatura programada	72
2.3 – Testes catalíticos	74
2.3.1 – Hidrogenação do tolueno.....	74
2.3.2 – Hidrogenação de mistura de aromáticos.....	77
2.3.3 – Análise do meio reacional por cromatografia gasosa	78
2.3.4 – Determinação da taxa inicial de reação.....	80
2.3.5 – Cálculos da conversão de tolueno, seletividade e rendimento de metilcicloexeno	82
Capítulo III – Características dos sólidos	83
3.1 – Afinidade de prótons e ponto isoelétrico do suporte.....	83
3.2 – Características texturais e morfológicas dos sólidos	85
3.3 – Composição química	93
3.4 – Estudo da formação das fases ativas	103
3.5 – Conclusões parciais	124
Capítulo IV – Catalisadores monometálicos.....	127
4.1 – Metais básicos.....	127
4.2 – Metais nobres.....	134
4.2.1 – Efeitos dos tratamentos de redução e da natureza do metal.....	134
4.2.2 – Efeitos das etapas de preparação do catalisador Ru/Al ₂ O ₃	140
4.3 – Conclusões parciais	143
Capítulo V – Catalisadores bimetálicos.....	145
5.1 – Catalisadores bimetálicos de Ru-metal básico.....	145
5.2 – Catalisadores bimetálicos de Ru-metal nobre	149
5.2.1 – Efeitos dos tratamentos de redução	150
5.2.2 – Efeitos do teor de Pd e Pt em catalisadores bimetálicos	153
5.3 – Conclusões parciais	156

Capítulo VI – Hidrogenação de mistura benzeno-tolueno-xileno (BTX)	157
6.1 – Efeitos da presença de aditivos no meio reacional	158
6.2 – Desempenho do catalisador 3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃ na hidrogenação de aromáticos	
.....	163
6.3 – Estudo sobre a reutilização de catalisadores	166
6.4 – Conclusões parciais	171
Conclusões finais e Sugestões	173
Referências Bibliográficas	177
Apêndice.....	187
Tabelas complementares	187

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família, em especial, a meus pais, José Affonso e Isabel Cristina por tudo que fizeram por mim e à minha esposa Tássia, pelo apoio e incentivo.

Agradecimento

Agradeço, primeiramente, ao Pai Celestial, por todas as oportunidades que me foram oferecidas até hoje.

Aos meus pais, José Affonso e Isabel Cristina, que sempre me apoiaram em todos os meus projetos e me proporcionaram toda a educação que tive.

À minha irmã, Renata, pelo companheirismo, e aos meus avós Guaraciaba e Alcides Soeiro e Maria José (*In memoriam*) e Afonso Suppino (*In memoriam*) pelo apoio em todos os momentos.

À minha esposa, Tassia, pela paciência, dedicação e perseverança durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi (*In memoriam*), por ter acreditado em meu potencial e despertado meu interesse científico.

Ao Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, amizade e conselhos durante a graduação, mestrado e doutorado.

Ao Prof. Dr. Richard Landers (IFGW) e à Rita Vinhas, pelas análises de XPS.

Ao Dr. Carlos Leite (IFGW) e ao Prof. Dr. Fernando Galembeck (IQ), pelas análises de MET.

Aos técnicos Kelly e Adilson, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ, pelas análises realizadas.

À Carla Santos pelas análises de TPR realizadas na Clariant.

Aos amigos Carlos Eduardo, Marcela e Cecilia, pelas reuniões divertidas, sugestões e apoio.

À Mara, técnica responsável pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC), pela ajuda e amizade.

Aos amigos do LDPC, Cristiane Zanin, Cristiane Zanutelo, Flávia Sertori e Juliane, pelos momentos de descontração, e pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros das bancas examinadoras de meus exames de qualificação e defesa da tese, por suas sugestões e colaborações para melhoria do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio em forma de bolsa.

Epígrafe

“Após eliminar o impossível, o que sobra,
por mais improvável que pareça,
só pode ser a verdade.”

Arthur Conan Doyle

“If we want to see something legendary happen,
we must learn to wait for it.”

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno [JOHNSON e NOWACK (1975)].....	9
Figura 1.2 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII [STRUIJK <i>et al.</i> (1992a)]	11
Figura 1.3 – Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno [CARVALHO (1996)].....	16
Figura 1.4 – Rota menos poluente para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno [SATO <i>et al.</i> (1998)]	17
Figura 1.5 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) SBA-15, (b) Ru/SBA-15-impregnação a seco e (c) Ru/SBA-15-impregnação via úmida [BU <i>et al.</i> (2007)].....	33
Figura 1.6 – Seletividade e rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno em catalisadores (●) Ru/SBA-15-impregnação via úmida (<i>double solvent</i>) e (▲) Ru/SBA-15-impregnação a seco [BU <i>et al.</i> (2007)].....	34
Figura 1.7 - Efeitos do método de impregnação sobre o rendimento de cicloexeno: catalisadores preparados por impregnação incipiente (IH) e impregnação úmida (UF) [SUPPINO (2010)]	35
Figura 1.8 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de: (a) Al ₂ O ₃ , (b) Ru/Al ₂ O ₃ -IH (impregnação incipiente) e (c) Ru/Al ₂ O ₃ -UF (impregnação úmida) [SUPPINO <i>et al.</i> (2013)]	36
Figura 1.9 - Efeitos da forma de redução para catalisadores preparados por impregnação úmida: sólidos reduzidos por formaldeído (UF) e sob fluxo de H ₂ (UH) [SUPPINO (2010)]	41
Figura 1.10 – Esquema para a formação de cicloexeno na presença de água [MIZUKAMI <i>et al.</i> (1993)]	48
Figura 1.11 - Variação das concentrações (C) de tolueno (●), metilcicloexeno (+) e metilcicloexano (▲) com o tempo de reação para: (a) meio reacional contendo metanol e (b) meio reacional contendo água e metanol [KLUSON <i>et al.</i> (1997)]	49
Figura 1.12 – Efeito da adição de misturas aquosas-orgânicas no meio reacional [SPINACE e VAZ (2003)].....	51
Figura 1.13 – Efeitos da adição dos solventes estudados sobre o rendimento de cicloexeno com emprego do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF [SUPPINO (2010)]	53

Figura 1.14 - Hidrogenação simultânea de quatro compostos aromáticos a 125 °C e 4 MPa [TOPPINEN <i>et al.</i> (1997b)]	55
Figura 2.1 – Fluxograma ilustrativo da preparação dos catalisadores por impregnação úmida e subsequentes tratamentos de redução	63
Figura 2.2 – Fluxograma da instalação experimental para TPR.....	73
Figura 2.3 – Fluxograma do reator Parr para a hidrogenação do tolueno	75
Figura 3.1 - Afinidade de prótons para o suporte Al ₂ O ₃	84
Figura 3.2 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000 vezes do suporte Al ₂ O ₃	87
Figura 3.3 – Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ . 90	
Figura 3.4 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) Al ₂ O ₃ , b) Pd/Al ₂ O ₃ c) Pd/Al ₂ O ₃ -E e d) Pd/Al ₂ O ₃ -I.....	91
Figura 3.5 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) Ru/Al ₂ O ₃ , b) Pt/Al ₂ O ₃ , c) 4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃ e d) 3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	92
Figura 3.6 – Teor mássico de metal dos catalisadores monometálicos	94
Figura 3.7 – Razões atômicas M/Ru experimental e nominal dos catalisadores bimetálicos ..	95
Figura 3.8 – Perfis de TPR para os catalisadores de Fe/Al ₂ O ₃	104
Figura 3.9 – Perfis de TPR para os catalisadores de Co/Al ₂ O ₃	105
Figura 3.10 – Perfis de TPR para os catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃	106
Figura 3.11 – Perfis de TPR para os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	107
Figura 3.12 – Perfis de TPR para os catalisadores de Pd/Al ₂ O ₃	109
Figura 3.13 – Perfis de TPR para os catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃	110
Figura 3.14 – Perfis de TPR para os catalisadores de 4Ru-1Co/Al ₂ O ₃ e os respectivos monometálicos.....	111
Figura 3.15 – Perfis de TPR para os catalisadores de 4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃ e os respectivos monometálicos.....	112
Figura 3.16 – Perfis de TPR para os catalisadores de Ru-Pt/Al ₂ O ₃ de diferentes teores e os respectivos monometálicos.....	113
Figura 3.17 – Consumo de H ₂ na análise de TPR para os catalisadores monometálicos.....	115
Figura 3.18 – Consumo de H ₂ na análise de TPR para os catalisadores bimetálicos.....	120
Figura 3.19 – Amostras coletadas durante a preparação do catalisador Ru/Al ₂ O ₃	122

Figura 3.20 – Espectro de FT-IR da atmosfera da preparação do catalisador Ru/Al ₂ O ₃	123
Figura 4.1 – Efeito da natureza do metal sobre a conversão de tolueno, para catalisadores de metais básicos reduzidos apenas por H ₂ CO	129
Figura 4.2 – Efeito da natureza do metal sobre a conversão de tolueno, para catalisadores de metais básicos reduzidos <i>ex situ</i>	130
Figura 4.3 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Fe/Al ₂ O ₃	131
Figura 4.4 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Co/Al ₂ O ₃	132
Figura 4.5 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃	133
Figura 4.6 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃	137
Figura 4.7 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	139
Figura 4.8 – Influência das etapas de preparação sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	141
Figura 4.9 – Efeitos das etapas de preparação sobre o rendimento de metilcicloexeno.....	142
Figura 5.1 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	147
Figura 5.2 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	148
Figura 5.3 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	151
Figura 5.4 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	152
Figura 5.5 – Efeito do teor de Pt sobre a conversão de tolueno para os catalisadores Ru-Pt/Al ₂ O ₃	154
Figura 5.6 –Efeito do teor de Ru sobre a taxa inicial de reação de hidrogenação do tolueno para os catalisadores Ru-Pd/Al ₂ O ₃ e Ru-Pt/Al ₂ O ₃	155
Figura 6.1 – Efeitos da adição de solventes orgânicos sobre a taxa inicial de reação de cada componente da mistura BTX, com emprego do catalisador Ru/Al ₂ O ₃	159
Figura 6.2 – Efeito da presença de solventes no meio reacional sobre a conversão de: a) benzeno, b) tolueno, c) o-xileno e d) p-xileno, avaliados com o catalisador Ru/Al ₂ O ₃	161

Figura 6.3 – Efeito da natureza do metal sobre a taxa inicial de reação de cada componente na mistura BTX	164
Figura 6.4 – Conversão de aromáticos em presença dos catalisadores: a) Ru/Al ₂ O ₃ e b) 3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	165
Figura 6.5 – Efeito da reutilização do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ sobre a taxa inicial de reação de cada componente da mistura BTX.....	168
Figura 6.6 – Efeito da reutilização do catalisador 3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃ sobre a taxa inicial de reação de cada componente da mistura BTX	168
Figura 6.7 – Efeito da desativação dos catalisadores sobre a conversão de: a) benzeno, b) tolueno, c) o-xileno e d) p-xileno	169

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Efeito dos tratamentos com HCl sobre o estado de oxidação do Ru, razão atômica Cl/Al, seletividade de cicloexeno após 5 minutos (S_{CHE}) e dispersão metálica (D) [MAZZIERI <i>et al.</i> (2003b)]	30
Tabela 2.1 – Nomenclatura dos catalisadores preparados	64
Tabela 2.2 – Técnicas de caracterização dos sólidos.....	65
Tabela 2.3 – Condições experimentais do procedimento de TPR.....	74
Tabela 2.4 – Propriedades físico-químicas dos solventes	76
Tabela 2.5 – Condições da reação de hidrogenação do tolueno.....	77
Tabela 2.6 – Condições da reação de hidrogenação da mistura BTX	78
Tabela 2.7 – Condições de análise por cromatografia à gás.....	80
Tabela 3.1 – Área superficial específica (S_g), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) para o suporte e catalisadores	85
Tabela 3.2 – Diâmetro médio das partículas de metal (d_p), desvio padrão da amostra e Temperatura de Tamman dos metais (T_{Tamman})	88
Tabela 3.3 – Razões atômicas Cl/Metal para os catalisadores estudados	97
Tabela 3.4 – Energias de ligação obtidas para os metais nos catalisadores monometálicos estudados e prováveis espécies presentes.....	99
Tabela 3.5 – Energias de ligação obtidas para os metais nos catalisadores bimetálicos estudados e prováveis espécies presentes	101
Tabela 4.1 – Desempenho dos catalisadores monometálicos de metais básicos.....	128
Tabela 4.2 – Desempenho dos catalisadores monometálicos de metais nobres.....	135
Tabela 4.3 – Efeitos das etapas de preparação sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	140
Tabela 5.1 – Desempenho dos catalisadores bimetálicos de metais básicos.....	146
Tabela 5.2 – Desempenho dos catalisadores bimetálicos de metais nobres.....	150
Tabela 5.3 – Efeitos do teor de metal sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	153
Tabela 6.1 – Influência da composição do meio reacional para a hidrogenação da mistura BTX, com uso do catalisador Ru/Al ₂ O ₃	159

Tabela 6.2 – Desempenho catalítico na hidrogenação da mistura BTX.....	163
Tabela 6.3 – Desempenho catalítico na hidrogenação da mistura BTX: efeito da reutilização dos catalisadores.....	167
Tabela A.1 – Composição química elementar do suporte e catalisadores monometálicos	187
Tabela A.2 – Composição química elementar dos catalisadores bimetálicos	187
Tabela A.3 – Energias de ligação de referência * para os elementos das prováveis espécies presentes nos sólidos estudados.....	188
Tabela A.4 – Temperatura dos picos e consumo de H ₂ a partir dos perfis de TPR dos catalisadores.....	189

Lista de Siglas

- BTX – Mistura de benzeno, tolueno e xilenos empregada neste estudo
- E – Catalisador reduzido por formaldeído e tratado sob fluxo de hidrogênio *ex situ*
- EDX – Análise espectrométrica de raios X
- HDA – Hidrodesaromatização
- HDN – Hidrodenitrogenação
- HDS – Hidrodessulfurização
- I – Catalisador reduzido por formaldeído e tratado sob pressão de hidrogênio *in situ*
- MEA – Monoetanolamina
- MEG – Monoetilenoglicol
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- NR – Catalisador não reduzido
- pH3 – Catalisador preparado em pH 3
- pI – Ponto isoelétrico
- TPR – Redução à temperatura programada
- XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Lista de Símbolos

(C_7H_{12}) – Concentração de metilcicloexeno [mol/L]

(C_7H_8) – Concentração de tolueno [mol/L]

$(C_7H_8)^0$ – Concentração inicial de tolueno [mol/L]

$[H^+]$ – Concentração de prótons livres [mol/L]

$[OH^-]$ – Concentração de hidroxilas livres [mol/L]

$\Delta(C_7H_{12})$ – Variação da concentração de metilcicloexeno [mol/L]

$\Delta(C_7H_8)$ – Variação da concentração de tolueno [mol/L]

ΔG^0 – Energia livre de Gibbs padrão [kJ/mol]

ΔH^0 – Entalpia de formação padrão [kJ/mol]

a – Concentração da fase sólida em suspensão [g/L]

C – Constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato [adimensional]

C_A – Concentração de HCl [mol/L]

C_B – Concentração de NaOH [mol/L]

d_p – Diâmetro médio das partículas de metal [nm]

D_p – Diâmetro médio dos poros dos sólidos [Å]

E_K – Energia cinética dos elétrons [eV]

E_β – Energia de ligação do elétron [eV]

$H_{250^\circ C}$ – Entalpia de formação a 250 °C [kJ/mol]

$H_{450^\circ C}$ – Entalpia de formação a 450 °C [kJ/mol]

$h\nu$ – Energia do fóton incidente [eV]

k_1 – Constante de taxa aparente da reação de hidrogenação do tolueno para formação de metilcicloexeno [min^{-1}]

k_2 – Constante de taxa aparente da reação de hidrogenação do metilcicloexeno para formação de metilcicloexano [min^{-1}]

k_3 – Constante de taxa aparente da reação de hidrogenação do tolueno para formação de metilcicloexano [min^{-1}]

M – Metal

M^0 – Metal em seu estado elementar

m_M – Massa de metal presente na amostra em experimentos de TPR [mg]

M_{molar} – Massa molar [g/mol]

$M^{\delta+}$ – Metal deficiente de elétrons (oxidado)

n – Índice estequiométrico nas equações de redução dos experimentos de TPR

N_{H_2} – Número de mols de hidrogênio nas CNTs consumido em experimento de TPR [μmol]

N_m – Número de moléculas adsorvidas na monocamada [mol/g]

P – Pressão do gás na temperatura do experimento de adsorção de N_2 [MPa]

P_0 – Pressão de saturação do gás na temperatura do experimento de adsorção de N_2 [MPa]

Q – Carga superficial do sólido [mmol/g]

R – Rendimento de metilcicloexeno [adimensional]

r_0 – Taxa inicial da reação [$\text{mmol}_{\text{tolueno}}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$]

$r_{0,B}$ – Taxa inicial da reação de hidrogenação do benzeno [$\text{mmol}_{\text{benzeno}}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$]

$r_{0,oX}$ – Taxa inicial da reação de hidrogenação do o-xileno [$\text{mmol}_{\text{o-xileno}}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$]

$r_{0,pX}$ – Taxa inicial da reação de hidrogenação do p-xileno [$\text{mmol}_{\text{p-xileno}}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$]

$r_{0,T}$ – Taxa inicial da reação de hidrogenação do tolueno [$\text{mmol}_{\text{tolueno}}/\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$]

r_1 – Reação de hidrogenação do tolueno a metilcicloexeno

r_2 – Reação de hidrogenação do metilcicloexeno a metilcicloexano

r_3 – Reação de hidrogenação do tolueno a metilcicloexano

$R_{\text{máx}}$ – Rendimento máximo do produto intermediário [adimensional]

S – Seletividade de metilcicloexeno [adimensional]

S_g – Área superficial específica [m^2/g]

s_m – Área ocupada por uma molécula de gás na monocamada [m^2]

t – tempo [min]

T_b – Temperatura de ebulição [$^{\circ}\text{C}$]

T_{Tamman} – Temperatura de Tamman [$^{\circ}\text{C}$]

V – Volume de gás adsorvido à pressão P no experimento de adsorção de N_2 [mL]

V_m – Volume do gás correspondente à monocamada [mL]

V_p – Volume de poros dos sólidos [cm^3/g]

X – Conversão de tolueno [adimensional]

x – Índice nas equações de redução de óxidos nos experimentos de TPR

$X_{\text{máx}}$ – Conversão na qual o rendimento é máximo [adimensional]

φ_S – Função trabalho do espectrômetro [eV]

Introdução

Legislações mais severas com relação à exaustão de motores de veículos têm levado as indústrias a desenvolverem melhores conversores catalíticos e também a melhorar a qualidade dos combustíveis [RAUTANEN *et al.* (2000)]. Neste contexto, a reação de hidrogenação de aromáticos é muito importante industrialmente por ser uma alternativa para a eliminação de tais compostos, visto que restrições ambientais têm limitado a sua presença em combustíveis [DIETZSCH *et al.* (2000), MASALSKA (2005)].

Segundo ZHOU *et al.* (2007) a hidrodesaromatização (HDA), aliada à hidrodessulfurização (HDS) e à hidrogenitrogenação (HDN) é um dos processos mais importantes presentes em uma refinaria de petróleo. Os catalisadores de Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W, utilizados para a hidrodesaromatização dos combustíveis apresentam resistência ao envenenamento por enxofre, porém são ativos apenas a altas temperaturas, tornando mais difícil a ocorrência de hidrogenações completas dos aromáticos. Por outro lado, catalisadores de metais nobres apresentam elevada atividade a baixas temperaturas, porém são altamente suscetíveis ao envenenamento por enxofre.

Além disso, conforme relatam TOPPINEN *et al.* (1997b), em uma refinaria a alimentação dos reatores de desaromatização e dessulfurização consiste em uma mistura de diversos aromáticos e compostos insaturados. De acordo com THOMAS *et al.* (2002), devido a esta mistura e à necessidade de remover o enxofre das correntes industriais de combustíveis, os catalisadores desenvolvidos no futuro deverão contar com maior poder hidrogenante além de não sofrer desativação pela presença de enxofre.

Recentemente, ALHUMAIDAN *et al.* (2011) apresentaram uma nova aplicação industrial para os produtos de hidrogenação de aromáticos. De acordo com os autores, o hidrogênio vem sendo proposto como forma de energia limpa, evitando a poluição causada por combustíveis fósseis. O futuro dessa tecnologia é primariamente dependente do desenvolvimento de uma tecnologia segura e ao mesmo tempo economicamente viável para o transporte e estocagem do hidrogênio. Diferentes alternativas de estocagem de hidrogênio já são conhecidas, tais como compressão em vasos pressurizados, liquefação, adsorção em hidrídicos metálicos, estocagem criogênica com materiais que adsorvem hidrogênio e estocagem em hidretos orgânicos líquidos.

Segundo ALHUMAIDAN *et al.* (2011), a estocagem em hidretos orgânicos apresenta vantagens ambientais, econômicas e técnicas. Ambientalmente, o sistema mantém um ciclo de carbono fechado, o que reduz drasticamente a poluição química e térmica causada pela emissão de gases tóxicos. Economicamente, o sistema não requer elevado investimento, pois a infraestrutura energética existente é compatível com a tecnologia. Por fim, tecnicamente, já há implementação da tecnologia de estocagem de hidrogênio tanto em estruturas móveis quanto estacionárias. Os autores concluem que estes fatores tornam a estocagem de hidrogênio em hidretos orgânicos líquidos uma opção energética competitiva para um futuro próximo. O conceito deste tipo de estocagem de hidrogênio é baseado na reversibilidade de reações catalíticas de hidrogenação. Em um primeiro momento, o hidrogênio é estocado em um composto orgânico via hidrogenação catalítica. Quando da demanda de hidrogênio, este é extraído do composto orgânico via desidrogenação catalítica e alimentado às células a combustível para geração de eletricidade [ALHUMAIDAN *et al.* (2011)].

Além do uso comercial, a reação de hidrogenação de aromáticos, particularmente, benzeno e tolueno, é frequentemente usada como teste para caracterização de catalisadores metálicos, uma vez que são consideradas insensíveis à estrutura dos sólidos [BACKMAN *et al.* (2005), HU *et al.* (2011)].

A hidrogenação total de aromáticos pode, a princípio, ser conduzida em presença de diversos metais, como por exemplo, Pt, Pd, Rh, Ru, Co e Ni. Dentre estes, destaca-se o Ni, metal dominante na escala industrial principalmente por seu baixo custo [TOPPINEN *et al.* (1997b)]. De fato, encontram-se na literatura diversos trabalhos apontando o níquel como um metal eficiente para tal reação [LINDFORS e SALMI (1993), RAUTANEN *et al.* (2000), TOPPINEN *et al.* (1997a), NOWACK e JOHNSON (1982), MASALSKA (2005)].

Em contrapartida, diversos autores atribuem maiores atividades catalíticas a metais nobres, como Pt e Pd [THOMAS *et al.* (2002), SHIRAI *et al.* (1999), CHUPIN *et al.* (2001), ZHOU *et al.* (2007), LIN e VANNICE (1993), SAEYS *et al.* (2005)], e catalisadores bimetálicos de Pt-Pd [FUJIKAWA *et al.* (2000), ROUSSET *et al.* (2001), LOIHA *et al.* (2009)] e Ru-Co [XIONG *et al.* (2009)].

Todos os metais classicamente empregados em catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno e o tolueno, porém os catalisadores à base de rutênio têm recebido maior destaque, pois conduzem aos maiores rendimentos do produto intermediário na reação

consecutiva. A natureza dos sais precursores de rutênio também pode influenciar a atividade e a seletividade catalítica, bem como a natureza do meio reacional. Sabe-se que para obter maiores rendimentos de cicloexeno, com os catalisadores de Ru, a presença de água no meio reacional é necessária [JOHNSON e NOWACK (1975)]. Neste caso, o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para, então, reagirem sobre seus sítios ativos. Com a presença de água no meio reacional, sugere-se que as partículas do catalisador estejam envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno formado, como também para evitar a sua adsorção e a indesejada hidrogenação a cicloexano. Alguns autores têm apresentado trabalhos nos quais a adição de solventes orgânicos aumentaria a hidrofiliabilidade ao redor das partículas de rutênio, tornando a dessorção do cicloexeno ainda mais evidente e impedindo que este retorne ao catalisador [SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), SPINACE e VAZ (2003), FAN *et al.* (2008b)].

O interesse e aplicação industrial de catalisadores bimetálicos é crescente, devido às suas propriedades de importância científica. Em comparação com catalisadores monometálicos, os bimetálicos podem apresentar seletividade superior, maior resistência ao envenenamento, além de maior atividade e estabilidade térmica, características desejáveis na maioria dos processos industriais. Combinações entre metais do grupo VIII e do grupo IB ou mesmo entre metais do grupo VIII vêm sendo consideradas como as mais atrativas formulações para catalisadores bimetálicos. Alguns estudos demonstram que a habilidade destes metais em formar ligas não é uma condição necessária para seu emprego como catalisadores [KOUSSATHANA *et al.* (1991)].

Em 1992, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou suas pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno, em colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia em Paulínia-SP. Desde então, a hidrogenação de aromáticos vem sendo continuamente estudada no LDPC, compreendendo desde aspectos cinéticos e de transferência de massa [MERTZWEILLER *et al.* (1993)], influência do suporte [MOURA (1998), RODRIGUES (2008)], tratamentos térmicos [ZONETTI (2003)], tratamentos químicos [ZANUTELO (2009)] até métodos de preparação dos catalisadores e influência da natureza do meio reacional [SUPPINO (2010)].

A preparação de catalisadores de rutênio tem sido estudada por diversos pesquisadores, notadamente no caso das impregnações incipiente e úmida.

BU *et al.* (2007) trabalharam com catalisadores de Ru/SBA-15 reduzidos com hidrogênio, no intuito de realizar uma comparação entre o desempenho dos catalisadores preparados por impregnação incipiente e úmida. Segundo os autores, através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), observou-se que o catalisador preparado por impregnação úmida apresenta maior dispersão metálica, enquanto que no catalisador preparado por impregnação incipiente se observa uma aglomeração de partículas de rutênio. Os autores atribuem os melhores resultados obtidos à maior dispersão de rutênio no catalisador, o que é positivo tanto para a hidrogenação parcial quanto para a total dos aromáticos. SUPPINO *et al.* (2013) estudaram a influência do método de preparação no desempenho de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂. Os catalisadores preparados por impregnação úmida, em particular aqueles suportados em alumina, conduziram a maiores atividades e rendimentos de cicloexeno, o que pode ser atribuído à uma maior dispersão metálica e à ausência de cloro na superfície destes catalisadores. A análise de MET realizada pelos autores obteve resultados semelhantes aos observados por BU *et al.* (2007), corroborando suas observações e ressaltando que a metodologia de impregnação úmida apresenta vantagens em relação à impregnação incipiente, tais como uma maior dispersão metálica, além de proporcionar a redução do Ru em uma temperatura mais branda.

Conforme apresentado por BRUNELLE (1979), o pH no qual é conduzida a preparação por via úmida influencia diretamente na impregnação do metal. Recentemente, ZANUTELO (2013) observou uma forte dependência do teor de Ni com o pH de preparação para catalisadores de Ni/C. De acordo com os resultados da autora, a impregnação conduzida em pH abaixo do ponto isoelétrico do suporte apresentou uma perda de 75 % do metal, em relação ao teor nominal de Ni. Já quando a preparação foi conduzida em pH acima do ponto isoelétrico, o teor de Ni obtido foi próximo do nominal, evidenciando a importância deste parâmetro.

O desempenho dos catalisadores depende notadamente da disposição experimental dos tratamentos de ativação (térmicos ou químicos) do precursor catalítico. Após a impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação), que são, fundamentalmente, dois: calcinação e/ou redução. Pode-se também submeter o catalisador suportado a uma etapa de ativação química, na qual um agente redutor promove a redução do metal. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é frequentemente uma etapa

anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa. Além disso, segundo KOOPMAN *et al.* (1981), o procedimento de ativação tem um forte efeito na atividade de catalisadores de Ru preparados a partir de cloretos.

Na metodologia de preparação por impregnação via úmida, há diferenças quanto à redução dos catalisadores. FAN *et al.* (2008a) utilizam NaBH_4 para reduzir o sólido obtido ainda sob agitação e aquecimento, enquanto que SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), ROTH *et al.* (2001) e SUPPINO (2010) utilizaram formaldeído sob as mesmas condições de FAN *et al.* (2008a). WANG *et al.* (2004) utilizaram NH_3 como agente redutor e BU *et al.* (2007) e SZEGEDI *et al.* (2008) realizaram a redução por fluxo de hidrogênio.

Ressalta-se que na literatura especializada não foram encontrados trabalhos que relatem a preparação de catalisadores de metais básicos por impregnação úmida, sendo apenas estudados catalisadores à base de metais nobres. Assim, o presente estudo apresenta uma comparação entre catalisadores de metais básicos e nobres preparados por impregnação úmida em termos de características físico-químicas e desempenho catalítico.

Conforme observado por WANG *et al.* (1998), a hidrogenação do benzeno é uma reação amplamente estudada. Por outro lado, poucos pesquisadores têm se dedicado às reações de hidrogenação de aromáticos substituídos, tais como tolueno e o-xileno. Porém, o tolueno ganha espaço atualmente em razão dos efeitos carcinogênicos do benzeno, fator que tem levado os órgãos governamentais a restringirem suas pesquisas [ARCURI e CARDOSO (2005)].

Na grande maioria das pesquisas em que se investiga a hidrogenação de aromáticos, benzeno e tolueno são usados como moléculas modelo. No entanto, a hidrogenação de aromáticos dissubstituídos, como os xilenos, apresentam novos desafios além da hidrogenação do anel aromático, especialmente com respeito à estereoquímica, que afeta significativamente a taxa da reação [NEYESTANAKI *et al.* (2003)]. Visto isso, neste trabalho a hidrogenação de uma mistura contendo benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno é avaliada com vistas à observação da influência da presença dos diversos aromáticos sobre o desempenho catalítico.

Neste contexto, o presente trabalho tem os seguintes objetivos.

Objetivo geral

Estudar os efeitos da preparação de catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida sobre o desempenho catalítico na hidrogenação de aromáticos.

Objetivos específicos

Estudar os efeitos relacionados a seguir sobre a atividade catalítica na hidrogenação de aromáticos.

1. Efeitos da natureza do metal com uso de catalisadores monometálicos de metais básicos (Fe, Ni, Co) e nobres (Pd, Pt, Ru), além de bimetálicos.
2. Efeitos do método de redução: (em fase líquida por formaldeído, *ex situ* sob fluxo de H₂ e *in situ* sob pressão de H₂).
3. Efeitos da presença de uma mistura de aromáticos substituídos no meio reacional
4. Efeitos da presença de solventes e água no meio reacional.
5. Efeitos do reuso de catalisadores.

A partir dos resultados obtidos, objetivou-se realizar uma comparação entre os diferentes metais ativos (básicos e nobres) nos casos de catalisadores mono e bimetálicos. Pretendeu-se ainda comparar as atividades dos catalisadores submetidos aos diferentes métodos de redução.

Síntese do plano de pesquisa

Para alcançar o Objetivo 1, foram empregados catalisadores mono e bimetálicos de metais básicos e nobres preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído. Assim, foi possível analisar os efeitos da natureza dos metais, além de interações sinérgicas no caso de sólidos bimetálicos.

No caso do Objetivo 2, todos os catalisadores monometálicos preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído foram submetidos a dois outros métodos de redução: *ex situ* sob fluxo de H₂ ou *in situ* sob pressão de H₂. Alguns catalisadores bimetálicos já reduzidos por formaldeído também foram submetidos à redução *ex situ*. Através da comparação entre estes resultados, foi possível analisar os efeitos da natureza do metal e do método de redução sobre a atividade catalítica. Como referência, utilizaram-se os respectivos catalisadores mono e bimetálicos reduzidos apenas por formaldeído.

Para alcançar o Objetivo 3, catalisadores de Pt/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ru-Pt/Al₂O₃ foram empregados na hidrogenação de uma mistura de aromáticos contendo compostos não substituído (benzeno), monosubstituído (tolueno) e dissubstituídos (o- e p-xileno). Os resultados permitiram estabelecer uma ordem de reação de cada um dos compostos, com relação aos sólidos estudados.

Já o Objetivo 4 envolveu a adição dos solventes orgânicos monoetanolamina e monoetilenoglicol no meio reacional da hidrogenação de uma mistura de aromáticos. Avaliou-se ainda a presença de água no meio reacional, com vistas à obtenção de compostos intermediários (cicloexeno e metilcicloexeno).

Por fim, para concluir o Objetivo 5, catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru-Pt/Al₂O₃ foram reutilizados na reação de hidrogenação da mistura de aromáticos sem qualquer processo de regeneração. Os resultados provenientes destas análises permitiram avaliar a resistência destes sólidos à desativação.

Os efeitos observados foram analisados e discutidos com base nos resultados obtidos através da caracterização dos sólidos (suportes e catalisadores), detalhadamente descrita adiante, bem como à luz das informações disponíveis na literatura especializada.

A seguir, o Capítulo I apresenta uma revisão bibliográfica sobre a hidrogenação de aromáticos, de modo a ressaltar aspectos importantes desta reação e relacionar os mais recentes trabalhos na área.

No Capítulo II são apresentadas e detalhadas as técnicas experimentais que foram empregadas para a realização deste trabalho, notadamente no que se refere às técnicas de caracterização dos sólidos e às condições reacionais e analíticas adotadas para a realização dos testes catalíticos de hidrogenação de aromáticos.

O Capítulo III reúne o conjunto dos resultados das caracterizações físicas e químicas a que foram submetidos o suporte e os catalisadores preparados neste estudo.

Os Capítulos IV e V são destinados à apresentação e discussão dos resultados experimentais dos testes catalíticos de hidrogenação do tolueno em fase líquida, em que foram empregados, respectivamente, os catalisadores monometálicos e bimetálicos.

Já no Capítulo VI são apresentados e discutidos os resultados de testes catalíticos da hidrogenação de uma mistura de aromáticos composta por benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno.

Finalmente, apresentam-se as principais conclusões deste estudo e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto da pesquisa realizada.

Capítulo I

Revisão Bibliográfica

1.1 - Características das reações de hidrogenação de aromáticos

As reações de hidrogenação dos aromáticos benzeno e tolueno têm como característica serem reações múltiplas, ou seja, ocorrem tanto em série como em paralelo, são exotérmicas e amplamente favoráveis à hidrogenação completa dos reagentes, formando cicloexano, no caso do benzeno, e metilcicloexano, no caso do tolueno [JOHNSON e NOWACK (1975)]. Uma das etapas da hidrogenação total de tais aromáticos pode envolver a formação de compostos parcialmente hidrogenados, tal como o cicloexeno, como pode ser visto na Figura 1.1. No entanto, para obtenção de tais produtos com rendimento satisfatório, é necessária a aplicação de uma estratégia cinética, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados.

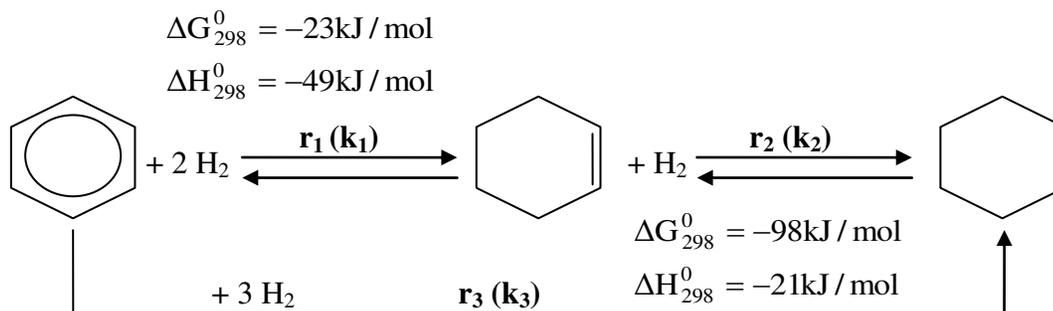


Figura 1.1 – Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno
[JOHNSON e NOWACK (1975)]

De acordo com BACKMAN *et al.* (2005), há uma controvérsia sobre o mecanismo da reação de hidrogenação de aromáticos, principalmente no que envolve a natureza dos sítios ativos e a adsorção do hidrogênio e dos compostos aromáticos. Algumas pesquisas propõem que o hidrogênio é adicionado na forma atômica, enquanto outras apresentam que o hidrogênio é adicionado na forma molecular ao anel aromático. Há ainda diferenças de opinião sobre se a adsorção da molécula aromática e da molécula de hidrogênio é competitiva ou não. A maioria

dos modelos cinéticos assume que ocorra uma sequência de etapas na adsorção do hidrogênio. Para estes modelos, a etapa limitante da taxa de reação é a adição do primeiro átomo de hidrogênio ao anel, uma vez que a aromaticidade é quebrada quando este átomo rompe uma das ligações duplas do anel aromático.

A hidrogenação de aromáticos é um processo complexo, consistindo de, pelo menos, seis etapas elementares de hidrogenação [SAEYS *et al.* (2005)]. O mecanismo mais aceito para o sistema reacional da hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2) é proposto por Horiuti-Polanyi para hidrogenações catalíticas, no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir ou sofrer dessorção para o meio [STRUIJK e SCHOLTEN (1992)]. Tal mecanismo permite uma melhor visualização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos de cicloexeno, a despeito das limitações termodinâmicas. Nessas condições, pode-se considerar que uma seletividade de intermediário mais elevada somente pode ser esperada quando este estiver fracamente ligado à superfície do catalisador, ocorrendo sua dessorção antes de sua hidrogenação a cicloexano. De acordo com este mecanismo, o cicloexeno e o metilcicloexeno são os primeiros produtos de reação com efetiva chance de dessorver para a fase fluida, uma vez que o cicloexadieno e o metilcicloexadieno não são produtos estáveis na superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito superior à sua taxa de dessorção.

A hidrogenação catalítica do tolueno também segue o mecanismo representado na Figura 1.2 [SAEYS *et al.* (2005)]. De acordo com estes autores, a cinética da reação de hidrogenação de aromáticos, particularmente benzeno e tolueno, segue um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson com certas particularidades:

- Há uma competição entre a adsorção dissociativa do H₂ e a quimissorção do aromático em sítios idênticos;
- A dessorção do produto hidrogenado é rápida e irreversível;
- A hidrogenação é sucessiva e a adição do quinto átomo de hidrogênio é a etapa lenta da reação;
- As baixas energias de ativação para a adição dos quatro primeiros átomos de hidrogênio sugere que o equilíbrio entre estas etapas pode ser assumido;
- As espécies adsorvidas de hidrogênio e tolueno são os intermediários mais abundantes.

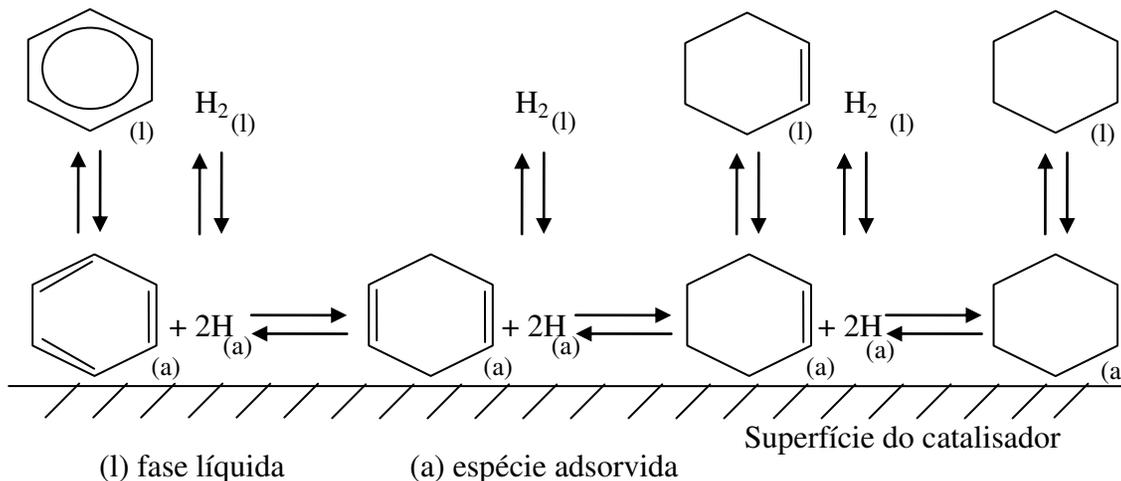


Figura 1.2 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII [STRUIJK *et al.* (1992a)]

A hipótese da adição sucessiva do hidrogênio às moléculas de aromáticos também é citada por LINDFORS e SALMI (1993), que estudaram a hidrogenação do tolueno em fase gasosa em presença de catalisadores de Ni/Al₂O₃ e por TOPPINEN *et al.* (1997b) que estudaram a hidrogenação de misturas de aromáticos (tolueno, etilbenzeno, xileno e mesitileno) em fase líquida em presença de catalisadores de Ni/Al₂O₃.

Conforme dito acima, as reações de hidrogenação de aromáticos podem ocorrer em fase gasosa ou fase líquida. Segundo TOPPINEN *et al.* (1997b), a hidrogenação em fase gasosa é mais aplicada para a síntese de cicloexano, intermediário da cadeia de produção do nylon. Já a hidrogenação em fase líquida é um processo dominante nas unidades de desaromatização de refinarias de petróleo.

1.2 – Importância industrial

1.2.1 – Diminuição do teor de aromáticos em combustíveis

Legislações mais severas com relação à exaustão de motores de veículos têm levado as indústrias a desenvolverem melhores conversores catalíticos e também a melhorar a qualidade

dos combustíveis [BERGEM *et al.* (1997), RAUTANEN *et al.* (2000), LYLYKANGAS *et al.* (2002), ARCOYA *et al.* (2003)].

Combustíveis livres de chumbo e com baixos índices de enxofre foram desenvolvidos, levando a diminuições significativas nas emissões de CO, SO_x e NO_x. Atualmente, a preocupação ambiental está voltada para a emissão de materiais particulados, que correspondem à combustão de compostos aromáticos [RAUTANEN *et al.* (2000), ITO *et al.* (2002)].

A reação de hidrogenação de aromáticos é uma aplicação direta para o benzeno e o tolueno, visto que a legislação ambiental tem limitado a presença destes compostos em combustíveis [DIETZSCH *et al.* (2000), SAEYS *et al.* (2005), MASALSKA (2005)].

BERGEM *et al.* (1997) informam que a Suécia admite até 5 % em volume de aromáticos em seu diesel. Já LYLYKANGAS *et al.* (2002) afirmam que nos Estados Unidos o limite de aromáticos totais no combustível é de 36 % em massa, enquanto que na União Europeia o limite de poliaromáticos é de 11 % em massa. De acordo com ARCURI e CARDOSO (2005), a Portaria Interministerial n.º 775, de 28 de abril de 2004 estabelece o percentual máximo de benzeno presente em produtos comercializados, com gradativa diminuição desde sua publicação. Atualmente, segundo a determinação desta Portaria, o máximo de benzeno contaminante que se permite em um produto é de 0,01 %, em volume de sua composição. No entanto, a mesma Portaria permite que combustíveis derivados de petróleo apresentem até 1 % de benzeno, em volume.

LYLYKANGAS *et al.* (2002) informam ainda que, de acordo com uma publicação da Associação Europeia de Fabricantes de Automóveis, é recomendado que as quantidades em massa de aromáticos e poliaromáticos presentes no combustível seja 15 % e 2 %, respectivamente.

De acordo com a Portaria n.º 309 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), a gasolina automotiva deve possuir certos requisitos de qualidade. Dentre os parâmetros físico-químicos utilizados na avaliação da qualidade da gasolina destaca-se o índice de octanas, propriedade diretamente associada ao desempenho e à potência do motor [ASSIS *et al.* (2004)]. O índice de octanas é determinado a partir da curva de calibração relacionando a taxa de compressão do motor padrão ao número de octano da amostra conhecida. Esta curva é obtida pelo levantamento de uma série de experimentos em misturas de iso-octano e n-heptano. O iso-octano puro tem número de octano 100 e o n-heptano tem octanagem zero [MARQUES *et al.* (2003)].

Segundo MARQUES *et al.* (2003), para obter compostos com índice de octanagem mais alto, recorre-se à reforma catalítica que inclui reações de isomerização, alquilação e polimerização. Dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais, as reações de desidrogenação dos naftênicos gerando aromáticos e o hidrocraqueamento das parafinas mais pesadas obtendo parafinas mais leves levam a obtenção de gasolina com maior resistência à detonação. De fato, LOIHA *et al.* (2009) apresentam que compostos aromáticos podem funcionar na gasolina como antidetonantes, observados seus limites ambientais.

O ciclo do motor a diesel se diferencia do ciclo do motor a gasolina basicamente pelo uso da vela: no motor a gasolina, o combustível deve resistir às altas compressão e temperatura do motor, e se incinerar apenas quando a chama iniciada pela fagulha provocada pela vela o alcança. Em contrapartida, no motor a diesel, não há vela. No ciclo diesel, inicialmente o cilindro admite o ar com a descida do pistão. Então, o pistão comprime este ar a pressões bastante altas, o que eleva a temperatura até cerca de 823 K (600 °C), sendo então injetado o óleo diesel. No momento em que o óleo diesel é injetado, em gotas bem pequenas, estas gotas devem iniciar sua vaporização e queima superficial. Neste momento, a temperatura vai se elevando e a parte da gota que ainda está líquida sofre reações de formação de aromáticos até formar uma pequena partícula de coque. A partícula de coque formada ainda deve ser queimada até o fim do ciclo, ou então, ela será ejetada do pistão em forma de fuligem.

Portanto, o óleo diesel deve iniciar sua queima o mais próximo possível da injeção, para que haja tempo de se formar a partícula de coque e ela ser queimada antes da exaustão. Isso significa que este combustível deve apresentar uma temperatura de autoignição relativamente baixa, pois o aquecimento do óleo diesel será promovido pelo contato com o ar comprimido no cilindro. Esta temperatura de autoignição, juntamente com algumas outras propriedades, é diretamente proporcional ao Número de Cetano, que é uma especificação do diesel em todo o mundo [BACKMAN *et al.* (2005)].

A temperatura de autoignição diminui na seguinte ordem: compostos aromáticos > compostos naftênicos (anéis não-aromáticos) > compostos parafínicos. Por isso, é essencial para a qualidade do óleo diesel a hidrogenação de compostos aromáticos. O processo da hidrodesaromatização (HDA) tornou-se fundamental para que o produto final tenha a qualidade de ignição e nível de emissões exigidos pelas futuras especificações [FUJIKAWA *et al.* (2000)].

Conforme relatam BERGEM *et al.* (1997), os hidrotratamentos têm como principal objetivo remover heteroátomos dos combustíveis. Enxofre e nitrogênio podem ser removidos com alta eficiência e com baixo consumo de hidrogênio. Catalisadores de Co-Mo são preferidos para a hidrodessulfurização (HDS), devido à sua elevada atividade e seletividade para esta reação. Já em processos de hidrogenitrogenação (HDN), são empregados catalisadores de Ni-Mo ou Ni-W. No entanto, estes catalisadores apresentam baixa atividade para hidrogenação de aromáticos, mesmo em pressões acima de 10 MPa e longo tempo de residência.

LYLYKANGAS *et al.* (2002) informam que o hidroprocessamento de combustíveis ocorre, portanto, em duas etapas. Em um primeiro momento, compostos heteroatômicos são removidos empregando-se catalisadores sulfetados de Ni-Mo, Co-Mo ou Ni-W. No segundo estágio, ocorre a hidrogenação dos aromáticos, geralmente realizada em reatores do tipo *trickle bed*, operando em contracorrente descendente e empregando-se catalisadores suportados de níquel ou metais nobres. Os reatores *trickle bed* são considerados trifásicos, uma vez que o catalisador constitui o leito fixo no qual permeiam uma corrente descendente de líquido e uma corrente ascendente gasosa.

Segundo ZHOU *et al.* (2007) a hidrodesaromatização, aliada à hidrodessulfurização e à hidrogenitrogenação é um dos processos mais importantes presentes em uma refinaria de petróleo. Os catalisadores de Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W, utilizados para a hidrodesaromatização dos combustíveis apresentam resistência ao envenenamento por enxofre, porém são ativos apenas a altas temperaturas, tornando mais difícil a ocorrência de hidrogenações completas dos aromáticos. Por outro lado, catalisadores de metais nobres apresentam elevada atividade em baixas temperaturas, em contrapartida são altamente suscetíveis ao envenenamento por enxofre.

De acordo com DAUZACKER *et al.* (2002), o processo de HDA pode ser dividido em dois grupos: o moderado e o profundo. No primeiro caso, são utilizados catalisadores à base de Ni-Mo, Co-Mo e Ni-W na forma sulfetada, suportados em alumina. Este processo utiliza temperaturas superiores a 523 K (300 °C) e pressões parciais de hidrogênio superiores a 3 MPa. Porém, conforme observam FUJIKAWA *et al.* (2000) e KONG *et al.* (2010), como a hidrogenação de aromáticos é uma reação exotérmica, a termodinâmica oferece limitações a operações em altas temperaturas. Com efeito, BERGEM *et al.* (1997) informam que, com o aumento da temperatura, um ponto de mínimo na concentração de aromáticos ocorre entre 623 K e 653 K (350 °C e 380 °C).

No processo de HDA profundo, quando a concentração de aromáticos no produto pode ficar abaixo de 5 %, usualmente são empregados catalisadores à base de metais nobres (Pt, Pd), que são suportados em zeólita, alumina ou sílica-alumina. Estes catalisadores são bem mais ativos do que os primeiros, podendo operar em temperaturas entre 50 e 100 K mais baixas. Isso, por sua vez, permite a utilização de pressões parciais de hidrogênio também menores. O grande inconveniente dessa opção é que esses catalisadores são sensíveis ao envenenamento por S e N, exigindo um hidrotreatamento prévio da carga em níveis elevados de pressão, o que limita o seu uso a concentrações entre 5 e 10 % de aromáticos no produto final [DAUZACKER *et al.* (2002)].

FRAUWALLNER *et al.* (2011) ressaltam que no hidrotreatamento de combustíveis contendo compostos aromáticos policíclicos, temperaturas maiores que 623 K (350 °C) são requeridas. Além disso, quanto mais complexa a corrente de combustível, mais severas são as condições de tratamento.

TOPPINEN *et al.* (1997b) relata que em uma refinaria, a alimentação dos reatores de desaromatização e dessulfurização consiste em uma mistura de diversos aromáticos e compostos insaturados. De acordo com THOMAS *et al.* (2002), devido a esta mistura e à necessidade de remover o enxofre das correntes industriais de combustíveis, os catalisadores desenvolvidos no futuro deverão contar com maior poder hidrogenante, além de não sofrer desativação pela presença de enxofre.

1.2.2 – Hidrogenação parcial de aromáticos

A hidrogenação parcial de aromáticos, notadamente do benzeno para obtenção de cicloexeno, é uma reação química de grande interesse científico e industrial [ODENBRAND e LUNDIN (1981), STRUIJK *et al.* (1992a), STRUIJK *et al.* (1992b), HRONEC *et al.* (1996) e RONCHIN e TONIOLO (2001a)]. O cicloexeno, com sua dupla ligação de alta reatividade, pode ser usado como intermediário na produção de uma série de compostos, destacando-se o cicloexanol e a cicloexanona, intermediários na rota de fabricação de poliamidas, como o nylon, além de seus derivados serem estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina [RICHARD *et al.* (1995), TAKEWAKI *et al.* (1996), ASHIDA e IWASAKI (1999), RONCHIN e TONIOLO (1999), SUN *et al.* (2013b), STANLEY *et al.* (2013)].

O processo mais difundido industrialmente para a produção do nylon parte da hidrogenação total do benzeno. O cicloexano obtido sofre uma oxidação catalítica, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, com rendimento entre 65 e 90 %, mas para baixas conversões, da ordem de 5 a 12 %. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) a mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do nylon 6,6; (ii) a mistura é desidrogenada com um catalisador de óxido de zinco, para obter cicloexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do nylon 6 [CARVALHO (1996),].

Já o processo através da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno (Figura 1.3) não é muito utilizado industrialmente, mas possui as vantagens de se trabalhar com matéria prima mais barata, além de se obter cicloexanona em elevadas proporções. Neste processo, o cicloexanol é obtido facilmente pela hidratação catalítica do cicloexeno. Em seguida, tem-se uma desidrogenação a cicloexanona (para a produção do nylon 6) ou uma oxidação com o ácido nítrico (para a produção do nylon 6,6), gerando ácido adípico. No entanto, uma grande desvantagem desse processo é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno, cuja separação é difícil por se tratarem de compostos com pontos de ebulição muito próximos.

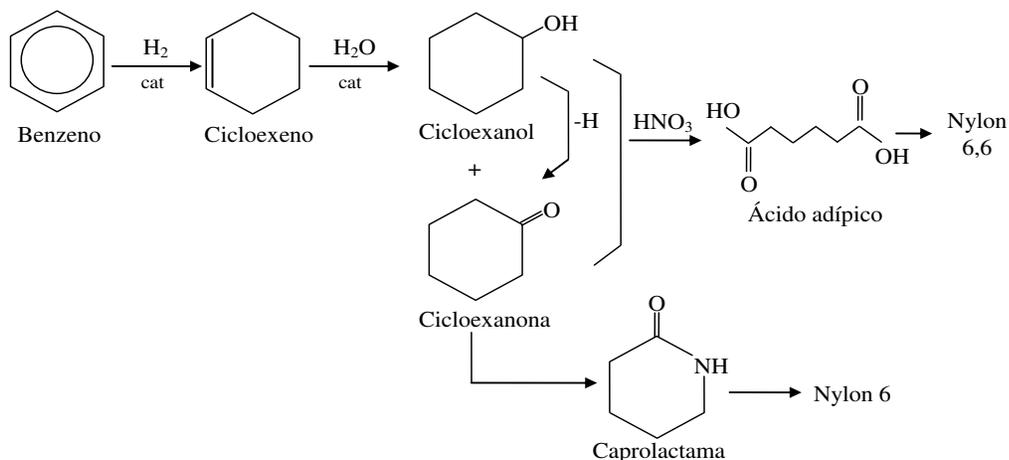


Figura 1.3 – Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno [CARVALHO (1996)]

Cabe ressaltar que o ácido adípico é um produto químico importante utilizado na fabricação do nylon 6,6, que está presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus e

partes de automóvel. Sua produção mundial gira em torno de 2,2 milhões de toneladas ao ano e utiliza em geral, ácido nítrico como agente oxidante em uma de suas etapas. Esse processo industrial é responsável pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8 % de todo o N₂O antropogênico, considerado um dos principais contribuintes para o efeito estufa e também para a destruição da camada de ozônio [LENARDÃO *et al.* (2003)].

Como forma de reduzir a produção de N₂O gerado na rota anterior, pesquisadores da Universidade de Nagoya (Japão), desenvolveram uma rota alternativa para a produção de ácido adípico, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida pela oxidação direta do cicloexeno obtido (Figura 1.4). Essa rota emprega condições de catálise de transferência de fase (CTF) e água oxigenada concentrada, como agente oxidante [SATO *et al.* (1998)]. Tal processo apresenta alto rendimento, não gera resíduos tóxicos e utiliza condições mais brandas de temperatura. Os pesquisadores garantem que é um processo seguro, menos corrosivo e que pode ser empregado em larga escala, sem maiores problemas operacionais.

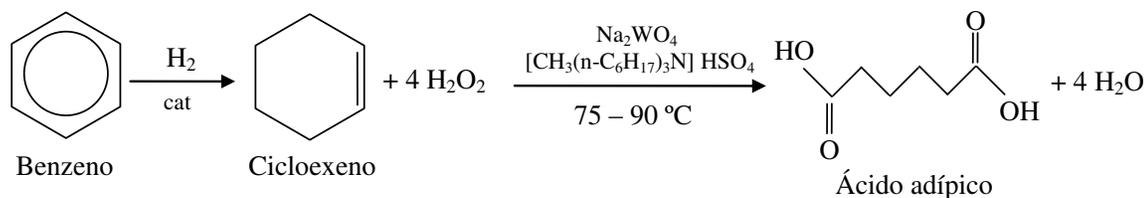


Figura 1.4 – Rota menos poluente para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno [SATO *et al.* (1998)]

DENG *et al.* (1999) reportaram que o composto [CH₃(n-C₈H₁₇)₃N]HSO₄, utilizado por SATO *et al.* (1998), apresenta um custo elevado para a produção industrial de ácido adípico e que a amônia liberada por este catalisador de transferência de fase é nociva para o meio ambiente. DENG *et al.* (1999), apresentam alternativas para a substituição do composto, tal como o ácido oxálico, recomendado pelos autores por possuir baixo custo e impacto ambiental, sem perder a eficiência do composto de SATO *et al.* (1998). Os autores ainda investigam uma possível recuperação do catalisador utilizado e o uso de oxigênio proveniente do ar para tornar esta rota de produção ainda menos poluente.

1.2.3 – Estocagem de hidrogênio para emprego em células a combustível

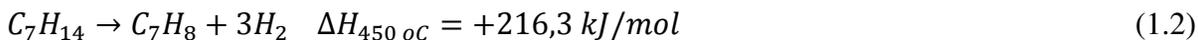
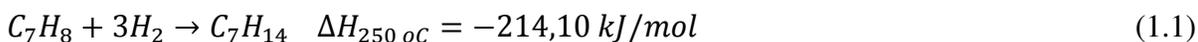
Recentemente, ALHUMAIDAN *et al.* (2011) apresentaram uma nova aplicação industrial para os produtos de hidrogenação de aromáticos. De acordo com os autores, o hidrogênio vem sendo proposto como forma de energia limpa, evitando a poluição causada por combustíveis fósseis. O futuro dessa tecnologia é primariamente dependente do desenvolvimento de uma tecnologia segura e ao mesmo tempo economicamente viável para o transporte e estocagem do hidrogênio. Diferentes alternativas de estocagem de hidrogênio já são conhecidas, tais como compressão em vasos pressurizados, liquefação, adsorção em hidrídicos metálicos, estocagem criogênica com materiais que adsorvem hidrogênio e estocagem em hidretos orgânicos líquidos. Segundo ALHUMAIDAN *et al.* (2011), a estocagem em hidretos orgânicos apresenta vantagens ambientais, econômicas e técnicas. Ambientalmente, o sistema mantém um ciclo de carbono fechado, o que reduz drasticamente a poluição química e térmica causada pela emissão de gases tóxicos. Economicamente, o sistema não requer elevado investimento, pois a infraestrutura energética existente é compatível com a tecnologia. Por fim, tecnicamente, já há implementação da tecnologia de estocagem de hidrogênio tanto em estruturas móveis quanto estacionárias. Os autores concluem que estes fatores tornam a estocagem de hidrogênio em hidretos orgânicos líquidos uma opção energética competitiva para um futuro próximo.

Este conceito de estocagem de hidrogênio é baseado na reversibilidade de reações catalíticas de hidrogenação. Em um primeiro momento, o hidrogênio é estocado em um composto orgânico via hidrogenação catalítica. Quando da demanda de hidrogênio, este é extraído do composto orgânico via desidrogenação catalítica e alimentado às células a combustível para geração de eletricidade [ALHUMAIDAN *et al.* (2011)].

Conforme apontam ALHUMAIDAN *et al.* (2011), a operação é baseada em ciclos de hidretos orgânicos líquidos, que consistem em três componentes: nafteno, aromático e hidrogênio. Na reação de hidrogenação, o composto aromático é convertido em nafteno e na desidrogenação o oposto deve ocorrer. Para que o ciclo seja tecnicamente favorável e economicamente viável, as reações de hidrogenação/desidrogenação devem ser completamente reversíveis, com elevadas seletividade e densidade de hidrogênio. Os ciclos de hidretos orgânicos mais estudados atualmente são: metilcicloexano-tolueno-hidrogênio (MTH), ciclohexano-benzeno-hidrogênio (CBH) e decalina-naftaleno-hidrogênio (DNH). Segundo apresentam

ALHUMAIDAN *et al.* (2011), o ciclo MTH é considerado por muitos estudos como o mais promissor por ser extremamente reversível, seletivo e livre de produtos carcinogênicos. Por estes motivos aplicações para este ciclo são largamente estudadas, sejam elas estacionárias tais como estações de energia e móveis (veículos movidos a hidrogênio).

O conceito de integração do ciclo MTH em uma aplicação fixa é baseado no balanço entre demanda e consumo de energia. Por exemplo, o excesso da energia produzida no verão pode ser usado na eletrólise da água, com vistas à produção de hidrogênio, que é usado na reação exotérmica de hidrogenação do tolueno, gerando metilcicloexano (Equação 1.1). Já no inverno, quando a demanda de energia é maior, o hidrogênio pode ser recuperado no ciclo MTH pela reação endotérmica de desidrogenação (Equação 1.2) e enviado a uma usina movida à célula a combustível para produção de eletricidade. Para tornar o uso do ciclo MTH em uma usina de energia mais eficiente e viável, o calor gerado das células a combustível durante o processo de re-eletrificação deve ser usado na reação endotérmica, que normalmente ocorre entre 673 K e 773 K (400 e 500 °C) [ALHUMAIDAN *et al.* (2011)].



Uma aplicação mais recente de células a combustível vem sendo a utilização em veículos automotores como uma alternativa limpa a combustíveis fósseis. A compatibilidade entre o uso de hidretos orgânicos líquidos e a infraestrutura existente no setor de transportes (tanques de combustível, postos de abastecimento, entre outros) apresenta vantagens econômicas e técnicas frente a outras formas de estocagem de hidrogênio. De fato, desde 1984 esforços têm sido feitos de forma a integrar o ciclo MTH a um automóvel movido a hidrogênio e vários obstáculos são enfrentados. Por exemplo, a reação endotérmica de desidrogenação requer uma grande quantidade de energia. Segundo algumas pesquisas, a entalpia da desidrogenação equivale a um terço de toda a energia do combustível. Como forma de suprir esta demanda energética, diversas pesquisas propõem aproveitar o calor gerado na célula a combustível, interligando o reator de desidrogenação com o motor. Catalisadores de Pd e Pt vêm sendo estudados por serem ativos e possuírem significativa habilidade de desidrogenação. Como exemplo, tem-se que catalisadores de Pt suportados em zeólita Y apresentam baixa seletividade na desidrogenação, gerando

metilcicloexeno, metilcicloexadieno e tolueno. Por outro lado, o catalisador de Pt/Al₂O₃ apresentou maior seletividade para a formação de tolueno [ALHUMAIDAN *et al.* (2011)].

A estocagem de hidrogênio em líquidos orgânicos vem, portanto, influenciando fortemente a pesquisa de energias limpas, devido à simplicidade, segurança e viabilidade da manipulação do hidrogênio [ALHUMAIDAN *et al.* (2011), STANLEY *et al.* (2013)].

1.2.4 – Desenvolvimento de catalisadores

Além do uso comercial, a reação de hidrogenação de aromáticos, particularmente benzeno e tolueno, é frequentemente usada como teste para caracterização de catalisadores metálicos, uma vez que são consideradas reações insensíveis à estrutura dos sólidos [BACKMAN *et al.* (2005), HU *et al.* (2011)].

Conforme visto, a hidrogenação de compostos aromáticos é de extrema importância industrial e ambiental e o estudo de compostos modelo levam à melhoria destes processos [RAHAMAN e VANNICE (1991) e ARCOYA *et al.* (2003)].

A hidrogenação parcial do tolueno, para a obtenção de metilcicloexeno, é um processo muito pouco estudado na literatura, em comparação com a hidrogenação parcial do benzeno [KLUSON e CERVENY (1995), RICHARD *et al.* (1996), REYES *et al.* (1997)]. Conforme ressalta RICHARD *et al.* (1996), no entanto, os derivados de cicloexeno, tais como o metilcicloexeno, são estruturas valiosas para síntese em química fina. No entanto, as moléculas de tolueno (monossubstituídas) e xileno (dissubstituídas) podem apresentar maiores desafios à hidrogenação devido à estereoquímica [RAHAMAN e VANNICE (1991), ARCOYA *et al.* (2003)].

Recentemente, o uso do tolueno em pesquisas científicas de hidrogenação de aromáticos tem sido estimulado pela legislação vigente, em detrimento do uso do benzeno, por ser este um composto reconhecidamente carcinogênico [ARCURI e CARDOSO (2005), STANLEY *et al.* (2013)].

1.3 – Catalisadores para a Hidrogenação de Aromáticos

Catalisadores são materiais que aumentam a velocidade de uma reação química sem que sejam consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade.

Catalisadores suportados são conjuntos complexos cuja preparação é uma tarefa desafiadora. Mesmo quando são conhecidas as condições para a obtenção de catalisadores eficientes para uma aplicação específica, sua preparação é uma tarefa trabalhosa e complexa. Até mesmo pequenos ajustes nas condições de preparação podem influenciar significativamente o delicado balanço entre alta atividade, seletividade e longa duração do catalisador [TOEBES *et al.* (2001)].

A reação de hidrogenação parcial de aromáticos, por exemplo, praticamente não ocorre na ausência de catalisador. No equilíbrio termodinâmico, pode ser esperado apenas 0,10 % de rendimento para o produto desejado na hidrogenação parcial do benzeno, por exemplo. Para a obtenção de maiores seletividades do produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados. Por isso, a escolha do catalisador adequado é de extrema importância para essa reação.

A hidrogenação total de aromáticos pode, a princípio, ser conduzida em presença de diversos metais, como por exemplo, Pt, Pd, Rh, Ru, Co e Ni. Dentre estes, destaca-se o Ni, metal dominante na escala industrial principalmente por seu baixo custo [TOPPINEN *et al.* (1997b)]. De fato, encontram-se na literatura diversos trabalhos apontando o níquel como um metal eficiente para tal reação [NOWACK e JOHNSON (1982), LINDFORS e SALMI (1993), TOPPINEN *et al.* (1997a), RAUTANEN *et al.* (2000), , MASALSKA (2005)].

Segundo HU *et al.* (2011), fatores como método de preparação, condição de redução e teor metálico influenciam fortemente a reducibilidade e a dispersão de níquel em catalisadores de Ni/Al₂O₃. Segundo os autores, estas propriedades são geralmente opostas e dificilmente consegue-se melhora-las simultaneamente, sendo mais usual um balanço entre elas que leve a uma otimização do desempenho catalítico. O teor metálico de níquel é um dos fatores mais importantes, pois afeta o número de sítios ativos e a acidez dos catalisadores, o que influencia sua

atividade. Com o aumento do teor de níquel no catalisador (especialmente acima de 15 % em massa), a interação entre NiO e a alumina se torna mais fraca, levando a uma maior facilidade na redução do metal com o viés de se obter menor dispersão metálica. Conforme informam HU *et al.* (2011), catalisadores de níquel com teor metálico de 50 % em massa são geralmente utilizados em processos industriais de hidrogenação, porém pesquisas com catalisadores de teores menores, da ordem de 20 %, são mais frequentes.

Em contrapartida, diversos autores atribuem maiores atividades catalíticas a metais nobres, como Pt e Pd [LIN e VANNICE (1993), SHIRAI *et al.* (1999), CHUPIN *et al.* (2001), THOMAS *et al.* (2002), SAEYS *et al.* (2005), ZHOU *et al.* (2007)], e catalisadores bimetálicos de Pt-Pd [FUJIKAWA *et al.* (2000), ROUSSET *et al.* (2001), LOIHA *et al.* (2009)] e Ru-Co [XIONG *et al.* (2009)].

ALI *et al.* (1998) informam que metilcicloexano é o único produto formado na reação de hidrogenação do tolueno em presença de catalisadores de Pd e Pt, na faixa de 573 K a 623 K (300 a 350 °C) e sob pressão de 1 a 2 MPa de H₂. Já para catalisadores de Rh, a temperatura não pode exceder 523 K (250 °C), pois o anel benzênico sofre decomposição para metano.

De acordo com GROPPPO *et al.* (2012), catalisadores de Pd são largamente utilizados em reações de hidrogenação para a síntese de produtos. Apesar de ter maior aplicação em reações na fase gasosa, estes catalisadores vêm sendo também empregados em reações em fase líquida.

Todos os metais classicamente empregados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, mas as suas atividades para esta reação seguem a ordem Rh>Ru>>Pt>>Pd>Ni>Co [RYLANDER (1985)]. No entanto, o rutênio se revelou como sendo o metal que conduz aos melhores resultados de seletividade e rendimento para a produção de cicloexeno [STRUIJK *et al.* (1992a), MIZUKAMI *et al.* (1993), KLUSON e CERVENY (1995), KLUSON *et al.* (1997), NAGAHARA *et al.* (1997), RONCHIN e TONIOLO (1999)].

A adsorção de benzeno e tolueno em superfícies metálicas deve ocorrer via interação entre os elétrons π do anel aromático e os orbitais d dos metais. Portanto, as moléculas orgânicas devem ser adsorvidas com o anel aromático paralelo à superfície do catalisador [ALI *et al.* (1998)].

O enfoque principal na reação de hidrogenação do benzeno é a obtenção de cicloexeno, produto de maior valor agregado que o cicloexano. Portanto, a maior parte dos trabalhos de pesquisa se concentra na busca por catalisadores que levem a maiores rendimentos de cicloexeno.

Por outro lado, na reação de hidrogenação do tolueno pouco se observa, durante a reação, a formação de metilcicloexeno, sendo o produto totalmente hidrogenado obtido praticamente puro ao final do processo. Desta forma, o enfoque nos trabalhos de pesquisa tem sido no sentido de buscar suportes para metais que levem a elevadas atividades catalíticas.

A hidrogenação do benzeno é uma reação amplamente estudada. Por outro lado, poucos pesquisadores têm se dedicado às reações de hidrogenação de aromáticos substituídos, tais como tolueno e o-xileno [RAHAMAN e VANNICE (1991), REYES *et al.* (1997), WANG *et al.* (1998)]. Estas observações são verificadas nas próximas seções em que são apresentadas as principais características de catalisadores empregados em reações de hidrogenação de aromáticos.

1.3.1 - Influência da natureza do suporte

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a promoção da área superficial específica do catalisador. O suporte ideal é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

Uma elevada atividade de um catalisador suportado geralmente é relacionada a uma alta área superficial e partículas metálicas pequenas, ou seja, uma elevada dispersão metálica. Devido ao fato de que partículas metálicas pequenas tendem a sinterizar em temperaturas relativamente baixas, estas são suportadas em sólidos cujas propriedades térmicas são estáveis e que mantenham sua elevada área superficial mesmo quando submetidos a altas temperaturas. Como as partículas de catalisador devem possuir determinadas dimensões para serem utilizadas em certos reatores e serem facilmente removidas por filtração, uma elevada área superficial específica só pode ser alcançada por suportes muito porosos, o que pode gerar conflito com sua estabilidade térmica desejada. Além disso, poros longos e estreitos podem dificultar o transporte de reagentes e/ou produtos, ocasionando uma barreira à reação [TOEBES *et al.* (2001)].

As propriedades químicas dos catalisadores de rutênio podem ser modificadas quando esse metal é incorporado a diferentes suportes. Tais modificações podem ser atribuídas à interação entre o metal e o suporte [BOSSI *et al.* (1979), PRESTRIDGE *et al.* (1977) e JINXIANG *et al.* (1988)]. Devido a essas interações, cuja natureza ainda não é completamente

conhecida, o desempenho catalítico depende de um complexo arranjo entre as propriedades do suporte (morfologia, área superficial específica) e do metal suportado [TOEBES *et al.* (2001)].

Com relação à hidrogenação parcial do benzeno, os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento de cicloexeno, foram obtidos através dos catalisadores mássicos de rutênio [SOEDE *et al.* (1993)]. No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com presença de água. Nesse caso, o suporte com caráter hidrofílico pode ser importante para conseguir melhores desempenhos catalíticos, por razões expostas adiante.

De acordo com KONG *et al.* (2010), os catalisadores comerciais empregados no processo de HDA profundo em refinarias são predominantemente suportados em alumina. Porém, outros suportes têm sido estudados para a preparação de catalisadores destinados à hidrogenação total de aromáticos. Nanotubos de carbono são apontados como promissores para o emprego em catalisadores de Pt devido à alta dispersão metálica que tais suportes promovem [ZHOU *et al.* (2007)]. Além disso, segundo os autores, os nanotubos de carbono podem gerar um microambiente superficial em que as espécies de hidrogênio são adsorvidas, aumentando assim a presença de hidrogênio na superfície dos catalisadores, o que leva a maiores atividades catalíticas. Zeólitas também têm recebido atenção dos pesquisadores por conta de suas características ácidas que promovem o espalhamento de hidrogênio nas superfícies [BERGEM *et al.* (1997), CHUPIN *et al.* (2001), THOMAS *et al.* (2002), MASALSKA (2005), SAEYS *et al.* (2005), LOIHA *et al.* (2009)]. No entanto, óxidos de metais, tais como MgO [DEUTSCH *et al.* (1997), SHIRAI *et al.* (1999)], SiO₂ [KLUSON *et al.* (1997), NAVARRO *et al.* (2000), SZEGEDI *et al.* (2008)] e Al₂O₃ [LINDFORS e SALMI (1993), TOPPINEN *et al.* (1997a), WANG *et al.* (1998), RAUTANEN *et al.* (2000)] ainda são os suportes mais utilizados.

HRONEC *et al.* (1996) pesquisaram o efeito do suporte sobre a seletividade de cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno. Para isso, catalisadores de rutênio suportados em carvão e em polímeros aniônicos foram preparados. As condições reacionais empregadas no estudo foram as seguintes: temperatura de 373 K (100 °C), pressão de hidrogênio de 1,5 MPa, 2 mL de benzeno, 0,75 mL de água e 200 mg de catalisador. Os resultados mostraram uma maior

seletividade de cicloexeno com os catalisadores suportados em resinas aniônicas, em relação aos catalisadores suportados em carvão. Tal efeito pode ser explicado com base na hidrofilicidade do suporte em água, o que garante uma boa acessibilidade das partículas dispersas do metal no interior do suporte polimérico hidrofílico.

No Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, estudou-se a influência de diversos suportes de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno: carvão ativado, Al_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e CeO_2 [MERTZWEILLER *et al.* (1993), MERTZWEILLER *et al.* (1994), MOURA (1998), SILVA (2000), MOURA (2004), ZANUTELO (2009)]. As reações foram realizadas a temperatura de 373 K (100 °C), pressão de hidrogênio de 5 MPa, 25 mL de benzeno, 30 mL de água e 200 mg de catalisador. Os estudos de MOURA (2004) revelaram que o catalisador de Ru suportado em Al_2O_3 (36 m²/g), calcinado e reduzido a 573 K (300 °C), conduz a um rendimento de cicloexeno maior do que no caso dos suportes de CeO_2 , TiO_2 ou La_2O_3 . Porém, quando o meio reacional foi aditivado com uma solução 19 % de TiCl_3 , o catalisador Ru/ CeO_2 apresentou os maiores rendimentos em cicloexeno.

A céria (CeO_2), quando utilizada como suporte de catalisadores metálicos, apresenta algumas propriedades que podem afetar a dispersão do metal, suas propriedades de redução e oxidação bem como a interação metal-suporte. Um aumento na temperatura de redução leva a um aumento na interação rutênio-cério [MOURA (2004)].

Segundo FEITOSA *et al.* (2002), para temperaturas de redução superiores a 773 K (500 °C), foram observados efeitos de desativação parcial de catalisadores suportados em CeO_2 , atribuídos a interações eletrônicas metal-suporte e/ou à sinterização do óxido de cério.

NAVARRO *et al.* (2000) estudaram a influência do suporte sílica-alumina (SA) em catalisadores de Pt e Pd e bimetálicos de Pt-Pd com o objetivo de aplicar tais catalisadores à unidades de hidrogenação e hidrodessulfurização de refinarias petroquímicas. Devido à presença de enxofre nas correntes das refinarias, um catalisador que hidrogene os aromáticos e seja resistente à desativação por enxofre é buscado por diversos grupos de pesquisa. De acordo com os autores, suportes ácidos como as zeólitas conferem alta resistência à desativação de catalisadores de Pt e Pd, enquanto que o uso de SA pode gerar uma resistência moderada ao enxofre. Adicionalmente, segundo MASALSKA (2005), se a reação de hidrogenação é realizada na presença de metais suportados em sólidos ácidos, tais como SiO_2 - Al_2O_3 ou zeólitas, há um

aumento na taxa da reação em comparação com os mesmos metais suportados em sólidos não-ácidos, tais como SiO_2 e Al_2O_3 . Dois mecanismos são propostos para explicar tal fenômeno. Primeiramente, interações metal-suporte modificam o estado eletrônico das partículas de metal no suporte, tornando-o mais ativo para reações de hidrogenação. Um segundo mecanismo, denominado espalhamento de hidrogênio, baseia-se na suposição de que os hidrocarbonetos adsorvidos nos sítios ácidos dos suportes podem ser também hidrogenados pelo hidrogênio espalhado que migra da superfície das partículas de metal para a superfície das zeólitas. Esta hipótese está de acordo com o proposto por LIN e VANNICE (1993).

CHUPIN *et al.* (2001) estudaram a influência de dois tipos de suportes na hidrogenação total do tolueno. Trabalhando com uma γ -alumina cuja área superficial é de $223 \text{ m}^2/\text{g}$ e com uma zeólita ácida HFAU cuja proporção Si/Al é de 5,2 e com área superficial igual a $830 \text{ m}^2/\text{g}$, os autores realizaram a impregnação de Pt ou Pd através do método de troca iônica. A hidrogenação do tolueno foi processada em fase gasosa em um reator de leito fixo semi-diferencial (conversão $< 10 \%$) operando à pressão ambiente e a 383K ($110 \text{ }^\circ\text{C}$). De acordo com os autores, os catalisadores de Pt/HFAU apresentam um declínio acentuado de atividade no início da reação, enquanto que não foi observada desativação nos catalisadores de Pt/ Al_2O_3 . CHUPIN *et al.* (2001) concluem que a alumina é um suporte mais estável para o processamento da reação, já que pode ter havido deposição de coque nos microporos da zeólita HFAU, o que também foi observado para o Pd. A atividade dos catalisadores é apresentada como a frequência de *turnover* (TOF), parâmetro que indica o número de moles de reagente convertido por mol de catalisador. Segundo os autores, a TOF de catalisadores de metais nobres, principalmente Pt e Pd, depende fortemente dos suportes utilizados. CHUPIN *et al.* (2001) explicam que há uma relação entre os sítios ácidos dos suportes e a atividade dos catalisadores, uma vez que tais sítios adsorvem moléculas aromáticas que reagem com o hidrogênio espalhado nos cristalitos metálicos, favorecendo a reação.

RODRIGUES (2008) estudou a influência da morfologia dos suportes na hidrogenação parcial do benzeno. Trabalhando com catalisadores de Ru/ Al_2O_3 e Ru/ Nb_2O_5 de diferentes áreas específicas e diâmetros de partícula, a autora concluiu que suportes de menores diâmetros de partícula ($4 \text{ }\mu\text{m}$ para a alumina e $9 \text{ }\mu\text{m}$ para a nióbia) e menores áreas superficiais ($15 \text{ m}^2/\text{g}$ para a alumina e $25 \text{ m}^2/\text{g}$ para a nióbia) possuem a característica de aumentar o rendimento de cicloexeno. A explicação para este efeito reside em reduzir o contato do cicloexeno formado com

a superfície do catalisador onde sofrerá hidrogenação para cicloexano. Desta forma, com diâmetros de partícula menores, diminuem-se os comprimentos dos poros, evitando-se que o cicloexeno seja formado em locais mais distantes da superfície e sofra hidrogenação para cicloexano durante sua dessorção. Por sua vez, áreas específicas menores indicam uma menor porosidade do suporte. Conforme observado pela autora, a impregnação do metal nos suportes pouco influencia na variação de área específica, o que permite concluir que o catalisador preparado com suportes de menores áreas específicas terá como consequência área próxima à do suporte. Com porosidades menores, o cicloexeno tem menor probabilidade de se formar em poros profundos, o que diminui as chances de que ocorra uma hidrogenação posterior durante sua dessorção.

Durante a comparação entre os resultados de rendimento de cicloexeno para os dois suportes testados, RODRIGUES (2008) concluiu que a alumina de baixa área específica e baixo diâmetro de partícula, que se encontrava na fase alfa, foi sempre mais seletiva que a nióbia, obtendo-se maior rendimento de cicloexeno.

SUPPINO (2010) estudou a influência do método de preparação de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ na hidrogenação parcial do benzeno. Os métodos de impregnação utilizados pelo autor consistiram da impregnação incipiente do metal nos suportes seguido de uma redução sob fluxo de hidrogênio (catalisadores de sigla IH) e da impregnação úmida seguida de uma redução do metal por formaldeído (catalisadores de sigla UF). De acordo com SUPPINO (2010), os catalisadores preparados por impregnação incipiente (Ru/Al₂O₃-IH e Ru/CeO₂-IH) apresentaram comportamentos próximos com relação ao rendimento de cicloexeno. No entanto, o catalisador Ru/Al₂O₃-IH apresentou rendimento máximo de cicloexeno em uma maior conversão de benzeno. Já os catalisadores preparados por impregnação úmida (Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂) apresentaram comportamentos muito distintos. O catalisador Ru/Al₂O₃-UF apresentou um rendimento máximo de cicloexeno superior ao catalisador Ru/CeO₂-UF e sua atividade foi cerca de duas vezes maior que o catalisador suportado em céria. Assim, o autor concluiu que a impregnação úmida levou à formação de interações mais fortes entre o metal e a céria, o que é observado na literatura e pode influenciar no rendimento do catalisador.

Recentemente, LIAO *et al.* (2014) empregaram catalisadores de Ru-La/MCM-41 em reações de hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores, contendo 10 % em massa de Ru e 3 % em massa de La foram preparados por uma técnica de impregnação úmida denominada pelos

autores como *double solvent method*. Com o objetivo de avaliar a influência da forma do cristal de zircônia e hidrofiliçidade sobre o desempenho dos catalisadores, os autores trabalharam com o suporte MCM-41 e também o modificaram com ZrO_2 tetragonal e monoclínica. Os testes catalíticos foram conduzidos em fase líquida, em uma autoclave à temperatura de 423 K (150 °C) sob 4 MPa de pressão de H_2 . Como resultado, os autores observaram que o suporte modificado com zircônia tetragonal exibiu mais grupos hidroxila e maior hidrofiliçidade em comparação com os outros suportes estudados. Assim, o catalisador Ru-La/MCM-41, cujo suporte foi modificado com zircônia tetragonal, apresentou os melhores resultados na hidrogenação parcial do benzeno, com rendimento de cicloexeno de 46 %.

1.3.2 – Sais precursores

As propriedades de catalisadores metálicos geralmente dependem do método de preparação, da natureza do sal precursor e da maneira como este é depositado sobre o suporte, bem como das condições de calcinação e redução.

O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação, pode deixar contaminantes sobre o catalisador, os quais poderão influenciar o desempenho catalítico do sólido. Em particular, o cloreto remanescente de precursores clorados pode influenciar a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido [NUNES e ALMEIDA (1990) e CHAVES (2004)].

De uma forma geral, catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos, com relação ao caso de precursores não clorados, no caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno. MILONE *et al.* (1996) estudaram três diferentes sais precursores de Ru no preparo de catalisadores de Ru/Al_2O_3 para a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno. Os autores observaram que a seletividade de cicloexeno depende do precursor usado na preparação do catalisador. Os catalisadores preparados a partir de $RuCl_3$ são mais seletivos do que os catalisadores preparados através de acetilacetonato de Ru ou $Ru(NO)(NO_3)_3$. Assim, o melhor desempenho catalítico pode ser devido à presença de cloro residual na superfície do catalisador.

De acordo com ITO *et al.* (2002), o cloreto residual aparentemente melhorou a acidez dos grupos OH presentes na superfície da alumina e aumentou a atividade dos catalisadores de Pd por eles estudados na hidrogenação do naftaleno. No entanto, um excesso de íons cloreto diminuiu a atividade do catalisador Pd/Al₂O₃, pois o número de sítios ácidos foi reduzido por uma troca iônica entre os íons cloreto em excesso e os grupos OH na superfície do suporte.

MAZZIERI *et al.* (2003b) investigaram os efeitos do cloro sobre as propriedades de catalisadores de Ru/Al₂O₃ preparados por impregnação úmida, contendo 4 % em massa de Ru, empregados na hidrogenação parcial do benzeno. Para testar diversas concentrações de cloro nas amostras, os autores usaram diferentes procedimentos de preparação e tratamento térmico, dando origem a cinco conjuntos de catalisadores. Nos conjuntos A e B, respectivamente, o pH da solução de impregnação foi modificado pela adição de HCl nas concentrações de 3,8 M e 2,4 M e ambos os catalisadores foram submetidos à redução sob fluxo de H₂ a 673 K (400 °C) por 6h. Um terceiro conjunto denominado C foi preparado sem a adição de HCl e submetido às mesmas condições de redução. Algumas amostras do conjunto A foram submetidas, após a preparação, a uma calcinação e posteriormente a redução (conjunto D) e, por fim, outras amostras do conjunto A foram ainda submetidas a uma lavagem com uma solução de 10 % NH₄OH entre as etapas de calcinação e redução. A dispersão de Ru foi determinada através da quimissorção de H₂; para determinação das razões atômicas das espécies presentes na superfície do catalisador, os sólidos foram caracterizados por XPS. A reação de hidrogenação do benzeno foi realizada empregando-se 4 g de catalisador em um reator com agitação de 125 rpm, temperatura de 373 K (100 °C) e pressão de H₂ de 3 MPa. Os resultados obtidos por MAZZIERI *et al.* (2003b) são apresentados na Tabela 1.1.

MAZZIERI *et al.* (2003b) argumentam que há uma correlação entre as razões atômicas das espécies de Ru e a seletividade de cicloexeno: a seletividade aumenta conforme a razão Ru⁰/Ru^{δ+} diminui. Nos catalisadores A-C, que passaram pelos mesmos tratamentos térmicos, a dispersão de Ru diminuiu com o teor de cloro, o mesmo ocorrendo com a seletividade. Os catalisadores B e E, que foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, mas mantém a mesma relação Cl/Al, observa-se que a calcinação levou à uma diminuição na dispersão metálica. Ainda com relação à calcinação, observa-se, nos catalisadores A e D que este tratamento térmico levou à diminuição do cloro na superfície do catalisador. Já o catalisador E, tratado com NH₄OH,

apresentou diminuição em seu teor de cloro, porém a mesma dispersão obtida para o catalisador D, sendo ambos preparados pela mesma solução.

Tabela 1.1 – Efeito dos tratamentos com HCl sobre o estado de oxidação do Ru, razão atômica Cl/Al, seletividade de cicloexeno após 5 minutos (S_{CHE}) e dispersão metálica (D) [MAZZIERI *et al.* (2003b)]

Catalisadores	$Ru^0/Ru^{\delta+}$ (at./at.)	Cl/Al (at./at.)	S_{CHE} (%)	D (%)
A	1,50	0,10	32,6	19
B	4,30	0,03	11,3	15
C	n.m.	n.m.	7,70	11
D	1,60	0,07	25,6	5
E	4,10	0,04	15,9	5

at.: atômico; n.m.: não medido pelos autores

Com este estudo, os autores concluíram que os diferentes estados eletrônicos do Ru podem ser obtidos pela modificação do teor de cloro através do controle do pH da solução de impregnação. Além disso, observaram que o estado eletrônico do metal influencia a seletividade de cicloexeno. O aumento da seletividade com a diminuição da razão atômica $Ru^0/Ru^{\delta+}$ permitiu aos autores concluir que as espécies de Ru deficientes de elétrons adsorvem o cicloexeno de modo menos intenso. Desta forma, o cicloexeno é mais facilmente desorvido e evita-se sua indesejada hidrogenação a cicloexano.

SILVA (2007) estudou o papel do cloro na hidrogenação parcial do benzeno e concluiu que o cloro residual dos sais precursores influencia as propriedades dos catalisadores de Ru/Al_2O_3 de maneira diversificada e complexa. Este cloro residual promove um aumento no rendimento de cicloexeno e na atividade do catalisador Ru/Al_2O_3 reduzido. No entanto, quando $TiCl_3$ é adicionado ao meio reacional, a atividade catalítica do referido catalisador diminui. Os resultados de SILVA (2007) para catalisadores de Ru/CeO_2 indicam que o cloro tem pequena influência sobre seu desempenho catalítico. Já a adição de compostos clorados no meio reacional influencia de maneira significativa o rendimento de cicloexeno, de acordo com a natureza do cátion deste aditivo. Tem-se que para os aditivos HCl e $ZnCl_2$, o desempenho do catalisador foi prejudicado, enquanto que para o aditivo NaCl, o desempenho foi melhorado. No entanto, foi em presença de $TiCl_3$ que se obteve o melhor desempenho catalítico deste catalisador.

1.3.3 – Método de preparação dos catalisadores

Ao longo do tempo, diversas pesquisas têm mostrado que alterações no tamanho de partículas metálicas suportadas afetam o desempenho dos catalisadores. Particularmente, estes trabalhos demonstram que o tamanho das partículas de Ru podem ser manipulados aumentando-se o teor metálico ou mesmo alterando a natureza de um dado suporte, via tratamentos físicos ou químicos [MIETH e SCHWARZ (1989)]. No entanto, o método de preparação apresenta também grande influência na obtenção de partículas metálicas menores e que levam a maiores dispersões do metal, influenciando notavelmente a atividade dos catalisadores [BU *et al.* (2007), SUPPINO (2010), ZANUTELLO (2013)].

Como exemplo, no estudo de RICHARD *et al.* (1996), os autores estudaram dois métodos de preparos de catalisadores de rutênio: a partir de um colóide do metal e através de troca catiônica. Na preparação coloidal, os autores reduziram RuCl_3 com uso de H_2 à pressão atmosférica em uma solução de água, cicloexeno e trioctilamina à temperatura ambiente. O suporte adotado neste estudo foi o carvão. Para efeitos de comparação, os autores prepararam catalisadores de 1,7 % Ru/C através de troca catiônica. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator do tipo batelada, com 1 MPa de pressão de H_2 e temperatura de 313 K (40 °C). No reator foram adicionados 50 mmol de tolueno e 0,2 mmol de catalisador. Como resultado, RICHARD *et al.* (1996) verificaram que o catalisador preparado por troca catiônica é mais ativo que o catalisador preparado por colóide, porém este último é mais seletivo para metilcicloexeno.

Conforme informa MAZZIERI *et al.* (2003b), a grande maioria das pesquisas utilizam a metodologia da impregnação a seco (impregnação incipiente) para o preparo dos catalisadores. MOURA (1998), WANG *et al.* (1998), MAZZIERI *et al.* (2002), THOMAS *et al.* (2002), SPINACE e VAZ (2003), MOURA (2004), RODRIGUES (2008), LOIHA *et al.* (2009), entre outros utilizaram esta técnica que tem por vantagem um melhor controle do teor de metal no catalisador.

O método de impregnação incipiente consiste em quantificar inicialmente o volume incipiente da massa de suporte a ser utilizada. Esta técnica é geralmente feita com água deionizada, evitando-se a contaminação do suporte. O volume obtido é então utilizado para solubilizar a massa de sal precursor necessária para se obter o teor metálico desejado. A solução

de sal precursor é então adicionada ao suporte e, como o volume é exatamente aquele que o suporte adsorve, admite-se que todo o sal precursor seja encerrado na superfície do suporte. O catalisador passa por processos de secagem e desagregação em gral de ágata, tornando-se um pó. Por fim, procede-se aos tratamentos térmicos desejados.

Na literatura, no entanto, há trabalhos que envolvem a preparação por impregnação úmida, que consiste em adicionar uma solução de metal precursor em uma suspensão contendo o suporte, sob agitação e, em alguns casos, aquecimento. Neste tipo de preparação, a característica do suporte para adsorção de cátions ou ânions deve ser levada em consideração. Tem-se como exemplo a alumina que possui caráter anfotérico, ou seja, dependendo do pH do meio, pode adsorver cátions ou ânions. Desta forma, a determinação do ponto isoelétrico (pI) do suporte é fundamental para que se determine em qual pH a adsorção deve ocorrer. BRUNELLE (1979) informa que um óxido em contato com uma solução cujo pH está abaixo de seu pI tende a se polarizar positivamente e ser circundado por ânions que compensam esta carga. Por outro lado, o mesmo óxido em contato com uma solução cujo pH está acima de seu pI tende a se polarizar negativamente, sendo, assim, circundado por cátions.

A etapa seguinte da impregnação úmida é a redução que pode ou não ocorrer durante a preparação do catalisador. Este tipo de preparação pode levar a dispersões metálicas superiores às aquelas obtidas por impregnação incipiente, pois a suspensão de suporte, mantida no pH adequado, é continuamente agitada, enquanto a solução de sal precursor é lentamente adicionada. Desta forma, uma grande quantidade dos íons desejados é adsorvida pelo suporte, enquanto que os íons não desejados não ocupam sítios do suporte. Este procedimento é descrito por SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), NAVARRO *et al.* (2000), KAWI *et al.* (2001), ROTH *et al.* (2001), WANG *et al.* (2004), FAN *et al.* (2008a), SZEGEDI *et al.* (2008), LIU *et al.* (2009), SUPPINO (2010).

Na metodologia de preparação por impregnação via úmida, há diferenças quanto à redução dos catalisadores. FAN *et al.* (2008a) utilizam NaBH_4 para reduzir o sólido obtido ainda sob agitação e aquecimento, enquanto que SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), ROTH *et al.* (2001) e SUPPINO (2010) utilizaram formaldeído sob as mesmas condições de FAN *et al.* (2008a). WANG *et al.* (2004) utilizaram NH_3 como agente redutor e BU *et al.* (2007) e SZEGEDI *et al.* (2008) realizaram a redução por fluxo e hidrogênio após secagem do catalisador.

BU *et al.* (2007) apresentam uma análise comparativa entre os desempenhos catalíticos de catalisadores de Ru/SBA-15 preparados por impregnação a seco e por impregnação úmida, um método ao qual os autores se referem como *double solvent method*. Cabe ressaltar que o suporte SBA-15 é uma sílica mesoporosa utilizada como peneira molecular. No referido trabalho, os autores utilizaram sílicas com área específica de 400 m²/g. A técnica de impregnação a seco utilizada por BU *et al.* foi realizada conforme descrito acima, com etapa de redução sob fluxo de hidrogênio. O teor metálico escolhido pelos autores foi de 4 % em massa. Já a técnica de impregnação úmida, consistiu na adição de ciclohexano puro ao suporte SBA-15. A suspensão foi colocada sob agitação e em seguida foi adicionada lentamente uma solução aquosa de RuCl₃. A suspensão foi seca a 393 K (120 °C) e reduzida por fluxo de hidrogênio.

Uma das técnicas de caracterização empregadas por BU *et al.* (2007) foi a Microscopia Eletrônica de Transmissão, na qual foi avaliada a dispersão do Ru na superfície da sílica SBA-15. Os resultados são apresentados na Figura 1.5.

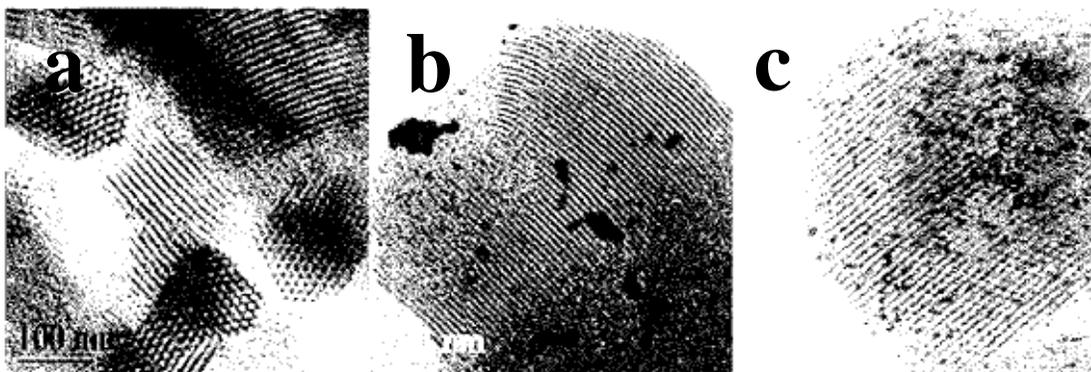


Figura 1.5 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) SBA-15, (b) Ru/SBA-15-impregnação a seco e (c) Ru/SBA-15-impregnação via úmida [BU *et al.* (2007)]

Nota-se, da análise da Figura 1.5 que o rutênio apresenta-se concentrado em forma de grânulos nos catalisadores preparados por impregnação a seco (Figura 1.5b). Já o catalisador preparado pela impregnação úmida apresenta uma distribuição de Ru mais uniforme (Figura 1.5c). A aparente vantagem do método de impregnação úmida em aumentar a dispersão metálica de catalisadores suportados é também reportada por LIU *et al.* (2009). Segundo estes autores, a impregnação incipiente não promove uma boa dispersão do metal em suportes mesoporosos.

A reação de hidrogenação parcial do benzeno foi conduzida por BU *et al.* (2007) em uma autoclave de 500 mL a 423 K (150 °C), 1.000 rpm de agitação e 4 MPa de pressão de hidrogênio.

No reator foram adicionados benzeno, água, o catalisador e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como promotor. Alíquotas do meio reacional foram analisadas via cromatografia gasosa. Os resultados obtidos pelos autores encontram-se na Figura 1.6.

É possível concluir, pelos resultados apresentados por BU *et al.* (2007), que os catalisadores preparados pelo método de impregnação por via úmida obtiveram um rendimento de cicloexeno muito superior àquele obtido com os catalisadores preparados pelo método de impregnação a seco. Tem-se ainda, que o rendimento máximo de cicloexeno para o catalisador preparado por impregnação via úmida é obtido na conversão de benzeno igual a 60 %, enquanto que, para o outro catalisador, o rendimento máximo é obtido a baixas conversões (30 %). Os autores concluem que esta melhora no desempenho catalítico é devida à dispersão de Ru sobre a superfície da SBA-15.

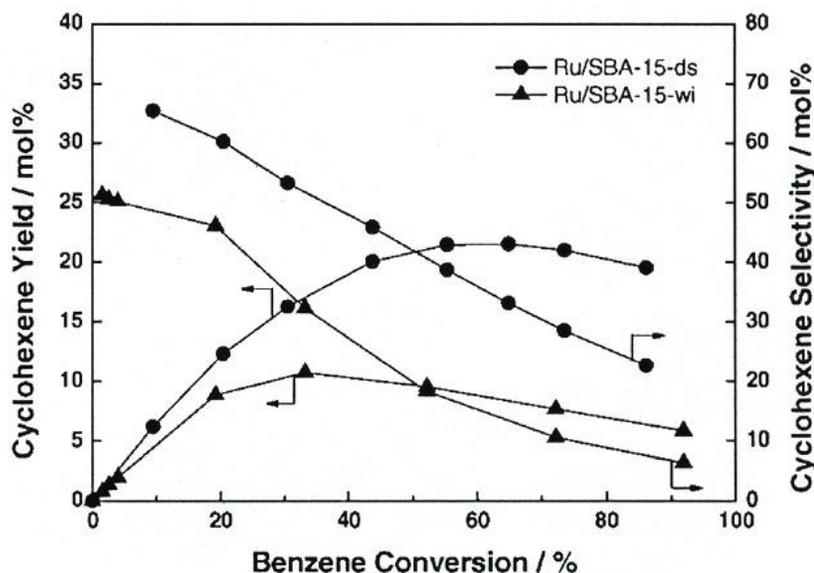


Figura 1.6 – Seletividade e rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno em catalisadores (●) Ru/SBA-15-impregnação via úmida (*double solvent*) e (▲) Ru/SBA-15-impregnação a seco [BU *et al.* (2007)]

SUPPINO (2010) comparou o desempenho catalítico de catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2 , preparados pelos métodos de impregnação úmida e incipiente, na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os suportes utilizados em seu trabalho apresentaram baixas áreas superficiais ($5,3 \text{ m}^2/\text{g}$ para a alumina e $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ para a céria) e os catalisadores preparados por impregnação incipiente seguiram a metodologia descrita por RODRIGUES (2008). A técnica

de impregnação úmida empregada pelo autor consistia na suspensão dos suportes em água deionizada sob agitação e aquecimento e na adição lenta de uma solução do metal precursor (RuCl_3) a esta suspensão. O autor utilizou ainda formaldeído como agente redutor, conforme sugerido por SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e ROTH *et al.* (2001). A reação de hidrogenação parcial do benzeno foi realizada em um reator Parr do tipo *slurry* operando a 373 K (100 °C) e sob 5 MPa de pressão de H_2 . Os resultados obtidos por SUPPINO (2010) são apresentados na Figura 1.7.

Como pode ser visto na Figura 1.7, catalisadores de Ru suportados em Al_2O_3 apresentam rendimento de cicloexeno superior quando preparados por impregnação úmida (UF). Já catalisadores suportados em CeO_2 apresentaram insensibilidade quanto ao método de preparação e apresentaram rendimentos de cicloexeno próximos.

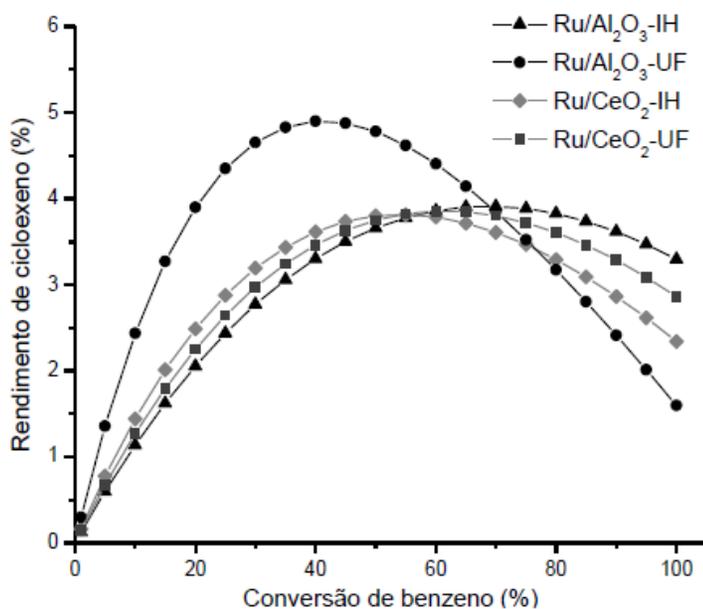


Figura 1.7 - Efeitos do método de impregnação sobre o rendimento de cicloexeno: catalisadores preparados por impregnação incipiente (IH) e impregnação úmida (UF) [SUPPINO (2010)]

Um dos parâmetros verificados por SUPPINO (2010) que distingue os catalisadores preparados pelos métodos de impregnação apresentados está relacionado com a presença de cloro residual nos catalisadores IH (impregnação incipiente), o que para os catalisadores suportados em alumina, pode ser prejudicial ao rendimento da reação. O autor avaliou ainda a atividade dos catalisadores na reação de hidrogenação parcial do benzeno e verificou que o catalisador

Ru/Al₂O₃-UF apresentou uma taxa inicial de reação oito vezes maior que o catalisador Ru/Al₂O₃-IH, o que, segundo o autor, pode ser uma evidência de uma melhor dispersão metálica do Ru através do método de impregnação úmida, conforme se observa na Figura 1.8.

Observa-se que na Figura 1.8b, que mostra o catalisador preparado por impregnação incipiente, as partículas de rutênio aparentam estar na forma de clusters, em contraste com o que é observado em catalisadores preparados por impregnação úmida. Nestes sólidos, mostrados na Figura 1.8c, a dispersão do rutênio parece ser mais uniforme. Além disso, o tamanho médio de partículas do metal na Figura 1.8c foi de 10 nm, muito menor que o observado para o sólido da Figura 1.8b, 21 nm, resultado que está em concordância com o que foi reportado por MÄKI-ARVELA e MURZIN (2013).

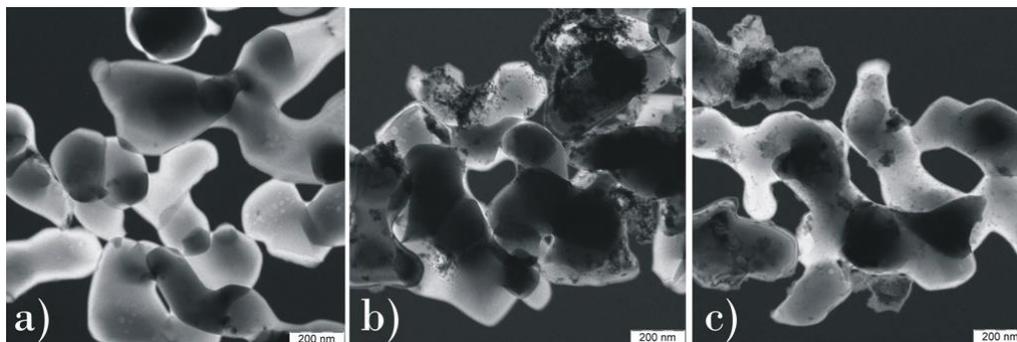


Figura 1.8 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de: (a) Al₂O₃, (b) Ru/Al₂O₃-IH (impregnação incipiente) e (c) Ru/Al₂O₃-UF (impregnação úmida)
[SUPPINO *et al.* (2013)]

Não se observa na literatura uma análise comparativa da influência dos métodos de preparação sobre o desempenho de catalisadores empregados em reações de hidrogenação total de aromáticos. Porém, os resultados obtidos por BU *et al.* (2007) e SUPPINO (2010) indicam que o método de impregnação úmida seria interessante para a preparação de catalisadores, uma vez que o metal estaria mais disperso no suporte, conseqüentemente levando a um aumento na atividade dos sólidos.

Conforme apresentado anteriormente por BRUNELLE (1979), o pH no qual é conduzida a preparação por via úmida influencia diretamente na impregnação do metal. Recentemente, ZANUTELLO (2013) observaram uma forte dependência do teor de Ni com o pH de preparação para catalisadores de Ni/C. De acordo com os resultados dos autores, a impregnação conduzida em pH abaixo do ponto isoelétrico do suporte apresentou uma perda de 75 % do metal, em

comparação com o teor nominal de Ni. Já quando a preparação foi conduzida em pH acima do ponto isoelétrico, o teor de Ni obtido foi próximo do nominal, evidenciando a influência deste parâmetro na composição do sólido.

1.3.4 - Influência dos tratamentos de ativação

O desempenho dos catalisadores depende notadamente da disposição experimental dos tratamentos de ativação, térmicos ou químicos, do precursor catalítico. Após a impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação), que são, fundamentalmente, dois: calcinação e/ou redução. Pode-se também submeter o catalisador suportado a uma etapa de ativação química, na qual um agente redutor promove a redução do metal. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é frequentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa.

O procedimento de ativação tem um forte efeito na atividade de catalisadores de Ru preparados a partir de precursores clorados [KOOPMAN *et al.* (1981)]. Catalisadores de Ru/SiO₂, obtidos a partir da redução direta, apresentaram um aumento na atividade, para a reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida, com o aumento da temperatura de redução (663 a 963 K – 390 a 690 °C). Entretanto, para catalisadores de Ru/SiO₂ preparados a partir de uma calcinação a 673 K (400 °C), seguida de redução a diferentes temperaturas (573 a 973 K – 300 a 700 °C), a atividade mostrou-se independente da temperatura de redução empregada. Resultados de adsorção e dessorção de H₂, associados a estudos de difração de raios X, indicam que não só a dispersão do metal, mas também a área da superfície ativa do metal aumentam com a temperatura de redução, para os catalisadores Ru/SiO₂ obtidos a partir da redução direta.

Esse comportamento foi explicado com base numa provável remoção progressiva de impurezas da superfície dos catalisadores, provavelmente o cloro. A influência do cloro sobre o comportamento de redução foi estudada em catalisadores de Ru suportado em Al₂O₃ e SiO₂ [JINXIANG *et al.* (1988)]. Neste estudo, os catalisadores foram preparados por impregnação a seco dos suportes, a partir de uma solução aquosa de RuCl₃, sendo posteriormente calcinados a

753 K (480 °C) durante 4 horas. Para estudar o potencial de redutibilidade, os catalisadores preparados foram submetidos a repetidos ciclos de redução-oxidação-redução, com um aumento progressivo da temperatura de oxidação a cada ciclo (473 a 753 K – 200 a 480 °C). Resultados de análise térmica diferencial mostraram que as áreas dos picos, durante a fase de redução, aumentam com a temperatura de oxidação. Segundo os autores, os repetidos ciclos de oxidação e redução podem ter eliminado parte do cloro residual dos catalisadores, tornando-os mais suscetíveis à redução.

KLUSON *et al.* (1997) estudaram a influência de diferentes temperaturas de redução de catalisadores de 5 % Ru/SiO₂ destinados à reação de hidrogenação do tolueno. Os catalisadores foram preparados através do método de sol-gel e submetidos à redução sob fluxo de H₂ a 673 K (400 °C) e 523 K (250 °C) por 8 h. Os experimentos conduzidos por KLUSON *et al.* (1997) foram realizados em um reator semi-batelada a 303 K (30 °C) e pressão atmosférica de H₂. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que os catalisadores reduzidos a 523 K (250 °C) apresentaram maiores atividades e seletividades para o composto intermediário da reação, metilcicloexeno. Uma análise da distribuição de poros obtida através da adsorção de N₂ mostrou que os catalisadores reduzidos a 523 K (250 °C) apresentaram menor diâmetro de poros (< 2nm), enquanto que uma maior temperatura de redução levou a formação de poros maiores (> 5nm).

PATTABIRAMAN (1997) estudou as propriedades de catalisadores de 5 % Pd/C preparados por impregnação incipiente e submetidos à redução com diferentes agentes: NaBH₄, hidrazina, formaldeído e hidrogênio. Os catalisadores não foram submetidos a testes catalíticos, apenas à caracterização por difração de raio-x. Os autores observaram que o tamanho médio dos cristalitos de Pd apresentou a seguinte ordem, com relação ao agente redutor: NaBH₄ > hidrazina > formaldeído > H₂. Como consequência, a dispersão metálica foi inversa a esta ordem, sendo o catalisador reduzido por hidrogênio o que apresentou maior dispersão.

RONCHIN e TONIOLO (2001b) apresentaram um extenso estudo sobre a influência dos métodos de ativação em catalisadores de Ru não suportado, destinados à hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram preparados através da adição de NaOH à uma solução de RuCl₃, resultando no hidróxido do metal. A solução foi então aquecida a 353 K (80 °C) por 3 h. A partir deste momento, 5 amostras foram tomadas: uma sem qualquer redução; outra foi tratada apenas com H₂O a 353 K (80 °C); a terceira foi tratada com uma solução 1 M de NaOH a 353 K (80 °C)

por 3 h; uma quarta foi pré-reduzida com N_2H_4 10% a 353 K (80 °C) por 1 h; e a última amostra foi tratada com HOOCH a 353 K (80 °C) por 1 h. Todas as amostras foram submetidas à redução *in situ*, sob 3,5 MPa de H_2 e 423 K (150 °C) por 7 h. A reação de hidrogenação parcial do benzeno foi conduzida em um reator tetrafásico a 423 K (150 °C) e 5 MPa de pressão, em presença de uma solução 0,6 M de ZnSO_4 . Os autores concluíram que o tratamento com NaOH (amostra 3), levou aos melhores resultados de desempenho catalítico, ao passo que o catalisador tratado com água apresentou os piores resultados. De acordo com os autores, os resultados podem ser explicados supondo que a presença de NaOH aumenta a hidrofiliabilidade do catalisador, além de promover um efeito eletrônico na superfície do catalisador.

ROTH *et al.* (2001) trabalharam com catalisadores de Ru-Pt/C e analisaram dois métodos de ativação através de difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão. Um dos catalisadores foi preparado via impregnação úmida, com ajuste de pH para 8,5 utilizando NaOH e redução por formaldeído. Já o segundo catalisador foi preparado também via impregnação úmida, porém em um pH neutro e reduzido por hidrazina. Os catalisadores não foram empregados em testes catalíticos, apenas caracterizados. Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão revelaram que ambos os métodos de ativação em fase líquida levaram à formação de cristalitos de aproximadamente 20 nm, sendo que o catalisador reduzido por hidrazina formou espécies mais esféricas, o que os autores relacionaram às características do método de preparação empregado. Os autores concluíram que parâmetros como pH, temperatura e agente redutor influenciam fortemente na morfologia dos catalisadores preparados por impregnação úmida.

As propriedades físico-químicas, bem como a seletividade na hidrogenação parcial do benzeno, foram estudadas para catalisadores de Ru/ Al_2O_3 [MAZZIERI *et al.* (2003a)]. Os sólidos foram preparados com o precursor RuCl_3 e submetidos à diferentes procedimentos de ativação, envolvendo as etapas seguintes: calcinação a 773 K (500 °C), redução a 673 K (400 °C) e lavagem com solução aquosa de 10 % de NH_4OH . Resultados de TPR, XPS, FTIR (Espectrometria de Infravermelho) e quimissorção de H_2 revelaram que não houve diferença significativa no teor de cloro residual quando os catalisadores calcinados foram submetidos ou não à etapa de redução. Porém, quando os catalisadores calcinados foram lavados com a solução de NH_4OH , sendo posteriormente reduzidos, houve uma redução significativa no teor de cloro com relação aos catalisadores submetidos à calcinação seguida de redução. Testes reacionais

mostraram que um alto teor de cloro no catalisador levou a uma maior seletividade de cicloexeno e uma baixa atividade catalítica.

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério para a hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar à temperatura de 473 K (200 °C) ou 673 K (400 °C) e/ou reduzidos a 523 K (250 °C), 773 K (500 °C) e 1023 K (750 °C) sob atmosfera de H₂. Os resultados da análise química realizada através de EDX revelam que a fração mássica de cloro no catalisador diminui significativamente quando os sólidos são submetidos a tratamentos de ativação. A reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida foi conduzida à temperatura de 373 K (100 °C), pressão de hidrogênio de 5 MPa, com 200 mg de massa de catalisador e taxa de agitação de 1.500 rpm. A autora concluiu que a etapa de calcinação, seguida ou não de redução é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂.

SUPPINO (2010) estudou a influência do método de redução para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂, preparados por impregnação úmida, na reação de hidrogenação parcial do benzeno. O autor utilizou como agentes redutores o formaldeído e o hidrogênio. Formaldeído foi adicionado à suspensão do catalisador, ainda durante sua preparação, sob agitação e aquecimento. Após este procedimento, a suspensão foi filtrada e seca em estufa. Já para a redução por hidrogênio, SUPPINO (2010) preparou o catalisador sem a adição prévia de formaldeído. A suspensão foi filtrada, seca e submetida a um fluxo de 40 mL/min de H₂ com rampa de aquecimento de 10 K/min até a temperatura de 573 K (300 °C) permanecendo por 3 h. Os resultados obtidos pelo autor são apresentados na Figura 1.9.

Conforme observado pelo autor, os maiores rendimentos de cicloexeno são obtidos para os catalisadores reduzidos com formaldeído, Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF. Os catalisadores reduzidos sob fluxo de hidrogênio, Ru/Al₂O₃-UH e Ru/CeO₂-UH, apresentam um comportamento muito próximo, independente da natureza do suporte. Por outro lado, os catalisadores reduzidos com formaldeído apresentam comportamentos distintos, tendo-se os maiores rendimentos com o catalisador suportado em Al₂O₃. SUPPINO (2010) verificou ainda que nenhum destes catalisadores apresentou quantidades expressivas de cloro residual, uma vez que o método de preparação por impregnação úmida envolve a lavagem do sólido obtido até que um teste com o reagente AgNO₃ revele a ausência de cloreto.

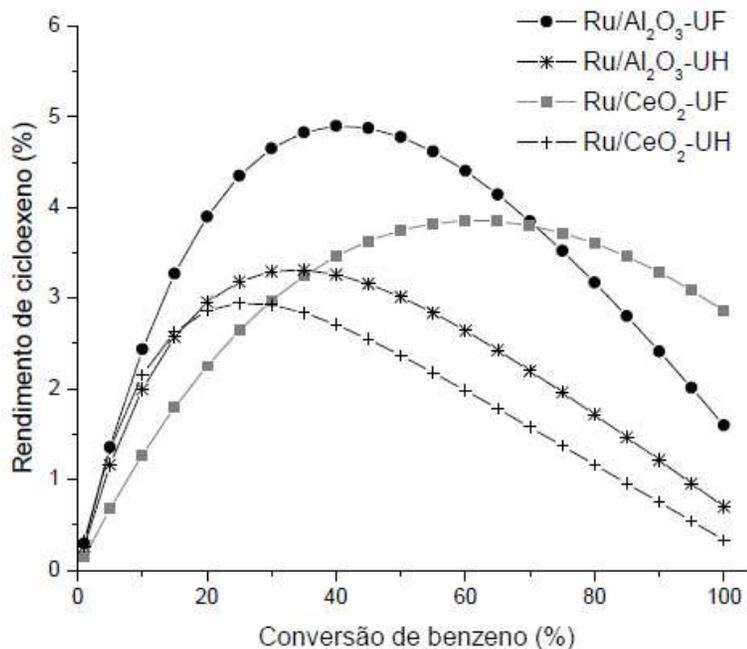


Figura 1.9 - Efeitos da forma de redução para catalisadores preparados por impregnação úmida: sólidos reduzidos por formaldeído (UF) e sob fluxo de H₂ (UH) [SUPPINO (2010)]

Em uma análise da atividade dos catalisadores, SUPPINO (2010) verificou que a redução sob hidrogênio influencia de modo distinto os catalisadores suportados em alumina e céria. No caso do catalisador suportado em alumina, ocorreu uma diminuição da atividade catalítica e do rendimento máximo de cicloexeno.

Por sua vez, o catalisador suportado em céria apresentou uma maior atividade catalítica e seletividade inicial. Segundo o autor, estes resultados têm relevância também para o caso em que a metodologia da impregnação úmida seja aplicada à preparação de catalisadores destinados a outras reações. Por exemplo, para elevadas temperaturas de redução, o fenômeno de coalescência dos grãos metálicos pode ocorrer, o que geralmente prejudica o desempenho dos catalisadores. Neste sentido, uma redução do metal com formaldeído, conduzida a temperaturas brandas, pode evitar a ocorrência deste fenômeno de sinterização.

GANZAROLI *et al.* (2011), estudando a reação de hidrogenação do tolueno, empregaram catalisadores de 5 % Ru/ γ -Al₂O₃ preparados por impregnação úmida e submetidos a três métodos de redução: por formaldeído e por NaBH₄, em fase líquida a 353 K (80 °C) e também sob fluxo de H₂, a 573 K (300 °C) por 3 h. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator Parr, a 373 K (100 °C) e 5 MPa de pressão de H₂. Os resultados obtidos pelos autores indicam que os

principais parâmetros estudados (taxa inicial de reação, conversão final de tolueno e rendimento máximo de metilcicloexano) obedecem à seguinte ordem: formaldeído > NaBH₄ > H₂. Segundo os autores, este comportamento pode ser devido ao fato de que o teor de rutênio nesses catalisadores obedece à mesma ordem. A partir dos testes catalíticos, GANZAROLI *et al.* (2011) concluíram que os agentes redutores H₂, NaBH₄ e formaldeído influenciam, de maneira diversificada e complexa, o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃ empregados para a hidrogenação do tolueno em fase líquida.

GROPPO *et al.* (2012) estudaram a influência do uso de três agentes redutores sobre as propriedades de um catalisador 5 % Pd/ γ -Al₂O₃ preparado por impregnação úmida. Para tanto, após a deposição do Pd na forma de hidróxido sobre o suporte (área superficial específica de 121 m²/g), foram adicionados, em fase líquida formato de sódio (HCOONa) ou NaBH₄, ao passo que uma parte do catalisador foi reduzida sob fluxo de H₂ a 338 K (65 °C), sob pressão de 1 MPa. Houve ainda algumas amostras que não foram reduzidas, para efeitos de comparação. Através da técnica de quimissorção de CO, os autores observaram que o catalisador não reduzido apresentou maior dispersão metálica (36 %) do que os catalisadores reduzidos e, independentemente do agente redutor, a dispersão metálica foi muito próxima entre eles (23 ± 1 %). Segundo os autores, esta diminuição na dispersão metálica se deve à ocorrência de uma sinterização das partículas de Pd. Para comprovar a hipótese, GROPPPO *et al.* (2012) utilizaram a Microscopia Eletrônica de Transmissão e observaram que o tamanho médio de partícula aumenta moderadamente com o uso de agentes redutores, porém não foi possível mensurar o tamanho das partículas de Pd, devido à sua morfologia. Analisando os resultados da redução à temperatura programada (TPR), os autores observaram uma maior facilidade na redução das espécies oxidadas de Pd no catalisador reduzido com formato de sódio, em comparação ao catalisador não reduzido e ao óxido de Pd puro. Notou-se, ainda, que mesmo após os tratamentos de ativação, cerca de 50 % do Pd encontrava-se oxidado, o que os autores atribuíram à reoxidação do metal quando em contato com o ar.

1.3.5 – Catalisadores bimetálicos

O interesse e aplicação industrial de catalisadores bimetálicos é crescente, devido às suas propriedades de importância científica. Em comparação com catalisadores monometálicos, os

bimetálicos podem apresentar seletividade superior, maior resistência ao envenenamento, além de maior atividade e estabilidade térmica, características desejáveis na maioria dos processos industriais. Combinações entre metais do grupo VIII e do grupo IB ou mesmo entre metais do grupo VIII vêm sendo consideradas como as mais atrativas formulações para catalisadores bimetálicos. Alguns estudos demonstram que a habilidade destes metais em formar ligas não é uma condição necessária para seu emprego como catalisadores [KOUSSATHANA *et al.* (1991)].

Um ponto chave para o entendimento da mistura de metais promovida em uma preparação de catalisadores bimetálicos é a compreensão dos papéis dos fatores eletrônicos no controle do comportamento catalítico destes materiais. Por isso, a investigação das propriedades catalíticas vem sendo realizada em termos de mudança de configuração, composição e disponibilidade dos sítios ativos. Explicações alternativas vêm sendo propostas, principalmente envolvendo interações eletrônicas entre os diferentes metais, o que leva à alteração das propriedades catalíticas e de quimissorção dos metais ativos. Metais de transição possuem vacâncias na banda d , cujo preenchimento diminui a densidade local de estados no nível de Fermi. Portanto, para estes metais, a interação eletrônica causando uma mudança na posição da banda d é questionável. As modificações podem estar restritas a um estreitamento da banda d através da diluição e reibridização dos orbitais. Este efeito pode influenciar fenômenos sensíveis às trocas eletrônicas entre adsorbatos e a superfície dos metais, tais como a força entre as ligações de adsorção [KOUSSATHANA *et al.* (1991)].

Diversos autores [KOUSSATHANA *et al.* (1991), MASALSKA (2005), LU *et al.* (2008), LOIHA *et al.* (2009), LONERGAN *et al.* (2010), YU *et al.* (2013)] atribuem ao catalisador bimetálico propriedades superiores ao observado com o emprego de seus respectivos catalisadores monometálicos. A correlação entre as propriedades eletrônicas dos catalisadores bimetálicos e seus comportamentos catalíticos é um dos principais focos nos trabalhos com estes materiais.

Segundo LOIHA *et al.* (2009), o tamanho, estrutura e a composição das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados é difícil de ser controlada por métodos químicos e, portanto, não é simples a comparação entre as propriedades catalíticas entre estes e os catalisadores monometálicos. Como exemplo, ROUSSET *et al.* (2001), compararam catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt e Pd em γ -Al₂O₃ com aproximadamente o mesmo tamanho de

partícula, morfologia e uniformidade. Os autores observaram que a ordem de atividade dos catalisadores na reação de hidrogenação do tolueno foi a seguinte: Pt > Pt-Pd > Pd.

KOUSSATHANA *et al.* (1991) desenvolveram um extenso trabalho investigando a influência de um segundo metal na superfície de um catalisador. Para tanto, preparou catalisadores monometálicos de Pt, Rh e Ru e combinou-os com Pd, Ir e Re, todos suportados em Al₂O₃ e TiO₂ e preparados por impregnação incipiente sucessiva. Os catalisadores foram empregados na reação de hidrogenação de uma mistura aromática contendo benzeno, naftaleno e bifenil, a 573 K (300 °C) e 6,5 MPa de pressão de H₂. De acordo com os resultados, a ordem de atividade dos catalisadores monometálicos foi Pt > Rh > Ru. Observou-se também que a dispersão dos cristalitos dos primeiros metais (Pt, Rh e Ru) é afetada pela adição dos metais secundários (Pd, Ir e Re). Além disso, a adição de um segundo metal elevou a atividade dos catalisadores, de um modo geral.

RICHARD *et al.* (1996) apresentaram um estudo em que metais básicos (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) foram adicionados em catalisadores de Ru/C preparados por solução coloidal na proporção de rutênio:metal de 9:1. Segundo os resultados dos autores, os maiores rendimentos de metilcicloexeno foram obtidos com catalisadores de Ru-Fe/C e Ru-Zn/C, sendo que o catalisador Ru-Fe/C apresentou maior atividade catalítica. Os autores verificaram ainda que para o sistema bimetálico, a seletividade para metilcicloexeno diminui de acordo com a sequência: Ru-Fe ~ Ru-Zn > Ru-Co > Ru ~ Ru-Ni > Ru-Cu. De acordo com RICHARD *et al.* (1996), esta sequência está diretamente relacionada com a afinidade eletrônica dos metais considerados, o que sugere que a seletividade pode estar relacionada com a facilidade de ativação do anel aromático por aceitação de seus elétrons π .

NAVARRO *et al.* (2000) estudaram catalisadores preparados por impregnação úmida de H₂PtCl₆ e Pd(NO₃)₂ em sílica-alumina (área superficial de 394 m²/g) contendo 28 % em massa de alumina e reduzidos sob fluxo de H₂ por 2 h. Os testes catalíticos foram realizados em um reator contínuo alimentado com uma corrente de tolueno, naftaleno e dibenzotiofeno, usado para avaliar a desativação dos catalisadores pela presença de enxofre. O reator foi mantido à 468 K (195 °C) e à 5 MPa de pressão de hidrogênio. De acordo com os autores, os catalisadores bimetálicos apresentaram maior resistência à desativação por enxofre do que os respectivos catalisadores monometálicos, o que os autores atribuem às espécies de platina, deficiente em elétrons, que se encontram na superfície do Pd.

Segundo ROMANENKO *et al.* (2002), apesar do Pd/C ser largamente empregado em reações de hidrogenação, as partículas do metal podem sofrer sinterização, especialmente em elevadas temperaturas, resultando em desativação do sólido. Estes autores trabalharam com catalisadores monometálicos de 0,5 %Pd/C e 0,5 %Ru/C e bimetálicos de 0,3 %Pd-0,2 %Ru/C com o objetivo de observar uma maior resistência térmica das partículas de Pd promovida pela interação com o Ru. Os catalisadores de ROMANENKO *et al.* (2002) foram preparados por impregnação incipiente sobre um carvão de 440 m²/g e submetidos à redução sob fluxo de H₂ a 523 K (250 °C). Os autores investigaram a sinterização dos catalisadores tanto na fase gasosa, com a redução por H₂, quanto na fase líquida empregando-os na produção de ácido tereftálico em um reator industrial que opera entre 523 a 558 K (250 a 285 °C). Segundo os resultados, a dispersão metálica aumentou com a introdução do Ru, sendo o monometálico deste o de maior dispersão e menor tamanho de partícula. Além disso, o uso de Ru aumentou consideravelmente a estabilidade térmica dos catalisadores. Os autores atribuem estes efeitos às interações entre Pd e Ru (formação de soluções sólidas) e ao aumento da heterogeneidade do carvão devido à resistência à sinterização. Isto ocorre, segundo os autores, pois as partículas de Ru aumentam a barreira de energia potencial para a difusão das espécies de Pd na superfície do carvão.

LU *et al.* (2008) estudaram o uso de catalisadores bimetálicos de Pt-Ni e Pt-Co, além de seus respectivos monometálicos empregados na reação de hidrogenação do benzeno e do tolueno. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente sobre γ -Al₂O₃ com área superficial de 228 m²/g. O teor metálico dos catalisadores monometálicos de metais básicos foi de 10 % e 30 % em massa e o de metal nobre foi de 1,2 %. Para os catalisadores bimetálicos os teores de metais básicos e foram mantidos. Todos os catalisadores foram calcinados em ar a 773 K (500 °C) por 4 h reduzidos *in situ* por uma mistura de H₂/N₂ a 723 K (450 °C) por 1 h. Os catalisadores foram submetidos à hidrogenação do benzeno e do tolueno em reator tanque agitado contínuo, operando a 373 K (100 °C) e pressão atmosférica. Os autores observaram que o catalisador Pt-Co/Al₂O₃ apresentou a maior atividade dentre todos os sólidos estudados, o que foi atribuído à interação entre Pt e Co. Em contrapartida, o catalisador Pt-Ni/Al₂O₃ apresentou atividade muito inferior ao catalisador Pt-Co/Al₂O₃. De um modo geral, os autores concluíram que os catalisadores bimetálicos Pt-Co/Al₂O₃ e Pt-Ni/Al₂O₃ exibiram maiores atividades em comparação com seus correspondentes monometálicos.

Em seu estudo, BU *et al.* (2008) testaram a influência da adição de Ba em catalisadores de Ru/SBA-15 no desempenho catalítico destes sólidos na hidrogenação parcial do benzeno. Para tanto, os catalisadores Ru-Ba/SBA-15 com razões atômicas Ba/Ru variando entre 0,1 a 1 foram preparados por impregnação úmida e reduzidos sob fluxo de H₂ a 673 K (400 °C) por 4 h. Os testes de hidrogenação foram conduzidos em um reator agitado a 423 K (150 °C) e sob 4 MPa de pressão de H₂. Além do catalisador e dos reagentes, foram adicionados ao reator ZnSO₄, que atua como aditivo à reação e água, que auxilia no aumento da seletividade de cicloexeno. Os autores observaram, através de análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão que as partículas de Ru foram bem distribuídas na superfície do catalisador, apresentando tamanho médio de 6,5 nm. A razão atômica ótima obtida pelos autores foi de Ba/Ru igual a 0,5, para a qual obtiveram rendimento de cicloexeno de 50,8 %, superior ao obtido para um catalisador comercial de Ru/SBA-15. Os autores atribuem este resultado ao tamanho do cristalito de Ru que foi aumentado com o aumento da razão Ba/Ru, apresentando uma maior concentração de sítios ativos favoráveis à obtenção de cicloexeno.

XIONG *et al.* (2009) apresentaram um estudo em que catalisadores com diferentes teores de Ru (variando entre 0,05 a 0,5 % em massa) e com 30 % de Co foram preparados por impregnação incipiente. Com base na caracterização dos materiais, os autores concluíram que a adição de Ru ao catalisador de Co/SBA-15 levou à diminuição da temperatura de redução do metal. Com o aumento do teor de Ru, a reducibilidade do Co aumentou e os átomos de cobalto na superfície do suporte se tornaram ricos em elétrons.

No estudo de LOIHA *et al.* (2009), catalisadores monometálicos de Pt (precursor H₂PtCl₆) e Pd (precursor acetilacetonato de Pd II) foram comparados ao bimetálico Pt-Pd, sendo todos preparados por impregnação incipiente (coimpregnação no caso do bimetálicos) e suportados em zeólita HBEA. Todos os catalisadores continham 3 % em massa de metal, sendo que o catalisador bimetálico continha este mesmo teor para cada metal. Os catalisadores estudados pelos autores foram calcinados a 673 K (400 °C) por 3 h e empregados na reação de hidrogenação do tolueno. Os autores observaram que a conversão de tolueno foi sempre menor com o uso do catalisador Pd/HBEA em relação aos outros catalisadores. Além disso, os autores verificaram que as partículas de Pt no catalisador bimetálico eram menores do que no respectivo monometálico, fato que foi explicado pela interação com o Pd, que atuou evitando aglomeração da Pt.

Recentemente, SUN *et al.* (2013a) apresentaram um estudo sobre o efeito da presença de metais de transição (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) em catalisadores de Ru não suportados e empregados na reação de hidrogenação do benzeno. A preparação dos catalisadores envolveu uma mistura dos precursores de Ru e de um dos metais em constante agitação a 353 K (80 °C). A essa mistura, adicionou-se uma solução de 10 % de NaOH, sendo mantida a agitação por 4 h. O precipitado resultante dessa preparação foi reduzido em uma autoclave aquecida a 423 K (150 °C) sob 5 MPa de pressão de H₂ e agitação de 800 rpm, por 3 h. Os catalisadores, com 1,8 g de Ru, foram empregados na reação de hidrogenação do benzeno conduzida em autoclave em presença de água e ZnSO₄, a 423 K (150 °C) sob 5 MPa de pressão de H₂ e taxa de agitação de 1400 rpm. Como resultado os autores observaram um aumento na seletividade de cicloexeno para todos os catalisadores bimetálicos, sendo os efeitos mais significativos para os catalisadores Ru-Mn, Ru-Zn e Ru-Fe. Para este último catalisador, cuja razão molar Fe/Ru foi igual a 0,47 o rendimento máximo de cicloexeno foi de 56 %. De acordo com SUN *et al.* (2013a), estes resultados sugerem que os metais básicos (atuando como promotores) podem não melhorar diretamente a seletividade para um desejado produto, mas sim reagir com o ZnSO₄ presente no meio reacional para formar novos compostos. Estes compostos seriam os responsáveis pela melhoria na seletividade observada pelos autores.

Observa-se, portanto que o emprego de catalisadores bimetálicos pode ser interessante, pois, dependendo da interação entre os diferentes metais, pode-se obter maiores atividades e/ou melhores seletividades. Adicionalmente, tem-se que um catalisador bimetálico compostos por um metal nobre e um metal básico pode ser vantajoso economicamente, devido ao menor custo dos metais básicos.

1.4 – Natureza do Meio Reacional em Fase Líquida

A reação de hidrogenação de aromáticos pode ser processada em fase líquida ou gasosa. Na hidrogenação de aromáticos em fase gasosa, o meio reacional é composto por hidrogênio, compostos orgânicos (tolueno, benzeno, solventes e produtos, por exemplo) e pelo catalisador, em geral, na fase sólida. Já o meio reacional em reações de hidrogenação em fase líquida é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase sólida (catalisador), e uma fase líquida

contendo substâncias orgânicas (tolueno, benzeno, solventes e produtos), sendo, portanto, considerado trifásico. Na hidrogenação parcial de aromáticos, geralmente processada em fase aquosa, há ainda a presença de água que auxilia na obtenção de maiores seletividades para os compostos intermediários. Apresenta-se a seguir uma breve revisão sobre a influência dos principais componentes do meio reacional.

1.4.1 - A presença de água

De acordo com JOHNSON e NOWACK (1975), a presença de água no meio reacional é imprescindível para a obtenção de elevados rendimentos de cicloexeno. Esta informação é complementada por STRUIJK *et al.* (1992a) que relata o aumento da complexidade do sistema em virtude da formação de duas fases líquidas e a influência da água na transferência de massa, uma vez que o benzeno e o hidrogênio devem ser solubilizados na camada de água que envolve as partículas do catalisador, para que haja reação na superfície deste. A Figura 1.10 representa o mecanismo atualmente aceito para explicar o papel da água no meio reacional.

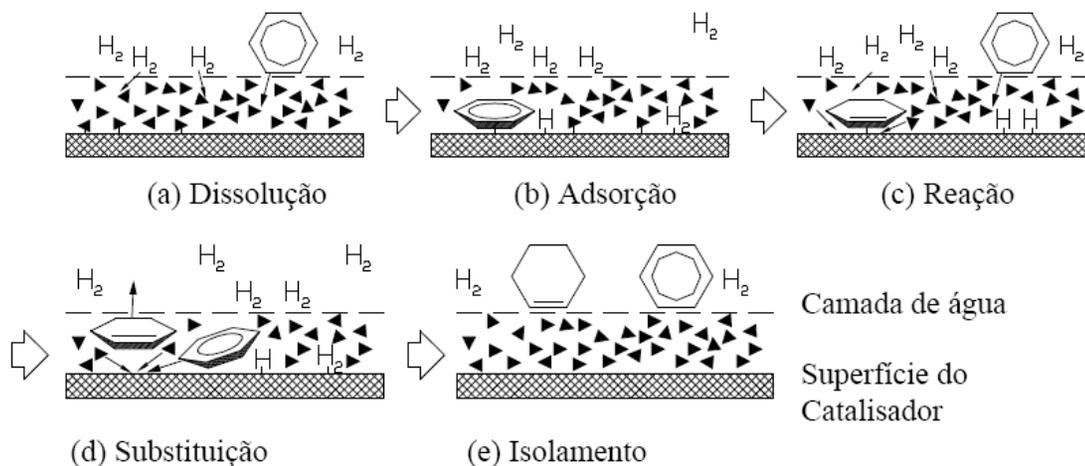


Figura 1.10 – Esquema para a formação de cicloexeno na presença de água

[MIZUKAMI *et al.* (1993)]

Alguns mecanismos físicos e químicos têm sido propostos para explicar o forte aumento na seletividade de cicloexeno com a presença de água no meio reacional. Dentre os fatores físicos, está a menor solubilidade do cicloexeno em água frente à do benzeno ($1,6 \cdot 10^{-3}$ e

$9,4 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, respectivamente [HU e CHEN (1997)]), o que leva a uma diminuição da quantidade de cicloexeno nas proximidades da superfície do catalisador, com consequências diretas nas taxas de produção e consumo do intermediário. Desta forma, o papel principal da água é o de repelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador, evitando, assim, a sua hidrogenação indesejada a cicloexano [STRUIJK *et al.* (1992a); STRUIJK *et al.* (1992b); MIZUKAMI *et al.* (1993)]. Do ponto de vista químico, ZHANABAEV *et al.* (1991) afirmaram que o papel da água no meio reacional envolve a estabilização de duas espécies de rutênio, Ru^0 e $\text{Ru}^{\delta+}$ através da interação oxidativa entre a água e o rutênio metálico em meio redutor.

Estudando a reação de hidrogenação do tolueno, com vistas à obtenção de metilcicloexeno, KLUSON *et al.* (1997) pesquisaram a influência da presença de água no meio reacional em fase líquida. Para tanto, os autores testaram catalisadores de 5%Ru/SiO₂ (aproximadamente 700 m²/g de área superficial) em um reator semi-batelada operando a 303 K (30 °C) e pressão atmosférica. Como meio reacional, KLUSON *et al.* (1997) adotaram metanol e uma mistura composta de 2 partes de metanol em uma parte de água, em base molar. Os resultados obtidos pelos autores podem ser vistos nas Figuras 1.20a e 1.20b, em que C denota a concentração das substâncias (% molar) e t o tempo de reação.

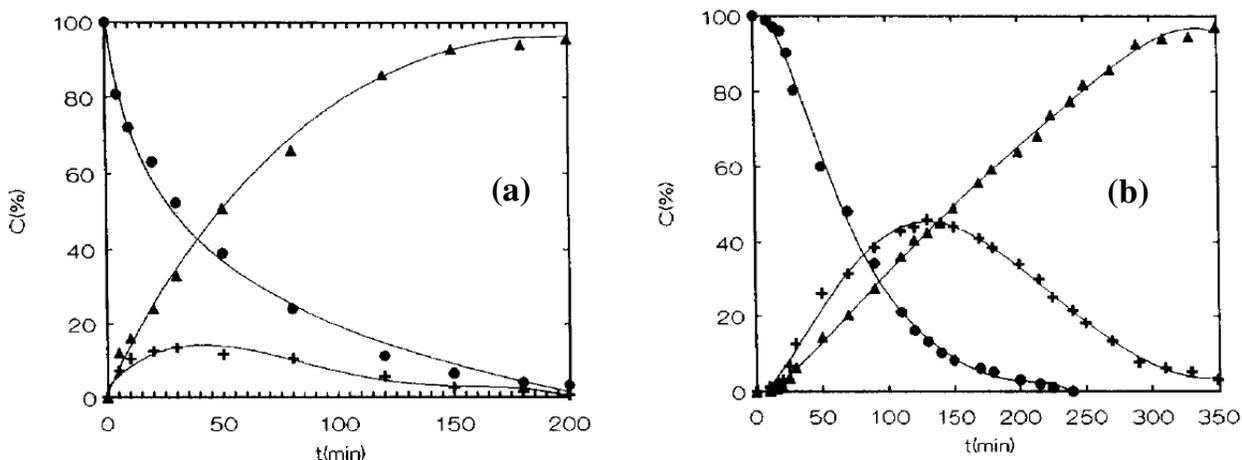


Figura 1.11 - Variação das concentrações (C) de tolueno (●), metilcicloexeno (+) e metilcicloexano (▲) com o tempo de reação para: (a) meio reacional contendo metanol e (b) meio reacional contendo água e metanol [KLUSON *et al.* (1997)]

Observa-se da Figura 1.11 que o experimento realizado em presença de água (Figura 1.11b) levou à obtenção de maiores seletividades para o intermediário metilcicloexeno. Os autores verificaram ainda que a razão ótima água/metanol é 1/3 (base molar). De acordo com KLUSON *et al.* (1997), os experimentos realizados em presença de água apresentaram um pequeno período de indução que pode ser justificado pelo equilíbrio de adsorção na superfície dos catalisadores, devido à limitação na transferência de massa.

Uma consequência direta do papel da água é que, para obter elevada seletividade de cicloexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno, como também para evitar a sua adsorção. Para tanto, é importante o caráter hidrofílico do catalisador, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional.

Os trabalhos de KLUSON *et al.* (1997) e MOURA (2004) também apontam que a ausência de água nas reações de hidrogenação de aromáticos (benzeno e tolueno, particularmente) leva à obtenção de produtos de hidrogenação total, tais como cicloexano e metilcicloexano. Com efeito, outros trabalhos que tratam apenas da hidrogenação total do tolueno apresentam que o meio reacional consiste tão somente dos reagentes ou misturas entre o reagente e um solvente inerte na reação [TOPPINEN *et al.* (1997a), TOPPINEN *et al.* (1997b), NAVARRO *et al.* (2000), RAUTANEN *et al.* (2000)].

1.4.2 - Adição de solventes

Diversos trabalhos descrevem sistemas reacionais sem a presença de solventes orgânicos, mas alguns estudos utilizam solventes, principalmente alcoóis, aminas e hidrocarbonetos, os quais, quando incorporados ao meio reacional, podem melhorar a seletividade de cicloexeno.

De acordo com AUGUSTINE (1996), a utilização de solventes em um meio reacional, quando possível, pode ser uma forma de controlar o tipo de substrato a reagir e a sua quantidade em solução. Além disso, os solventes orgânicos podem desempenhar um papel importante na competição pelos sítios ativos da superfície catalítica, na modificação da intensidade das forças de adsorção e também na seleção de agrupamento químico a ser atacado.

SPINACE e VAZ (2003) estudaram a composição de um sistema de água e solvente orgânico de modo que a formação de cicloexeno fosse favorecida. Utilizando um catalisador de Ru/SiO₂ com teor mássico de 2 % de rutênio, os solventes metanol, etanol, triacetato de glicerina, glicerol e etilenoglicol foram misturados com água na proporção de 5 a 50 % em volume. Esta mistura aquosa-orgânica foi testada em um reator Parr com temperatura de 423 K (150 °C) e pressão de 5 MPa. Os resultados obtidos por SPINACE e VAZ (2003) são mostrados na Figura 1.12.

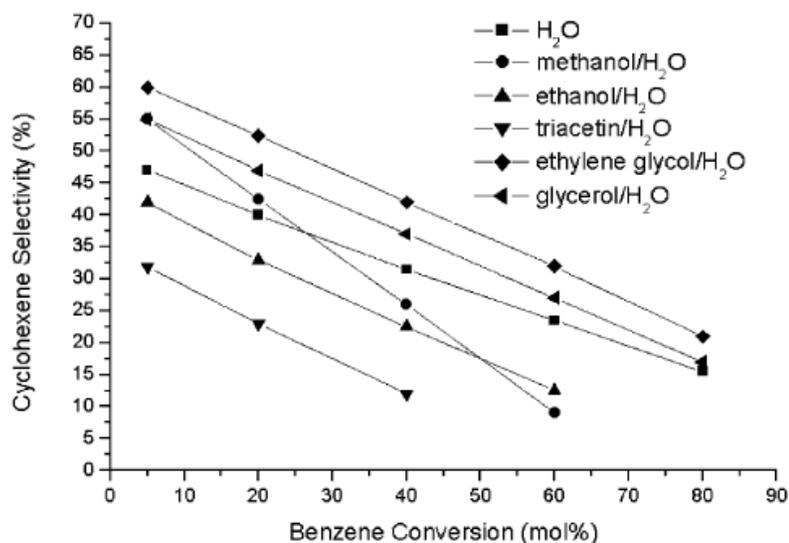


Figura 1.12 – Efeito da adição de misturas aquosas-orgânicas no meio reacional [SPINACE e VAZ (2003)]

A melhor seletividade de cicloexeno foi obtida para o sistema água-etilenoglicol, seguida pela mistura de água com glicerol. SPINACE e VAZ (2003) argumentam que os resultados podem ser explicados pela ausência de grupos hidrofóbicos no etilenoglicol e pela interação de grupos hidroxila dos solventes com moléculas de água ao redor das partículas de catalisador. Os autores comparam o desempenho do etilenoglicol e do glicerol à adição de sulfato de zinco ao meio reacional como promotor. Tanto a adição do sal de zinco quanto de solventes orgânicos no meio reacional provavelmente aumentam a hidrofiliicidade ao redor das partículas de rutênio, propiciando um aumento da seletividade e do rendimento de cicloexeno.

SPINACE e VAZ (2003) argumentam ainda que, na presença da mistura água-metanol, a seletividade elevada para baixas conversões de benzeno pode ser explicada pela presença de complexos de hidratação. No entanto, o cicloexeno formado é provavelmente mais solúvel no

sistema água-metanol do que na água sendo hidrogenado a cicloexano, o que causa a queda acentuada vista na Figura 1.12. Quanto aos sistemas água-etanol e água-triacetato de glicerina, os autores sugerem que a queda na seletividade está relacionada às interações hidrofóbicas destas moléculas.

SUPPINO (2010) estudou o efeito da adição de solventes orgânicos no meio reacional da hidrogenação parcial do benzeno com o objetivo de obter maiores rendimentos de cicloexeno. O autor utilizou etilenodiamina (EDA), acetato de etila (AET), n-metil-2-pirrolidona (NMP), monoetilenoglicol (MEG) e monoetanolamina (MEA) como aditivos em um sistema composto por 25 mL de benzeno e catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído (UF) e por impregnação incipiente e reduzidos por fluxo de hidrogênio (IH). Conforme sua metodologia, o meio reacional era composto ainda de uma mistura água-solvente variando a concentração dos solventes desde zero até a substituição completa da água (30 mL de solvente). SUPPINO (2010) verificou que a presença de etilenodiamina no meio reacional, mesmo em baixas concentrações, desativa fortemente o catalisador, o que pode ser devido à ligação entre as aminas da molécula e o Ru presente no catalisador. O autor verificou que para cada composto há uma quantidade ótima adicionada ao meio reacional. Assim, os maiores rendimentos de cicloexeno foram obtidos quando da adição de 9 mL de acetato de etila ou n-metil-2-pirrolidona ou monoetilenoglicol ou 500 ppm de monoetanolamina. Esta diferença, segundo o autor, se deve ao tipo de interação entre o solvente e o meio reacional. A monoetanolamina, um composto bifuncional (álcool e amina) interage fortemente com o metal e, portanto, maiores quantidades de monoetanolamina causaria a desativação do catalisador. Por outro lado, o monoetilenoglicol, sendo um álcool, apresenta interação mais fraca com o Ru, sendo necessário maior volume do composto para um maior rendimento de cicloexeno. SUPPINO (2010) verificou ainda que os catalisadores preparados por impregnação úmida, e dentre estes o catalisador Ru/Al₂O₃, apresentaram melhor desempenho catalítico nos sistemas com solventes. O resultado para os melhores sistemas analisados pelo autor pode ser visto na Figura 1.13.

Pode-se notar que os rendimentos obtidos com a adição de MEA ao meio reacional são notadamente mais elevados ao longo de toda a reação, para ambos o catalisador Ru/Al₂O₃-UF. Em termos gerais, o rendimento de cicloexeno segue a ordem: MEA > MEG > NMP > AET >

sem solvente, enquanto que, segundo os resultados de SUPPINO (2010), a atividade dos catalisadores segue a ordem inversa.

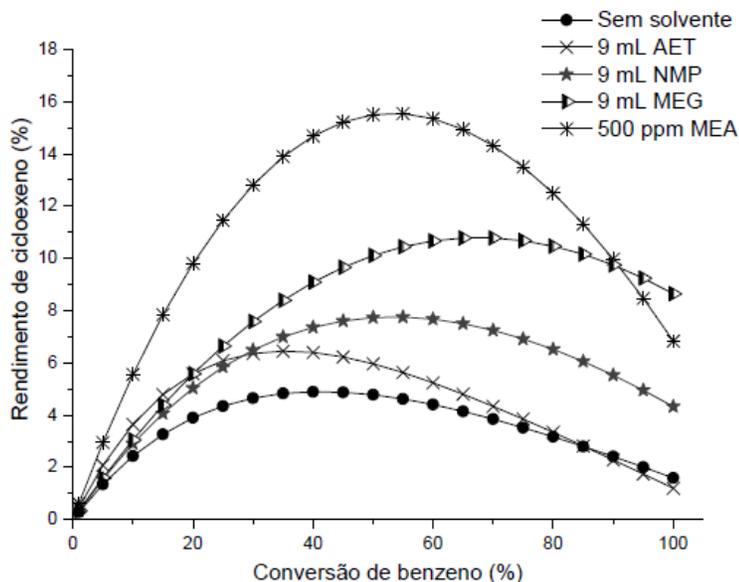
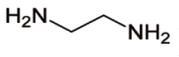
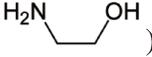
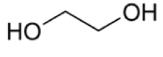


Figura 1.13 – Efeitos da adição dos solventes estudados sobre o rendimento de cicloexeno com emprego do catalisador Ru/Al₂O₃-UF [SUPPINO (2010)]

De acordo com SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e FAN *et al.* (2008b), aminas e alcoóis atuam no enfraquecimento da ligação entre o cicloexeno e o rutênio, facilitando sua dessorção e evitando, assim, a indesejada hidrogenação subsequente. Estes autores argumentam que tais solventes orgânicos interagem com o rutênio, de forma que os átomos de nitrogênio ou de oxigênio molecular transferem elétrons para o orbital d do metal, tornando-o enriquecido em elétrons, o que leva a uma dessorção mais fácil do cicloexeno. Os resultados obtidos no presente trabalho estão em concordância com tais hipóteses, pois os melhores solventes são justamente a amina e o álcool estudados.

Segundo SUPPINO (2010), a interação entre os átomos de N da amina e o rutênio parece ser mais intensa que a interação do metal com os átomos de O. Com efeito, os resultados mostram que a concentração de MEA, uma monoamina, deve ser baixa para que a atividade catalítica não seja comprometida. No caso da EDA, uma diamina, a taxa observada é tão baixa que inviabilizaria o processo industrial. Já no caso do MEG, um diol, foi possível obter maiores rendimentos de cicloexeno para uma quantidade relativamente elevada do solvente (9 mL). Uma análise alternativa da interação entre os solventes e o catalisador pode ser realizada levando-se

em consideração que a adsorção do benzeno no sólido é planar. Desta forma, as moléculas dos solventes EDA () , MEA () e MEG () podem se ligar a mais de um átomo de Ru ao mesmo tempo, bloqueando a adsorção do benzeno, o que pode explicar a ocorrência de baixas taxas de reação quando da presença destes solventes.

1.4.3 – A presença de aromáticos substituídos

Conforme relata TOPPINEN *et al.* (1997b), a corrente de aromáticos em uma refinaria não é composta apenas por benzeno ou tolueno e sim por diversos compostos aromáticos substituídos e mesmo por outros compostos insaturados.

Na grande maioria das pesquisas em que se investiga a hidrogenação de aromáticos, benzeno e tolueno são usados como moléculas modelo. No entanto, a hidrogenação de aromáticos dissustituídos, como os xilenos, apresentam novos desafios além da hidrogenação do anel aromático, especialmente com respeito à estereoquímica, que afeta significativamente a taxa da reação [NEYESTANAKI *et al.* (2003)]. A literatura informa que a formação de isômeros *cis* é esperada quando a molécula de xileno está adsorvida paralelamente à superfície do catalisador, o que é mais frequente. Porém, a ocorrência do isômero *trans* pode ser explicada pela dessorção e readsorção das moléculas de intermediários, assim como uma variação da adsorção paralela destas moléculas [SMEDS *et al.* (1996)]. Segundo NEYESTANAKI *et al.* (2003), a compreensão dos mecanismos que levam à obtenção de ambos os isômeros é um dos tópicos nas recentes pesquisas de hidrogenação de aromáticos substituídos.

LIN e VANNICE (1993) relatam que a adição de um grupo metila ao anel aromático leva a uma diminuição da atividade catalítica para os metais Pt, Pd, Rh e Co. Em condições reacionais iguais, a taxa de hidrogenação do tolueno foi 40 a 80 % da taxa de hidrogenação do benzeno, em catalisadores de Pd.

Com o objetivo de analisar a influência da presença de substituição dos compostos no meio reacional sobre o desempenho catalítico, TOPPINEN *et al.* (1997b) estudaram a reação de hidrogenação de aromáticos em fase líquida a 398 K (125 °C) e 4 MPa de pressão de H₂, contando com uma mistura de tolueno, etilbenzeno, xilenos (orto, meta e para) e mesitileno. Os

autores utilizaram um catalisador comercial composto por 16,6 % Ni/Al₂O₃ e cuja área superficial específica era de 108 m²/g. A Figura 1.14 apresenta os resultados destes testes para uma mistura contendo tolueno, etilbenzeno, m-xileno e mesitileno.

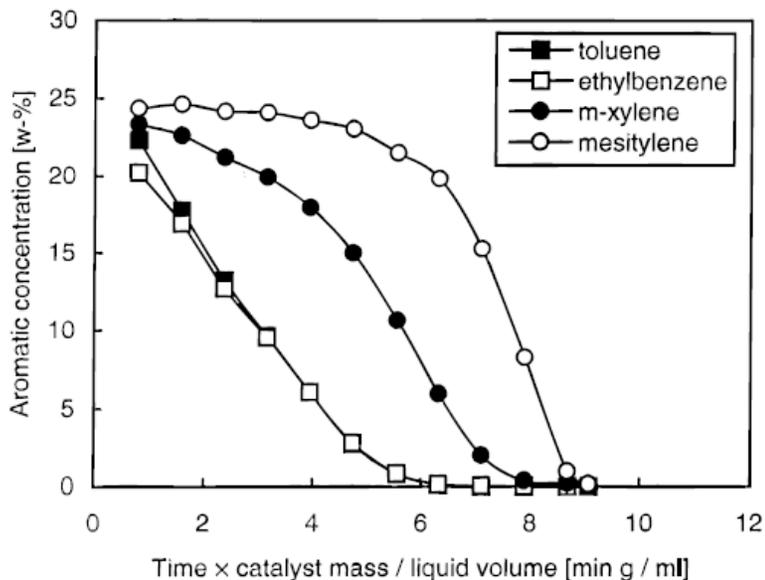


Figura 1.14 - Hidrogenação simultânea de quatro compostos aromáticos a 125 °C e 4 MPa [TOPPINEN *et al.* (1997b)]

Os autores verificaram que, como pode ser visto na Figura 1.14, a taxa de hidrogenação do composto trissubstituído, mesitileno, é muito lenta no início, quando os aromáticos mono e dissubstituídos (tolueno, etilbenzeno e m-xileno) ainda estão presentes no meio reacional. A hidrogenação do mesitileno é acelerada após a completa hidrogenação dos compostos mono e dissubstituídos. De modo análogo, a hidrogenação do m-xileno é iniciada após a completa hidrogenação dos compostos monosubstituídos, tolueno e etilbenzeno. Estes últimos são hidrogenados quase simultaneamente, o que é esperado, pois são compostos de reatividades próximas, quando hidrogenados separadamente. Segundo TOPPINEN *et al.* (1997b), a razão química para este efeito de “espera” pode estar relacionada com a diferença nas adsorvidades dos compostos aromáticos. Os autores relatam que a adsorção do mesitileno seria impedida até que todo o tolueno reagisse. Por outro lado, o produto metilcicloexano não impediria a adsorção do mesitileno. Assim, concluem os autores, a adsorção de um aromático mais substituído é inibida por um aromático menos substituído, mas não pelos compostos cíclicos saturados.

TOPPINEN *et al.* (1997b) apresentam a seguinte ordem para taxa de reação de compostos aromáticos: tolueno > etilbenzeno > p-xileno > o-xileno > m-xileno > mesitileno.

De acordo com LYLYKANGAS *et al.* (2002), em uma mistura multicomponente, a adsorção competitiva entre os aromáticos pode afetar as taxas das reações. Estes autores trabalharam com um catalisador de Ni/Al₂O₃ comercial (16,6 % de Ni em massa) empregado na hidrogenação de uma mistura aromática multicomponente contendo tolueno, naftaleno e tetralina. A reação foi conduzida em fase líquida, variando-se a temperatura (entre 353 e 413 K – 80 e 140 °C) e a pressão de H₂ (2, 3 e 4 MPa). Como resultado, os autores observaram que, ao passo em que o naftaleno apresentou-se como o componente mais reativo, este inibiu a reação do tolueno e da tetralina, o que foi explicado pelos autores como sendo devido à adsorção competitiva entre os aromáticos e a uma interação mais intensa entre a superfície do catalisador e o naftaleno.

1.5 – Conclusões Parciais da Revisão Bibliográfica

As reações de hidrogenação de aromáticos ocorrem tanto em série como em paralelo, são exotérmicas e amplamente favoráveis à hidrogenação completa dos reagentes. Estas reações têm grande importância industrial e ambiental, visto que a legislação ambiental vem limitando a presença de aromáticos em combustíveis.

Catalisadores constituídos por diferentes metais, notadamente do grupo VIII, são empregados para a reação de hidrogenação de aromáticos. Dentre estes, destacam-se o Ni, amplamente usado na indústria e o Ru, empregado em reações de hidrogenação parcial de aromáticos. Dentre os suportes utilizados para a preparação dos catalisadores, destacam-se os sólidos ácidos, como a alumina.

O método de preparação apresenta grande influência no tamanho das partículas metálicas, o que pode resultar em efeitos sobre a atividade dos catalisadores. A impregnação por via úmida pode levar a dispersões metálicas superiores às obtidas por impregnação incipiente, sendo um método interessante para a obtenção de catalisadores mais ativos.

O desempenho dos catalisadores depende ainda dos tratamentos de ativação aos quais os sólidos são submetidos. Diferentes metodologias e agentes redutores são empregados na

literatura, com destaque para a redução sob fluxo de H_2 e para o emprego de agentes redutores em fase líquida, tais como formaldeído e $NaBH_4$. Em geral, catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído apresentam maior facilidade em serem reduzidos, além de um tamanho de partícula menor em comparação com aqueles sólidos reduzidos sob fluxo de H_2 .

Na literatura especializada não foram encontrados trabalhos que relatem a preparação de catalisadores de metais básicos por impregnação úmida, sendo apenas estudados catalisadores à base de metais nobres. Além disso, poucos estudos são destinados à avaliação da influência da natureza dos metais e dos métodos de redução sobre a atividade catalítica. Neste contexto, no presente trabalho objetiva-se avaliar o desempenho de catalisadores de metais básicos e nobres preparados por impregnação úmida e submetidos a diferentes tratamentos de redução.

Em comparação com catalisadores monometálicos, os bimetálicos podem apresentar seletividade superior, maior resistência ao envenenamento, além de maior atividade e estabilidade térmica, características desejáveis na maioria dos processos industriais. Combinações entre metais do grupo VIII e do grupo IB ou mesmo entre metais do grupo VIII vêm sendo consideradas como as mais atrativas formulações para catalisadores bimetálicos empregados na hidrogenação de aromáticos. A preparação por impregnação úmida de catalisadores bimetálicos é muito pouco estudada, o que motiva a análise destes sólidos no presente trabalho.

A natureza do meio reacional em fase líquida influencia significativamente o desempenho dos catalisadores. Enquanto que a presença de água é determinante para a obtenção de produtos intermediários da hidrogenação de aromáticos, a adição de solventes tais como aminas e alcoóis ao meio reacional pode elevar ainda mais o rendimento destes produtos. Adicionalmente, sabe-se que a corrente de aromáticos em uma refinaria não é composta apenas por um único composto, mas sim por uma mistura de aromáticos substituídos ou não. No entanto, a hidrogenação desta mistura ainda é pouco estudada. Assim, pretende-se investigar o desempenho dos catalisadores preparados neste trabalho na hidrogenação de uma mistura de aromáticos.

Capítulo II

Técnicas Experimentais

Este trabalho envolveu a preparação, por impregnação úmida com redução por formaldeído, de catalisadores monometálicos de metais básicos (Fe, Co e Ni) e metais nobres (Ru, Pd e Pt), submetidos a subsequentes procedimentos de redução sob H₂. Foram também preparados catalisadores bimetálicos, seguindo a mesma metodologia.

Os sólidos estudados foram caracterizados de modo a relacionar suas características físico-químicas aos resultados obtidos nos testes catalíticos de hidrogenação do tolueno em fase líquida.

Neste Capítulo as técnicas experimentais envolvidas neste trabalho são descritas em detalhes.

2.1 – Preparação dos Catalisadores

Conforme observado por SUPPINO (2010) e BU *et al.* (2007), os catalisadores preparados por impregnação úmida apresentam maiores atividades catalíticas em comparação com catalisadores preparados por impregnação incipiente. Assim, neste trabalho, optou-se por utilizar a impregnação úmida com redução por formaldeído (H₂CO) em meio aquoso para a preparação de todos os catalisadores.

O suporte utilizado foi o óxido de alumínio (Al₂O₃), de origem comercial, fabricado pela Alfa Aesar, encontrando-se na fase gama, com 99,9 % de pureza e tamanho médio de partículas da ordem de 40 μm, segundo o fabricante. A área superficial específica deste suporte foi determinada através de análise de fisissorção de N₂ (método de B.E.T.) e é apresentada no Capítulo III. Nenhum tratamento prévio do suporte foi realizado. Este suporte foi escolhido para o presente trabalho por ser um sólido bastante estudado na literatura e ser não redutível, o que leva a um catalisador mais estável durante eventos de tratamento térmico.

O teor metálico nominal para todos os catalisadores é de 5 % em massa, considerado mínimo para se obter uma caracterização satisfatória dos sólidos. Este valor foi utilizado como base para todos os catalisadores estudados, sendo, no caso de catalisadores bimetálicos referente ao teor metálico total. Os sais metálicos precursores foram o cloreto de rutênio III hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), o cloreto de paládio II, o cloreto de ferro III hexahidratado e o cloreto de níquel II hexahidratado, todos fornecidos pela Aldrich Chemical Co., tendo 99,9 % de pureza; foram ainda utilizados o cloreto de platina II, fornecido pela Santa Cruz Biotechnology, com 99,9 % de pureza e o cloreto de cobalto II hexahidratado, fornecido pela Merck com 99,9 % de pureza.

Os metais básicos escolhidos são sugeridos por trabalhos que tratam da hidrogenação direta de aromáticos como eficientes para tal objetivo, ao mesmo tempo em que seu custo é relativamente mais baixo em comparação com os metais nobres. Dentre os metais básicos, destaca-se o emprego do níquel, mencionado em um grande número de trabalhos sobre hidrogenação do tolueno. A escolha dos metais básicos é justificada ainda com relação ao trabalho de RICHARD *et al.* (1996), que relaciona a atividade catalítica e a seletividade de catalisadores bimetálicos de Ru-M/C com a afinidade eletrônica dos metais básicos (M) que compõem tais catalisadores. O rutênio foi escolhido para este trabalho por ser, reconhecidamente em toda a literatura, o metal que leva aos maiores rendimentos de produtos intermediários de hidrogenação de aromáticos. Como forma de comparar o desempenho do rutênio, escolheram-se o paládio e a platina, metais também nobres e empregados por diversos autores em reações de hidrogenação.

2.1.1 – Preparação de catalisadores monometálicos por via úmida

A preparação dos catalisadores monometálicos por impregnação úmida se iniciou com a secagem prévia do sal precursor e dos suportes a 393 K (120 °C) por 24 h. As massas do sal precursor e do suporte foram pesadas, conforme o teor metálico pretendido (5 %) e alocadas em béqueres separados. Ao suporte foi adicionado um volume de 60 mL de água deionizada, sendo a suspensão resultante agitada por agitador magnético. Ao sal precursor foi adicionado um volume de água deionizada suficiente para sua diluição, aproximadamente 5 mL, sendo a solução resultante transferida para uma bureta de 10 mL e adicionada lentamente à suspensão do suporte.

Cabe ressaltar que os cloretos de Pd e Pt são insolúveis em água. Os sais precursores destes metais foram dissolvidos previamente em uma solução de água-régia (1 HCl : 1 HNO₃), sob agitação. A solução foi então aquecida até sua completa vaporização, restando no recipiente o metal ao qual foi adicionado água deionizada e seguiu-se o procedimento de adição à suspensão do suporte.

Após a adição do precursor, a suspensão foi aquecida até cerca de 353 K (80 °C) de modo a auxiliar o sal precursor em sua difusão nos poros do suporte. O pH desta suspensão, inicialmente ácido em razão da adição do sal precursor, foi ajustado para 10, valor acima do ponto isoelétrico do suporte, com a adição de uma solução 2,0 mol/L de NaOH. A suspensão permaneceu sob agitação e temperatura de 353 K (80 °C) por 15 minutos. A etapa de redução do metal foi realizada em seguida com a adição de H₂CO 37 % (Merck) à suspensão até que cessasse o surgimento de borbulhamento (desprendimento de CO₂). A suspensão permaneceu por mais 15 minutos sob agitação e temperatura de 353 K (80 °C). Por fim, a suspensão foi filtrada a quente em funil de Büchner e o sólido foi lavado com cerca de 100 mL de água deionizada até que sódio não fosse verificado em teste de chama e um teste com o reagente AgNO₃ não identificasse a presença de cloretos.

Os sólidos resultantes da filtração foram submetidos a uma secagem em estufa por cerca de 24 horas a 358 K (85 °C). Após esta secagem, o sólido se encontrava na forma de um agregado, sendo então submetido a uma desagregação em gral de ágata.

Os sólidos preparados por este procedimento não apresentam siglas. A partir destes sólidos, dois outros métodos de redução foram realizados.

Uma parte dos catalisadores já reduzidos por formaldeído foi submetido à redução *ex situ* sob fluxo de 40 mL/min de uma mistura contendo 2 % H₂ em N₂, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 773 K (500 °C) para catalisadores de metais básicos, de acordo com BACKMAN *et al.* (1998) e LINDFORS e SALMI (1993), e até 573 K (300 °C) para os catalisadores de Ru, Pd e Pt, todos permanecendo em suas respectivas temperaturas por 180 minutos, segundo recomendado por ZONETTI (2003). Após a redução, um fluxo de 60 mL/min de argônio foi utilizado para a passivação dos catalisadores, de forma a minimizar a oxidação dos metais por exposição ao ar quando de sua manipulação. Os catalisadores resultantes deste procedimento foram identificados com a sigla E, denotando que foram reduzidos *ex situ*.

Um terceiro grupo de catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos por H_2CO foi submetido a uma redução *in situ* previamente à reação catalítica. Para este procedimento, a massa de catalisador a ser utilizada na reação de hidrogenação do tolueno foi colocada no reator Parr, sem qualquer outro componente. Foram realizadas três purgas de N_2 e duas purgas de H_2 de forma a garantir que não houvesse oxigênio no interior do reator. O conjunto foi então aquecido desde a temperatura ambiente até 523 K (250 °C) e mantido sob 3 MPa de pressão de H_2 com agitação de 100 rpm, por 1 h. Tais condições foram determinadas de acordo com testes exploratório realizados previamente. Após este período, o hidrogênio presente no reator foi descartado e água destilada juntamente com o padrão interno de cromatografia foram adicionadas, tomando-se cuidado para evitar a entrada de oxigênio. A partir de então, o procedimento de reação, descrito na seção 2.3 foi seguido, assim como para todos os experimentos. Os catalisadores submetidos à redução *in situ* foram identificados com a sigla I.

Com o objetivo de investigar a influência das etapas da impregnação por via úmida sobre o desempenho do catalisador, dois sólidos à base de Ru foram especialmente preparados, sem a adição de NaOH para controle do pH e sem a adição de H_2CO , o que o torna não reduzido. Ambos os catalisadores foram monometálicos, de forma a não haver nenhuma outra influência que não fosse dos compostos presentes na preparação. Assim, o catalisador de Ru preparado sem o controle de pH recebeu o nome Ru/ Al_2O_3 -pH3, enquanto que o catalisador preparado sem a adição de formaldeído foi denominado Ru/ Al_2O_3 -NR. Ressalta-se que estes catalisadores não foram submetidos a nenhum outro tratamento.

2.1.2 – Preparação de catalisadores bimetálicos

A preparação dos catalisadores bimetálicos foi feita de acordo com o método de coimpregnação. Neste método, ambos os sais precursores dos metais que compõem o catalisador bimetálico foram adicionados simultaneamente, em forma de solução, à suspensão do suporte e o procedimento completo da impregnação úmida foi realizado, conforme descrito na seção anterior. Para os catalisadores bimetálicos foram estudados apenas dois tratamentos de redução: redução por H_2CO e redução *ex situ* sob fluxo de H_2 . A redução *in situ* não foi estudada nestes casos, uma

vez que não se observou grande efeito deste método em relação à redução por H_2CO , conforme apresentado posteriormente no Capítulo III.

A Figura 2.1 ilustra o procedimento de preparação por impregnação úmida empregado neste estudo, bem como os subsequentes tratamentos de redução que deram origem aos catalisadores.

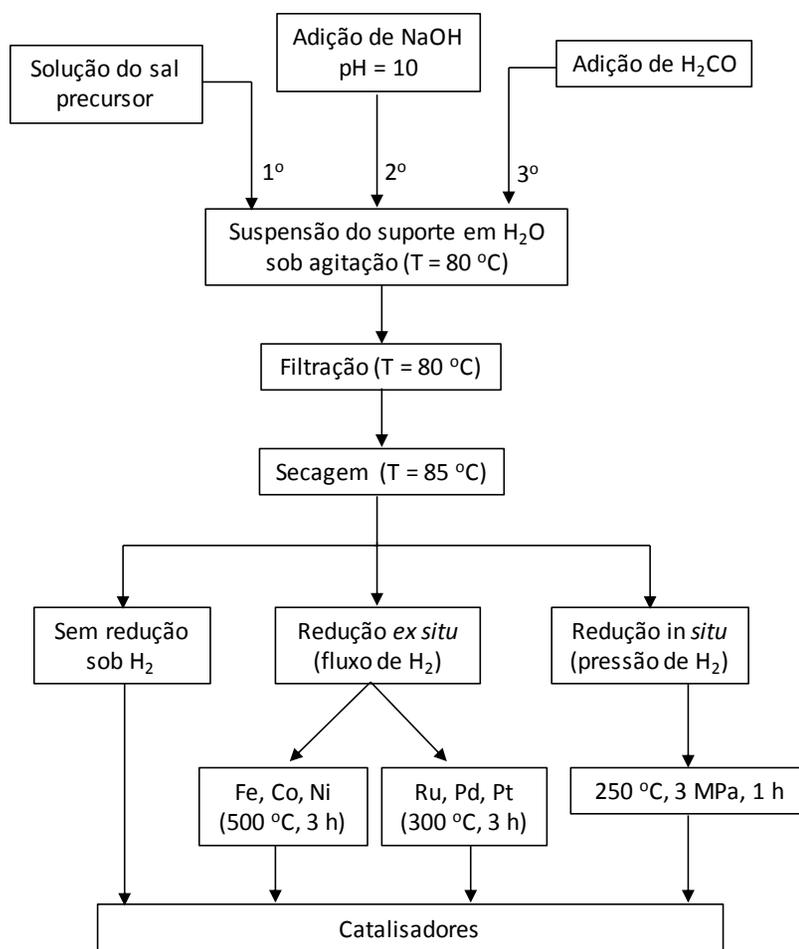


Figura 2.1 – Fluxograma ilustrativo da preparação dos catalisadores por impregnação úmida e subsequentes tratamentos de redução

A Tabela 2.1 apresenta as nomenclaturas dos catalisadores utilizados no presente trabalho.

Tabela 2.1 – Nomenclatura dos catalisadores preparados

Catalisador reduzido por formaldeído	Redução <i>ex situ</i>	Redução <i>in situ</i>
Fe/Al ₂ O ₃	-E	-I
Co/Al ₂ O ₃	-E	-I
Ni/Al ₂ O ₃	-E	-I
Ru/ Al ₂ O ₃	-E	-I
Pd/ Al ₂ O ₃	-E	-I
Pt/ Al ₂ O ₃	-E	-I
4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	-E	n.s.
4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	-E	n.s.
4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃	-E	n.s.
4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	-E	n.s.
3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	n.s.	n.s.
4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	-E	n.s.
3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	n.s.	n.s.
2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	n.s.	n.s.

n.s. = não submetido à este método de redução

E = sólido reduzido *ex situ*

I = sólido reduzido *in situ*

2.2 – Técnicas de Caracterização dos Sólidos

A caracterização possui um papel fundamental para conhecer melhor o catalisador, pois define as características físico-químicas do mesmo. A Tabela 2.2 apresenta as técnicas que foram utilizadas no presente estudo e o principal objetivo de cada uma.

Tabela 2.2 – Técnicas de caracterização dos sólidos

Técnica	Objetivo
Titulação Potenciométrica	Verificar o ponto isoelétrico (pI) do suporte Al ₂ O ₃
Adsorção de N ₂ (método de B.E.T.)	Determinar as áreas superficiais específicas do suporte Al ₂ O ₃ e dos catalisadores preparados
Microscopia eletrônica de varredura e Análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX)	Estudar a morfologia e composição química dos sólidos
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	Verificar a distribuição dos metais na superfície dos catalisadores e o tamanho das partículas de metal
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	Análise química da superfície dos catalisadores e identificação da natureza das espécies presentes
Redução à temperatura programada (TPR)	Estudar a formação da fase ativa dos catalisadores

2.2.1 – Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada neste trabalho para a determinação do ponto isoelétrico (pI) do suporte. O ponto isoelétrico, também chamado ponto de carga zero, é definido como sendo o pH em que a superfície do suporte possui carga neutra.

O suporte estudado, Al₂O₃, possui óxidos superficiais que, quando em contato com a água, tendem a polarizar e apresentar, conseqüentemente, uma eletrização superficial. Devido ao seu comportamento anfotérico, a natureza e a importância dessa carga elétrica superficial será função do pH da solução em que se encontram.

No caso de meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores para que atinja a neutralidade elétrica. Nesta situação, a partícula comporta-se como permutadora de ânions. Em meios básicos o inverso ocorre. A partícula fica carregada negativamente e envolvida por cátions, comportando-se como permutadora de cátions [BRUNELLE (1979)].

De acordo com estas informações, pode-se ponderar que exista um valor de pH para o qual a superfície da partícula estará eletricamente neutra. Tal valor de pH corresponde ao ponto isoelétrico.

O valor de pI é uma característica intrínseca do material e representa sua carga superficial global, só podendo ser alterado por algum tratamento, físico ou químico. Para o caso da preparação por impregnação úmida, o pI é um fator importante a ser determinado pois influi diretamente no íon adsorvido pelo suporte.

O método de titulação potenciométrica foi adaptado de STRELKO e MALIK (2002). Uma amostra do suporte, suspensa em 50 mL de solução de NaNO₃ 0,02 mol/L, foi titulada com uma solução de HCl 0,1 mol/L. O NaNO₃ foi usado como eletrólito para manter a força iônica constante e elevada, facilitando, conseqüentemente, a obtenção de valores de pH reproduzíveis. Este composto foi escolhido por apresentar íons monovalentes (Na⁺ e NO₃⁻) e por não serem especificamente adsorvidos [MARSH e WYNNE-JONES (1964)].

O procedimento foi realizado da seguinte maneira: 800 mg de alumina foram pesados em um béquer de vidro de 100 mL. Neste béquer contendo o suporte a ser caracterizado adicionaram-se 50 mL de solução de NaNO₃ 0,02 mol/L, visando manter a força iônica do meio aquoso constante e iniciou-se a agitação. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL, adicionou-se solução de NaOH 0,1 mol/L à suspensão do suporte até o pH 9,5. O pH de equilíbrio foi medido após adições de alíquotas de 0,25 mL de solução de HCl 0,1 mol/L até pH 3,0.

Por titulação de uma amostra em pH inicial igual a 9,5 com solução de HCl 0,1 mol/L, a carga superficial Q (em mol de cargas por grama) do sólido pode ser calculada em função do pH de acordo com a Equação 2.1.

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (2.1)$$

Nesta equação, C_A é a concentração de ácido forte adicionado, C_B é a concentração de base forte antes da titulação, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são respectivamente, as concentrações de hidroxilas e prótons livres de acordo com os valores de pH medidos, e a é a concentração da fase sólida em suspensão (g/L).

Um medidor de pH microprocessado de bancada (Marconi, modelo MA522) foi usado nas medidas de pH e o procedimento descrito acima foi realizado apenas para o suporte Al₂O₃.

2.2.2 – Adsorção de N₂ (Método de B.E.T.)

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção, ou adsorção física, ocorre quando um gás (o adsorbato) é posto em contato com um sólido (adsorvente), pelas forças de atração e repulsão intermolecular, que são responsáveis pela condensação de vapores e pelo desvio da idealidade dos gases reais.

Essa técnica se baseia em adicionar N₂ a um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra. Ambos os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (77 K, -196 °C) até atingirem a mesma pressão desejada, em um dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N₂ e, com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de N₂, até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Dentre os diferentes métodos de isotermas existentes, o presente estudo utiliza a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação para representar os dados experimentais [FIGUEIREDO e RIBEIRO (2007)]:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)P}{cV_mP_0} \quad (2.2)$$

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V; sendo assim, é possível plotar $\frac{P}{(P_0-P)}$ versus P ou versus P/P₀, e obter a equação da reta $y = a \cdot x + b$, com constantes a e b dependentes apenas das constantes V_m e C. Determina-se, então, a constante V_m e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) que são obtidas pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.3)$$

A técnica de adsorção de N₂ foi utilizada no suporte Al₂O₃ e nos catalisadores suportados preparados por impregnação úmida.

As amostras analisadas foram previamente secas a 473 K (200 °C) durante 24 horas. A adsorção de N₂ foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35 à 77 K (-196 °C), com dessorção realizada à temperatura de 298 K (25 °C), em um equipamento Tristar da

Micrometrics, modelo ASAP 2010 Chem., no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

2.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra, para sua interação e geração de elétrons secundários, ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário. Tais elétrons geram um contraste quanto à topografia da superfície dos catalisadores, fornecendo informações sobre as características das espécies metálicas, em relação à sua dispersão, tamanho dos componentes da amostra (suporte e espécies metálicas), morfologia do suporte, porosidade e problemas de sinterização [DEDAVID *et al.* (2007)].

Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo os estudos dos baixos relevos da superfície.

Para tanto, é necessário vaporizar uma fina camada de metal condutor sobre a amostra, por exemplo, o ouro ou o paládio, que aumentam a capacidade de reflexão de elétrons, atingindo-se ampliações de até 10^5 vezes, com ótima profundidade de foco. Enquanto isso, os elétrons de alta energia indicam variação de peso atômico das espécies da superfície, sendo utilizados para a análise espectrométrica de raios X (EDX). De uma forma geral, os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico são elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios X [DEDAVID *et al.* (2007)].

A etapa inicial da análise, a metalização do catalisador com ouro, consiste em recobrir as amostras com uma fina camada de átomos de ouro, empregando-se uma corrente de 3 mA, durante 180 segundos, de modo a obter uma espessura de filme de 92 Å. Após a metalização, as amostras são colocadas no porta-amostra do microscópio, onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são refletidos e formam a imagem da superfície e as emissões de raios X são utilizadas para a análise de EDX.

O equipamento utilizado foi um modelo LEO 440i da marca Leica. Os parâmetros para a análise de MEV foram vácuo de 10^{-5} bar, uma corrente de 600 pA e 20 kV, com foco de 25 mm e um I probe de 2,68 Å. Os sinais foram gerados de duas maneiras distintas: por excitação de raios

X contínuos e por meio da ionização de camadas internas, dando origem a emissão de raios X característicos. Essas radiações dão origem aos diferentes componentes do espectro de raios X, sendo um característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e um outro contínuo.

A microscopia eletrônica de varredura com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX), é também utilizada com o objetivo de determinar a composição química dos catalisadores de forma semi-quantitativa, bem como estudar a morfologia dos sólidos. Como exemplo, nos catalisadores de Ru/Al₂O₃, os elementos de interesse para determinação de composição são Al, Ru, O, Cl e Na, estes últimos elementos remanescentes do método de preparação. Nos catalisadores compostos por outros metais, os elementos de interesse são os mesmos, à exclusão do Ru e substituição pelos respectivos metais.

As análises de EDX foram realizadas com mapeamento elementar pontual (1.200 pA e 20 kV), para uma resolução do sistema 62 eV e com método quantitativo ZAF (2 interações), a partir das micrografias com ampliações de 1.500 vezes.

2.2.4 - Microscopia eletrônica de transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de $1,33 \cdot 10^{-9}$ MPa.

Segundo PADILHA (2000), um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Dentre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo

da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica [PADILHA (2000)].

As amostras utilizadas em MET devem apresentar espessura de 500 a 5.000 Å (dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada) e superfície limpa.

Ainda de acordo com PADILHA (2000), o contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão. Durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de sólido amorfo ocorre espalhamento dos elétrons em praticamente todas as direções. Este espalhamento é causado pela interação do elétron incidente com o núcleo dos átomos da amostra. Ele é tanto mais intenso quanto mais denso for o material, mais espessa a amostra e maior o número atômico do material da amostra. Enquanto que para sólidos amorfos é razoável supor uma distribuição uniforme de elétrons espalhados, para sólidos cristalinos a transparência a elétrons depende das condições de difração que diferem bastante conforme a direção. Quando um feixe de elétrons passa por uma lâmina de material cristalino, somente aqueles planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração.

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas em um microscópio Zeiss Libra 120 com câmera CCD Cantega 2k/Olympus e plataforma de aquisição iTEM. As amostras foram trituradas suavemente em almofariz e dispersas em água. A solução foi colocada em ultrassom por 10 minutos e deixada em repouso por mais 10 minutos. Uma gota da solução foi retirada e depositada em grades de cobre de 300 mesh, revestidas com parlódio e carbono. As grades foram secas em temperatura ambiente e examinadas em 80kV usando o filtro de energia em *zero loss*, 25 ou 30 eV e em 50 eV, sendo que as posições em energia 25 e 50 eV correspondem, respectivamente, ao primeiro e segundo plasmon.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada para avaliação do tamanho médio de partícula dos metais impregnados na superfície dos catalisadores, o que pode fornecer indicativos sobre a dispersão destes elementos nos sólidos estudados.

2.2.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) tem como principais características a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. A técnica é utilizada em diversas áreas, tais como, polímeros, adesão, corrosão, cristalização, semicondutores e catálise. Nesse último caso, a técnica de XPS é muito utilizada para obter informações sobre a superfície dos sólidos.

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X de energia conhecida, e a medida do número de elétrons característicos gerados pela interação do fóton com a matéria, em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular, onde seus picos possuem intensidades e energias características, que estão associadas à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais. Nesse caso, os elétrons gerados nas últimas camadas atômicas é que são detectados. Uma amostra com vários elementos fornece vários picos correspondentes a cada elemento, e a intensidade destes está associada à distribuição e dispersão dos elementos [HÜFNER (1995)].

A espectroscopia de fotoelétrons tem seus fundamentos no efeito fotoelétrico e consiste em irradiar uma amostra com raios X de energia conhecida, medindo-se a distribuição de energia cinética dos elétrons gerados na interação do fóton com a matéria. A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a conhecida energia do fóton incidente ($h\nu$) e da medida energia cinética dos elétrons que deixam a amostra (E_K), dada em primeira aproximação por:

$$E_K = h\nu - E_\beta - \varphi_S \quad (2.4)$$

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis, excitados pelos fótons de raios X, irão constituir o espectro de XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ($h\nu$) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação (E_β). Ainda, para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra, igualado à função trabalho do

espectrômetro (ϕ_s). Os elétrons que deixam a amostra, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia, são chamados de fotoelétrons. Os principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons são: a fonte de radiação, o analisador em energia dos elétrons, o detector de elétrons, os sistemas de vácuo e as unidades de controle e aquisição de dados [HÜFNER (1995)].

No estudo realizado, os espectros de XPS dos catalisadores foram obtidos com o objetivo de fazer uma análise química da superfície dos catalisadores e identificar a natureza das espécies presentes. Para tanto, utilizou-se um analisador esférico VSW HA-100, com um ânodo de alumínio (Al K_{α} , $h_{\nu} = 1.486,6$ eV), onde é incidida uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au 4f^{7/2}. A pressão empregada durante a análise é inferior a 2.10^{-13} MPa. Para correções das energias de ligação, a linha Al 2p, de energia de ligação de 74,0 eV, foi usada como referência.

2.2.6 – Redução à temperatura programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos. A técnica tem em seu fundamento a medida do consumo de hidrogênio (agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla hidrogênio/gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos de hidrogênio, mediante a um detector de termocondutividade.

Um esquema representativo da aparelhagem é apresentado na Figura 2.2.

O princípio de funcionamento é muito simples e consiste em um reator em quartzo em forma de “U”, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H₂ consumido durante a redução. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido.

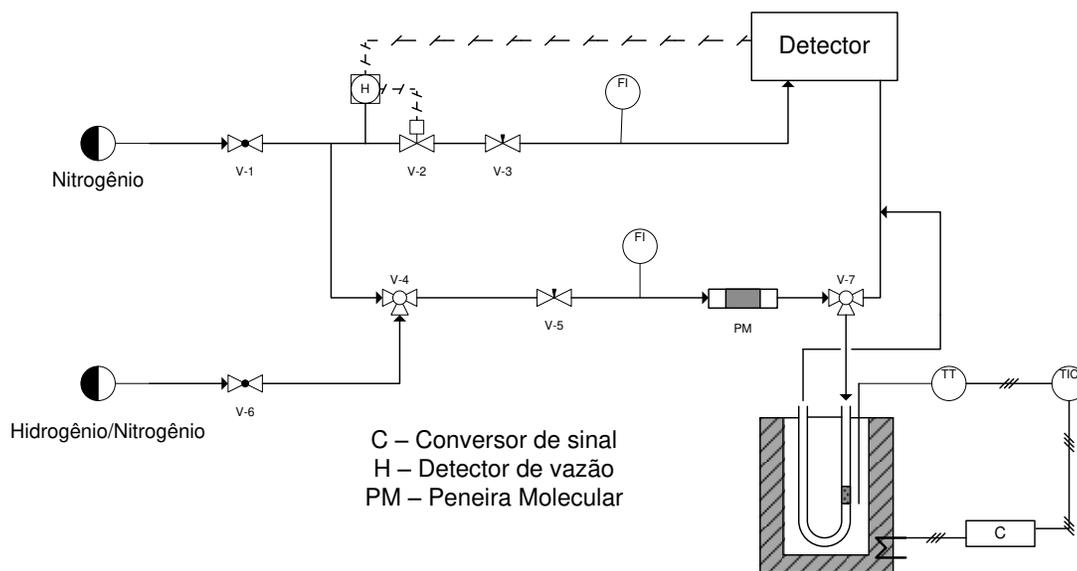


Figura 2.2 – Fluxograma da instalação experimental para TPR

No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:



Como o hidrogênio é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mistura H₂/gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio. Através da área desse pico, pode-se calcular o consumo de hidrogênio gasto na redução do metal ou de outra espécie redutível presente na amostra.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, quanto para o estudo do próprio mecanismo da redução. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação do perfil de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra. No segundo caso geralmente, trata-se de uma etapa básica na geração do catalisador ativo, a partir de seu precursor.

Todos os catalisadores preparados foram analisados por TPR, para observação da formação das fases ativas em função do método de redução. As condições de análise dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições experimentais do procedimento de TPR

Gás redutor	Mistura de 10 % H ₂ em Ar
Fluxo de gás redutor	50 mL/min
Faixa de temperatura	298 K a 573 K (25 a 300 °C) - metais nobres 298 K a 1073 K (25 a 800 °C) – metais básicos
Taxa de aquecimento	10 K/min
Massa de catalisador	50 mg

2.3 – Testes catalíticos

2.3.1 – Hidrogenação do tolueno

Os catalisadores preparados pelo método descrito anteriormente foram avaliados na reação de hidrogenação do tolueno com o intuito de verificar o desempenho de cada sólido e os efeitos da natureza dos metais, de suas associações e dos métodos de redução na atividade catalítica destes materiais, visando avaliar a conversão do tolueno em termos de seletividade e rendimento de metilcicloexano e metilcicloexeno.

O sistema reacional consiste de um reator Parr do tipo *slurry*, com capacidade de 300 mL, no qual é adicionado o catalisador, o padrão interno do cromatógrafo (n-heptano) e a água, que serve de interface para o contato do tolueno, catalisador e hidrogênio. Um esquema da montagem experimental deste sistema é apresentado na Figura 2.3.

De acordo com os objetivos deste trabalho, os testes catalíticos de hidrogenação do tolueno seguiram duas etapas. Primeiramente, todos os catalisadores monometálicos, preparados de acordo com os métodos de redução já descritos foram avaliados, com respeito à atividade

catalítica e, em segundo plano, à seletividade para o composto parcialmente hidrogenado, o metilcicloexeno.

Cabe ressaltar que um conjunto especial de testes foi realizado, apenas com catalisadores monometálicos de rutênio, com o intuito de se conhecer melhor os efeitos das etapas de preparação do catalisador por via úmida e da redução por formaldeído.

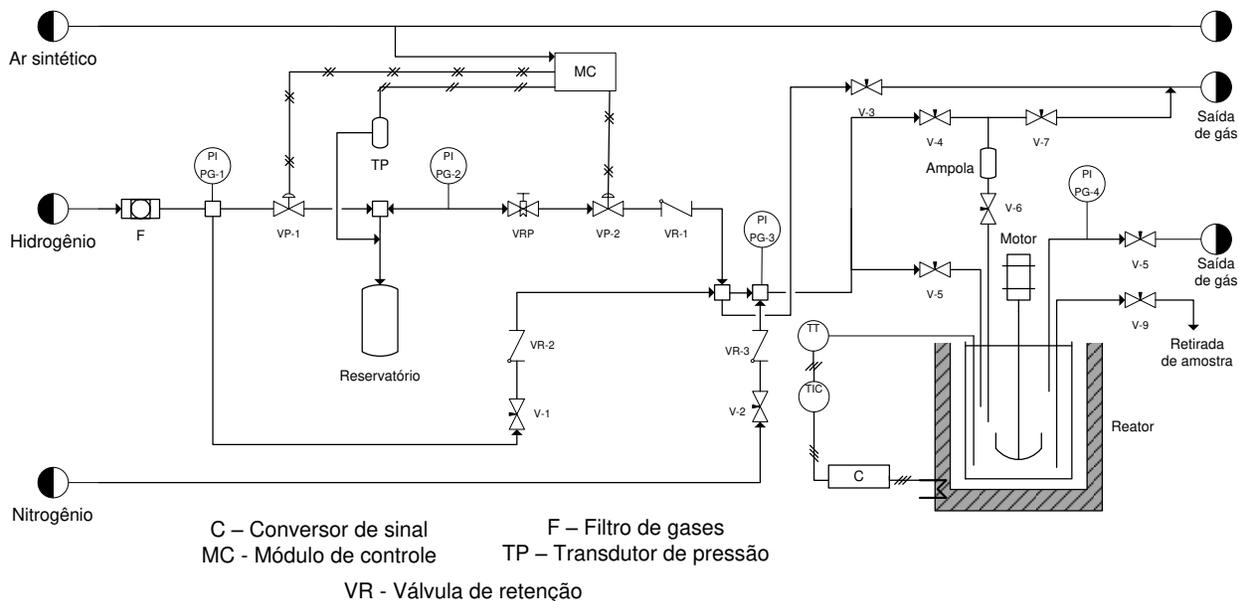


Figura 2.3 – Fluxograma do reator Parr para a hidrogenação do tolueno

Em um segundo momento, de acordo com os resultados obtidos para os catalisadores monometálicos, determinou-se a composição do conjunto de catalisadores bimetálicos a ser avaliado. Nesta etapa apenas dois métodos de redução foram empregados, tendo-se em vista os efeitos observados para os catalisadores monometálicos. O objetivo da preparação de catalisadores bimetálicos foi associar as qualidades dos metais básicos e nobres de forma a obter uma sinergia entre eles que levasse a melhores desempenhos catalíticos.

Conforme observado por SUPPINO (2010) e outros autores [SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), FAN *et al.* (2008b), SPINACE e VAZ (2003)] no estudo da hidrogenação parcial do benzeno, alguns solventes orgânicos podem ser utilizados como aditivos ao meio reacional e elevar o rendimento do produto intermediário da hidrogenação de aromáticos. Assim, tomando-se por base os resultados obtidos por SUPPINO (2010), monoetilenoglicol e monoetanolamina, ambos fornecidos pela Merck com 99 % de pureza. As quantidades adicionadas foram, 9 mL para monoetilenoglicol e 500 ppm para a monoetanolamina, também

segundo o estudo já realizado por SUPPINO (2010), que otimizou o volume destes aditivos na reação de hidrogenação do benzeno. Nestes casos, de forma a manter o volume reacional constante, uma parte da água foi removida do sistema. A Tabela 2.4 reúne as principais propriedades físico-químicas dos aditivos testados. Com relação à solubilidade, como não há medição para todos os solventes, considera-se solúvel um solvente cuja solubilidade em outro líquido é 100 % em massa.

Tabela 2.4 – Propriedades físico-químicas dos solventes

Solvente	Sigla	M _{molar} (g/mol)	T _b (K)	T _b (°C)	Solubilidade a 298 K (25 °C)*	
					água	benzeno
Monoetilenoglicol	MEG	62	470	197	Solúvel	0,16 g/ 100 mL
Monoetanolamina	MEA	61	443	170	Solúvel	0,013 g/100 mL

M_{molar} = Massa molar

T_b = Temperatura de ebulição

* Fonte: www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp

O procedimento experimental para a operação do reator Parr foi o mesmo para todos os experimentos e tem início com a purga do sistema com nitrogênio e, em seguida, com hidrogênio para a completa remoção do oxigênio. A pressão no reator é mantida constante no decorrer da reação, ou seja, o consumo de hidrogênio é compensado através de um tanque pulmão com pressão de H₂ superior à do reator. A temperatura dos testes catalíticos é monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o objetivo de evitar a limitação da reação por transferência de massa externa, o sistema é mantido sob agitação constante, regulada através de um sistema de agitação mecânica. Devido ao tamanho das partículas dos catalisadores, admite-se que limitações à transferência de massa interna são desprezíveis frente em relação à limitação difusional externa.

Após as mencionadas purgas do sistema, os catalisadores, juntamente com a água e o padrão interno de cromatografia são mantidos sob agitação por 45 minutos à temperatura da reação e com metade da pressão de hidrogênio que será utilizada na hidrogenação. Esta etapa é realizada com o propósito de estabilizar as fases ativas dos metais, que podem ter sofrido oxidação parcial quando da exposição ao ar atmosférico em decorrência de sua manipulação. Em seguida, a válvula de admissão do reagente é aberta, permitindo a passagem do tolueno (Merck, 99 % pureza) rapidamente para o reator. A pressão do sistema é, então, aumentada e a reação tem

início. As condições de pressão, temperatura e agitação que serão utilizadas estão em conformidade com os estudos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp [MERTZWEILLER *et al.* (1994)] e são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Condições da reação de hidrogenação do tolueno

Volume de água	30 mL
Volume de tolueno	25 mL
Volume de n-heptano	5 mL
Volume do meio reacional	60 mL
Massa do catalisador	300 mg
Taxa de agitação	1.000 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura da reação	373 K (100 °C)

2.3.2 - Hidrogenação de mistura de aromáticos

Conforme observado no Capítulo I, é comum na indústria química a presença de misturas de aromáticos com múltiplas substituições em seu anel [TOPPINEN *et al.* (1997b) e LIN e VANNICE (1993)]. A hidrogenação eficiente destas misturas é mais um dos desafios do projeto de catalisadores, uma vez que pesquisas geralmente são direcionadas apenas a um tipo específico de aromático.

Portanto, alguns testes foram feitos com os catalisadores mono e bimetálicos mais ativos, com base nos resultados obtidos na reação de hidrogenação do tolueno, para a hidrogenação de uma mistura contendo benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno, todos fornecidos pela Merck com 99 % de pureza. O objetivo neste estudo foi de verificar a influência da substituição em termos de número e posição sobre a atividade catalítica.

Apesar de pesquisas com o benzeno serem continuamente desestimuladas, devido a seu caráter cancerígeno, optou-se por utilizar este composto no presente trabalho como forma de também eliminar amostras remanescentes de pesquisas anteriores do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC).

Para a realização destes testes o mesmo reator Parr foi utilizado, seguindo o procedimento experimental detalhado na seção anterior. A mistura de aromáticos, denominada BTX (benzeno-tolueno-xilenos), foi preparada de forma a se garantir que os quatro componentes tivessem o mesmo número de moles. Deste modo, garante-se que os efeitos observados são apenas devido à estrutura molecular dos compostos, e a quantidade de moléculas não influencia na ordem da hidrogenação. As condições empregadas para os testes de hidrogenação da mistura BTX são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Condições da reação de hidrogenação da mistura BTX

Volume de água	30 mL
Volume de benzeno	5,09 mL
Volume de tolueno	6,05 mL
Volume de o-xileno	6,86 mL
Volume de p-xileno	7,00 mL
Volume de n-heptano	5 mL
Volume do meio reacional	60 mL
Massa do catalisador	300 mg
Taxa de agitação	1.000 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura da reação	373 K (100 °C)

2.3.3 – Análise do meio reacional por cromatografia gasosa

A técnica utilizada para a análise do meio reacional é a Cromatografia à Gás. A Cromatografia à Gás (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido

com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia à Gás de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são a solubilidade na fase estacionária, na qual quanto maior a solubilidade de um constituinte, mais lentamente ele caminha pela coluna, e a volatilidade, pois quanto mais volátil a substância, maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

Para este trabalho, amostras do meio reacional foram coletadas, em intervalos de tempo regulares, para a determinação da concentração de produtos e reagentes no decorrer da reação. Estes intervalos foram definidos de acordo com a taxa de consumo de hidrogênio, mensurada também por um sensor de pressão (HI Tecnologia, modelo Novus) acoplado ao reator. As amostras coletadas foram submetidas a quantificações através de cromatografia gasosa, em um cromatógrafo modelo HP 5890 series II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. É importante ressaltar que o método cromatográfico utiliza análise *split*, no qual uma fração da amostra injetada é descartada, devido à alta concentração dos componentes. As condições de análise são apresentadas na Tabela 2.7.

Os resultados obtidos por estas análises permitem determinar as concentrações de metilcicloexano e metilcicloexeno ao longo da reação de conversão do tolueno, levando ao cálculo do rendimento de metilcicloexeno, bem como da taxa inicial de reação e da seletividade inicial de metilcicloexeno.

Com relação à hidrogenação da mistura BTX, foram determinadas as concentrações de benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno, assim como seus produtos de hidrogenação. Tais resultados levaram aos cálculos de conversão, rendimento e taxa inicial das reações.

Tabela 2.7 – Condições de análise por cromatografia à gás

Temperatura média da coluna	313 K (40 °C)
Temperatura do vaporizador	523 K (250 °C)
Temperatura do detector	523 K (250 °C)
Volume de amostra injetado	0,1 µL
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-heptano (Merck, 99 % pureza)
Tempo de análise	7,5 minutos (hidrogenação do tolueno) 15 minutos (hidrogenação da mistura BTX)
Pressão na coluna	0,1 MPa (15 psi)
Vazão de <i>split</i>	80 mL/min
Razão de <i>split</i>	61,5

2.3.4 - Determinação da taxa inicial de reação

A determinação da cinética da reação de hidrogenação do tolueno foi feita com base no esquema reacional adotado para a hidrogenação do benzeno, apresentado na Figura 1.1. A reação de hidrogenação do benzeno é mais amplamente estudada do que a reação de hidrogenação do tolueno e ambas apresentam similaridades que permitem afirmar que o equacionamento cinético é equivalente. JOHNSON e NOWACK (1975) propuseram, considerando que a reação de hidrogenação parcial do benzeno ocorre de modo irreversível, que as taxas de reação são de primeira ordem para as reações envolvendo o intermediário (r_1 e r_2) e de ordem zero para a hidrogenação direta (r_3).

Assim, as equações para as taxas de reação do tolueno (C_7H_8) e do metilcicloexeno (C_7H_{12}) seriam respectivamente as Equações 2.6 e 2.7, nas quais (C_7H_8) e (C_7H_{12}) representam as concentrações molares de tolueno e metilcicloexeno.

$$\frac{-d(C_7H_8)}{dt} = k_1(C_7H_8) + k_3 \quad (2.6)$$

$$\frac{d(C_7H_{12})}{dt} = k_1(C_7H_8) - k_2(C_7H_{12}) \quad (2.7)$$

A constante k_1 representa a constante da taxa aparente de reação do tolueno para a formação de metilcicloexeno na fase orgânica. Por sua vez, a constante k_2 é a constante da taxa aparente de hidrogenação do metilcicloexeno para formação do metilcicloexano. Finalmente a constante k_3 , é a constante da taxa aparente da hidrogenação direta do tolueno a metilcicloexano.

Para o modelo baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.1), a constante k_1 é a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno, a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador e sua transferência de massa até a fase orgânica. A constante k_2 , por sua vez, representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do cicloexeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do cicloexeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e a transferência de massa do cicloexano para a fase orgânica. Já a constante k_3 , representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexano, a reação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e sua transferência para a fase orgânica.

A taxa inicial de reação (atividade catalítica inicial) expressa o consumo de tolueno no início da reação, podendo ser calculada através do consumo dos reagentes (tolueno ou hidrogênio) ou da determinação das constantes cinéticas [MOURA (1998)].

No presente estudo, para determinar a taxa inicial de reação, tomaram-se os valores de taxa instantânea calculados para cada ponto experimental, de acordo com a concentração de tolueno obtida através de análise de cromatografia gasosa. Através de um ajuste linear destas taxas instantâneas, preferivelmente para valores próximos ao início da reação, foi obtido o coeficiente linear da reta, considerado o valor da taxa inicial da reação.

2.3.5 – Cálculos da conversão de tolueno, seletividade e rendimento de metilcicloexeno

A conversão de tolueno (X) é definida como a fração molar de tolueno que reagiu, expressa pela Equação 2.8, onde $(C_7H_8)^0$ corresponde à concentração molar inicial de tolueno e (C_7H_8) a concentração molar de tolueno em um determinado tempo

$$X = \frac{(C_7H_8)^0 - (C_7H_8)}{(C_7H_8)^0} \quad (2.8)$$

A seletividade de metilcicloexeno pode ser expressa para qualquer conversão X, a partir da Equação 2.9.

$$S = \frac{\Delta(C_7H_{12})}{\Delta(C_7H_8)} \quad (2.9)$$

O rendimento de metilcicloexeno (R), também pode ser expresso para qualquer conversão, através da Equação 2.10.

$$R = \frac{\Delta(C_7H_{12})}{(C_7H_8)^0} \quad (2.10)$$

Assim definidos, o rendimento e a seletividade estão relacionados através da Equação 2.11.

$$R = S.X \quad (2.11)$$

Os dados obtidos para a evolução do rendimento de metilcicloexeno ao longo da reação de hidrogenação do tolueno foram tratados de modo a obter curvas comparativas entre os catalisadores. Para isso foi realizada a interpolação entre os resultados obtidos a partir da análise cromatográfica. Uma planilha foi construída onde se calculou o rendimento de produto para uma determinada conversão de tolueno. Essa representação gráfica permite realizar a devida comparação entre os catalisadores, em condições de isoconversão.

Capítulo III

Características dos sólidos

As caracterizações físicas e químicas às quais os sólidos foram submetidos permitiram obter informações sobre o ponto isoelétrico do suporte, características texturais e morfológicas, composição química total e de superfície, bem como sobre a formação da fase ativa dos catalisadores compostos por metais básicos e nobres. A influência dos tratamentos de redução sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores também foi observada.

Neste Capítulo, os resultados obtidos na caracterização dos sólidos estudados são apresentados e discutidos.

3.1 – Afinidade de prótons e ponto isoelétrico do suporte

Os catalisadores estudados neste trabalho foram preparados pela técnica de impregnação por via úmida, na qual uma das variáveis fundamentais é o pH do meio de preparação. O valor do pH da suspensão do suporte deve ser controlado de modo que favoreça a aproximação de cátions ($M^{\delta+}$) no sentido das partículas de suporte, promovendo uma maior deposição do metal proveniente do sal precursor. Como o óxido de alumínio é considerado um sólido anfotérico, é necessário determinar o pH em que a soma das cargas em sua superfície é nula. A partir deste pH, denominado ponto isoelétrico (pI), valores crescentes favorecem a aproximação de cargas positivas, enquanto que valores decrescentes favorecem a aproximação de cargas negativas.

Desta forma, através da técnica de titulação potenciométrica, foram obtidas as curvas de afinidade de prótons para o suporte Al_2O_3 (Figura 3.1). A curva descreve a quantidade de prótons adsorvidos (Q) em função do pH do meio. Valores positivos indicam a retenção de prótons, enquanto que valores negativos indicam a liberação de prótons ou ligação de íons hidroxila.

A titulação potenciométrica do suporte foi feita em duplicata, como se pode observar na Figura 3.1. Os pontos isoelétricos foram muito próximos entre as amostras 1 e 2 (6,20 e 6,08, respectivamente). Assim, tomando-se a média entre os pontos, obteve-se como pI da alumina o

valor de 6,14. Segundo KOSMULSKI (2009) o ponto isoelétrico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está localizado entre os pH 7 e 8.

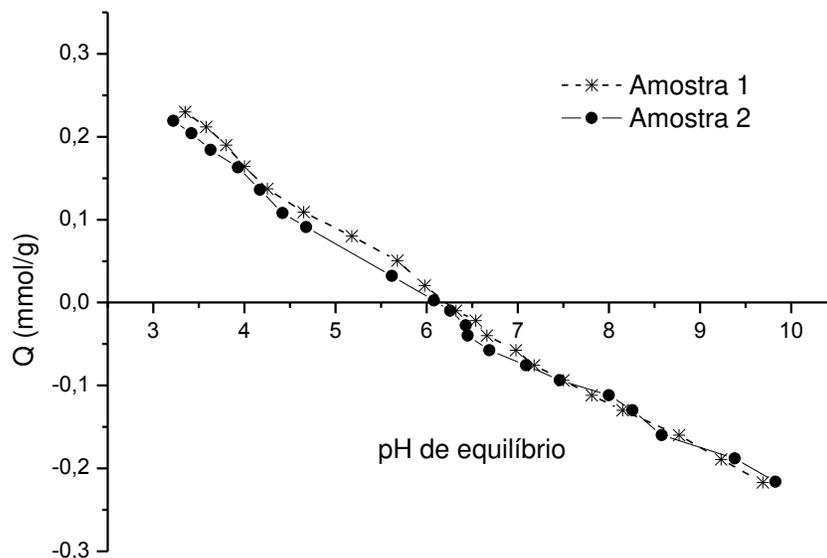


Figura 3.1 - Afinidade de prótons para o suporte Al_2O_3

Desta forma, o pI obtido experimentalmente apresenta um desvio do valor que consta na literatura, o que pode ser devido à fabricação do sólido e mesmo ao erro experimental da técnica, que é bastante sensível ao volume na titulação.

Em um recente estudo, ZANUTELLO (2013) observou que catalisadores de Ni apresentaram maior teor mássico do metal quando preparados em pH acima do ponto isoelétrico. Já para o caso do Ru, de acordo com os resultados de GANZAROLI *et al.* (2011) e ZANUTELLO (2013), aparentemente um pH próximo do ponto isoelétrico do suporte resulta em uma adsorção eficiente do metal.

Portanto, como no presente trabalho são preparados catalisadores tanto de metais básicos quanto nobres, adotou-se o valor de pH igual a 10, bem acima do ponto isoelétrico do suporte, de modo a se maximizar o favorecimento à adsorção de cátions de todos os metais estudados.

3.2 – Características texturais e morfológicas dos sólidos

Objetivando estudar as características texturais e morfológicas dos sólidos empregados neste estudo (suportes e catalisadores), aplicaram-se as técnicas de fisissorção de N₂ (método de B.E.T.), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A fisissorção de N₂ (método de B.E.T.) foi utilizada para a determinação da área superficial específica tanto do suporte quanto dos catalisadores. Particularmente, objetivou-se identificar uma alteração na área específica ocasionada pela impregnação dos metais, no caso de catalisadores monometálicos e bimetálicos. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Área superficial específica (S_g), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) para o suporte e catalisadores

	Sólido	S _g (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
	Al ₂ O ₃	97	0,24	98
monometálicos	Fe/Al ₂ O ₃	109	0,27	99
	Co/Al ₂ O ₃	99	0,24	99
	Ni/Al ₂ O ₃	116	0,24	102
	Ru/Al ₂ O ₃ -NR	105	0,24	92
	Ru/Al ₂ O ₃ -pH3	102	0,24	99
	Ru/Al ₂ O ₃	105	0,26	97
	Pd/Al ₂ O ₃	99	0,24	98
	Pt/Al ₂ O ₃	99	0,25	99
bimetálicos	4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	107	0,24	90
	4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	102	0,23	92
	4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃	83	0,21	82
	4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	105	0,23	88
	3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	102	0,23	88
	4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	94	0,23	98
	3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	98	0,24	97
	2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	101	0,25	96

Os resultados da análise de fisissorção de N_2 evidenciam um aumento na área superficial específica para praticamente todos os catalisadores, sejam eles mono ou bimetálicos. Conforme sugerido por KAWI *et al.* (2001), este aumento pode ser atribuído à formação de hidróxidos de metais durante a impregnação úmida. De fato, pesquisas recentes [SUPPINO (2010), ZANUTELLO (2013)] têm apresentado resultados condizentes com esta hipótese, em que se verificam aumento na área superficial específica em conjunto com hidróxidos dos metais estudados.

Conforme visto na Tabela 3.1, os resultados para os catalisadores Ni/Al_2O_3 e $4Ru-1Ni/Al_2O_3$ se destacam dos demais. No caso do catalisador monometálico de Ni, o aumento na área superficial específica foi o mais expressivo. A análise deste sólido via microscopia de transmissão, detalhada posteriormente, indica que o metal se apresenta na forma lamelar. Além disso, resultados de XPS, também discutidos posteriormente neste Capítulo, sugerem que na superfície deste sólido coexistam espécies de cloreto e hidróxido de Ni. A presença destas espécies pode ser responsável pelo resultado obtido para este catalisador. Já a preparação do catalisador bimetálico $4Ru-1Ni/Al_2O_3$ resulta numa diminuição na área superficial específica, em comparação com o suporte. De acordo com o resultado de XPS, neste sólido não foram observadas energias de ligação relativas ao $Ni(OH)_2$, mas sim ao NiO, além de Ru^0 . Assim, pode-se supor que a diminuição na área superficial específica deste sólido esteja relacionada com a formação do óxido de Ni durante a preparação do catalisador, que possivelmente bloquearia uma parte dos poros do suporte. Com efeito, MOURA *et al.* (2007) observaram uma diminuição na área superficial específica em sólidos quando da decomposição do hidróxido de lantânio para a formação do óxido correspondente.

Com relação ao volume total de poros e diâmetro médio destes, nota-se que a impregnação dos metais nos catalisadores não induziu efeitos significativos nestas propriedades.

Os catalisadores suportados em alumina foram estudados através de microscopia eletrônica de varredura, com o propósito de verificar se a impregnação dos metais leva a alguma alteração na morfologia das partículas de alumina. Na Figura 3.2 é apresentada a micrografia do suporte, obtida pela técnica de MEV.

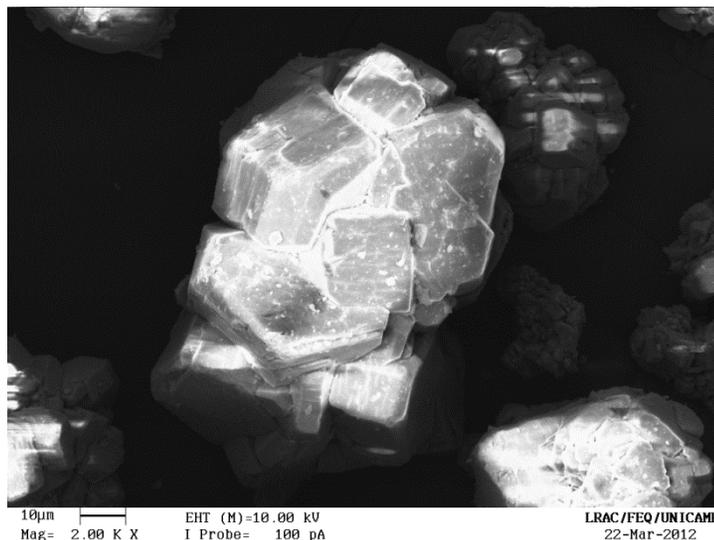


Figura 3.2 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000 vezes do suporte Al_2O_3

Analisando a Figura 3.2, observa-se que a alumina se apresenta em partículas amorfas e lisas. As micrografias dos outros sólidos foram semelhantes a esta, indicando que não se observam alterações morfológicas significativas induzidas pela impregnação dos metais.

De acordo com BU *et al.* (2007), uma das vantagens do método de impregnação úmida é a obtenção de catalisadores cujas partículas de metal são menores e, conseqüentemente mais dispersas, em comparação com o método de impregnação incipiente. Assim, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada com o objetivo de se avaliar o tamanho das partículas de metal de alguns catalisadores, em função do método de redução empregado.

É preciso ressaltar que, nas condições em que a análise foi realizada, não se pode diferenciar as partículas de metal em estado elementar das partículas de metal em espécies de cloreto, hidróxido ou óxidos. Conforme foi observado na análise de XPS, discutida mais à frente neste Capítulo, os catalisadores de metais básicos apresentam em suas superfícies uma mistura entre estas espécies. Assim, o diâmetro de partícula considerado nestes casos não pode ser diretamente relacionado às partículas de metal em estado zero. Portanto, na análise destes resultados de microscopia de transmissão, esta propriedade será tratada por diâmetro médio das partículas do metal, indiferentemente de sua espécie. Já no caso dos catalisadores de metais nobres, há a predominância de espécies metálicas em suas superfícies, sendo, portanto, correto relacionar o tamanho de suas partículas à dispersão metálica.

Os resultados desta análise, na qual, para determinação do tamanho médio, se considerou que as partículas apresentam geometria esférica, são apresentados na Tabela 3.2, onde também constam as temperaturas de sinterização dos metais. Este parâmetro, também conhecido como temperatura de Tamman, é estimado como a metade da temperatura de fusão do respectivo metal [FIGUEIREDO e RIBEIRO (2007)].

Tabela 3.2 – Diâmetro médio das partículas de metal (d_p), desvio padrão da amostra e Temperatura de Tamman dos metais (T_{Tamman})

	Sólido	d_p (nm)	Desvio Padrão (nm)	T_{Tamman} (K)	T_{Tamman} (°C)
monometálicos	Fe/Al ₂ O ₃	4,4	1,5	1043	770
	Fe/Al ₂ O ₃ -E	8,4	1,9		
	Fe/Al ₂ O ₃ -I	5,7	1,0		
	Co/Al ₂ O ₃	3,1	0,9	1020	747
	Co/Al ₂ O ₃ -E	7,7	2,2		
	Ni/Al ₂ O ₃	7,0	0,7	1011	728
	Ru/Al ₂ O ₃ -NR	5,8	1,0	1523	1.250
	Ru/Al ₂ O ₃	6,2	0,7		
	Ru/Al ₂ O ₃ -E	4,6	0,8		
	Ru/Al ₂ O ₃ -I	4,6	1,3		
	Pd/Al ₂ O ₃	6,1	1,9	1051	778
	Pd/Al ₂ O ₃ -E	29	13		
	Pd/Al ₂ O ₃ -I	10	2,0		
	Pt/Al ₂ O ₃	3,3	0,7	1159	886
bimetálicos	3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	2,1	0,3	---	---
	4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	5,3	1,5	---	---
	3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	1,6	0,4	---	---
	2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	2,8	0,8	---	---

De uma forma geral, é possível observar que a natureza do metal tem influência no tamanho das partículas obtidas pelo método de impregnação úmida. Desta forma, nota-se que para os catalisadores monometálicos reduzidos apenas com formaldeído, o diâmetro médio das partículas de metal segue a seguinte ordem: Ni > Ru ≈ Pd > Fe > Co > Pt. Além disso, a associação entre Ru e Pd ou Pt conduz à obtenção de partículas cujos tamanhos são menores que

as presentes nos respectivos catalisadores monometálicos, o que pode indicar a ocorrência de um efeito sinérgico entre os metais.

Com respeito ao efeito dos tratamentos de redução, nos catalisadores monometálicos de Fe observa-se um aumento no diâmetro médio das partículas do metal, em relação ao catalisador reduzido apenas com formaldeído. No caso da redução *ex situ*, conduzida sob fluxo de H₂, as partículas de Fe foram aproximadamente duas vezes maiores, apresentando alto desvio padrão, o que indica larga distribuição dos tamanhos de partícula. Este resultado pode ser devido à elevada temperatura empregada para a redução do catalisador Fe/Al₂O₃-E. Apesar da temperatura de sinterização, ou temperatura de Tamman, do Fe ser mais elevada (1043 K – 770 °C) que a empregada na redução (773 K – 500 °C), é possível que tenha ocorrido um aumento na mobilidade das partículas de Fe, o que caracteriza o fenômeno de coalescência. Mesmo quando a redução foi realizada em condições mais brandas (*in situ*, a 523 K – 250 °C), observou-se um ligeiro aumento no tamanho das partículas de Fe, porém o desvio padrão foi significativamente menor.

Pode-se associar ainda o tamanho de partícula do metal à espécie observada em sua superfície, segundo análise de XPS detalhada posteriormente. As energias de ligação do metal nestes catalisadores indicam que enquanto no sólido reduzido apenas por formaldeído coexistem FeCl₃ e Fe(OH)₃, no catalisador reduzido *ex situ* se encontrem espécies metálicas de Fe. Assim, pode-se supor que o aumento no tamanho de partícula esteja associado à redução do metal.

De forma semelhante, para os catalisadores de cobalto, um maior tamanho de partícula foi obtido com a redução *ex situ*. Análises de superfície destes catalisadores indicam que nos dois casos (redução por formaldeído e *ex situ*) a energia de ligação identificada pode ser associada ao Co(OH)₂. No entanto, através estudo da formação das fases ativas apresentado mais adiante, observa-se que o método de redução *ex situ* diminui ligeiramente o consumo de H₂ requerido para a completa redução do metal. Deste modo, é possível que, a exemplo do que ocorre com os catalisadores de Fe, o aumento no tamanho de partícula de Co esteja associada à eliminação de parte do Co(OH)₂.

O metal no catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou morfologia muito diferente do observado para os outros sólidos. Sua micrografia, apresentada na Figura 3.3, mostra que este metal está em forma lamelar, o que pode ser devido à predominância de espécies NiCl₂, conforme observado por análise XPS e discutido posteriormente. Neste caso, para o cálculo do diâmetro médio das

partículas, foram consideradas as poucas partículas aproximadamente esféricas encontradas na análise.

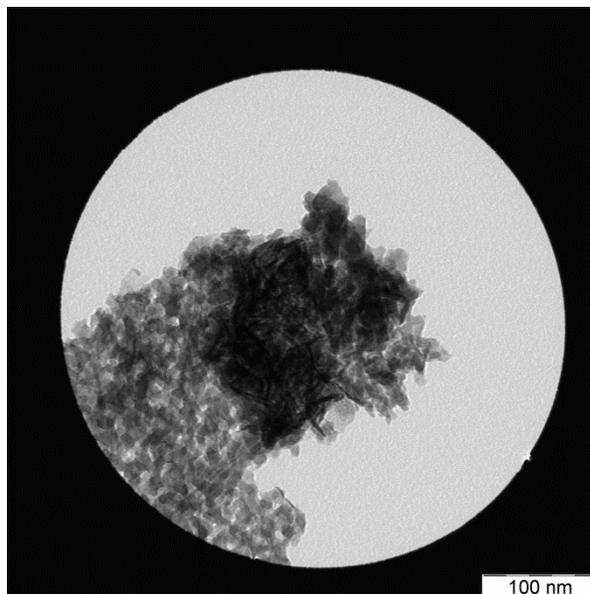


Figura 3.3 – Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/Al₂O₃

Com relação aos catalisadores de rutênio, nota-se que o sólido não reduzido (Ru/Al₂O₃-NR) apresenta um diâmetro médio de partícula do metal bem próximo ao obtido para os catalisadores submetidos aos diferentes métodos de redução. Apesar de o diâmetro médio de partículas ser maior no catalisador Ru/Al₂O₃ (6,23 nm), o desvio padrão indica que a amostra é mais homogênea. Os tratamentos de redução aos quais os catalisadores foram submetidos diminuiram ligeiramente o tamanho das partículas do metal, porém a distribuição destas é mais heterogênea. Estes resultados sugerem que o tratamento de redução apresenta pouca influência sobre o tamanho das partículas para este metal.

O efeito mais pronunciado dos tratamentos de redução sobre o tamanho das partículas metálicas foi observado para os catalisadores de Pd. Como pode ser visto na Tabela 3.2 e na Figura 3.4, o diâmetro médio das partículas de Pd aumentou com o emprego de tratamentos de redução, chegando a ser até 4,7 vezes maior (catalisador Pd/Al₂O₃-E) em relação ao catalisador Pd/Al₂O₃. Além disso, o catalisador Pd/Al₂O₃-E, reduzido *ex situ*, apresentou elevado desvio padrão, evidenciando a heterogeneidade das partículas metálicas. Este resultado pode indicar a ocorrência de sinterização das partículas do metal, já que este catalisador foi submetido à elevada temperatura e fluxo de H₂. De acordo com TOEBES *et al.* (2001), mesmo que a temperatura de

sinterização do Pd seja elevada (1051 K – 778 °C), o metal pode sofrer sinterização a baixas temperaturas. Segundo estes autores, a partir de 423 K (150 °C) já se observa sinterização do metal em atmosfera de H₂. Com efeito, a redução *in situ* sob pressão de H₂ e temperatura de 523 K (250 °C) também resultou em um aumento do tamanho de partícula do metal, ainda que menos drástico.

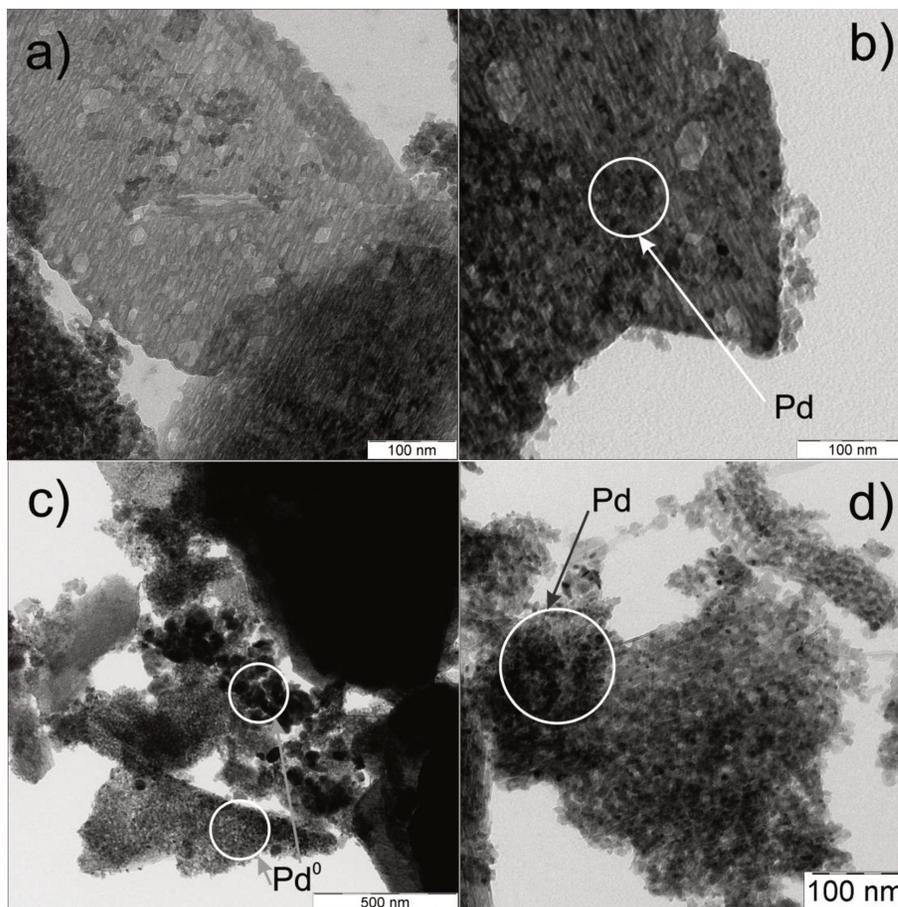


Figura 3.4 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) Al₂O₃, b) Pd/Al₂O₃, c) Pd/Al₂O₃-E e d) Pd/Al₂O₃-I

Portanto, é possível que o tratamento de redução com elevada temperatura e atmosfera de H₂, resulte na diminuição da dispersão metálica e, conseqüentemente, da atividade catalítica dos sólidos Pd/Al₂O₃-E e Pd/Al₂O₃-I. Em contrapartida, a redução por H₂CO, realizada em meio líquido e em temperatura branda, resulta na formação de partículas de Pd com diâmetro médio relativamente baixo e pequeno desvio padrão, caracterizando maior homogeneidade, o que está de acordo com o exposto por TOEBES *et al.* (2001).

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou o menor diâmetro médio de partículas dentre todos os catalisadores monometálicos estudados. Aliado a isso, o baixo desvio padrão desta amostra evidencia que a distribuição das partículas metálicas é homogênea.

A Figura 3.5 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores bimetálicos Ru-Pt.

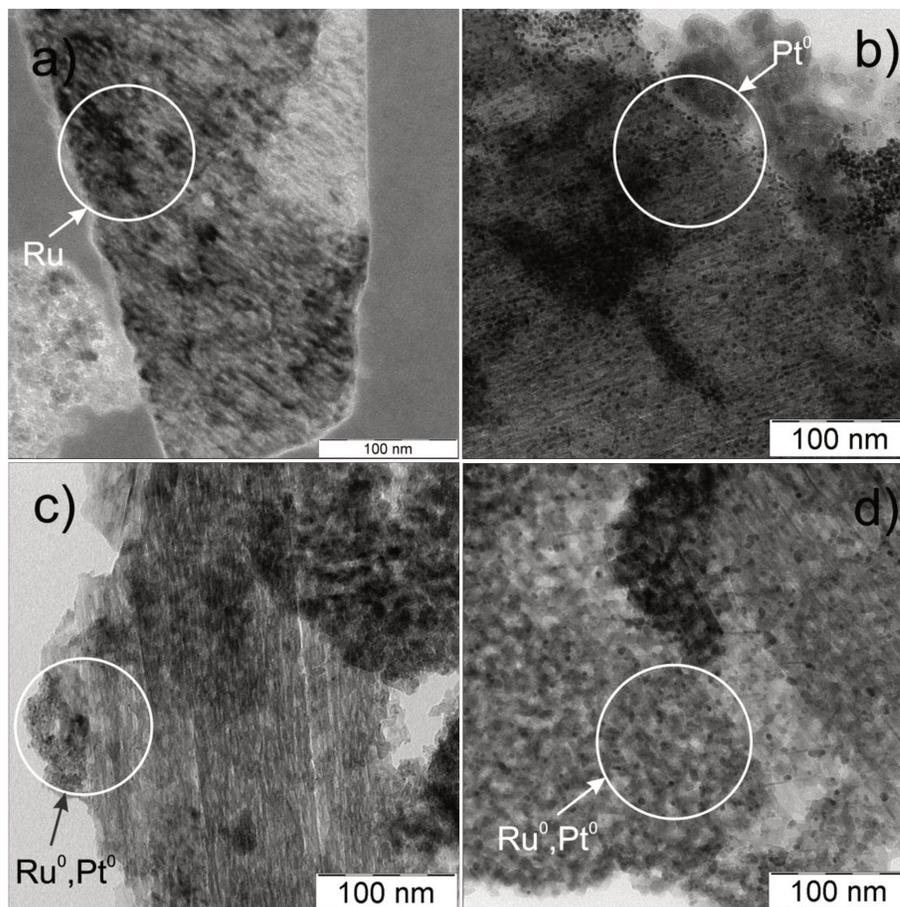


Figura 3.5 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) Ru/Al₂O₃, b) Pt/Al₂O₃, c) 4Ru-1Pt/Al₂O₃ e d) 3Ru-2Pt/Al₂O₃

Nos catalisadores bimetálicos, a sinergia entre os metais pode influenciar no tamanho das partículas. No catalisador 3Ru-2Pd/Al₂O₃, por exemplo, o diâmetro médio de partícula foi significativamente menor que o obtido para os catalisadores monometálicos de Pd e Ru, o que sugere que há uma interação favorável entre estes metais. Já para os catalisadores de Ru-Pt, os resultados indicam que há influência do teor de Pt sobre o tamanho das partículas dos metais. No catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃, o diâmetro médio das partículas é 15 % menor que o obtido para o catalisador monometálico de Ru. O aumento do teor de Pt, no catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃,

resultou na obtenção do sólido com o menor diâmetro de partículas de metal em todo o estudo, além de ser o que apresenta distribuição mais homogênea. Um novo acréscimo no teor de Pt, no entanto, resulta em aumento no tamanho das partículas dos metais. Estes resultados evidenciam a sinergia entre o Ru e a Pt, porém indicam que deve haver um teor ótimo de Pt no qual a interação entre os metais é mais favorável.

Com estes resultados, portanto, fica evidente que o tamanho das partículas é influenciado pelo método de redução, bem como pela natureza do metal e da interação entre os metais que constituem os sólidos bimetálicos.

3.3 – Composição química

A composição química do suporte e dos catalisadores foi determinada por meio da microscopia eletrônica de varredura acoplada à técnica de fluorescência de raios X (MEV+EDX). Esta técnica permite realizar uma análise qualitativa e semi-quantitativa da amostra, sendo os resultados obtidos expressos na forma de frações mássicas de cada elemento presente no sólido analisado.

Deve-se observar que esta técnica pode conter erros significativos em termos absolutos que podem ser devidos a heterogeneidade da amostra analisada. No entanto, em termos relativos, os resultados destas análises podem ser utilizados para uma comparação confiável entre os diferentes catalisadores estudados.

A Tabela A.1, que se encontra no Apêndice deste trabalho, apresenta os resultados obtidos por EDX para a composição dos catalisadores monometálicos suportados em alumina, preparados por impregnação úmida com redução por H_2CO . O suporte também foi analisado, como referência.

Nos catalisadores Fe/Al_2O_3 e Ru/Al_2O_3-NR , observou-se a presença de sódio remanescente do NaOH utilizado no ajuste de pH (0,2 % e 0,3 %, respectivamente). É possível que a etapa de lavagem do catalisador após a preparação tenha sido ineficiente para a remoção deste metal.

Já no catalisador Co/Al_2O_3 , foi detectada a presença de cloro residual (0,19 %), proveniente do precursor $CoCl_2$. Este resultado indica que a formação de hidróxido de Co pode

não ter sido completa, restando ainda alguma parte do metal na forma de precursor. É ainda possível que os íons cloreto tenham sido adsorvidos no suporte, ao invés de serem eliminados pela lavagem do catalisador.

A partir da Tabela A.1, foi obtida a Figura 3.6 que apresenta o teor de metal em cada catalisador. De modo geral, pode-se observar que todos os catalisadores preparados em pH igual a 10 e reduzidos por formaldeído apresentam teores de metal próximos ao nominal (5 %), levando-se em consideração a precisão semi-quantitativa do método.

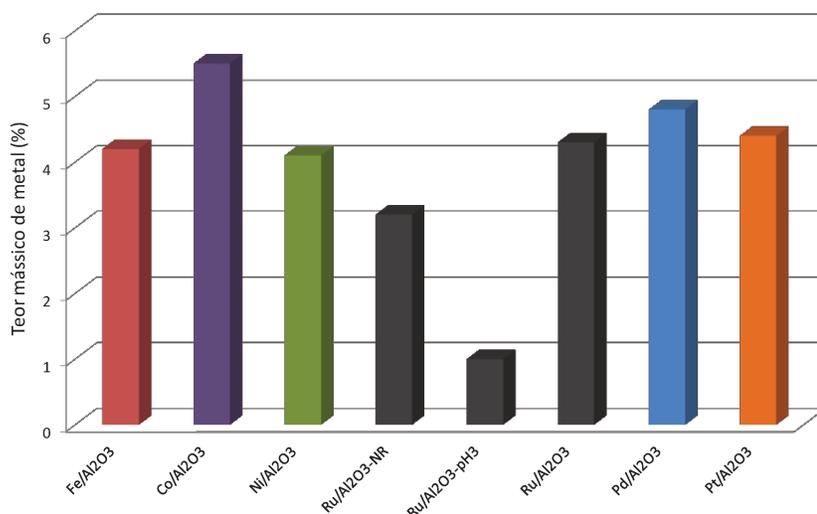


Figura 3.6 – Teor mássico de metal dos catalisadores monometálicos

O catalisador Ru/Al₂O₃-pH3, cuja preparação foi realizada em pH abaixo do pI do suporte, apresentou teor de rutênio muito abaixo do nominal. Com efeito, quando a preparação por impregnação úmida é realizada em pH abaixo do pI do suporte, é esperado o favorecimento da aproximação de ânions na superfície do suporte, em detrimento dos cátions metálicos. Efetivamente, observou-se a presença de cloro neste catalisador (0,38 %). Desta forma, o metal não adsorvido fica em solução e é eliminado durante a filtração do catalisador. Como o cloreto de rutênio em solução aquosa possui coloração castanho-escura, foi possível observar durante a preparação do catalisador Ru/Al₂O₃-pH3, uma solução amarelada após a filtração do sólido. Este resultado é uma evidência experimental que corrobora o resultado de EDX e indica que houve grande perda de rutênio nesta preparação. Além disso, quando não se adiciona o NaOH, não há formação de Ru(OH)₃, que pode ter papel importante na precipitação e adsorção do metal sobre o suporte.

O catalisador não reduzido Ru/Al₂O₃-NR apresentou teor mássico de Ru (3,2 %) abaixo do nominal e do obtido para o catalisador reduzido por formaldeído (4,3 %). Este resultado está de acordo com ZANUTELLO (2013), que sugeriu que a redução por H₂CO auxilia na fixação do Ru.

Os catalisadores Ru/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ apresentaram teores de seus respectivos metais próximos do esperado e não foram observadas as presenças de sódio e/ou cloro em suas amostras. Este resultado pode indicar que o agente redutor (formaldeído) promoveu satisfatoriamente a redução dos metais e ainda que a eliminação de íons cloreto e sódio remanescentes foi eficiente.

A Tabela A.2, localizada no Apêndice, apresenta os resultados obtidos por EDX para a composição dos catalisadores bimetálicos suportados em alumina, preparados por impregnação úmida com redução pelo formaldeído. A Figura 3.7, obtida através da Tabela A.2, apresenta a comparação entre as razões atômicas de metal e Ru (M/Ru) experimentais e nominais, para os catalisadores bimetálicos estudados.

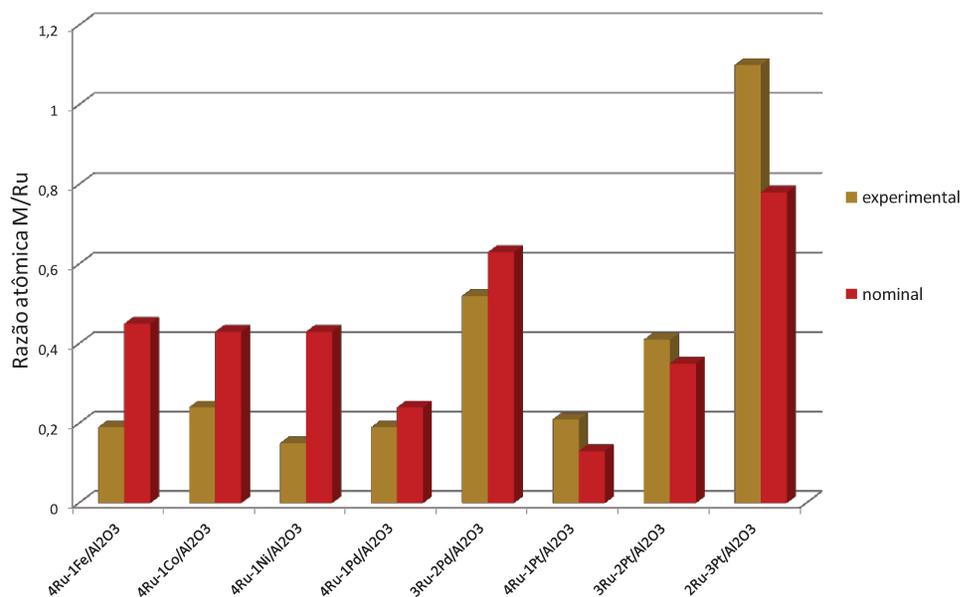


Figura 3.7 – Razões atômicas M/Ru experimental e nominal dos catalisadores bimetálicos

Nos catalisadores bimetálicos, os teores dos metais divergiram significativamente dos valores nominais. Estima-se que o erro de detecção da técnica de EDX esteja em torno de 1 %, e, portanto os catalisadores que possuem teor nominal de metal próximos do erro apresentam

maiores desvios. Além disso, a técnica de EDX não é muito sensível para baixas concentrações de metais, o que também pode explicar os resultados obtidos.

Por estes motivos, a razão atômica M/Ru experimental para sólidos com teor de 1 % do segundo metal, foi muito abaixo da esperada, principalmente para os catalisadores bimetálicos de metais básicos. Nestes casos, é possível que a presença de Ru dificulte a fixação do metal básico, resultando em uma perda deste metal quando da impregnação.

Já no caso dos catalisadores bimetálicos de metais nobres, a razão atômica M/Ru está mais próxima do valor nominal, notadamente para os catalisadores Ru-Pd/Al₂O₃. Com o aumento do teor nominal de Pd e Pt, a detecção se torna mais próxima dos valores esperados, tanto em massa quanto em termos de razão atômica. No entanto, para o catalisador 2Ru-3Pt/Al₂O₃, o teor mássico de Ru foi muito acima do esperado nominalmente, levando à uma razão atômica Pt/Ru excepcionalmente maior que a teórica. Este resultado sugere que nos catalisadores de Ru-Pt/Al₂O₃ ocorra uma menor fixação do Ru, possivelmente por competição com os cátions de Pt.

Em nenhuma das amostras de catalisadores bimetálicos foi detectada qualquer evidência da presença de cloro ou sódio, o que sugere que a impregnação foi conduzida corretamente, com a formação de hidróxidos dos metais, deixando os íons cloreto e sódio livres na suspensão para serem removidos por filtração e lavagem dos sólidos.

Como forma de avaliar a influência dos tratamentos de redução na formação das espécies presentes nos catalisadores, alguns sólidos foram submetidos à análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Esta técnica se baseia na energia de ligações entre os átomos para determinar o tipo destas ligações, sendo uma técnica direcionada exclusivamente para a análise da superfície dos sólidos.

Dentro da vasta gama de catalisadores estudados neste trabalho, apenas alguns foram selecionados para análise de XPS. Não foi possível submeter todas as amostras preparadas a esta análise, pois cada sólido leva um longo tempo para ser processado e a interpretação dos resultados não é trivial.

As razões atômicas entre cloro e os metais (Fe, Co, Ni, Ru, Pd e Pt – monometálicos e Fe, Co, Ni, Pd e Pt – bimetálicos), presentes nos catalisadores analisados, foram calculadas a partir dos espectros obtidos por EDX e XPS e são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Razões atômicas Cl/Metal para os catalisadores estudados

		Razões atômicas Cl/M [*]	
Catalisadores		EDX	XPS
monometálicos	Fe/Al ₂ O ₃	0,00	0,10
	Fe/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,01
	Co/Al ₂ O ₃	0,06	0,08
	Co/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,10
	Ni/Al ₂ O ₃	0,00	0,03
	Ni/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,03
	Ru/Al ₂ O ₃ -NR	0,00	0,00
	Ru/Al ₂ O ₃ -pH3	1,1	0,00
	Ru/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	Ru/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,00
	Pd/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	Pd/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,00
	Pt/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	Pt/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,00
bimetálicos	4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,00
	4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	4Ru-1Co/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,00
	4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃	0,00	0,29
	4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃ -E	n.a.	0,17
	4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	0,00	0,00
	2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	0,00	0,00

*M = Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt (monometálicos) e Fe, Co, Ni, Pd, Pt (bimetálicos)

n.a. = não analisado

Comparando-se os resultados da Tabela 3.3 observa-se que a análise de XPS revela a presença de quantidades de cloro relativamente pequenas (baixas razões Cl/M) em catalisadores para os quais os resultados de EDX indicam uma descloração total. Tais diferenças entre os resultados dessas análises podem ser devidas à menor penetração do XPS no material, em comparação à técnica de EDX, permitindo uma melhor análise da superfície de catalisadores sólidos, onde se concentram os metais ativos e o cloreto oriundo do sal precursor.

Nota-se que o cloro é observado principalmente nos catalisadores monometálicos de metais básicos. Ainda assim, o método de impregnação úmida com redução por formaldeído resulta em uma eficiente eliminação de grande parte do cloro proveniente do precursor justamente em razão da reação de formação do hidróxido dos metais. Com efeito, enquanto que a razão teórica Cl/M para os metais Ni e Co, seria 2,00 e para o Fe seria igual a 3,00, os valores obtidos pela análise de XPS são no máximo, 0,10. A redução subsequente *ex situ* diminui ainda mais a quantidade de cloro presente na superfície dos sólidos, especialmente para o catalisador Fe/Al₂O₃-E, o qual apresenta 10 vezes menos cloro em comparação ao Fe/Al₂O₃, de acordo com os resultados de XPS.

Com relação ao catalisador Ru/Al₂O₃-pH3, observou-se a presença de cloro via análise de EDX, contrariamente à análise via XPS. Como a preparação deste sólido foi conduzida em pH abaixo do ponto isoelétrico do suporte, é provável que os ânions cloreto tenha sido adsorvidos pela alumina, conforme observado por BRUNELLE (1979). Assim, pode-se supor que a ausência de cloro na análise de XPS deste sólido esteja relacionada ao alto vácuo (10⁻¹² MPa) ao qual a amostra é submetida e que pode arrancar o cloro fracamente ligado ao suporte. Já na análise de EDX, o vácuo é menos intenso (10⁻⁶ MPa) e, portanto, mesmo o cloro com fraca interação com o suporte é detectado.

Dentre os catalisadores bimetálicos, apenas o sólido 4Ru-1Ni/Al₂O₃ apresentou cloro residual, segundo análise de XPS. A quantidade de cloro diminuiu praticamente à metade com a redução *ex situ*. Ainda assim, pode-se supor que este cloro residual possua forte interação com o suporte ou com os metais, uma vez que mesmo submetido à alto vácuo (XPS), este elemento foi detectado.

Na Tabela 3.4 são apresentadas as energias de ligação obtidas para os metais presentes nos catalisadores monometálicos estudados e as prováveis espécies encontradas na superfície destes sólidos, com base na Tabela A.3 localizada no Apêndice deste trabalho.

Primeiramente, é preciso ressaltar a possível presença de hidróxidos dos metais em todos os catalisadores de metais básicos preparados por impregnação úmida e reduzidos por H₂CO. A presença de hidroxila é um resultado coerente, considerando-se a reação de acerto de pH com NaOH, que é parte do procedimento de impregnação úmida. Nesta reação (3.1), o sódio do NaOH capta os íons Cl⁻, resultando em hidróxido do respectivo metal e cloreto de sódio, eliminado na filtração e lavagem do catalisador. Como exemplo, para o rutênio, tem-se:

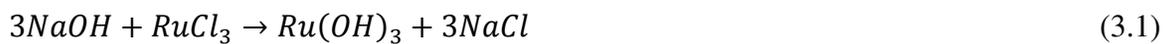


Tabela 3.4 – Energias de ligação obtidas para os metais nos catalisadores monometálicos estudados e prováveis espécies presentes

Catalisador	Energia de ligação do metal* (eV)	Prováveis espécies presentes
Fe/Al ₂ O ₃	710,0	FeCl ₃ e Fe(OH) ₃
Fe/Al ₂ O ₃ -E	706,8	Fe ⁰
Co/Al ₂ O ₃	781,5	Co(OH) ₂
Co/Al ₂ O ₃ -E	781,4	Co(OH) ₂
Ni/Al ₂ O ₃	856,1	Ni(OH) ₂
Ni/Al ₂ O ₃ -E	855,2	NiO
Ru/Al ₂ O ₃ -NR	281,6	Ru(OH) ₃
Ru/Al ₂ O ₃ -pH3	279,7	Ru ⁰
Ru/Al ₂ O ₃	280,1 e 282,1	Ru ⁰ e RuO ₃
Ru/Al ₂ O ₃ -E	281,1 e 282,2	RuO ₂ e RuO ₃
Pd/Al ₂ O ₃	335,3; 337,5 e 338,4	Pd ⁰ , PdO ₂ , Pd(OH) ₄
Pd/Al ₂ O ₃ -E	334,0 e 335,7	Pd ⁰
Pt/Al ₂ O ₃	71,0	Pt ⁰
Pt/Al ₂ O ₃ -E	70,7	Pt ⁰

*Metal = Fe 2p^{3/2}, Co 2p^{3/2}, Ni 2p^{3/2}, Ru 3p^{3/2}, Pd 3d^{5/2} e Pt 4f^{7/2}

Além disso, de um modo geral, pode-se observar que a natureza dos metais tem efeito sobre a formação das espécies com os tratamentos de redução. No caso do Fe, os resultados sugerem que a redução em fase líquida por H₂CO (catalisador Fe/Al₂O₃) não reduz completamente o hidróxido do metal formado durante a preparação, uma vez que a energia de ligação observada está próxima daquela referente ao Fe(OH)₃. Não obstante, a mesma energia de ligação pode indicar também a presença cloreto de ferro. De fato, cloro foi detectado na superfície deste sólido (Tabela 3.3), porém a quantidade em relação ao metal (Cl/Fe = 0,10) sugere que apenas uma pequena parcela de Fe se encontra na forma de cloreto. Já quando o catalisador é submetido à redução *ex situ* (Fe/Al₂O₃-E), a energia de ligação indica que o metal encontra-se em seu estado elementar. Com efeito, a razão atômica Cl/Fe neste sólido é praticamente desprezível.

Os catalisadores de Co apresentaram, independente do método de redução, energias de ligação semelhantes e próximas da espécie $\text{Co}(\text{OH})_2$. Este resultado indica que o hidróxido deste metal deve ser de difícil redução, já que nem mesmo o tratamento *ex situ*, realizado a 773 K (500 °C) conduziu à formação de Co^0 . Para estes sólidos foram observados, via EDX e XPS pequenas quantidades de cloro, porém não há evidências de CoCl_2 através da energia de ligação do Co. Desta forma, é possível que o cloro detectado esteja ligado ao suporte ao invés do metal.

No catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a energia de ligação do metal sugere que este se encontra na forma de hidróxido. Este composto provavelmente é eliminado pela redução *ex situ*, uma vez que para o sólido $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ a energia de ligação indica a presença de NiO . O óxido formado pode ser uma evidência de que o metal tenha sido reduzido, porém possa ter sofrido uma oxidação parcial quando de sua exposição ao ar atmosférico. Não foi identificado NiCl_2 nestes sólidos, embora cloro tenha sido detectado na análise de superfície. É possível, portanto, que a pequena parcela de cloro ($\text{Cl}/\text{Ni} = 0,03$) esteja ligada ao suporte, assim como nos catalisadores de Co.

No caso dos catalisadores de metais nobres, de modo geral, as energias de ligação indicam uma grande facilidade dos metais em serem reduzidos, mesmo em fase líquida por ação do formaldeído.

Não foram detectados indícios da presença de cloro no catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$, preparado por impregnação úmida e não reduzido, tanto por EDX quanto por XPS. Desta forma, a energia de ligação obtida para o Ru (281,6 eV) deve estar relacionada com o $\text{Ru}(\text{OH})_3$, formado de acordo com a Equação 3.1. Esta hipótese está de acordo com o que foi observado por ZANUTELLO (2013), cujos resultados permitiram a autora sugerir que a energia de ligação do hidróxido de Ru esteja próxima de 281 eV.

Para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3}$, não submetido ao ajuste de pH (adição de NaOH), porém reduzido por H_2CO , a análise da energia de ligação indica a presença de apenas Ru^0 em sua superfície, ao passo que a técnica de EDX detectou elevada quantidade de cloro ($\text{Cl}/\text{Ru} = 1,1$). A ausência da energia de ligação referente ao RuCl_3 (281,8 eV) está de acordo com a hipótese feita anteriormente de que o cloro, neste sólido, deve estar adsorvido no suporte ao invés de ligado ao metal.

As energias de ligação identificadas para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sugerem a coexistência de metal em seu estado elementar e de óxido de rutênio, provavelmente proveniente de uma oxidação parcial pelo ar atmosférico. Por sua vez, o catalisador reduzido *ex situ* não apresenta

energia relativa ao Ru^0 , porém há indícios de mais de uma forma de óxido de rutênio. Este resultado indica que o catalisador submetido a este tratamento sofre uma oxidação mais intensa quando exposto ao ar, ainda que tenha sido submetido a uma passivação sob fluxo de Ar.

Com relação aos catalisadores de Pd, as energias de ligação obtidas para o sólido reduzido apenas por H_2CO ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) indicam a presença de espécies de hidróxido de Pd, bem como de Pd^0 e PdO_2 . Este resultado sugere que o agente redutor não foi capaz de reduzir completamente o $\text{Pd}(\text{OH})_4$, cuja eliminação se dá apenas com a subsequente redução *ex situ*. De fato, as energias de ligação obtidas para o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ apontam apenas para a presença de paládio metálico na superfície deste sólido.

Independente do tratamento de redução, para os catalisadores de Pt apenas energias de ligação referentes à Pt^0 foram obtidas. Esta observação sugere que este metal é facilmente redutível, mesmo em condições brandas como as empregadas na preparação por via úmida.

Na Tabela 3.5 são apresentadas as energias de ligação obtidas para os metais presentes nos catalisadores bimetálicos estudados e as prováveis espécies encontradas na superfície destes sólidos, com base na Tabela A.3, presente no Apêndice deste trabalho.

Tabela 3.5 – Energias de ligação obtidas para os metais nos catalisadores bimetálicos estudados e prováveis espécies presentes

Catalisador	Ru $3p^{3/2}$	Metal	Prováveis espécies presentes
4Ru-1Fe/ Al_2O_3	280,1	709,2	Ru^0 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeO
4Ru-1Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$	280,1	709,6	Ru^0 , FeO
4Ru-1Co/ Al_2O_3	280,1	781,6	Ru^0 , $\text{Co}(\text{OH})_2$
4Ru-1Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$	280,0	779,5	Ru^0 , CoO
4Ru-1Ni/ Al_2O_3	280,3	855,5	Ru^0 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$
4Ru-1Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$	279,8	855,1	Ru^0 , NiO
4Ru-1Pd/ Al_2O_3	280,0	334,2 e 337,5	Ru^0 , Pd^0 , PdO_2
3Ru-2Pd/ Al_2O_3	279,7	335,0 e 336,8	Ru^0 , Pd^0 , PdO
4Ru-1Pt/ Al_2O_3	280,0	71,2	Ru^0 , Pt^0
3Ru-2Pt/ Al_2O_3	280,0	71,0	Ru^0 , Pt^0
2Ru-3Pt/ Al_2O_3	279,5 e 281,0	70,8	Ru^0 , RuO_2 , Pt^0

*Metal = Fe $2p^{3/2}$, Co $2p^{3/2}$, Ni $2p^{3/2}$, Pd $3d^{5/2}$ e Pt $4f^{7/2}$

Com relação aos catalisadores bimetálicos, pode-se observar que os efeitos de interações entre os metais na formação das espécies através dos tratamentos de redução depende da natureza do metal adicionado ao Ru.

Comparando-se os catalisadores 4Ru-1Fe/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃, nota-se no sólido bimetálico a ausência de cloreto de Fe, além da possível presença de FeO. Estes resultados indicam que o Ru auxilia na formação do Fe(OH)₃ ao mesmo tempo em que promove a redução de parte desta espécie a Fe⁰, que por sua vez sofre oxidação pela exposição do sólido ao ar, resultando no óxido de Fe. Já o catalisador submetido à redução *ex situ*, 4Ru-1Fe/Al₂O₃-E, apresenta indícios da presença de Ru⁰ e FeO, mas não de Fe⁰, como no caso do catalisador monometálico de Fe.

A presença de Ru também favorece a redução do Co, principalmente quando o catalisador bimetálico é submetido à redução sob fluxo de H₂. Enquanto que no caso do catalisador monometálico não se observa a redução do Co(OH)₂, no sólido 4Ru-1Co/Al₂O₃-E a energia de ligação do Co indica a presença de CoO, provavelmente formado pela redução do hidróxido a Co⁰ e oxidação pelo oxigênio presente no ar.

Ressalta-se ainda a ausência de cloro nos catalisadores Ru-Fe e Ru-Co, em contraste ao que se obteve para os respectivos monometálicos. É possível que nestes casos a formação das espécies Fe(OH)₃ e Co(OH)₂ seja favorecida, com uma eliminação mais fácil do cloro remanescente do precursor pela lavagem do catalisador.

Por outro lado, nos catalisadores 4Ru-1Ni/Al₂O₃, independente do método de redução, as espécies de Ni presentes nas superfícies destes sólidos são as mesmas encontradas para os catalisadores monometálicos de Ni. Este resultado sugere que o Ru não tenha efeito sobre a formação das espécies de Ni, ao contrário do indicado para catalisadores de Fe e Co. Adicionalmente, nas superfícies destes sólidos foi observada a presença de cloro, conforme Tabela 3.3. No entanto, as energias de ligação não apresentam indícios de cloreto de Ni, reforçando a hipótese de que para estes catalisadores, o cloro residual esteja ligado ao suporte.

Em todos os catalisadores bimetálicos de metais básicos, notadamente nos reduzidos *ex situ*, não há indícios de óxido de Ru, em contraste com o resultado obtido para o catalisador Ru/Al₂O₃-E. Possivelmente, a formação de óxidos dos metais básicos atue no sentido de inibir a oxidação, mesmo que parcial do Ru. Além disso, conforme observado pela análise de microscopia de transmissão para os catalisadores bimetálicos de metais nobres, o tamanho de partícula do metal foi sempre menor que o tamanho da partícula de Ru nos sólidos

monometálicos. Pode-se supor que o efeito seja o mesmo no caso dos catalisadores bimetálicos de metais básicos, resultando na obtenção de menores partículas de Ru que, devido à baixa área de contato, seriam mais resistentes à oxidação.

No caso dos catalisadores bimetálicos compostos por metais nobres, destaca-se a ausência de energia de ligação relacionada ao hidróxido de Pd nos catalisadores Ru-Pd, em contraste com o que é observado no catalisador Pd/Al₂O₃. Pode-se supor que a presença de Ru auxilie na redução desta espécie, assim como foi observado para os metais básicos.

Já no catalisador 2Ru-3Pt/Al₂O₃ observa-se evidência da presença da espécie RuO₂, provavelmente formada por uma oxidação parcial do catalisador pelo ar durante as etapas de secagem e manipulação.

3.4 – Estudo da formação das fases ativas

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) permite estudar a formação das fases ativas dos catalisadores. Esta formação é caracterizada pelo consumo de hidrogênio correspondente à redução do metal que compõe o catalisador. O consumo de hidrogênio, bem como a temperatura em que ocorre a formação da fase ativa, são parâmetros que podem indicar se o catalisador é facilmente redutível.

Neste estudo, três tratamentos de redução foram empregados para os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos por H₂CO. O primeiro foi a redução em fase líquida com uso do formaldeído, servindo de base para a preparação de todos os catalisadores. Os sólidos foram ainda submetidos a outros dois tratamentos diferentes: redução *ex situ* sob fluxo de H₂ e redução *in situ*. Como referência, um catalisador de Ru/Al₂O₃ (sigla NR) foi preparado sem qualquer tratamento de redução e também submetido à análise de TPR.

As Figuras 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam, respectivamente, os perfis de TPR para os catalisadores de Fe, Co e Ni suportados em alumina.

O catalisador Fe/Al₂O₃ apresenta uma acentuada inclinação em seu perfil, que se repetiu em três análises do mesmo material, excluindo-se assim um possível erro na calibração do equipamento (linha de base). A observação desta inclinação, presente também em outros

catalisadores de metais básicos sugere a presença de uma parcela de H_2CO que ainda pode estar presente no sólido, sendo desorvida quando da análise de TPR.

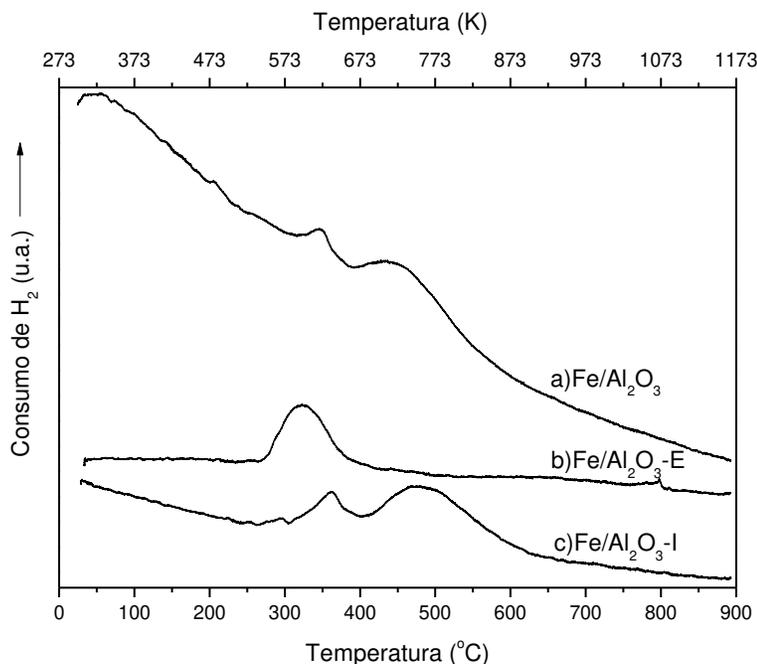


Figura 3.8 – Perfis de TPR para os catalisadores de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A presença de dois picos de consumo de H_2 sugere a redução de duas espécies de Fe, resultado condizente com as espécies identificadas por XPS, FeCl_3 e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. É possível que o hidróxido de ferro seja mais facilmente redutível que o cloreto, podendo-se atribuir a esta espécie o primeiro pico de consumo de H_2 (617 K – 344 °C).

Por sua vez, o catalisador submetido à redução *ex situ* sob fluxo de H_2 apresenta um perfil de TPR muito mais regular, com único pico de consumo em menor temperatura (600 K – 326 °C), em comparação aos outros dois sólidos. Devido à temperatura em que foi identificado, este consumo de H_2 pode estar relacionado a espécies de hidróxido de Fe formadas por uma hidratação do óxido do metal quando de sua exposição ao ar. Este mesmo fenômeno foi observado para os catalisadores de Ru e Pd, conforme discutido posteriormente. A análise de XPS deste sólido permitiu a obtenção de uma energia de ligação referente ao estado metálico do Fe, que não deveria apresentar consumo de H_2 . Porém, é possível que esta espécie de Fe presente no catalisador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ seja tão facilmente redutível que o vácuo criado na câmara do equipamento de XPS (10^{-12} MPa) é capaz de remover a hidroxila, resultando na observação da energia referente ao Fe^0 . A redução de metais através da formação de alto vácuo em câmara de

XPS foi sugerida por ZONETTI (2007), que trabalhou com catalisadores de Pd/TiO₂. De forma análoga, FIERRO *et al.* (1987) também observaram redução em amostras de CeO₂ submetidas a vácuo.

Já o perfil de TPR observado para o catalisador Fe/Al₂O₃-I (Figura 3.8c) é bastante parecido ao obtido para o Fe/Al₂O₃ (Figura 3.8a), porém menos inclinado, o que sugere que o tratamento de redução *in situ* eliminou o H₂CO excedente. No entanto, o perfil de TPR praticamente idêntico ao observado na Figura 3.8a, indica que a redução *in situ* não induz efeitos significativos na formação da fase ativa deste catalisador.

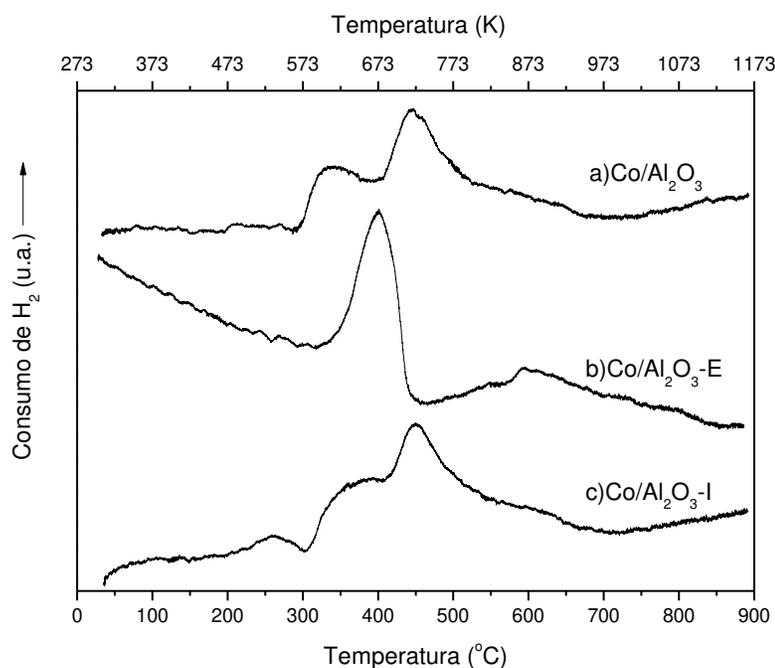


Figura 3.9 – Perfis de TPR para os catalisadores de Co/Al₂O₃

Assim como no caso do catalisador Fe/Al₂O₃, há a presença de dois picos de consumo de H₂ no perfil de TPR do catalisador de Co/Al₂O₃. A análise de XPS do catalisador de Co revelou uma energia de ligação referente ao Co(OH)₂, o que, combinado com o resultado de TPR, sugere que a redução do Co neste caso ocorra em duas etapas. É possível que o primeiro pico identificado em 609 K (336 °C) esteja relacionado com a redução do hidróxido de Co, mas que não é completa, chegando apenas a CoO. Assim, uma segunda carga de H₂, em uma temperatura mais elevada (718 K – 445 °C) seria necessária para reduzir este óxido e chegar ao Co⁰. Esta hipótese é também sugerida por JACOBS *et al.* (2003), em cujo estudo observaram também a presença de dois picos de consumo de H₂ no perfil de TPR de catalisadores de Co/Al₂O₃.

Segundo estes autores, a redução do CoO pode ocorrer em duas regiões do catalisador, sendo necessária uma temperatura mais elevada para reduzir espécies de Co em forte interação com o suporte.

Com relação à redução *in situ* nota-se que esta aparenta não induzir efeitos significativos nos catalisadores de Co, em comparação com a redução por formaldeído, a exemplo do que foi discutido no caso dos catalisadores de Fe.

Por sua vez, o sólido reduzido *ex situ* (Co/Al₂O₃-E) apresenta apenas um pico de consumo em temperatura próxima a 673 K (400 °C), e sua análise de XPS sugere a presença de Co(OH)₂, assim como no caso do catalisador reduzido apenas por formaldeído. Embora não se tenha obtido Co⁰, é possível que o tratamento *ex situ* sob fluxo de H₂ contribua para a redução do metal durante o experimento de TPR, visto que não se observam outros picos que poderiam indicar a ocorrência de redução em duas etapas (Figura 3.9a).

O perfil de TPR para o catalisador Ni/Al₂O₃, apresentado na Figura 3.10a, apresenta, assim como no caso do Fe, uma inclinação que pode indicar a dessorção de formaldeído remanescente na amostra.

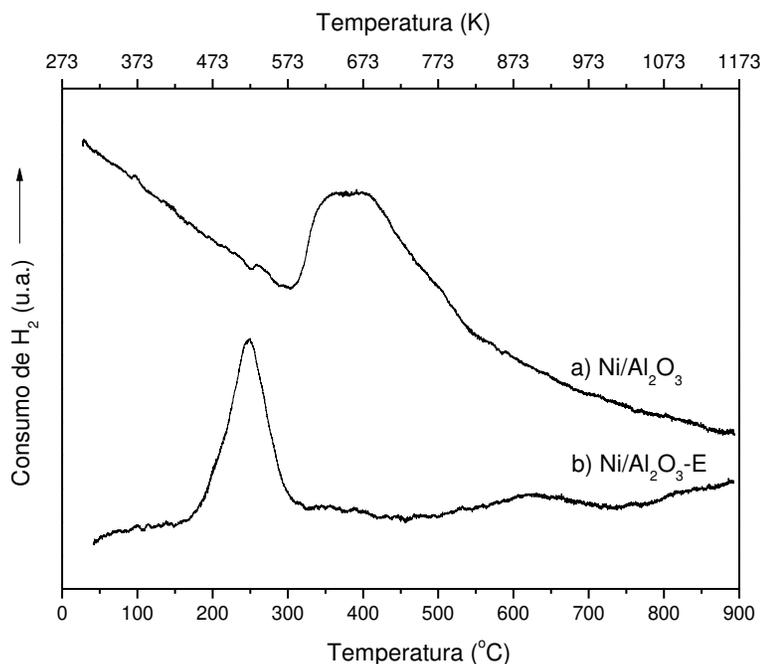


Figura 3.10 – Perfis de TPR para os catalisadores de Ni/Al₂O₃

Os picos de consumo de H₂ para os catalisadores de Ni diferem, principalmente na temperatura em que são detectados. De fato, segundo a análise de XPS, na superfície do

catalisador reduzido apenas por formaldeído (Figura 3.10a) foram encontrados indícios da presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, enquanto que para o sólido reduzido *ex situ* há sinais da presença de NiO . Assim, pode-se inferir que a diminuição na temperatura em que a fase ativa é formada nestes catalisadores pode ser devida à eliminação da hidroxila por conta do tratamento de redução, resultando em Ni^0 que rapidamente sofre oxidação por conta de sua manipulação. O catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ não foi caracterizado por TPR, visto que os resultados anteriores dos sólidos de Fe e Co indicam que a redução *in situ* não induz efeitos significativos na formação da fase ativa destes sólidos.

É importante ressaltar que não foram preparados catalisadores de metais básicos não reduzidos, pois diante dos resultados de XPS aliados ao TPR, observou-se que a redução por formaldeído apresentou pouco ou nenhum efeito sobre a redução destes metais. Desta forma, pode-se supor, a título de comparação, que os sólidos reduzidos em fase líquida por H_2CO apresentam as mesmas características de catalisadores não reduzidos.

As Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 apresentam, respectivamente, os perfis de TPR para os catalisadores de Ru, Pd e Pt suportados em alumina.

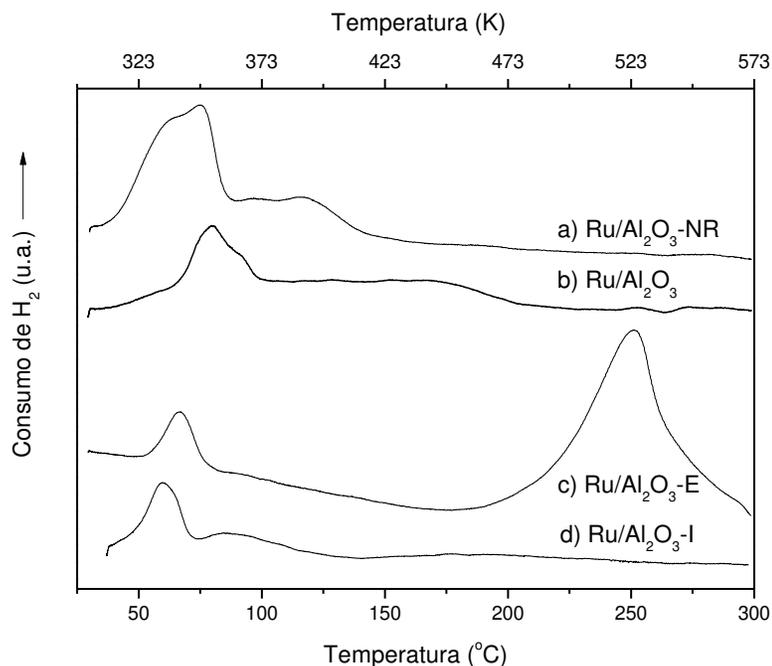


Figura 3.11 – Perfis de TPR para os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

O catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$ foi preparado a título de comparação para se investigar o efeito dos tratamentos de redução sobre a formação das fases ativas do metal. O rutênio foi

escolhido para representar os metais nobres, pois é um metal amplamente estudado e empregado nas reações de hidrogenação de aromáticos, particularmente na obtenção de produtos intermediários de maior valor agregado. É possível observar uma grande diferença entre os perfis de TPR dos sólidos, apresentados na Figura 3.11. O catalisador não reduzido apresenta pico mais largo e com um visível ombro, que pode estar relacionado à redução do $\text{Ru}(\text{OH})_3$ cuja presença foi indicada pela análise de XPS.

Já com o primeiro tratamento de redução, em fase líquida por H_2CO (Figura 3.11b), observa-se que o pico é muito menor. Pode-se supor que este tratamento resulte na redução do hidróxido de Ru, hipótese corroborada pela energia de ligação do metal que foi relacionada às espécies Ru^0 e RuO_3 . Observa-se ainda que a temperatura em que ocorre a redução neste sólido é praticamente a mesma observada para o não-reduzido (em torno de $353 \text{ K} - 80 \text{ }^\circ\text{C}$), o que pode ainda indicar a redução de uma espécie de Ru formada pela hidratação do óxido do metal formada após a redução por formaldeído. Este pico está sempre presente nos perfis de TPR nesta Figura, independente do método de redução, indicando que este pode ser um fenômeno recorrente para o Ru.

O perfil de TPR do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ apresenta dois picos de redução, sendo o segundo o mais destacado. O primeiro pico está próximo ($338 \text{ K} - 65 \text{ }^\circ\text{C}$) do observado para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sugerindo a formação da espécie hidratada de Ru, mesmo após a redução *ex situ*. Já o segundo pico ($524 \text{ K} - 251 \text{ }^\circ\text{C}$), muito maior que o primeiro, pode estar relacionado à redução das espécies de óxidos de Ru provavelmente presentes na superfície deste sólido, de acordo com a análise de XPS. Este resultado indica que a passivação, procedimento ao qual todos os sólidos reduzidos sob fluxo de H_2 foram submetidos, pode não ter sido eficiente, em especial para o Ru. Neste processo, com a introdução de um gás inerte (argônio) após a redução, objetivou-se evitar a oxidação violenta do metal quando este, em seu estado elementar, entra em contato com o O_2 do ar.

Por sua vez, o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$, que foi submetido à redução *in situ* após a redução por formaldeído, apresentou perfil similar ao do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, apenas com uma diminuição na temperatura do pico principal ($333 \text{ K} - 60 \text{ }^\circ\text{C}$). Este resultado sugere que, a exemplo do que foi discutido para os metais básicos, a redução *in situ* não induz efeitos significativos na formação da fase ativa para os catalisadores de Ru.

Conforme pode ser observado na Figura 3.12, há pequena diferença entre os perfis de TPR para os catalisadores de Pd em relação aos tratamentos de redução. De acordo com os resultados obtidos nas análises de XPS, o formaldeído possivelmente promove uma redução parcial do metal no catalisador Pd/Al₂O₃, uma vez que Pd(OH)₄ foi identificado, além de Pd⁰ e PdO₂. Assim, o pico observado na Figura 3.12a pode ser relacionado com a redução do hidróxido e óxido de Pd.

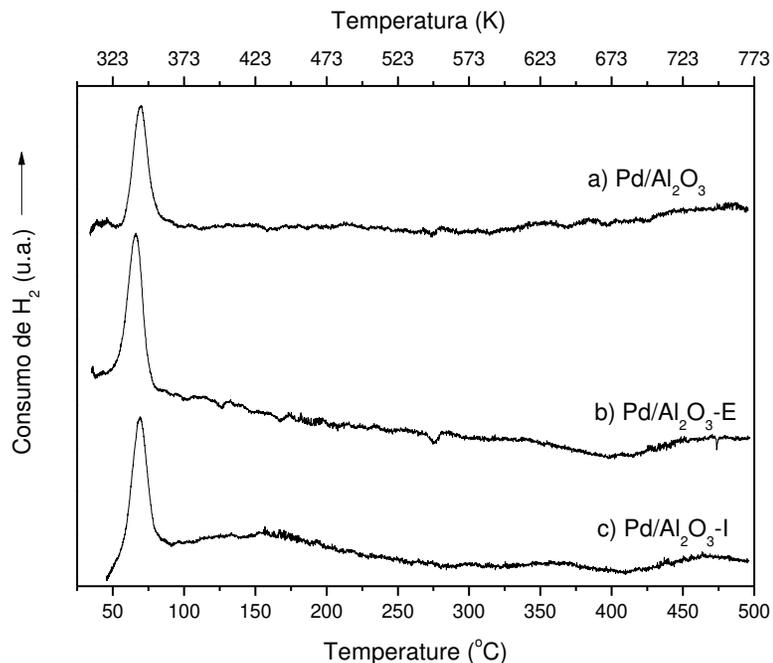


Figura 3.12 – Perfis de TPR para os catalisadores de Pd/Al₂O₃

Com a redução *ex situ*, (Pd/Al₂O₃-E), embora a análise de superfície indique apenas a presença de Pd metálico, observa-se um pico de consumo de H₂. É possível que o Pd reduzido por este tratamento tenha sofrido uma oxidação parcial seguida de hidratação quando de sua exposição à atmosfera, formando hidróxido de Pd. Uma evidência desta hipótese é a temperatura em que se encontra o pico de consumo de H₂ na Figura 3.12b (340 K – 66 °C), muito próxima daquela observada na Figura 3.12a e relacionada à redução de uma espécie de hidróxido de Pd. A presença desta espécie não pôde ser comprovada via XPS, o que reforça a tese de que seja uma hidratação parcial e cuja redução seja fácil a ponto do alto vácuo na câmara de análise de XPS ser capaz de remover a hidroxila. Esta hipótese também foi feita por ZONETTI (2007), que observou a presença de um consumo de H₂ em amostras de Pd/TiO₂ cuja análise por XPS indicava apenas Pd⁰.

De modo análogo, o catalisador Pd/Al₂O₃-I apresenta pico de consumo de H₂ muito próximo ao do Pd/Al₂O₃, podendo também ser devido à hidratação do óxido do metal.

O perfil de TPR do catalisador Pt/Al₂O₃ (Figura 3.13a) apresenta uma inclinação, assim como no caso do Fe/Al₂O₃ (Figura 3.8a), o que pode indicar a presença de H₂CO remanescente do tratamento de redução. Observa-se ainda a presença de dois picos de consumo de H₂, cuja obtenção está em concordância com outros resultados da literatura [BARIÁS *et al.* (1996), DE MIGUEL *et al.* (2001), DO *et al.* (2009)].

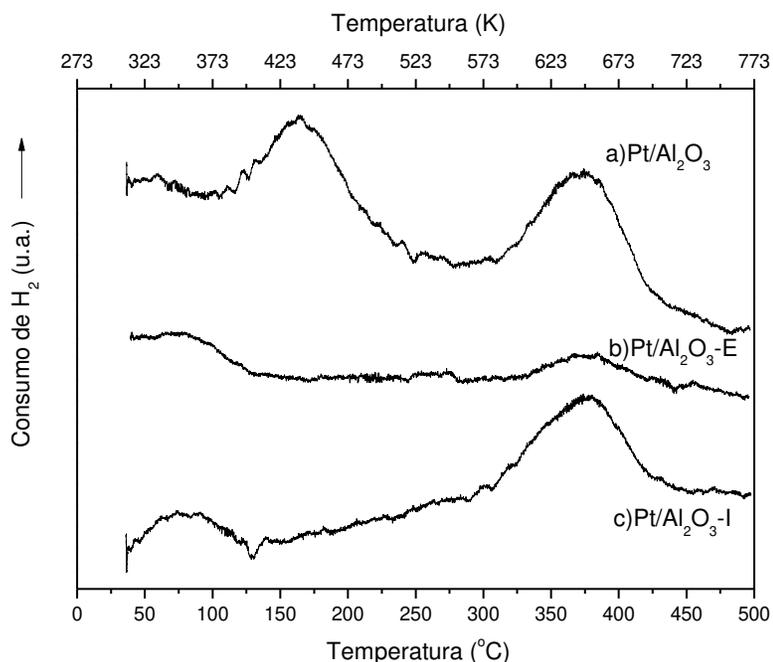


Figura 3.13 – Perfis de TPR para os catalisadores de Pt/Al₂O₃

Segundo DO *et al.* (2009), o pico de consumo de H₂ em menor temperatura está relacionado à redução de espécies de Pt cuja interação com o suporte é mais fraca, ao passo em que as espécies que interagem fortemente com o suporte demandam maior temperatura para serem reduzidas. Assim como foi proposto no caso dos catalisadores de Pd, é possível que no sólido Pt/Al₂O₃ haja espécies de Pt que tenham sofrido oxidação e posterior hidratação na exposição ao ar. Em comparação com os outros sólidos de Pt (Figuras 3.13 b e c), observa-se que após a redução *ex situ* o catalisador não mais apresenta o primeiro pico de consumo, enquanto que o catalisador Pt/Al₂O₃-I apresenta o primeiro pico em uma temperatura mais baixa (351 K – 78 °C). Estes resultados indicam que os subsequentes tratamentos de redução por H₂ têm efeito na redução desta espécie supostamente proveniente da hidratação do óxido do metal.

Dentre os catalisadores bimetálicos constituídos por Ru e um dos metais básicos, são apresentados na Figura 3.14 os perfis de TPR do catalisador 4Ru-1Co/Al₂O₃. Este sólido apresentou desempenho catalítico superior aos outros, conforme exposto no Capítulo V e seu perfil de TPR é representativo quanto ao comportamento observado para os catalisadores 4Ru-1Fe/Al₂O₃ e 4Ru-1Ni/Al₂O₃.

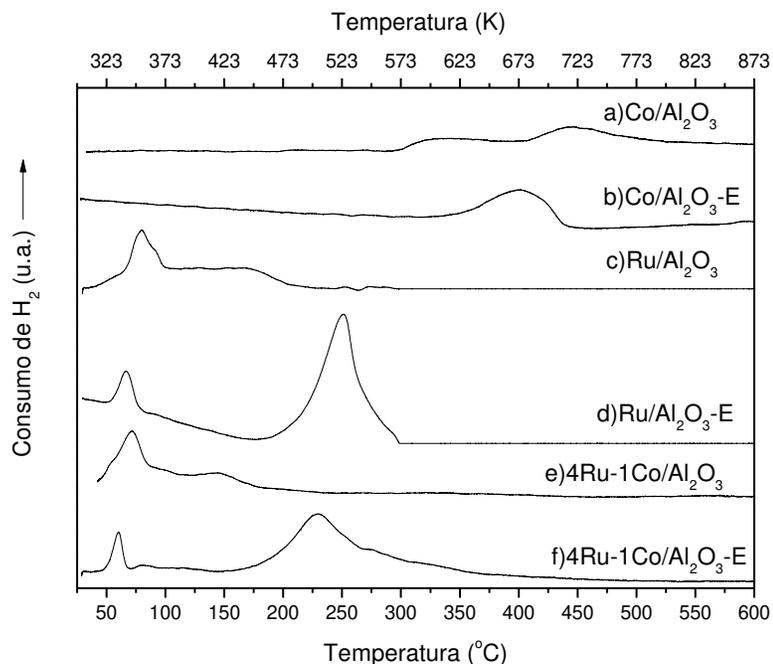


Figura 3.14 – Perfis de TPR para os catalisadores de 4Ru-1Co/Al₂O₃ e os respectivos monometálicos

Analisando a Figura 3.14, observa-se a presença de dois picos de consumo de H₂ nos catalisadores bimetálicos (Figuras 3.14e e f). Na Figura 3.14e, de acordo com as análises de XPS e comparando-se com o resultado obtido para o catalisador monometálico de Ru, pode-se associar o primeiro pico observado à redução de uma espécie de hidróxido de Ru formado pela hidratação de uma espécie oxidada. Já o segundo pico, aparentemente está relacionado à redução do Co(OH)₂, uma vez que além desta espécie apenas Ru⁰ tenha sido identificado no sólido 4Ru-1Co/Al₂O₃. Nota-se que a presença de Ru neste catalisador facilita a redução do Co(OH)₂, que no catalisador bimetálico ocorre em temperatura muito mais baixa (417 K – 144 °C), em comparação com o catalisador monometálico (718 K – 445 °C). De fato, JACOBS *et al.* (2003) sugerem que a redução mais fácil de metais nobres promova a redução de metais básicos, quando

estes se encontram em sólidos bimetálicos, o que também foi observado no trabalho de XIONG *et al.* (2009).

Por sua vez, o perfil apresentando na Figura 3.14f, relativo ao catalisador 4Ru-1Co/Al₂O₃-E apresenta também dois picos de consumo de H₂ que podem ser relacionados, respectivamente à redução de uma espécie hidratada de óxido de Ru e à redução do óxido de Co, presente neste catalisador de acordo com a análise de XPS. Além disso, assim como no caso do catalisador Ru/Al₂O₃-E, pode-se supor que parte do consumo caracterizado pelo segundo pico seja devido à uma oxidação parcial do Ru, resultante da exposição deste metal ao ar.

A Figura 3.15 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores de 4Ru-1Pd/Al₂O₃.

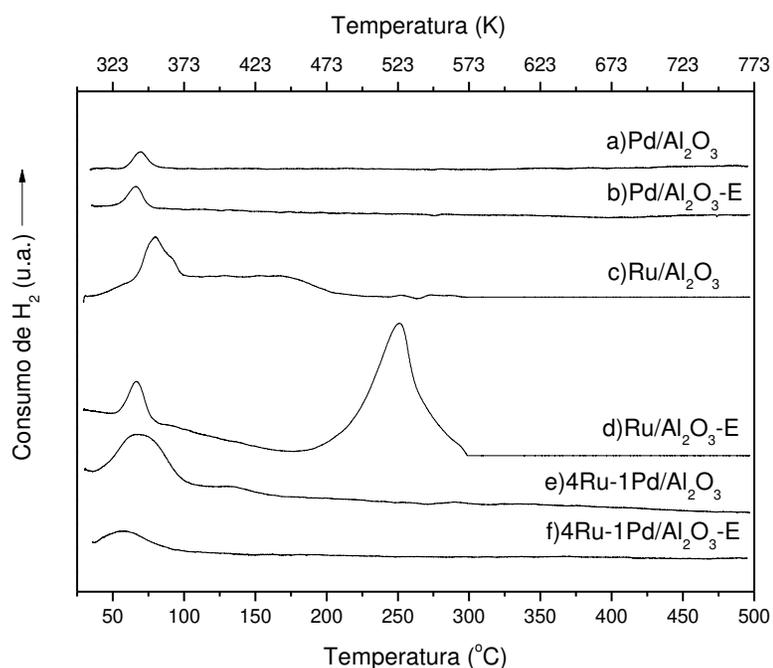


Figura 3.15 – Perfis de TPR para os catalisadores de 4Ru-1Pd/Al₂O₃ e os respectivos monometálicos

Através da análise dos perfis de TPR, nota-se que há indícios de uma interação sinérgica entre os metais, assim como foi observado por ROMANENKO *et al.* (2002). Este resultado é mais pronunciado para o catalisador bimetálico reduzido *ex situ* (Figura 3.15f), em cujo perfil se observa a ausência de um segundo pico de redução, associado anteriormente à redução de óxidos de Ru (Figura 3.15d). Conforme discutido anteriormente, o resultado de XPS do catalisador 4Ru-1Pd/Al₂O₃ indica que o Pd interage com o Ru de modo a prevenir a oxidação deste metal quando da exposição do catalisador ao ar atmosférico após a redução *ex situ*. Além disso, a

preparação dos catalisadores bimetálicos de Ru-Pd resultou em pequenas partículas dos metais. Devido à menor área de contato de cada partícula de metal, pode-se supor que estas sofram oxidação menos intensa, o que está de acordo com o perfil de TPR da Figura 3.15f.

A Figura 3.16 apresenta uma comparação entre catalisadores bimetálicos de Ru-Pt/ Al_2O_3 , com diferentes teores e reduzidos por H_2CO para se observar o efeito do teor de metal sobre a formação da fase ativa.

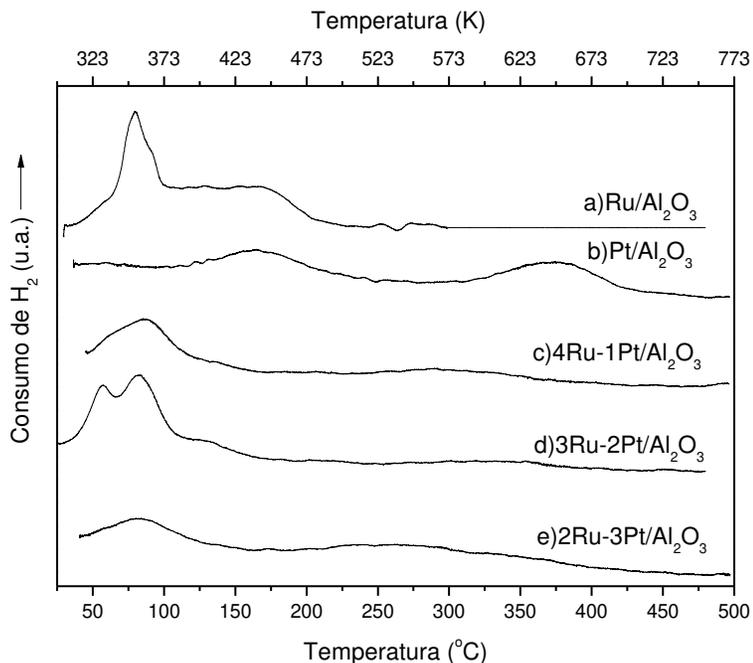


Figura 3.16 – Perfis de TPR para os catalisadores de Ru-Pt/ Al_2O_3 de diferentes teores e os respectivos monometálicos

Como se pode verificar na Figura 3.16, o teor de Pt no catalisador bimetálico influencia na formação da fase ativa. O catalisador bimetálico cujo teor de platina é mínimo (Figura 3.16c) apresenta perfil de TPR mais próximo daquele observado para o catalisador monometálico de Ru (Figura 3.16a). No entanto, nota-se que o pico de consumo de H_2 é visivelmente menor, indicando que no catalisador 4Ru-1Pt/ Al_2O_3 haja poucas espécies não reduzidas, provavelmente relacionadas a ocorrência de uma oxidação parcial seguida por hidratação destes óxidos cuja redução é mais fácil. De fato, a análise de XPS deste sólido sugere a coexistência de espécies metálicas de Ru e Pt, apenas.

Com o aumento no teor de Pt, observa-se na Figura 3.16d a presença de dois picos de consumo de H₂. Neste caso, é possível que cada pico seja referente à redução de um dos metais cujos óxidos possam ter sido hidratados. Devido à temperatura mais baixa (330 K – 56 °C) pode-se supor que o primeiro pico represente a redução do Ru e o segundo (357 K – 84 °C) da Pt. Novamente, as energias de ligação obtidas na análise de XPS deste catalisador não indicaram a presença de nenhuma outra espécie, senão Ru⁰ e Pt⁰. É notável ainda que a presença de Ru contribua para uma redução mais fácil da Pt, em relação ao catalisador monometálico (Figura 3.16b).

Por sua vez, o catalisador 2Ru-3Pt/Al₂O₃ (Figura 3.16e) apresenta um pico de consumo de H₂ (357 K - 84 °C) próximo daquele relacionado com o do sólido monometálico de Ru (353 K – 80 °C) e que pode ainda representar a redução do óxido de Pt hidratado. Um segundo pico, porém na temperatura de 533 K (260 °C) é observado, ainda que seja suave. De acordo com a análise de XPS deste catalisador bimetalico, além das espécies Ru⁰ e Pt⁰, foi identificado RuO₂, cuja redução pode explicar a observação deste pico.

O consumo de hidrogênio obtido experimentalmente foi calculado a partir da área dos picos de consumo para cada catalisador. Estes valores estão reunidos na Tabela A.4, apresentada no Apêndice. Nesta Tabela, para o cálculo da massa de metal presente na amostra foi considerado o teor nominal total de metal (5 % em massa).

Através da Tabela A.4, obteve-se a Figura 3.17 que compara o consumo de H₂ para cada catalisador monometálico analisado por TPR.

Com a análise da Figura 3.17, nota-se que os efeitos dos tratamentos de redução sobre a formação das fases ativas dos catalisadores estão intrinsecamente relacionados com a natureza dos metais. De um modo geral, os catalisadores de metais básicos, independente do tratamento de redução, apresentam maior consumo de H₂, em comparação com os catalisadores de metais nobres, o que está relacionado às propriedades físico-químicas destes metais. Comparando o consumo de H₂ para catalisadores reduzidos exclusivamente por formaldeído, tem-se a seguinte ordem: Fe ≈ Ni > Co > Pt > Pd > Ru. Portanto, pode-se inferir que o Ru é mais facilmente redutível em fase líquida, em presença de H₂CO, enquanto que o Fe e também o Ni apresentam comportamento oposto.

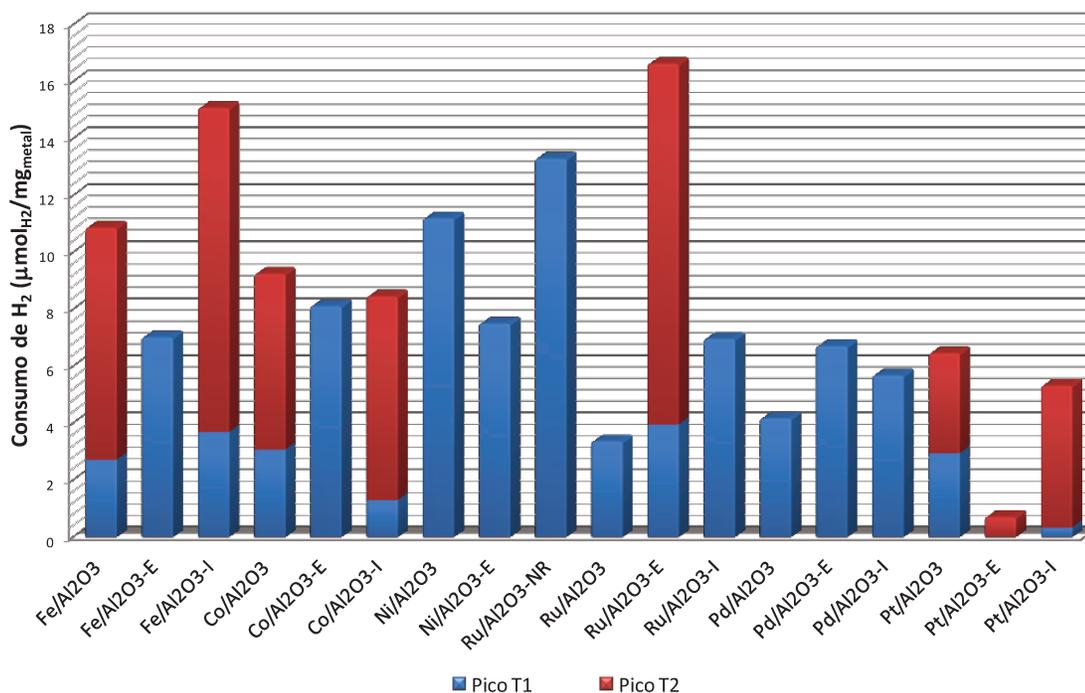
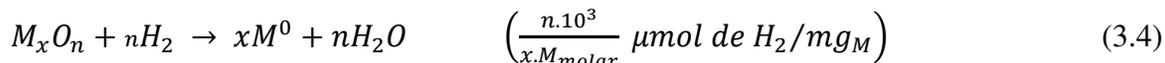
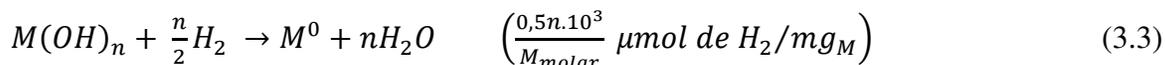
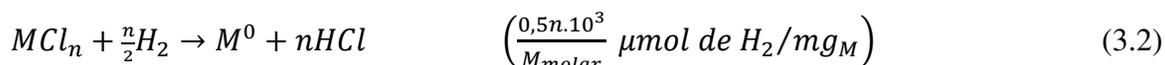


Figura 3.17 – Consumo de H₂ na análise de TPR para os catalisadores monometálicos

Já para o caso dos catalisadores submetidos à redução por H₂, tem-se a seguinte ordem de consumo na análise de TPR: Ru > Co > Ni > Fe > Pd > Pt. Neste caso, deve ser levada em conta ainda a possibilidade de o metal ter sofrido oxidação por exposição ao ar atmosférico por conta de sua manipulação após o tratamento de redução. Por exemplo, este pode ser o motivo de um elevado consumo de H₂ no TPR do catalisador Ru/Al₂O₃-E. Como visto anteriormente, através da técnica de XPS, na superfície deste sólido foram observadas espécies de óxidos de rutênio, que necessitam de maiores quantidades de H₂ e maior temperatura para que o Ru seja reduzido a seu estado metálico.

O consumo de hidrogênio para a redução dos metais pode ser devido às espécies cloradas (precursores), óxidos ou hidróxidos na superfície do sólido. Para auxiliar a identificação da ocorrência de cada espécie, são apresentadas as Equações 3.2 a 3.4, que contemplam as reações e os respectivos consumos estequiométricos para a completa redução das espécies de metais, representados pela letra M. Nestas equações, \underline{n} e \underline{x} são associados ao estado de oxidação do metal e o consumo deve levar em consideração a massa molar (M_{molar}) referente a cada metal.



O precursor empregado para a preparação dos catalisadores de Fe foi o FeCl₃, sendo esperado um consumo teórico de H₂ da ordem de 27 μmol de H₂/mg_{Fe}, valor equivalente também à redução do hidróxido de ferro. Observou-se que o consumo de H₂ para a completa redução dos catalisadores de Fe/Al₂O₃ foi inferior a este valor.

No caso dos catalisadores Fe/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃-I, observou-se uma semelhança entre os perfis de TPR. Além disso, com relação ao consumo de H₂, obteve-se um valor ligeiramente maior para o catalisador reduzido *in situ* (15 μmol de H₂/mg_{Fe}), em comparação com aquele reduzido apenas por formaldeído (11 μmol de H₂/mg_{Fe}). Contudo, observa-se que estes valores estão abaixo do requerido para a redução do Fe presente no catalisador, o que indica que parte do metal tenha sido reduzida pelo formaldeído. Entretanto, em análise de XPS, na superfície do sólido Fe/Al₂O₃ foram observadas espécies de Fe(OH)₃ e FeCl₃, sugerindo que a ação do formaldeído tenha sido ineficiente.

Adicionalmente, analisando-se os consumos individuais dos picos presentes nos perfis dos catalisadores Fe/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃-I observa-se um elevado consumo referente ao segundo pico (maior temperatura), que pode estar relacionado com a redução do FeCl₃. Este resultado indica que a redução desta espécie é mais difícil e que os tratamentos de redução empregados nestes catalisadores não são capazes de remover o cloreto remanescente do precursor.

A redução *ex situ*, conduzida a 773 K (500 °C), resultou na formação de Fe⁰, de acordo com resultados de XPS do catalisador Fe/Al₂O₃-E. Com efeito, um consumo de H₂ de apenas 7,0 μmol de H₂/mg_{Fe} foi observado neste sólido. Ainda assim, é possível que uma pequena parte deste metal se encontre oxidado, porém pode-se inferir que o tratamento de redução *ex situ* seja o mais adequado para a obtenção de catalisadores com Fe metálico.

Para o cobalto, tem-se que o precursor clorado é o CoCl₂, portanto, o consumo de H₂ esperado para a completa redução do metal tanto no precursor quanto para o hidróxido seria 17 μmol de H₂/mg_{Co}. Independente do método de redução, a espécie identificada na superfície dos catalisadores Co/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃-E foi o Co(OH)₂. De fato, o consumo de H₂ via TPR para

estes sólidos foram muito próximos (em torno de 8,5 μmol de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Co}}$), além de inferior ao consumo teórico. Este resultado sugere que, assim como no caso dos catalisadores de Fe, o formaldeído tenha reduzido uma parcela do $\text{Co}(\text{OH})_2$, porém sua ação não é eficaz para a obtenção de Co^0 . Adicionalmente, nos casos dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ foi identificada a presença de cloro remanescente do precursor, cuja eliminação pode ser responsável por parte deste consumo de H_2 .

A redução *ex situ* não desempenha um papel tão importante no caso do Co, em contraste com o que se observou para o catalisador de Fe. O consumo de H_2 foi pouco abaixo daquele observado para o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando que mesmo em elevada temperatura (773 K – 500 °C) a redução do $\text{Co}(\text{OH})_2$ é difícil. Entretanto, como visto nos perfis da Figura 3.9, o tratamento *ex situ* empregado neste estudo tem efeito na diminuição da temperatura em que o pico de consumo de H_2 foi observado, bem como na obtenção de apenas um pico, o que pode auxiliar na redução deste sólido, visto que o pico observado em maiores temperaturas pode estar relacionado com o Co em forte interação com o suporte [JACOBS *et al.* (2003)].

Em contraste, a redução *in situ*, praticamente não altera o consumo de H_2 para o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ em comparação com o sólido reduzido por formaldeído, o que sugere que este tratamento tenha pouco efeito na formação da fase ativa para o catalisador de Co.

Os catalisadores de Ni tiveram como precursor o NiCl_2 , cujo consumo teórico para redução do metal é de 17 μmol de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ni}}$, mesmo valor relativo à redução do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os consumos de H_2 obtidos para os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ foram próximos entre si e também do valor teórico (respectivamente, 11 e 13 μmol de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ni}}$). Com efeito, a análise de XPS do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ indicou a presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em sua superfície, sendo possível que uma pequena parcela do metal tenha sido reduzida pelo formaldeído. Além disso, pode-se notar que a redução *in situ* não induziu efeitos significativos na formação da fase ativa deste sólido, a exemplo do que foi discutido no caso dos catalisadores de Fe e Co.

Por outro lado, o catalisador de Ni submetido à redução *ex situ* consumiu 7,5 μmol de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ni}}$ em sua análise de TPR. De acordo com a análise de XPS, na superfície do sólido $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ foi identificada apenas uma energia de ligação que estaria relacionada com o NiO, cuja redução consome 17 μmol de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ni}}$. Este resultado indica que o tratamento *ex situ* empregado reduziu, ainda que parcialmente, o metal presente neste sólido, em contraste com aqueles reduzidos por formaldeído e tratado *in situ*.

Em contraste aos metais básicos, nos catalisadores de metais nobres, observa-se em geral que a redução por H_2CO teve grande sucesso na formação das respectivas espécies metálicas. O catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$, preparado para servir como parâmetro de comparação, apresenta consumo de $13 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$, muito próximo do esperado teoricamente ($15 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) para a redução do $\text{Ru}(\text{OH})_3$ que deve estar presente neste sólido, devido ao ajuste de pH com NaOH . Já o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta um consumo de H_2 muito menor ($3,4 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$), o que evidencia que grande parte do metal se encontra no estado elementar. Ainda assim, este consumo pode ser devido à redução do RuO_3 , identificado na análise de XPS, bem como de uma espécie de óxido de Ru hidratado que aparentemente está presente em todos os catalisadores.

Por sua vez, o catalisador reduzido *ex situ* $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ apresenta consumo muito elevado (total de $17 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$). No caso deste sólido, além de uma parte do Ru poder ter sofrido oxidação e posterior hidratação (pico $T_1 - 4,0 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) há a mistura de RuO_2 e RuO_3 cujas presenças foram indicadas pelas energias de ligação do metal e que podem ser responsáveis pelo consumo observado (pico $T_2 - 13 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$). De fato, como já discutido anteriormente, a redução destas espécies aparenta ser muito difícil, pois ocorre em uma temperatura relativamente alta ($524 \text{ K} - 251 \text{ }^\circ\text{C}$) e com consumo teórico de H_2 elevado ($20 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$ para o RuO_2 e $30 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$ para o RuO_3). De acordo com o consumo obtido para este sólido, pode-se inferir que a espécie RuO_2 predomine na amostra.

No caso do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$, o tratamento *in situ* não apresentou grande vantagem, pois o consumo de H_2 foi ligeiramente maior ($7,0 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) que para o catalisador reduzido por H_2CO , o que pode ser devido à uma oxidação parcial do metal após o tratamento.

Os catalisadores de Pd, para os quais consumo teórico de H_2 seria $9,4 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Pd}}$, apresentaram demanda de H_2 abaixo do esperado teoricamente e próximos entre si (em torno de $5,5 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Pd}}$). Estes resultados indicam que todos os tratamentos de redução são eficientes na redução do metal, ainda que para o catalisador reduzido apenas por formaldeído seja observada a presença de $\text{Pd}(\text{OH})_4$. É possível que uma oxidação parcial do Pd seguida pela hidratação deste óxido ocorra em todos os catalisadores avaliados e que seja responsável pelo consumo de H_2 observado nestes sólidos.

A platina, por sua vez, apresenta uma condição especial. Devido ao procedimento de solubilização do precursor PtCl_2 em água régia, é possível que tenha sido formado o ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), este sim, solúvel em água. Desta forma, o cálculo para consumo teórico de redução do precursor deve levar em conta este composto e não o PtCl_2 inicial. Assim, o consumo teórico para este precursor é $5,1 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Pt}}$.

Observa-se na Figura 3.17 que o consumo total de H_2 para os catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ são próximos entre si e também do valor teórico (respectivamente $6,5$ e $5,3 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Pt}}$), sendo o consumo referente ao sólido reduzido apenas por formaldeído ligeiramente superior. Assim, é possível supor que o formaldeído reduz parcialmente a Pt, conforme resultado de XPS, e que este consumo registrado na análise de TPR pode ser devido à ocorrência de uma hidratação do óxido do metal quando da exposição dos catalisadores ao ar atmosférico.

A existência de dois picos no caso destes sólidos indica, de acordo com DO *et al.* (2009), a presença de espécies de Pt que interagem fraca e fortemente com o suporte. Os picos em elevada temperatura ($648 \text{ K} - 375 \text{ }^\circ\text{C}$) seriam responsáveis por grande parte do consumo de H_2 nestes sólidos, visto que a Pt em forte interação com o suporte seria de mais difícil redução. De acordo com a Figura 3.17, a redução *in situ* teria maior influência na redução da espécie de Pt em fraca interação com o suporte, porém não induz efeitos na redução da espécie mais fortemente ligada à Al_2O_3 .

Por sua vez, no perfil do catalisador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$, observa-se que não há pico à baixa temperatura (T_1), como observado nos sólidos $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$, mas apenas em temperatura elevada (T_2). Este pico, também obtido nas análises dos outros catalisadores de Pt apresentou consumo de apenas $0,7 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Pt}}$. Assim, é possível concluir que, o tratamento *ex situ* reduz completamente as espécies de Pt, tanto em fraca quanto em forte interação com o suporte.

A Figura 3.18, obtida através da Tabela A.4 apresenta uma comparação entre os consumos de H_2 para cada catalisador bimetálico analisado por TPR.

Os catalisadores bimetálicos $4\text{Ru-1Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{Ru-1Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{Ru-1Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram praticamente o mesmo consumo total de H_2 (aproximadamente $13 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{metal}}$), abaixo do requerido para a redução completa dos hidróxidos de Fe, Co e Ni, presentes nas superfícies destes sólidos (entre 27 e $17 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{metal}}$). É possível ainda que os primeiros picos identificados nos catalisadores $4\text{Ru-1Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{Ru-1Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sejam

relativos à redução de uma espécie hidratada de óxido de Ru, representando uma fração do consumo total de H₂.

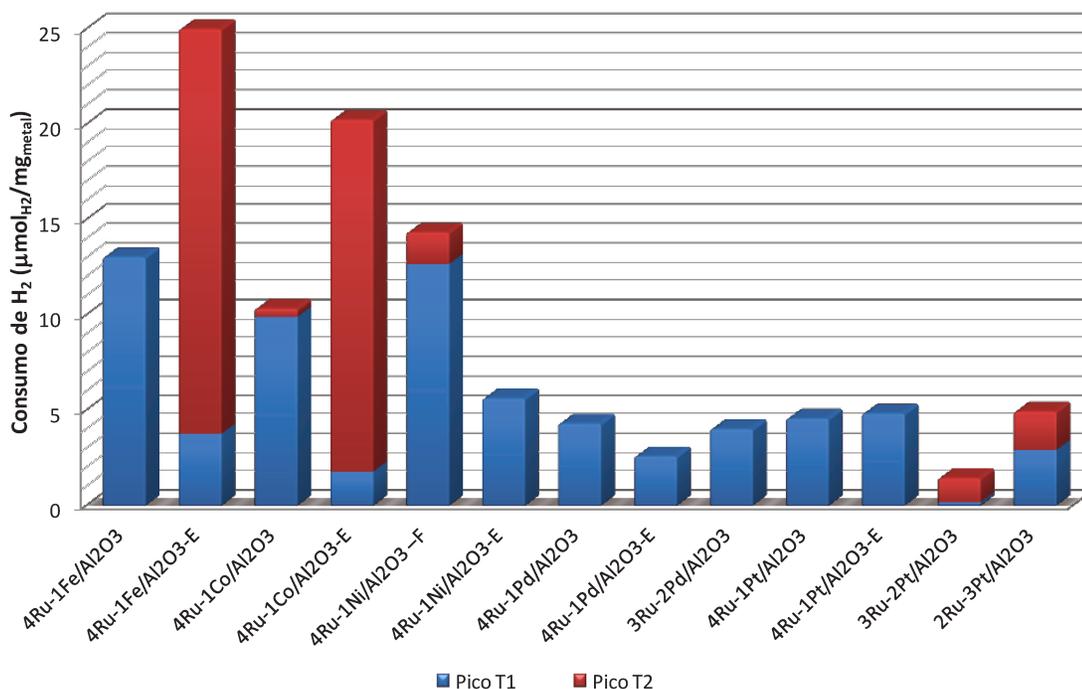


Figura 3.18 – Consumo de H₂ na análise de TPR para os catalisadores bimetálicos

Já no caso dos catalisadores 4Ru-1Fe/Al₂O₃-E e 4Ru-1Co/Al₂O₃-E, reduzidos *ex situ*, foram observados dois picos de consumo de H₂, sendo o consumo total pouco acima do esperado para a redução dos óxidos de Fe e Co identificados na análise de XPS (em torno de 18 µmol de H₂/mg_{metal}). No entanto, é provável que o primeiro pico identificado no perfil de TPR e assinalado com a cor azul na Figura 3.18 seja referente à redução de uma parcela de óxido de Ru que teria sido hidratada após o tratamento. Assim, descontando-se este consumo, observa-se que a demanda de H₂ que estaria diretamente relacionada à redução dos óxidos de Fe e Co se encontra pouco acima do valor teórico (aproximadamente 20 µmol de H₂/mg_{metal}). Já no caso do catalisador 4Ru-1Ni/Al₂O₃-E, apenas um pico de consumo foi observado e que poderia estar relacionado à redução do NiO identificado na superfície do sólido, uma vez que o consumo de H₂ neste caso (5,6 µmol de H₂/mg_{metal}) está abaixo do teórico (17µmol de H₂/mg_{Ni}).

No caso dos catalisadores bimetálicos Ru-Pd, observa-se que os consumos de H₂ são relativamente baixos e próximos entre si, para os catalisadores 4Ru-1Pd/Al₂O₃ e 4Ru-1Pd/Al₂O₃-E (4,3 µmol de H₂/mg_{metal} e 2,6 µmol de H₂/mg_{metal}, respectivamente). A análise

de XPS permitiu identificar PdO₂ na superfície do catalisador 4Ru-1Pd/Al₂O₃, cuja redução pode ser a responsável pelo consumo de H₂. Além disso, nota-se que o consumo de H₂ praticamente não é alterado com o aumento no teor de Pd, o que é coerente com o resultado de XPS do sólido 3Ru-2Pd/Al₂O₃, que indicou a presença de PdO em sua superfície.

Os catalisadores 4Ru-1Pt/Al₂O₃ e 4Ru-1Pt/Al₂O₃-E também apresentaram pouca variação de consumo de H₂ em relação ao método de redução (4,6 μmol de H₂/mg_{metal} e 4,8 μmol de H₂/mg_{metal}, respectivamente). Estes consumos podem estar relacionados, assim como nos casos dos catalisadores monometálicos, à oxidação e hidratação parcial destes metais, visto que a demanda de H₂ é muito baixa. De fato, a análise de XPS do catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃ não indicou nenhuma outra espécie além de Ru⁰ e Pt⁰, sugerindo que o consumo de H₂ observado no TPR seja devido à uma espécie facilmente redutível.

Por sua vez, o aumento no teor de Pt induziu efeitos na formação da fase ativa dos sólidos. No sólido 3Ru-2Pt/Al₂O₃, observou-se uma diminuição no consumo total de H₂ (1,4 μmol de H₂/mg_{metal}), ao passo em que para o sólido 2Ru-3Pt/Al₂O₃, um maior consumo de H₂ foi identificado (4,9 μmol de H₂/mg_{metal}). Adicionalmente, nestes dois casos os perfis de TPR (Figura 3.15) indicaram a presença de dois picos. No catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃ apenas Ru e Pt em seus estados elementares foram identificados em análise de XPS e, portanto, é possível que o baixo consumo de H₂ observado via TPR, seja relativo à formação de espécies hidratadas de óxidos de Ru e Pt. Por sua vez, além de Ru⁰ e Pt⁰, RuO₂ foi identificado na superfície do sólido 2Ru-3Pt/Al₂O₃, cuja redução demandaria 20 μmol de H₂/mg_{metal} e pode ser responsável por parte do consumo observado neste sólido.

Diversos autores [SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), BU *et al.* (2007), SUPPINO (2010)] relatam que o método de impregnação úmida seguido pela redução por H₂CO apresenta vantagens em relação à impregnação incipiente e mesmo a outros métodos de redução. Conforme observado e analisado acima, de fato a redução com emprego de formaldeído é eficiente para a redução de metais nobres, apresentando a vantagem de ocorrer em condições brandas, o que é de grande importância para o Pd, por exemplo, que sofreu aumento no tamanho de suas partículas quando submetido ao tratamento de redução *ex situ* em elevada temperatura. No entanto, as etapas da redução por H₂CO são pouco descritas na literatura [PRAUS *et al.* (2009)].

Na tentativa de elucidar parte do que ocorre durante a preparação do catalisador na metodologia de impregnação úmida seguida pela redução por H₂CO, amostras da suspensão

durante a preparação do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram coletadas e analisadas qualitativamente, de acordo com as etapas da preparação, de modo a relacionar as equações químicas que, provavelmente, ocorrem. As amostras coletadas são mostradas na Figura 3.19.

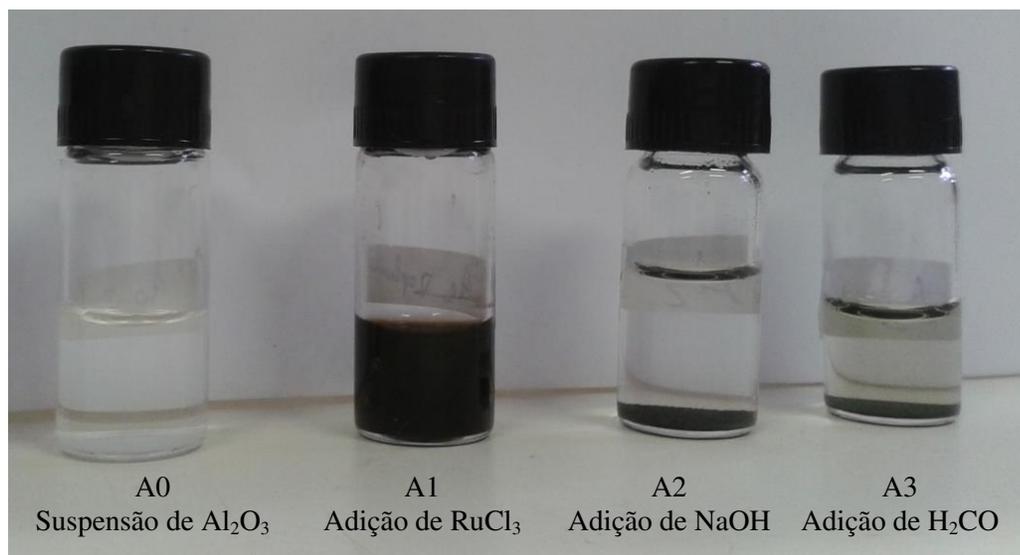


Figura 3.19 – Amostras coletadas durante a preparação do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A primeira amostra (A0) foi retirada 5 minutos após o início da agitação da suspensão de alumina e água deionizada. Observa-se seu aspecto translúcido e uma pequena parte da alumina se encontra depositada no fundo do frasco. A segunda amostra (A1) foi tomada logo após a adição da solução de sal precursor, RuCl_3 , e o aquecimento do meio a 353 K (80 °C). Nota-se o predomínio da coloração referente à solução do precursor. A terceira amostra (A2) foi retirada após a adição do NaOH . Nesta amostra, há uma precipitação do sólido, na cor preta, supostamente o $\text{Ru}(\text{OH})_3$ suportado na superfície da alumina. Por fim, a última amostra (A3) foi retirada logo após a adição de H_2CO à suspensão. Nesta última amostra, observa-se uma ligeira mudança de coloração no sólido precipitado, de preto para cinza, o que representaria a redução do Ru. É importante ressaltar que poucos instantes após a adição de H_2CO , observou-se a ocorrência de borbulhamento na suspensão, o que, supõe-se esteja relacionado com a redução do metal.

Para identificar a composição deste borbulhamento o procedimento de preparação foi refeito no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. A atmosfera do meio de preparação foi isolada e ligada diretamente a uma célula para análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), em um equipamento da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. No momento da adição do H_2CO a

coleta de dados foi iniciada e mantida por 17 minutos, concentrando o gás desprendido na célula do infravermelho. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 3.20.

Analisando o espectro de FT-IR da amostra de gás da preparação do catalisador, com base nos padrões do banco de dados do equipamento, observa-se a presença de H₂CO e água, evaporados devido à temperatura da suspensão (353 K – 80 °C), e um forte sinal de CO₂, o que permite inferir que o gás desprendido da suspensão após a adição de H₂CO é o dióxido de carbono.

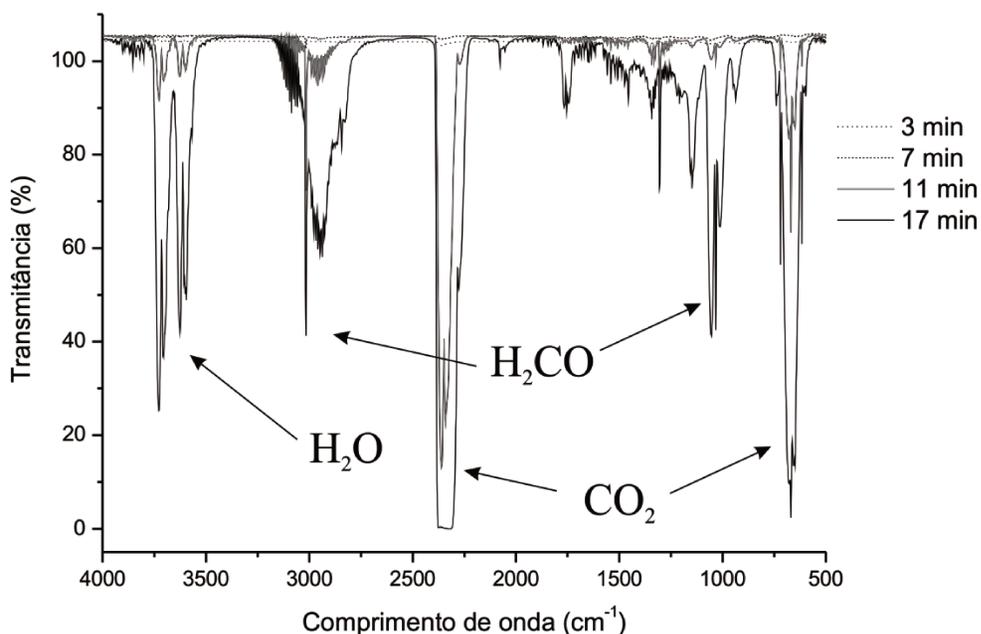


Figura 3.20 – Espectro de FT-IR da atmosfera da preparação do catalisador Ru/Al₂O₃

PRAUS *et al.* (2009) descrevem as equações de redução do hidróxido de prata com o uso de H₂CO como as seguintes (Equações 3.5 e 3.6). Para estes autores, primeiramente a prata deve sofrer uma oxidação e esta espécie oxidada é em seguida reduzida pelo formadeído.



É possível que estas reações também ocorram com os demais metais, em especial os nobres usados neste estudo. Além disso, pode-se supor que o CO₂ observado via FT-IR tenha origem na decomposição do ácido fórmico, em dióxido de carbono e água.

Com a formação de hidróxido dos metais, notadamente do Ru, conforme indícios obtidos no presente trabalho e também no estudo de ZANUTELLO (2013), é possível supor a ocorrência da redução direta do hidróxido de rutênio pelo H_2CO com a formação de CO_2 e água, segundo sugerido pela Equação 3.7.



No entanto, a definição do mecanismo pelo qual ocorre a redução por formaldeído em fase líquida ainda deve ser objeto de outras pesquisas que permitam elucidar as etapas envolvidas neste processo.

3.5 – Conclusões parciais

Neste Capítulo, foram apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas diversas técnicas empregadas para a caracterização do suporte e dos catalisadores preparados neste estudo.

O ponto isoelétrico do suporte, determinado através da titulação potenciométrica, permite estabelecer um pH mínimo para a impregnação úmida de modo a ter uma adsorção eficiente dos cátions metálicos.

Os catalisadores monometálicos apresentam teor mássico de metal próximo do nominal, quando preparados em pH acima do pI do suporte. Em contrapartida, os teores mássicos dos catalisadores bimetálicos encontram-se geralmente abaixo dos valores nominais.

As áreas superficiais específicas dos catalisadores mono e bimetálicos são maiores que a do suporte Al_2O_3 . Este efeito, relacionado à formação de hidróxidos durante a impregnação úmida, só não é verificado para o catalisador $4Ru-1Pt/Al_2O_3$. De um modo geral, a natureza do metal influencia o aumento da área superficial específica, notadamente para os catalisadores Fe/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 .

Enquanto que a técnica de microscopia eletrônica de varredura não possibilita observar diferenças morfológicas significativas entre os sólidos estudados, a microscopia de transmissão permite avaliar o tamanho de partículas dos metais.

De um modo geral, observa-se forte influência dos tratamentos de redução sobre o tamanho médio das partículas dos metais. Para os catalisadores de Fe, Co e Pd, as reduções com

H₂ levam a um aumento no tamanho das partículas, especialmente no caso do Pd. Já para o Ru, os diâmetros médios das partículas do metal pouco variam com respeito ao método de redução. A associação entre os metais Ru-Pd leva a partículas muito menores que as presentes nos respectivos catalisadores monometálicos, assim como a adição de Pt ao catalisador de Ru/Al₂O₃ diminui seu tamanho.

A identificação das espécies presentes na superfície dos sólidos indica que a impregnação úmida leva à formação de hidróxidos dos metais, à partir dos precursores clorados, que reagem com o hidróxido de sódio.

Nos catalisadores monometálicos de metais básicos, a redução por formaldeído realizada em fase líquida não é capaz de reduzir completamente os hidróxidos de Fe, Co e Ni. Em contraste, para os catalisadores de metais nobres, espécies metálicas foram identificadas com emprego do formaldeído.

Nos catalisadores bimetálicos, a adição de um segundo metal ao catalisador Ru/Al₂O₃ aparentemente inibe a oxidação do Ru⁰ quando o sólido é exposto ao ar. O Ru presente nestes sólidos bimetálicos facilita a redução dos hidróxidos de metais básicos.

A redução *ex situ* dos catalisadores monometálicos de metais básicos leva à formação de Fe⁰ e NiO, respectivamente nos casos dos catalisadores de Fe/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, mas não reduz completamente o hidróxido de Co presente no catalisador Co/Al₂O₃.

Já para os catalisadores monometálicos de metais nobres, a redução *ex situ* conduz a uma intensa oxidação do Ru, quando da exposição do sólido Ru/Al₂O₃ ao ar. Contrariamente, não se observa oxidação do metal nos casos dos catalisadores de Pd e Pt.

Em uma análise da preparação do catalisador Ru/Al₂O₃ por via úmida, o desprendimento de CO₂ é observado quando da adição de H₂CO. Este resultado, aliado à observação do hidróxido de Ru no sólido não reduzido indica que ocorre redução direta do Ru(OH)₃ por ação do formaldeído.

Capítulo IV

Catalisadores monometálicos

Os diferentes metais que constituem os catalisadores preparados neste trabalho e também os métodos de redução a que foram submetidos permitiram obter sólidos com propriedades particulares, notadamente quando empregados na hidrogenação do tolueno em fase líquida.

Neste Capítulo, os resultados experimentais obtidos para os catalisadores monometálicos são apresentados e discutidos.

4.1 – Metais básicos

Catalisadores de metais básicos foram avaliados neste trabalho, tendo em vista principalmente seu menor custo frente aos metais nobres. No entanto, conforme visto no Capítulo III, os catalisadores de metais básicos apresentam maior dificuldade em serem preparados por impregnação úmida e reduzidos pelos métodos estudados. Assim, os testes catalíticos a que foram submetidos estes catalisadores tiveram por objetivo principal avaliar a atividade destes sólidos, relacionando-a com os resultados obtidos na caracterização dos materiais.

De modo a avaliar a influência da natureza do metal e do método de redução sobre as propriedades catalíticas, os catalisadores foram empregados na reação de hidrogenação do tolueno, cujas condições foram explicitadas no Capítulo II.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de taxa inicial da reação (r_0) e conversão de tolueno (X) após 6 h para os catalisadores monometálicos de metais básicos.

Primeiramente, é preciso ressaltar que nenhum dos catalisadores monometálicos de metais básicos apresentou seletividade para produtos intermediários de hidrogenação, sendo apenas observada a formação de metilcicloexano.

Analisando inicialmente o efeito da natureza dos metais sobre o desempenho catalítico, a Figura 4.1 apresenta uma comparação do comportamento dos catalisadores de metais básicos reduzidos por H_2CO , com relação à conversão de tolueno ao longo da reação.

Tabela 4.1 – Desempenho dos catalisadores monometálicos de metais básicos

Catalisador	* r₀	X (%)
Fe/Al ₂ O ₃	1,3	2,3
Fe/Al ₂ O ₃ -E	2,0	3,4
Fe/Al ₂ O ₃ -I	2,7	3,4
Co/Al ₂ O ₃	4,4	2,7
Co/Al ₂ O ₃ -E	1,3	3,5
Co/Al ₂ O ₃ -I	1,7	2,8
Ni/Al ₂ O ₃	1,7	2,4
Ni/Al ₂ O ₃ -E	1,3	3,3
Ni/Al ₂ O ₃ -I	3,3	2,9

* r₀ em (mmol_{tolueno}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

X = conversão de tolueno após 6 h de reação

Como se pode observar, o comportamento do catalisador de Co se destaca dos demais metais básicos. Este catalisador apresentou taxa inicial de reação mais de 2,5 vezes maior do que os catalisadores de Fe e Ni. Este resultado se deve provavelmente às diferenças entre as naturezas dos metais básicos e sua interação com os reagentes durante as etapas de preparação e redução por H₂CO.

Pode-se supor que o hidróxido de Co seja mais facilmente formado durante a preparação por impregnação úmida, em comparação com o hidróxido de Fe, o que pode ser confirmado com os resultados de XPS que apontaram a presença de FeCl₃ no catalisador Fe/Al₂O₃. Segundo alguns autores [MAZZIERI *et al.* (2003b), CHAVES (2004), SILVA (2007), SUPPINO (2010)], o cloro residual pode ocupar sítios que poderiam ser ativos e dificultar a adsorção dos reagentes, levando a uma queda na atividade catalítica do sólido.

É possível que a diferença de atividade observada na comparação entre Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ seja devida ao tamanho das partículas de Co(OH)₂ e Ni(OH)₂ formadas nestes catalisadores. Como a partícula de Co possui cerca de metade do tamanho da partícula de Ni, pode-se assumir que haja mais átomos de Co disponíveis para se tornarem sítios ativos, resultando em uma maior atividade deste catalisador.

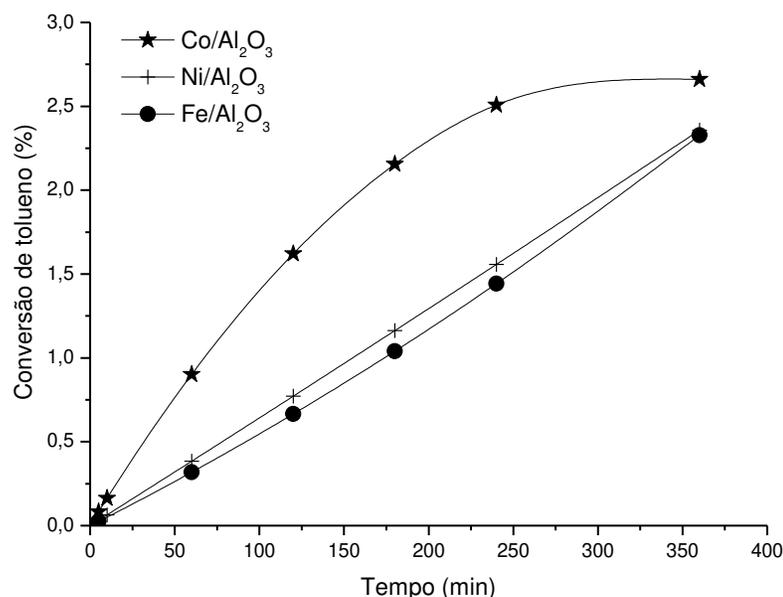


Figura 4.1 – Efeito da natureza do metal sobre a conversão de tolueno, para catalisadores de metais básicos reduzidos apenas por H₂CO

Ressalta-se ainda que todos os catalisadores de metais básicos apresentaram baixas conversões de tolueno e que podem estar na faixa de erro experimental dos testes catalíticos. No entanto, o resultado apresentado na Figura 4.1 indica que há uma diferença de comportamento entre estes sólidos, o que pode ser mais aprofundado em um estudo futuro.

Todos os catalisadores de metais básicos submetidos à redução por H₂ apresentaram o mesmo comportamento tanto para a redução *ex situ* quanto para a *in situ*, independente da natureza do metal. A comparação do comportamento dos catalisadores de metais básicos reduzidos *ex situ* com relação à conversão de tolueno ao longo da reação pode ser vista na Figura 4.2.

A redução *ex situ* levou à formação de Fe⁰ e NiO, respectivamente nos catalisadores Fe/Al₂O₃-E e Ni/Al₂O₃-E. De acordo com os resultados de TPR, porém, é muito provável que, pelo menos parte do Fe⁰ tenha sido oxidado ou hidratado, tornando seu comportamento semelhante ao do catalisador de Ni.

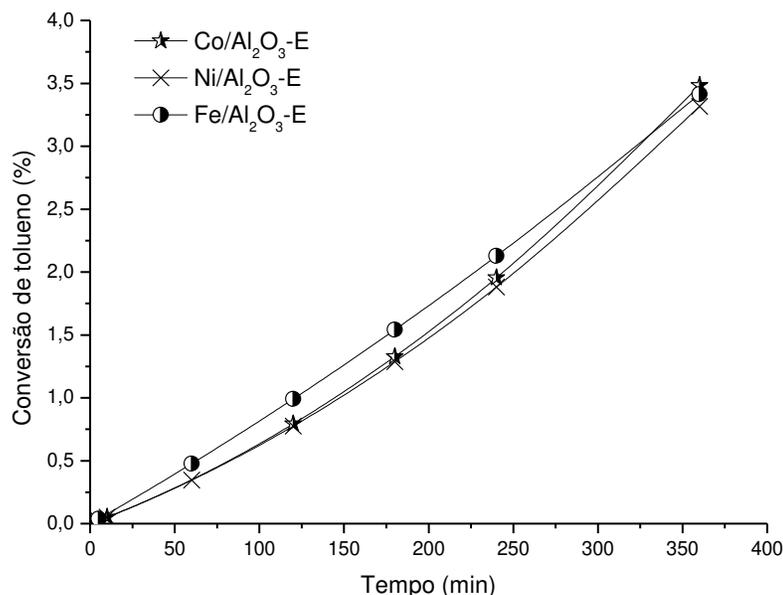


Figura 4.2 – Efeito da natureza do metal sobre a conversão de tolueno, para catalisadores de metais básicos reduzidos *ex situ*

O catalisador de Co reduzido *ex situ*, apresenta partículas do metal com diâmetro médio próximo daquele observado para o catalisador de Fe submetido ao mesmo tratamento de redução. Conforme visto na Figura 4.2 e Tabela 4.1, a atividade do catalisador de Co diminui com a subsequente redução *ex situ*, evidência que estaria ligada à disponibilidade do metal na superfície do sólido.

Resultado semelhante ao apresentado na Figura 4.2 foi observado para os catalisadores reduzidos por H₂ *in situ*, o que permite inferir que para este tratamento de redução a natureza do metal não induz efeitos significativos no desempenho catalítico dos sólidos estudados.

Por sua vez, os métodos de redução estudados tiveram forte influência na atividade dos catalisadores de metais básicos. Para os catalisadores de Fe/Al₂O₃, por exemplo, a taxa inicial da reação aumentou quando os sólidos foram submetidos a ativações subsequentes, em comparação àquele que foi submetido apenas à redução por formaldeído (Fe/Al₂O₃), como pode ser visto na Tabela 4.1.

A Figura 4.3 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de Fe/Al₂O₃ submetidos aos tratamentos de redução estudados.

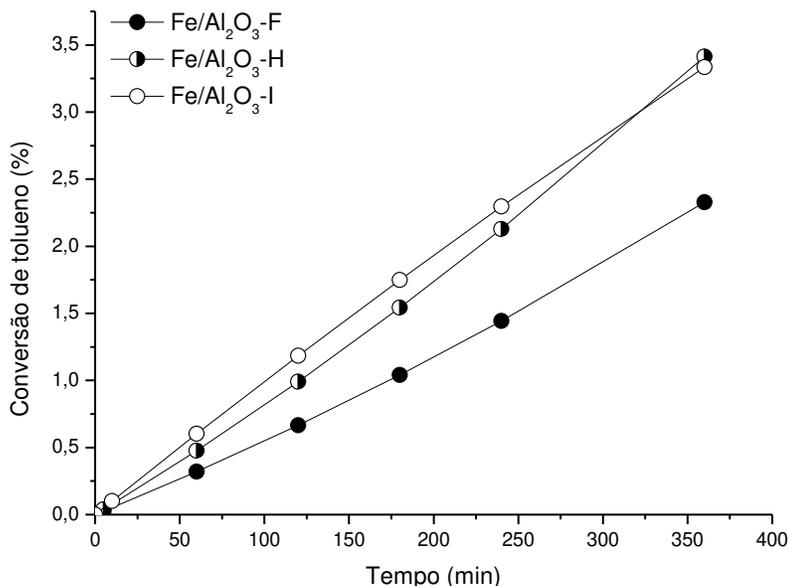


Figura 4.3 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Fe/Al₂O₃

Este resultado pode ser explicado com o auxílio da caracterização destes sólidos. Através da análise por XPS, observou-se que o catalisador Fe/Al₂O₃ apresentou energias de ligação que indicaram a presença de cloreto e hidróxido de ferro em sua superfície. Esta observação pode sugerir que o metal praticamente não foi reduzido pela ação do formaldeído, ainda que o hidróxido de ferro tenha sido formado.

Já quando o catalisador foi submetido à redução *ex situ* (Fe/Al₂O₃-E), as energias de ligação apontaram a presença de Fe⁰, indicando que o hidróxido de ferro foi eliminado. Apesar da análise de TPR ter indicado um consumo de H₂ neste caso, é possível que o metal sofra uma redução durante a reação, contribuindo para o aumento na taxa inicial.

No caso do catalisador Fe/Al₂O₃-I não foi realizada análise via XPS, porém é admissível que este sólido apresente alguma quantidade de hidróxido de ferro, devido às condições de redução mais brandas que as da redução *ex situ*. De fato, os resultados de TPR deste sólido indicam uma grande semelhança com o catalisador reduzido apenas com formaldeído, porém a redução *in situ* possui a vantagem de que o metal parcialmente reduzido não entra em contato com o ar, o que pode explicar a maior taxa inicial de reação atribuída a este sólido. Nota-se também que a conversão de tolueno após 6 h de reação aumentou, ainda que mais discretamente, com o tratamento de redução da mesma forma que a taxa inicial. Assim, pode-se concluir que a

redução em temperatura mais elevada e em atmosfera de hidrogênio é determinante para a obtenção de resultados mais expressivos nos catalisadores de Fe/Al₂O₃.

A Figura 4.4 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de Co/Al₂O₃ submetidos aos tratamentos de redução estudados.

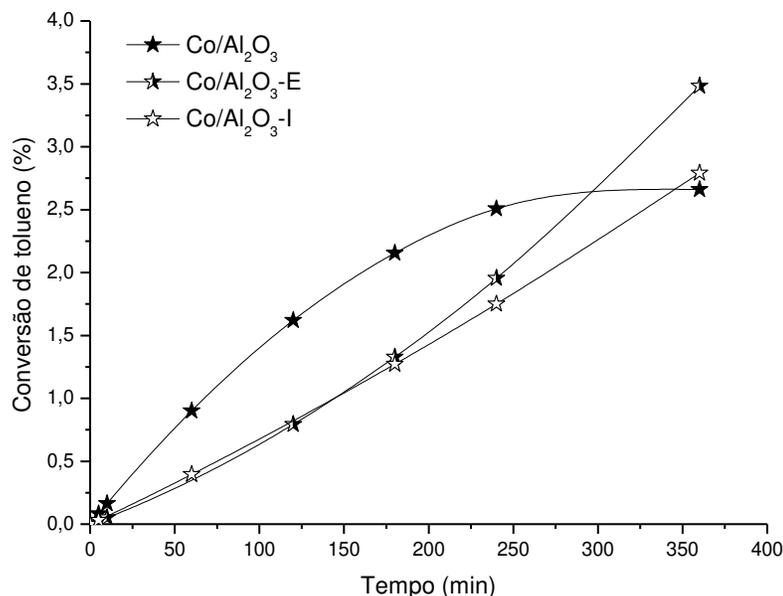


Figura 4.4 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Co/Al₂O₃

Conforme se observa na Figura 4.4 e Tabela 4.1, os catalisadores de Co apresentaram resultados diferentes dos obtidos para os outros metais básicos, já que para este metal a redução por H₂CO levou à obtenção da maior taxa inicial de reação.

Uma vez que foi identificada apenas a presença de Co(OH)₂ tanto no catalisador reduzido por formaldeído quanto no reduzido *ex situ*, é possível que natureza do formaldeído induza no catalisador Co/Al₂O₃ efeitos promotores sobre sua atividade catalítica. Contudo, a atividade deste catalisador não se mantém por muito tempo e logo ocorre a desativação deste sólido, enquanto que os outros catalisadores reduzidos por H₂ se mantêm ativos durante todo o tempo considerado para a reação.

A taxa inicial de reação mais elevada para o catalisador Co/Al₂O₃ pode estar associada ao tamanho de partícula do metal, segundo análise de microscopia de transmissão. As partículas de Co no sólido reduzido apenas por formaldeído foram cerca de 40 % menores em comparação

com o catalisador reduzido *ex situ*. Ainda que nestes catalisadores não se tenha indícios da presença de Co^0 , e, portanto não se possa relacionar este resultado com a dispersão metálica, o menor tamanho de partícula permite supor que o $\text{Co}(\text{OH})_2$ possa estar mais espalhado no suporte. Assim, é plausível que o Co esteja mais disponível para a adsorção do tolueno, o que explicaria a taxa de reação mais elevada para este catalisador.

A Figura 4.5 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ submetidos aos tratamentos de redução estudados.

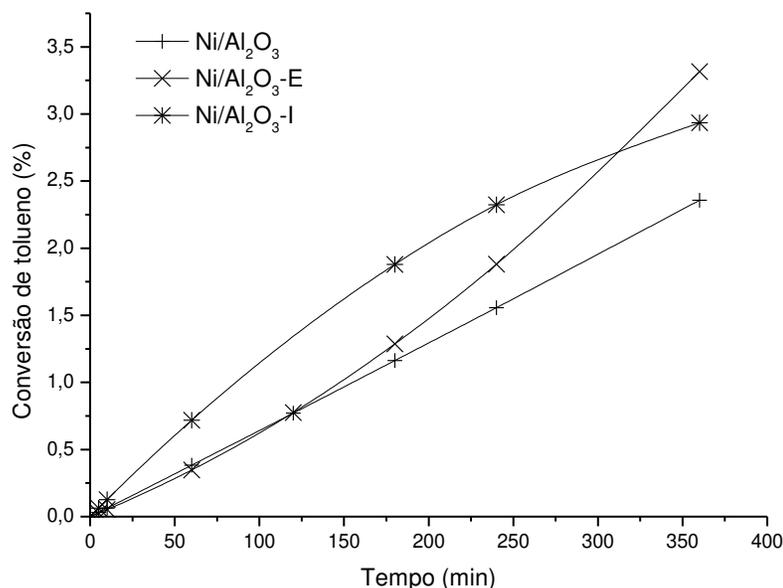


Figura 4.5 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

O comportamento observado na Figura 4.5 foi parecido com o dos catalisadores de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo também observada para o Ni uma maior atividade do catalisador reduzido *in situ* (Tabela 4.1). No caso deste metal, porém, observou-se que o catalisador reduzido por H_2CO apresentou taxa inicial de reação maior que a do sólido reduzido sob fluxo de H_2 .

Este resultado pode estar diretamente relacionado com a presença de óxido de Ni no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$, cuja redução deve ser mais difícil e que diminui a atividade do sólido. De fato, o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$ apresenta consumo de H_2 36 % maior que o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, excedente que pode estar parcialmente ligado às espécies oxidadas no catalisador.

Adicionalmente, não se observou níquel metálico na superfície de nenhum dos dois catalisadores, apenas óxido de níquel no catalisador Ni/Al₂O₃-E. Assim como discutido no caso do catalisador de Fe, esta oxidação não deve ocorrer na redução *in situ*, o que seria responsável pelo aumento da atividade inicial do catalisador Ni/Al₂O₃-I.

4.2 – Metais nobres

Os catalisadores de metais nobres são muito empregados nas reações de hidrogenação de aromáticos, principalmente por possuírem maior resistência à oxidação e desativação, além de apresentarem elevada atividade catalítica. Catalisadores de Pd e Pt vêm sendo muito estudados por suas propriedades de resistência à contaminação por enxofre, composto comum em correntes de refinarias. Já o Ru é um metal mais empregado para reações em que se deseja obter compostos intermediários de hidrogenação como, por exemplo, o cicloexeno [KLUSON e CERVENY (1995)].

4.2.1 – Efeitos dos tratamentos de redução e da natureza do metal

Assim como descrito anteriormente para os catalisadores de metais básicos, os catalisadores de metais nobres foram empregados na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida para avaliação dos efeitos dos tratamentos de redução sobre o desempenho catalítico.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de taxa inicial da reação (r_0), conversão de tolueno (X) após 6 h, rendimento máximo de metilcicloexeno ($R_{m\acute{a}x}$) e conversão de tolueno quando o rendimento de metilcicloexeno é máximo ($X_{m\acute{a}x}$) para os catalisadores monometálicos de metais nobres.

No caso dos catalisadores monometálicos de metais nobres, o efeito da natureza do metal sobre o desempenho catalítico é notável. Os catalisadores de Pd e Pt, independente do método de redução empregado, apresentaram desempenhos catalíticos muito próximos entre si. As taxas iniciais nestes casos foram particularmente baixas e comparáveis às observadas para os

catalisadores de metais básicos. Estes resultados evidenciam que não há vantagens em se utilizar catalisadores de Pd e Pt suportados em alumina, nas condições empregadas nestes estudo.

Tabela 4.2 – Desempenho dos catalisadores monometálicos de metais nobres

Catalisador	r_0	X (%)	$R_{m\acute{a}x}$ (%)	$X_{m\acute{a}x}$ (%)
Pd/Al ₂ O ₃	5,3	7,0	0,0	---
Pd/Al ₂ O ₃ -E	1,7	2,4	0,0	---
Pd/Al ₂ O ₃ -I	2,0	3,6	0,2	2,2
Pt/Al ₂ O ₃	5,3	7,0	1,0	7,0
Pt/Al ₂ O ₃ -E	2,7	4,2	0,2	2,7
Pt/Al ₂ O ₃ -I	1,3	1,5	0,1	1,1
Ru/Al ₂ O ₃	212	100	6,3	79
Ru/Al ₂ O ₃ -E	104	100	3,1	84
Ru/Al ₂ O ₃ -I	57	100	6,1	99

* r_0 em (mmol_{tolueno}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹) X = conversão de tolueno após 6 h de reação

$R_{m\acute{a}x}$ = rendimento máximo de metilcicloexeno $X_{m\acute{a}x}$ = conversão de tolueno para $R_{m\acute{a}x}$

Por outro lado, os catalisadores de Ru apresentaram atividade catalítica inicial, notadamente para o sólido Ru/Al₂O₃, mais de 40 vezes maior do que a obtida para os catalisadores de Pd ou Pt. Ressalta-se ainda que o catalisador Ru/Al₂O₃ foi o monometálico mais ativo neste estudo, além de mais seletivo. Com efeito, os catalisadores de Ru vêm sendo empregados em reações de hidrogenação de aromáticos há bastante tempo, devido às elevadas taxas de reação e seletividade que este metal fornece, muito provavelmente devido à sua natureza singular.

Já com relação ao efeito dos tratamentos de ativação, estes são mais marcantes nos catalisadores de metais nobres. Em todos os casos, a redução em fase líquida por H₂CO levou à obtenção de catalisadores mais ativos, enquanto que a redução *in situ* diminuiu a taxa inicial de reação.

Os catalisadores de Pd apresentaram alterações morfológicas marcantes em função do tratamento de redução e que podem ter relação direta com a queda na atividade do catalisador com as reduções subsequentes. O catalisador reduzido por formaldeído (Pd/Al₂O₃), quando analisado via microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentou tamanho médio de partícula metálica da ordem de 6 nm, valor considerado coerente com a metodologia de impregnação por via úmida, segundo BU *et al.* (2007). O tamanho de partícula está

intrinsecamente ligado à dispersão do metal sobre a superfície do catalisador, uma vez que partículas menores ocupam menos espaço, o que sugere que mais partículas (sítios ativos em potencial) possam ocupar uma mesma área. Catalisadores com maior espalhamento de metal são propensos a apresentar atividades catalíticas mais elevadas, uma vez que os sítios ativos estão distribuídos pelo suporte.

Tendo isso em mente, os catalisadores Pd/Al₂O₃-E e Pd/Al₂O₃-I, apresentaram tamanho médio de partícula metálica de 28 nm e 10 nm, respectivamente. Como consequência direta do tratamento de redução, a taxa inicial de reação nestes dois casos diminuiu em cerca de 3 vezes em comparação com a atividade do catalisador Pd/Al₂O₃. Conforme discutido anteriormente no Capítulo III, com base nas micrografias de MET, é possível que as partículas de Pd tenham sofrido algum tipo de sinterização por conta das condições (temperatura e atmosfera de H₂) empregadas nas reduções com H₂, principalmente no caso da redução *ex situ*. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresenta, ainda uma maior conversão de tolueno após 6 h de reação, o que pode evidenciar que este sólido é mais estável e, a despeito de sua elevada taxa inicial, não perde a atividade ao longo da reação. Como revés, porém, não se observou formação de metilcicloexeno para este catalisador, sendo obtido um baixo rendimento de 0,2 % somente para o catalisador Pd/Al₂O₃-I.

Os catalisadores de Pt/Al₂O₃ apresentaram comportamento próximo ao observado para os catalisadores de Pd com relação ao efeito do método de redução. A Figura 4.6 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de Pt/Al₂O₃ submetidos aos tratamentos de redução estudados. Conforme se observa na Figura 4.6 e na Tabela 4.2, o catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou atividade catalítica mais elevada em comparação com os outros tratamentos de redução.

No caso do catalisador reduzido por formaldeído, a maior atividade pode ser devida à coexistência de espécies de Pt metálica e na forma de hidróxido, cuja detecção não foi possível via XPS, em decorrência de uma redução por ação do alto vácuo. No entanto, os resultados de TPR sugerem a existência desta espécie, que teria sido formada por uma oxidação seguida por hidratação do óxido do metal.

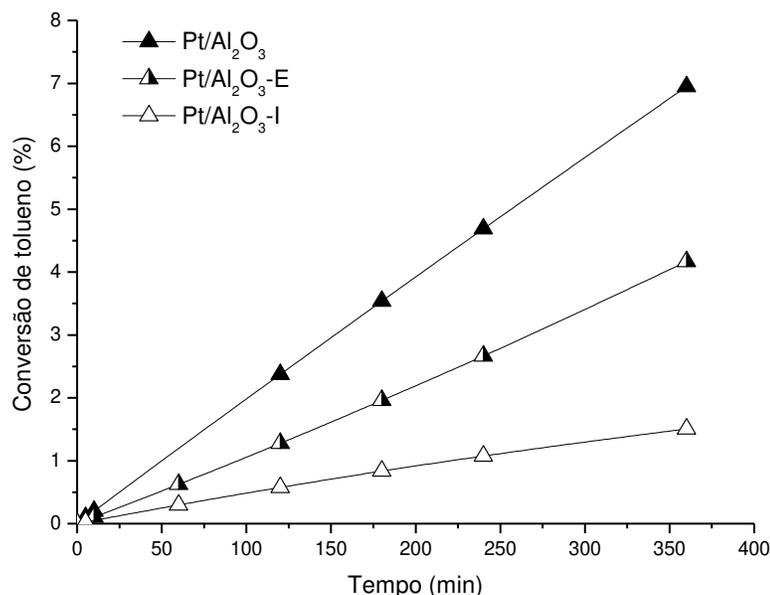


Figura 4.6 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Pt/Al₂O₃

Já no catalisador reduzido *ex situ* (Pt/Al₂O₃-E), assim como observado para o Pd, é possível que as condições de elevada temperatura e o fluxo de H₂ contribuam para uma mobilidade das partículas de metal e que seriam responsáveis pela diminuição na atividade catalítica deste sólido.

De forma análoga, a baixa taxa inicial observada para o sólido Pt/Al₂O₃-I, reduzido *in situ*, pode ser também devida às condições em que este método é conduzido. Apesar de apresentar perfil de TPR parecido com o que se obteve para o catalisador Pt/Al₂O₃, o sólido reduzido *in situ* foi submetido à elevadas pressão de H₂ e temperatura, que podem ter contribuído na perda de atividade do catalisador.

Por fim, nota-se na Figura 4.6, que após 6 h de reação as formas das curvas ainda são aproximadamente retas, o que se espera no início da reação. É possível que estes catalisadores alcancem a conversão total de tolueno, já que não há evidências de desativação, porém a reação levaria um longo tempo para ser completada tendo-se em conta a taxa da reação.

Com relação ao rendimento de metilcicloexeno, em contraste com o que foi obtido para o Pd, observou-se a formação do produto intermediário quando catalisadores de Pt foram empregados, independente do método de redução. Assim como a taxa de reação, o rendimento é

maior para o catalisador reduzido por formaldeído e diminui com a redução *ex situ* e ainda mais com a redução *in situ*.

Por sua vez, os catalisadores de Ru apresentaram destacado desempenho catalítico (atividade e seletividade), notadamente o sólido Ru/Al₂O₃. Em seu estudo, SUPPINO (2010) concluiu que os catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos por H₂CO apresentam maior atividade catalítica na reação de hidrogenação do benzeno do que quando reduzidos sob fluxo de H₂, mesmo resultado obtido neste estudo para a hidrogenação do tolueno.

Esta observação pode ser devida a uma oxidação mais forte do catalisador Ru/Al₂O₃-E quando exposto ao ar em comparação com o catalisador Ru/Al₂O₃. Com efeito, os resultados de TPR destes catalisadores mostram um perfil com apenas um pico para o catalisador reduzido por H₂CO, enquanto que para o catalisador reduzido *ex situ*, observa-se dois picos bem distintos. De acordo com os resultados de XPS, é possível que este segundo pico no TPR do catalisador Ru/Al₂O₃-E seja devido à formação de óxido de Ru, detectado na superfície do sólido. Ainda devido à presença deste óxido, o consumo de H₂ foi cerca de 5 vezes maior para o catalisador Ru/Al₂O₃-E, indicando que sua redução é mais difícil e, portanto, sua atividade catalítica pode ser prejudicada por conta deste fato.

É possível ainda que a redução por H₂CO tenha um papel mais complexo na formação da fase ativa dos catalisadores de Ru e que seria responsável pela perda de atividade quando o sólido é reduzido *in situ*. A formação de hidróxido de Ru pode ser uma destas variáveis importantes para a reação e que, possivelmente, é removida com a redução subsequente por H₂.

Além do exposto, independente do método de redução, os catalisadores de Ru/Al₂O₃ foram os únicos que apresentaram conversão total de tolueno em 6 h de reação, muito provavelmente por conta de suas elevadas atividades mantidas durante toda a reação, como se pode observar na Figura 4.7.

Analisando esta Figura, nota-se que, para o catalisador Ru/Al₂O₃, a conversão total é atingida em torno de 180 minutos de reação, enquanto que os outros catalisadores de Ru só atingem esta conversão após 300 minutos.

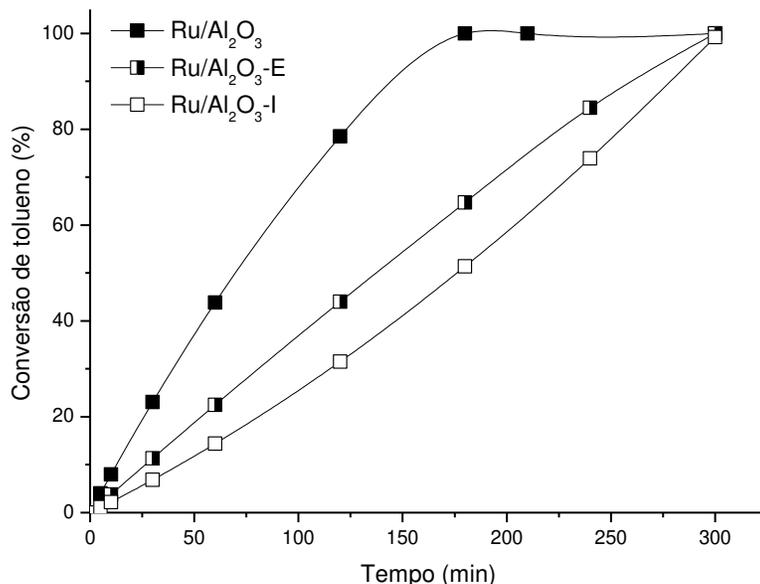


Figura 4.7 – Influência do método de redução sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de Ru/Al₂O₃

Com relação ao rendimento de metilcicloexeno, os catalisadores de Ru apresentaram comportamento notável. Destaca-se um rendimento máximo de metilcicloexeno de 6,3 % atingido a uma conversão de 79 %, com o catalisador Ru/Al₂O₃, sendo este o melhor resultado obtido para catalisadores monometálicos neste trabalho. É sempre importante que o rendimento máximo seja atingido em elevadas conversões, pois assim minimiza-se o refluxo de reagente não convertido em um processo industrial. Possivelmente, este rendimento deve ser creditado ainda à presença de sítios em que o Ru não está totalmente reduzido. A existência e influência de espécies Ru^{δ+} e sua interação com Ru⁰ pode ser importante para a obtenção de elevados rendimentos em reações de hidrogenação de aromáticos [ZHANABAEV *et al.* (1991)].

Dado o exposto, o rutênio figura como um metal interessante para a composição de catalisadores bimetálicos, cujos resultados são expostos e discutidos no Capítulo seguinte.

4.2.2 – Efeitos das etapas de preparação do catalisador Ru/Al₂O₃

O catalisador de Ru/Al₂O₃, em razão dos resultados vistos na seção anterior, foi escolhido para investigar a influência das etapas de preparação dos catalisadores sobre o desempenho catalítico. A preparação por impregnação úmida constitui de duas etapas fundamentais: o ajuste do pH com uso de NaOH e a redução em fase líquida por formaldeído. Desta forma, dois outros catalisadores foram preparados: um sem o ajuste de pH (pH final igual a 3), porém com adição de formaldeído (Ru/Al₂O₃-pH3); e outro, com a correção de pH, porém sem a adição de formaldeído (Ru/Al₂O₃-NR).

A Tabela 4.3 apresenta os valores de taxa inicial da reação (r_0), conversão de tolueno (X) após 6 h, rendimento máximo de metilcicloexeno ($R_{m\acute{a}x}$) e conversão de tolueno quando o rendimento de metilcicloexeno é máximo ($X_{m\acute{a}x}$) para os catalisadores monometálicos de Ru, em função das etapas de preparação.

Tabela 4.3 – Efeitos das etapas de preparação sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃

Catalisador	Condição de impregnação	* r_0	X (%)	$R_{m\acute{a}x}$ (%)	$X_{m\acute{a}x}$ (%)
Ru/Al ₂ O ₃ -pH3	Reduzido por H ₂ CO; pH = 3	18	24	1,8	24
Ru/Al ₂ O ₃ -NR	Não reduzido por H ₂ CO; pH = 10	211	100	5,0	45
Ru/Al ₂ O ₃	Reduzido por H ₂ CO; pH = 10	212	100	6,3	79

* r_0 em (mmol_{tolueno}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹) X = conversão de tolueno após 6 h de reação

$R_{m\acute{a}x}$ = rendimento máximo de metilcicloexeno $X_{m\acute{a}x}$ = conversão de tolueno para $R_{m\acute{a}x}$

Analisando a Tabela 4.3, observa-se que o catalisador preparado sem ajuste de pH (Ru/Al₂O₃-pH3) apresenta taxa inicial de reação muito inferior aos demais. De acordo com as análises de EDX deste sólido, o teor de Ru foi 5 vezes abaixo do nominal, muito provavelmente devido à preparação ter sido realizada em pH abaixo do ponto isoelétrico do suporte, o que favorece a aproximação de ânions Cl⁻, em detrimento dos cátions Ru³⁺. A grande perda de Ru, aliada a um elevado teor de cloro no catalisador, explicariam a baixa atividade obtida para este

sólido. Nota-se ainda que após 6 h de reação, não foi atingido nem 25 % de conversão de tolueno, além de se obter um rendimento de metilcicloexeno muito baixo.

Já entre os catalisadores cujo pH de preparação foi ajustado acima do ponto isoelétrico, nota-se que praticamente não há diferenças entre suas taxas iniciais, o que indica que, independentemente da adição de formaldeído, o catalisador é ativo. Segundo a caracterização destes sólidos por XPS, na superfície do catalisador que não foi submetido à redução por H_2CO ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$) há a presença de hidróxido de Ru, enquanto que para o catalisador reduzido por H_2CO há Ru^0 e RuO_3 .

É possível que as espécies presentes na superfície do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$ sejam facilmente redutíveis em condições reacionais, ou seja, mesmo que o catalisador não esteja reduzido antes do início da reação, o sólido sofra redução durante a reação, por conta da temperatura, pressão de H_2 e taxa de agitação. Esta redução seria suficiente para que o comportamento do catalisador não reduzido seja muito próximo do catalisador previamente reduzido por H_2CO , como se observa na Figura 4.8, que apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função das etapas de preparação deste sólido.

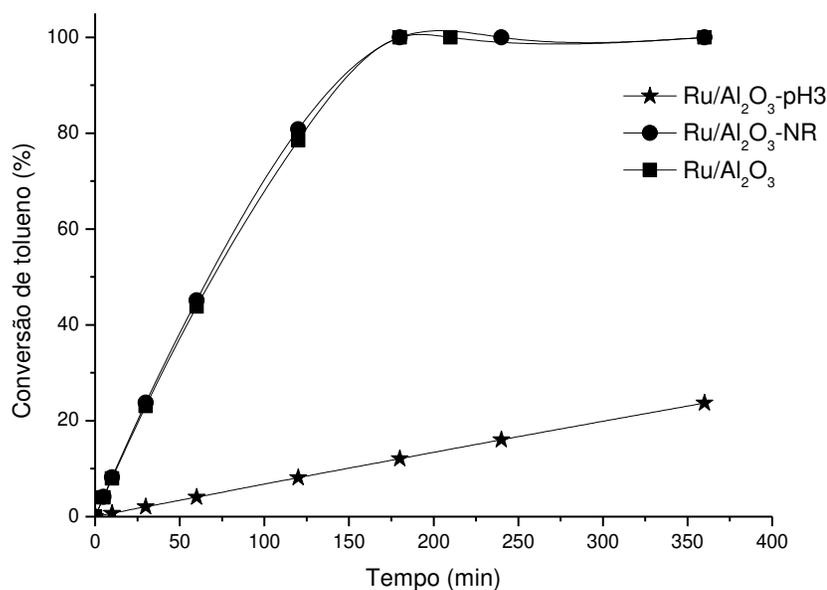


Figura 4.8 – Influência das etapas de preparação sobre a conversão de tolueno para os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

No entanto, quando se analisa o rendimento de metilcicloexeno, observa-se uma disparidade entre os catalisadores Ru/Al₂O₃-NR e Ru/Al₂O₃. A Figura 4.9 apresenta a evolução do rendimento de metilcicloexeno ao longo da reação (conversão de tolueno) para os catalisadores estudados.

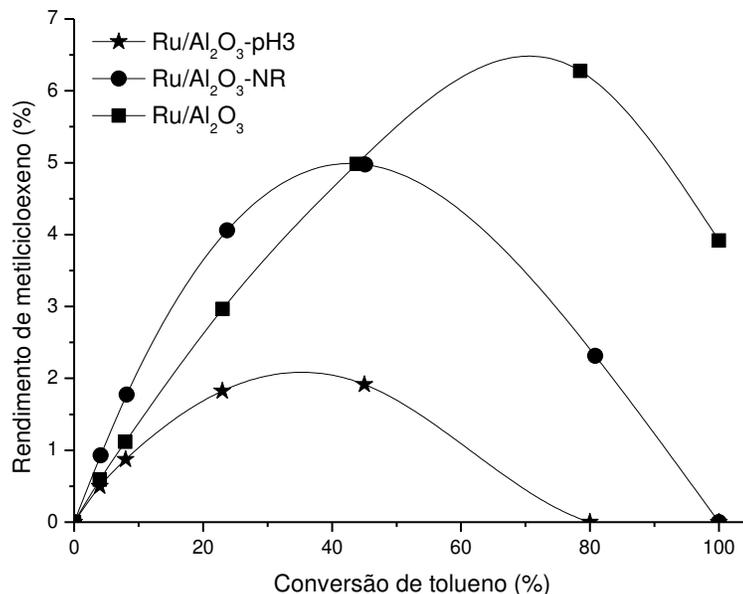


Figura 4.9 – Efeitos das etapas de preparação sobre o rendimento de metilcicloexeno

Observa-se que o rendimento máximo de metilcicloexeno foi significativamente menor para o catalisador Ru/Al₂O₃-NR, além deste ter sido atingido em uma conversão mais baixa, em comparação com o catalisador Ru/Al₂O₃. Conforme foi observado por SUPPINO (2010), para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos por formaldeído apresentam maior taxa de formação do composto intermediário, ao passo em que a hidrogenação destes compostos são inibidas.

É provável que na hidrogenação do tolueno, o formaldeído possua o mesmo papel de reduzir o metal de modo eficiente, porém mantendo uma parte do Ru na forma Ru^{δ+}. A interação entre estas espécies aparenta ser fundamental para a obtenção de elevados rendimentos dos produtos intermediários nas reações de hidrogenação dos aromáticos [ZHANABAEV *et al.* (1991)].

4.3 – Conclusões parciais

Através da análise dos resultados apresentados neste Capítulo, pode-se concluir que os tratamentos de redução induzem efeitos distintos sobre a atividade dos catalisadores, dependendo da natureza dos metais.

Nos catalisadores monometálicos de metal básico a taxa inicial da reação de hidrogenação do tolueno segue a ordem: $\text{Co/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Al}_2\text{O}_3$. Apesar da elevada atividade, o catalisador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma rápida desativação, conduzindo a conversões de tolueno inferiores às obtidas para os catalisadores menos ativos ao final de 6 h de reação. Nenhum catalisador de metal básico apresentou seletividade para o metilcicloexeno.

A atividade dos catalisadores de metais nobres é muito superior à dos metais básicos. Neste grupo, tem-se seguinte a ordem de taxas iniciais de reação: $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3 \gg \text{Pd/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. O catalisador de Ru mostra-se muito mais ativo e estável, além de conduzir à uma maior seletividade de metilcicloexeno.

A redução *ex situ* diminui a atividade dos catalisadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, mas aumenta a do sólido $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$. Já a redução *in situ* aumenta a atividade dos catalisadores $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, enquanto diminui a do sólido $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ que apresenta maior taxa inicial de reação quando reduzido apenas por formaldeído.

Os tratamentos de redução com H_2 , independente do método, diminuem a atividade dos catalisadores de metais nobres. Este efeito é mais pronunciado no caso da redução *in situ*.

Na preparação do catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, a etapa mais importante em termos de atividade do catalisador aparenta ser o ajuste de pH. Sem este ajuste, o sólido perde metal e, conseqüentemente, tem sua atividade catalítica comprometida. A redução por formaldeído não altera a atividade do catalisador, mas aumenta o rendimento de metilcicloexeno e a conversão em que este rendimento é máximo.

Capítulo V

Catalisadores bimetálicos

Catalisadores bimetálicos são geralmente preparados com o objetivo de combinar metais de modo a se obter efeitos sinérgicos que possam resultar em sólidos de melhor desempenho em relação aos respectivos monometálicos. O efeito sinérgico pode ainda levar a aumento na vida útil do catalisador bimetálico, ou ainda resultar em uma maior resistência à desativação por envenenamento, conforme visto na literatura [NAVARRO *et al.* (2000)].

Tendo em mente os resultados obtidos para os catalisadores monometálicos (Capítulo IV), escolheu-se o Ru como metal fixo na composição dos catalisadores bimetálicos empregados na reação de hidrogenação do tolueno.

No estudo dos catalisadores bimetálicos, apenas a redução por H_2CO e a redução *ex situ* foram realizadas, uma vez que a redução *in situ* levou a uma severa perda de atividade no catalisador monometálico de Ru e não resultou em um aumento expressivo na taxa de reação para os outros metais. Os resultados dos testes catalíticos dos sólidos Ru-metals básicos e Ru-metals nobres são apresentados e discutidos neste Capítulo.

5.1 – Catalisadores bimetálicos de Ru-metal básico

A associação do rutênio com metais básicos foi avaliada com o objetivo de se obter um catalisador que tivesse a elevada atividade do Ru com uma vantagem econômica, visto que os metais básicos têm custo muito menor que os metais nobres. Para tanto, os catalisadores bimetálicos preparados tiveram sempre o mesmo teor de metal: 4 % de Ru e 1 % de Fe, Ni ou Co, mantendo o total de 5 % nominal dos catalisadores monometálicos.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de taxa inicial da reação (r_0), conversão de tolueno (X) após 6 h e rendimento máximo de metilcicloexeno ($R_{máx}$) para os catalisadores bimetálicos de metais básicos. A conversão quando o rendimento é máximo, nestes casos, é igual à conversão após 6 h e por isso não é repetida na Tabela.

Tabela 5.1 – Desempenho dos catalisadores bimetálicos de metais básicos

Catalisador	* r_0	X (%)	$R_{m\acute{a}x}$ (%)
Ru/Al ₂ O ₃	212	100	6,3
Ru/Al ₂ O ₃ -E	104	100	3,1
Fe/Al ₂ O ₃	1,3	2,3	---
Fe/Al ₂ O ₃ -E	2,0	3,4	---
4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	7,7	19	4,0
4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃ -E	11	26	2,7
Co/Al ₂ O ₃	4,4	2,7	---
Co/Al ₂ O ₃ -E	1,3	3,5	---
4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	38	35	4,1
4Ru-1Co/Al ₂ O ₃ -E	21	43	4,3
Ni/Al ₂ O ₃	1,7	2,4	---
Ni/Al ₂ O ₃ -E	1,3	3,3	---
4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃	11	11	2,0
4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃ -E	11	27	2,5

* r_0 em (mmol_{tolueno}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

X = conversão de tolueno após 6 h de reação

$R_{m\acute{a}x}$ = rendimento máximo de metilcicloexeno

Com relação à natureza dos metais, a atividade dos catalisadores bimetálicos estudados nesta seção decresce com a seguinte ordem: 4Ru-1Co/Al₂O₃ > 4Ru-1Ni/Al₂O₃ > 4Ru-1Fe/Al₂O₃, independentemente do tratamento de redução. Já o rendimento de metilcicloexeno, para catalisadores reduzidos por H₂CO, segue a seguinte ordem: 4Ru-1Co/Al₂O₃ ≈ 4Ru-1Fe/Al₂O₃ > 4Ru-1Ni/Al₂O₃. Este resultado está próximo do obtido por RICHARD *et al.* (1996). Segundo estes autores, esta sequência está diretamente relacionada com a afinidade eletrônica dos metais considerados, o que sugere que a seletividade pode estar relacionada com a facilidade de redução do anel aromático por aceitação de seus elétrons π .

Analisando a Tabela 5.1, em comparação com os resultados dos catalisadores monometálicos de metais básicos, observa-se que a taxa inicial de reação foi aumentada significativamente. Além disso, assim como visto no caso dos catalisadores monometálicos, a redução sob fluxo de H₂ resultou em taxas mais elevadas para os catalisadores de Ru-Fe e Ru-Ni, enquanto que para o Ru-Co, a redução por formaldeído foi novamente mais interessante.

Com relação aos catalisadores bimetálicos de Ru-Fe/Al₂O₃, o aumento na taxa inicial de reação foi de até 5 vezes, em comparação com a taxa dos catalisadores monometálicos de metais básicos. A formação de FeO, notadamente no caso do catalisador reduzido *ex situ*, pode ter inibido a redução do Ru, que ocorre no catalisador monometálico de Ru. Por sua vez, o Ru⁰ pode agir como um promotor da redução do metal básico durante a reação, estabelecendo assim uma relação sinérgica que resulta no aumento da atividade catalítica, conforme observado na Figura 5.1.

É importante ressaltar que as curvas para o catalisador monometálico de Ru/Al₂O₃ não são apresentadas nesta Figura, pois em função de seu desempenho muito superior, a escala seria prejudicada e o efeito não seria evidenciado.

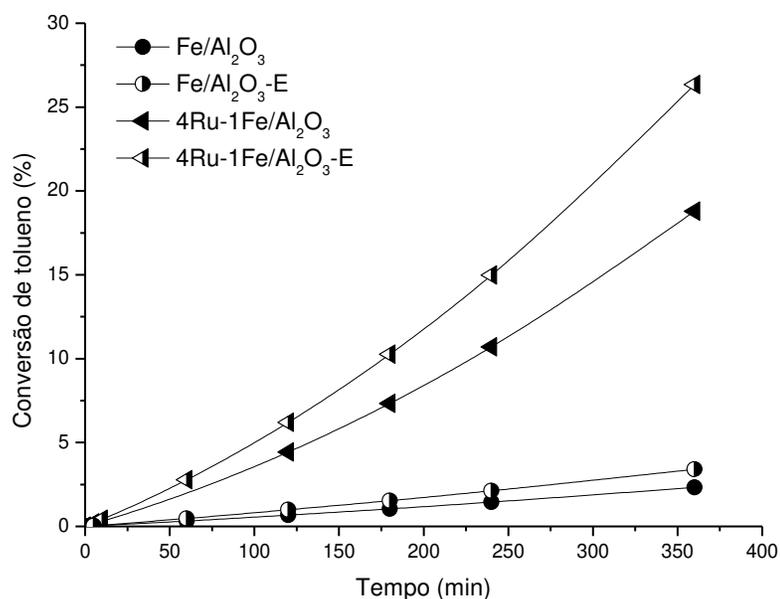


Figura 5.1 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Fe/Al₂O₃

A atividade mais elevada dos catalisadores bimetálicos de Ru-Fe também resulta em uma maior conversão de tolueno após 6 h de reação. A Figura 5.1 demonstra ainda que após este período, o catalisador era ativo, não sendo observado nenhum sinal de desativação dos sólidos. Adicionalmente, devido à presença de Ru, um rendimento de metilcicloexeno foi detectado para as reações em presença de catalisadores bimetálicos, sendo este rendimento ligeiramente maior para o catalisador 4Ru-1Fe/Al₂O₃, muito provavelmente devido à taxa de reação mais branda.

Os catalisadores de Ru-Co, notadamente o 4Ru-1Co/Al₂O₃, apresentaram desempenho catalítico muito superior aos monometálicos de Co e mesmo frente aos bimetálicos de Ru-Fe e

Ru-Ni. O aumento na taxa inicial de reação foi de até 30 vezes, em comparação com a taxa obtida para o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Assim como ocorre com os catalisadores monometálicos de Ru e Co, a redução *ex situ* é prejudicial para a atividade do catalisador $4\text{Ru}-1\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$. Neste caso, o óxido de Co, formado provavelmente por ocasião da exposição do sólido ao ar, é mais difícil de ser reduzido em meio reacional, conforme sugere o perfil de TPR deste sólido. Assim, a atividade do catalisador é prejudicada, em comparação com o catalisador reduzido por H_2CO .

A Figura 5.2 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de $4\text{Ru}-1\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ submetidos aos tratamentos de redução estudados.

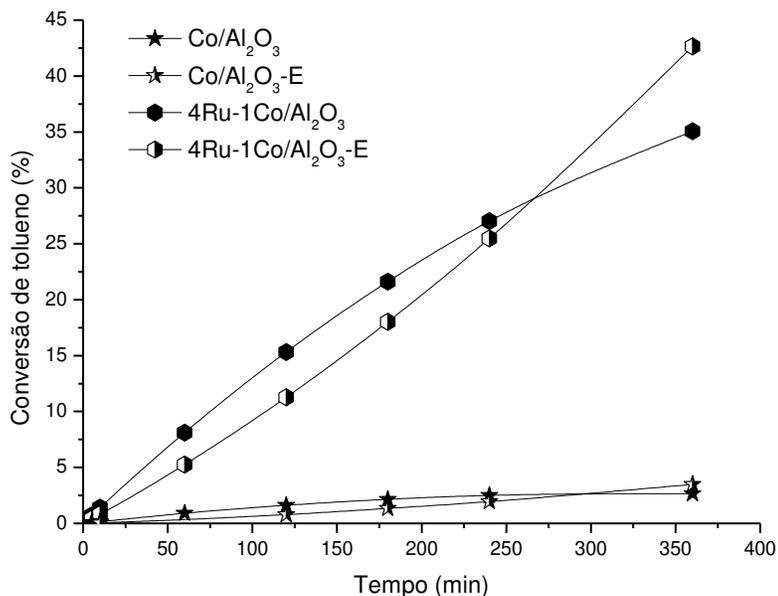


Figura 5.2 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores $4\text{Ru}-1\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Observa-se na Figura 5.2 uma inversão na atividade dos catalisadores bimetálicos de Ru-Co, que ocorre aproximadamente após 270 min de reação. Após este ponto, o catalisador reduzido *ex situ* ($4\text{Ru}-1\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-E}$) passa a apresentar maior taxa de reação e consequentemente, maior conversão de tolueno, em comparação com o sólido reduzido apenas por formaldeído. A tendência à desativação observada neste último caso é a mesma apresentada por catalisadores monometálicos de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este resultado indica que a espécie de Co presente no catalisador influencia fortemente o desempenho catalítico, tanto no caso do monometálico quanto no caso do bimetálico, mesmo estando presente em baixo teor.

Adicionalmente, o rendimento máximo de metilcicloexeno para os catalisadores de Ru-Co foi muito próximo, diferindo ligeiramente na conversão em que este rendimento é alcançado. Neste ponto, o catalisador 4Ru-1Co/Al₂O₃-E tem vantagem, pois esta conversão ($X_{máx}$) é maior, o que pode ser devido à taxa inicial de reação mais lenta, assim como no caso do catalisador 4Ru-1Fe/Al₂O₃.

Os catalisadores bimetálicos de Ru-Ni apresentaram resultados similares aos obtidos para os catalisadores de Ru-Fe. Também para os catalisadores de Ru-Ni, a atividade foi significativamente maior (cerca de 10 vezes), em comparação com os catalisadores monometálicos de Ni. No entanto, comparando-se a atividade dos catalisadores 4Ru-1Ni/Al₂O₃ e 4Ru-1Ni/Al₂O₃-E, observa-se que esta não é influenciada pelo tratamento de redução.

É preciso destacar, no entanto, que quando se compara a atividade de qualquer um dos catalisadores bimetálicos de Ru-metal básico com aquela do catalisador monometálico de Ru, observa-se uma grande disparidade. Por exemplo, a taxa inicial do catalisador monometálico de Ru mais ativo (Ru/Al₂O₃) é cerca de 5 vezes maior do que a do catalisador bimetálico mais ativo (4Ru-1Co/Al₂O₃), sendo ambos reduzidos por H₂CO. Desta forma, conclui-se que não há vantagens em utilizar estes metais básicos como componentes de catalisadores bimetálicos em associação com o Ru. Mesmo em quantidade mínima, os metais básicos agem como um veneno para o Ru, limitando seu desempenho catalítico. Ainda que possa haver algum efeito sinérgico entre os metais, notadamente com relação à redução do Co, o efeito não se traduz em termos de desempenho. Possivelmente, a facilidade com que estes metais são oxidados e a estabilidade de seus óxidos resulta no efeito negativo observado nesta seção.

5.2 – Catalisadores bimetálicos de Ru-metal nobre

Catalisadores bimetálicos constituídos por metais nobres foram estudados uma vez que a oxidação destes metais é significativamente mais branda do que aquela que ocorre com os metais básicos. Além disso, interessantes efeitos sinérgicos na associação entre metais nobres são largamente descritos na literatura especializada.

5.2.1 – Efeitos dos tratamentos de redução

A Tabela 5.2 apresenta os valores de taxa inicial da reação (r_0), conversão de tolueno (X) após 6 h, rendimento máximo de metilcicloexeno ($R_{m\acute{a}x}$) e conversão de tolueno quando o rendimento de metilcicloexeno é máximo ($X_{m\acute{a}x}$) para os catalisadores bimetálicos de metais nobres.

Tabela 5.2 – Desempenho dos catalisadores bimetálicos de metais nobres

Catalisador	* r_0	X (%)	$R_{m\acute{a}x}$ (%)	$X_{m\acute{a}x}$ (%)
Ru/Al ₂ O ₃	212	100	6,3	79
Ru/Al ₂ O ₃ -E	104	100	3,1	84
Pd/Al ₂ O ₃	5,3	7,0	0,0	---
Pd/Al ₂ O ₃ -E	1,7	2,4	0,0	---
4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	213	100	2,3	44
4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃ -E	131	96	3,6	68
Pt/Al ₂ O ₃	5,3	7,0	1,0	7,0
Pt/Al ₂ O ₃ -E	2,7	4,2	0,2	2,7
4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	224	100	2,8	83
4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃ -E	167	95	5,2	92

* r_0 em (mmol_{tolueno}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

X = conversão de tolueno após 6 h de reação

$R_{m\acute{a}x}$ = rendimento máximo de metilcicloexeno

$X_{m\acute{a}x}$ = conversão de tolueno para $R_{m\acute{a}x}$

De um modo geral, os catalisadores bimetálicos de Ru-Pd e Ru-Pt apresentaram expressivo aumento em suas atividades catalíticas, quando comparados com os catalisadores monometálicos de Pd e Pt. Os melhores resultados de atividade foram obtidos para catalisadores reduzidos por H₂CO, o que está de acordo com o que já fora obtido para os catalisadores monometálicos discutidos no Capítulo anterior.

Observa-se que o catalisador 4Ru-1Pd/Al₂O₃ apresentou taxa inicial de reação 40 vezes maior que o catalisador monometálico Pd/Al₂O₃. A taxa obtida para este catalisador é praticamente de mesmo valor daquela obtida para o catalisador Ru/Al₂O₃. É possível, portanto, supor que a associação entre Ru e Pd pode não ter resultado em uma interação positiva do ponto de vista da atividade, porém, ao contrário do que foi obtido para os metais básicos, não houve perda de atividade do Ru com a adição de Pd. De modo análogo ao que foi obtido para o catalisador de Pd monometálico, a atividade do catalisador bimetálico diminui com a subsequente

redução *ex situ*. Pode-se supor, que tenha ocorrido uma oxidação mais intensa, ainda que superficial, do Pd no catalisador 4Ru-1Pd/Al₂O₃-E, contribuindo assim para o decréscimo em sua atividade catalítica, em comparação com a taxa do sólido 4Ru-1Pd/Al₂O₃.

A conversão de tolueno após 6 h, apresentada na Figura 5.3, ilustra que os comportamentos catalíticos destes sólidos bimetálicos foram muito próximo ao observado para o catalisador monometálico de Ru, com destaque para o catalisador 4Ru-1Pd/Al₂O₃, cuja curva praticamente se sobrepõe à do Ru/Al₂O₃.

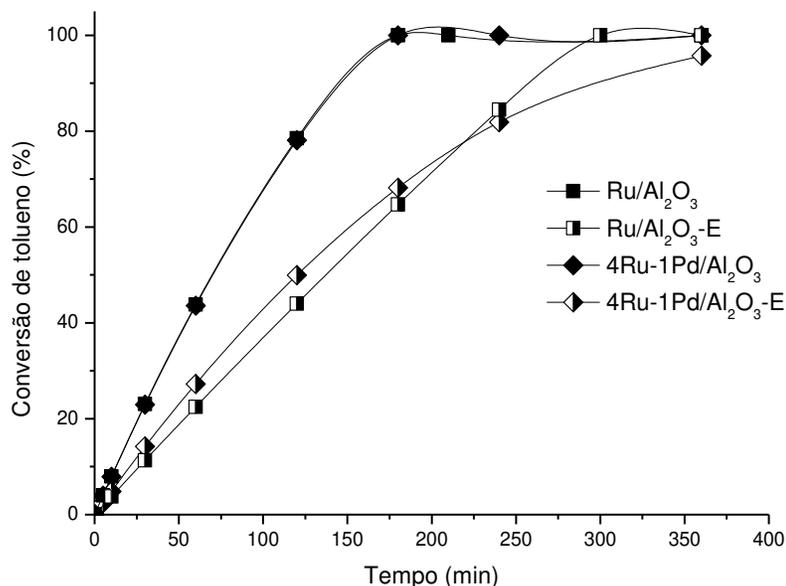


Figura 5.3 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Pd/Al₂O₃

De acordo com o que foi discutido no Capítulo III, é possível que o Ru sobressaia-se neste sólido, por conta de seu maior teor mássico, o que explicaria a sobreposição das curvas na Figura 5.3. Ressalta-se ainda que as curvas do catalisador monometálico de Pd não são mostradas na Figura 5.3, devido à diferença de grandeza entre os valores de conversão de tolueno.

Adicionalmente, mesmo em pequena quantidade, a presença de Pd diminuiu o rendimento de metilcicloexeno, em comparação com o que foi obtido para o Ru/Al₂O₃, independente do tratamento de redução.

Já com relação aos catalisadores de Ru-Pt, observa-se que há um interessante efeito sinérgico entre estes metais, em comparação com os respectivos monometálicos. A taxa inicial de reação obtida para os catalisadores bimetálicos foi até 1,5 vezes maior que a dos catalisadores monometálicos de Ru e até 80 vezes maior que a dos catalisadores de Pt/Al₂O₃. O catalisador

4Ru-1Pt/Al₂O₃ destaca-se como um dos mais ativos catalisadores estudados neste trabalho. Mesmo o catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃-E, apresenta atividade maior que a do catalisador Ru/Al₂O₃-E. Este resultado pode ser devido à presença exclusiva de Pt⁰ e Ru⁰ na superfície destes catalisadores, em contraste com a presença de óxidos de Ru no catalisador Ru/Al₂O₃-E.

A Figura 5.4 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de 4Ru-1Pt/Al₂O₃ submetidos aos tratamentos de redução estudados.

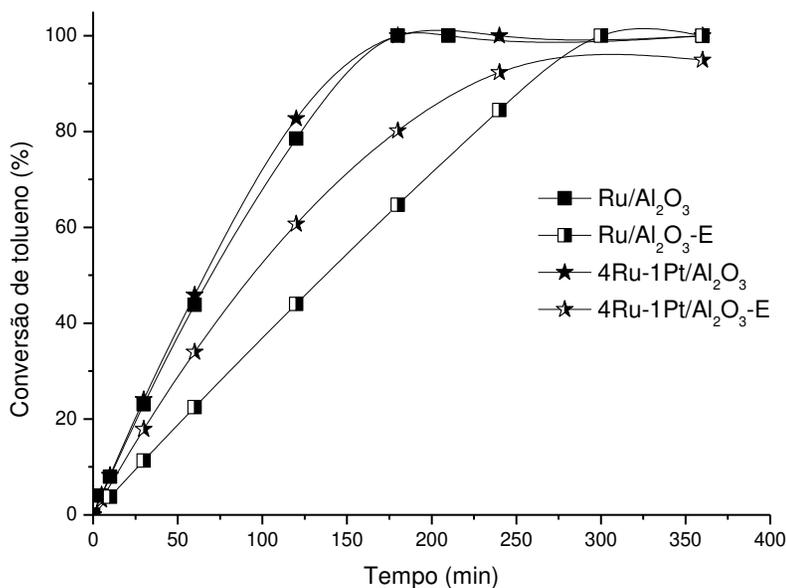


Figura 5.4 – Efeito dos tratamentos de redução para os catalisadores 4Ru-1Pt/Al₂O₃

Assim como no caso do catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃, há uma sobreposição entre as curvas dos sólidos 4Ru-1Pt/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃. De acordo com a discussão apresentada anteriormente e com a análise de EDX, é possível que a grande quantidade de Ru frente ao teor de Pt (4:1, nominal) tenha como resultado a predominância dos efeitos da natureza do Ru sobre o desempenho catalítico deste sólido.

Já para o catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃-E nota-se que há diferenças entre as curvas de conversão de tolueno, sendo que o catalisador bimetálico atinge uma conversão pouco abaixo de 100 % após 6 h de reação. É possível que o catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃-E sofra algum tipo de desativação em meio reacional, especialmente a partir de 95 % de conversão de tolueno.

O rendimento de metilcicloexeno foi bastante influenciado pelo tratamento de redução dos catalisadores bimetálicos de Ru-Pt. De acordo com a Tabela 5.2, tem-se que o catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃ apresenta rendimento máximo de metilcicloexeno de 2,8 %, enquanto que o

rendimento obtido com emprego do catalisador reduzido *ex situ* (4Ru-1Pt/Al₂O₃-E) é duas vezes maior. Este resultado é coerente, levando-se em consideração a taxa da reação, que geralmente é mais branda, permitindo-se que o produto intermediário seja formado sem ser necessariamente consumido em seguida.

De forma geral, pode-se concluir que a redução por H₂CO resulta em catalisadores bimetálicos mais ativos. A natureza do metal também tem efeito sobre o desempenho catalítico, sendo a associação entre Pt e Ru mais ativa do que aquela entre Pd e Ru.

5.2.2 – Efeitos do teor de Pd e Pt em catalisadores bimetálicos

Com o objetivo de se verificar a influência do teor dos metais Pd e Pt sobre o desempenho dos catalisadores bimetálicos, sólidos com diferentes razões mássicas foram testados na hidrogenação do tolueno. É importante destacar que para analisar este efeito, apenas catalisadores reduzidos por H₂CO foram empregados.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de taxa inicial da reação (r_0), conversão de tolueno após 6 h (X), rendimento máximo de metilcicloexeno ($R_{máx}$) e conversão de tolueno quando o rendimento de metilcicloexeno é máximo ($X_{máx}$) para os catalisadores bimetálicos de Ru-Pd e Ru-Pt, com diferentes formulações.

Analisando-se os resultados para os catalisadores de Ru-Pd, nota-se que há uma forte influência do teor de Pd na atividade destes sólidos. Os resultados indicam que maiores teores de Pd agem como veneno para o catalisador, diminuindo a taxa inicial de reação.

Tabela 5.3 – Efeitos do teor de metal sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃

Catalisador	* r_0	X (%)	$R_{máx}$ (%)	$X_{máx}$ (%)
4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	213	100	2,3	44
3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	68	77	6,4	77
4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	224	100	2,8	83
3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	226	100	4,4	82
2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	57	89	5,8	89

* r_0 em (mmol_{tolueno}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹) X = conversão de tolueno após 6 h de reação

$R_{máx}$ = rendimento máximo de metilcicloexeno $X_{máx}$ = conversão de tolueno para $R_{máx}$

A baixa atividade do catalisador 3Ru-2Pd/Al₂O₃ não permite que a conversão total de tolueno seja alcançada mesmo após 6 h de reação, porém, um maior rendimento máximo de metilcicloexeno é obtido. É possível que o rendimento do produto intermediário pudesse ser ainda maior, caso a reação não tivesse sido interrompida após 6 h.

Contrariamente ao que foi observado para os catalisadores de Ru-Pd, o teor de Pt no caso dos catalisadores Ru-Pt induz efeitos mais complexos. A Figura 5.5 apresenta a conversão de tolueno ao longo do tempo para os catalisadores de Ru-Pt/Al₂O₃ preparados com diferentes razões mássicas Pt/Ru.

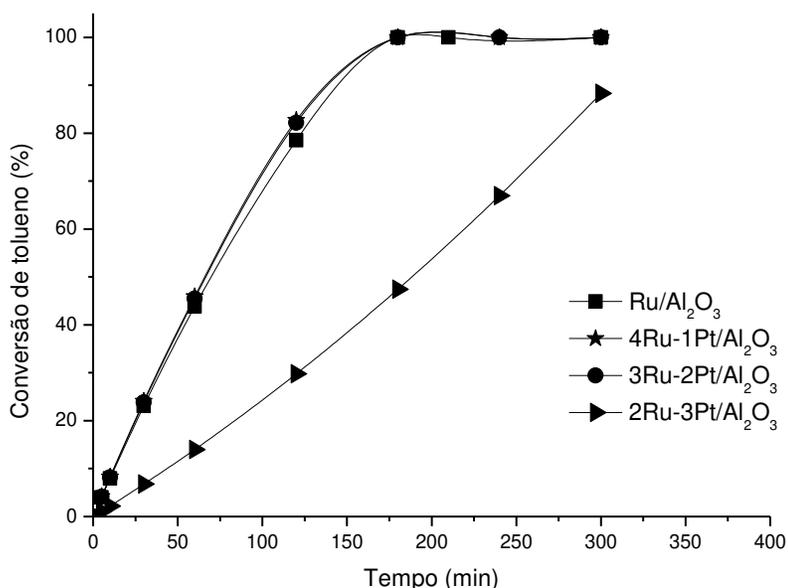


Figura 5.5 – Efeito do teor de Pt sobre a conversão de tolueno para os catalisadores Ru-Pt/Al₂O₃

Conforme se observa na Figura 5.5, para razões mássicas Pt/Ru de 1/4 e 2/3, as curvas de conversão em função do tempo são praticamente coincidentes com a do catalisador Ru/Al₂O₃. A conversão diminui consideravelmente quando a razão se torna 3/2, ou seja, quando o teor de Pt passa a ser maior que o teor de Ru. Este resultado sugere que a sinergia entre Ru e Pt possui um ponto máximo, diferente do obtido nos catalisadores Ru-Pd, cuja relação é linear.

A relação entre taxa inicial de reação e teor de Ru para os catalisadores bimetálicos de Ru-Pd e Ru-Pt é apresentada na Figura 5.6. Como pode ser visto nesta Figura, as atividades dos catalisadores monometálicos de Pd e Pt são as mais baixas. Em seguida, a taxa inicial aumenta com o acréscimo do teor de Ru, para ambos os sólidos bimetálicos. Enquanto que no catalisador

de Ru-Pd a taxa aumenta conforme a fração mássica de Ru, para o catalisador de Ru-Pt observa-se um máximo referente ao catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃. A taxa então volta a diminuir, suavemente, até o valor para o catalisador Ru/Al₂O₃, cujo teor nominal de Ru é 5 %. De acordo com a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, o catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃ apresenta o menor tamanho médio de partícula de metal dentre todos os catalisadores analisados. Como o tamanho de partícula está inversamente relacionado com a dispersão metálica, os resultados sugerem que este catalisador apresenta elevada dispersão de metal em sua superfície. Portanto, a maior atividade catalítica deste sólido pode ser devida a esta provável maior dispersão.

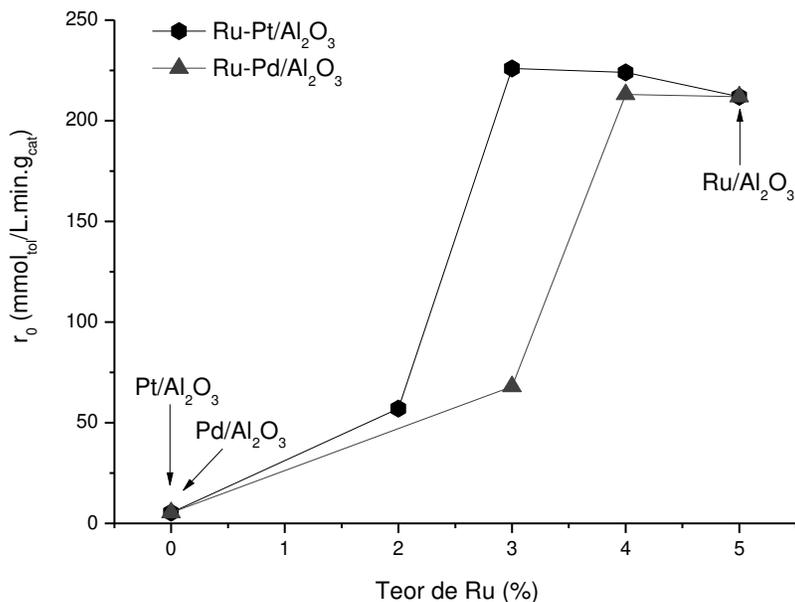


Figura 5.6 –Efeito do teor de Ru sobre a taxa inicial de reação de hidrogenação do tolueno para os catalisadores Ru-Pd/Al₂O₃ e Ru-Pt/Al₂O₃

O catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃ exibiu, assim, a melhor atividade dentre todos os catalisadores (mono e bimetálicos) avaliados neste estudo. Adicionalmente, através da Tabela 5.3, tem-se que o rendimento de metilcicloexeno, em geral inversamente proporcional à taxa inicial de reação, neste caso apresenta uma exceção. O emprego do catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃ resultou em um rendimento de metilcicloexeno mais elevado do que o obtido para o catalisador 4Ru-1Pt/Al₂O₃, menos ativo. No entanto, o maior rendimento de metilcicloexeno foi obtido para o catalisador 2Ru-3Pt/Al₂O₃, sendo sua taxa inicial a mais baixa dentre estes sólidos.

Assim, dentre os catalisadores bimetálicos explorados neste Capítulo, destaca-se o 3Ru-2Pt/Al₂O₃, devido a seu ótimo desempenho na reação de hidrogenação do tolueno. É possível que este catalisador, devido ao efeito sinérgico entre Ru e Pt seja aplicável a reações de hidrogenação de outros aromáticos, mais ou menos complexos que o tolueno, ou mesmo uma mistura entre eles, o que será discutido no Capítulo seguinte.

5.3 – Conclusões parciais

Neste Capítulo foram explorados e discutidos os resultados dos testes catalíticos referentes aos catalisadores bimetálicos constituídos por Ru e um metal básico (Fe, Ni, Co) ou um nobre (Pd, Pt), empregados na hidrogenação do tolueno.

Ao mesmo tempo em que aumenta a taxa de reação em comparação aos respectivos monometálicos básicos, a presença de Fe, Ni ou Co nos sólidos bimetálicos Ru-metal básico diminui consideravelmente a atividade, em relação ao sólido monometálico Ru/Al₂O₃. A queda na taxa inicial de reação é mais intensa para a adição de Fe, enquanto que a adição de Co apresenta menor diminuição de atividade. Nestes casos, a redução *ex situ* tem pouca influência sobre a taxa inicial de hidrogenação do tolueno.

Já a adição de Pd ou Pt no catalisador Ru/Al₂O₃ resulta em um aumento da atividade, tanto em relação aos monometálicos de Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃, quanto aos de Ru/Al₂O₃. Entretanto, os catalisadores de Ru-Pt/Al₂O₃ são mais ativos que os de Ru-Pd/Al₂O₃, para um mesmo teor metálico. Apesar disso, o rendimento de metilcicloexeno diminui com a adição de um segundo metal nobre.

Assim como ocorre para os catalisadores monometálicos de metais nobres, a redução *ex situ* diminui a atividade catalítica também para os sólidos bimetálicos.

A atividade dos sólidos diminui com a adição de Pd ao catalisador de Ru/Al₂O₃. Em contraste, a taxa inicial aumenta com a adição de Pt, até atingir um valor máximo para uma fração mássica de 3 % de Ru e 2 % de Pt.

Capítulo VI

Hidrogenação de mistura benzeno-tolueno-xileno (BTX)

Nos Capítulos anteriores, foram apresentados e discutidos os resultados de testes catalíticos da reação de hidrogenação do tolueno, com emprego de catalisadores mono e bimetalícos compostos por metais nobres e básicos. Embora esta reação possa ser considerada importante do ponto de vista industrial e científico em razão dos compostos produzidos, neste trabalho ela serve ainda como uma forma de selecionar os catalisadores mais ativos que foram testados em um conjunto reacional mais complexo.

TOPPINEN *et al.* (1997b) informam que a corrente de aromáticos em uma refinaria é uma mistura de compostos não substituídos, como o benzeno, monosubstituídos, como o tolueno, dissubstituídos, como o xileno, entre outros. Assim, um catalisador destinado à eliminação dos aromáticos deve possuir capacidade de hidrogenar todos estes compostos ao mesmo tempo.

Neste Capítulo, primeiramente, analisam-se os efeitos da presença de solventes orgânicos ao meio reacional, tais como monoetanolamina e monoetilenoglicol, e a influência da água no desempenho destes catalisadores. Estes testes têm como objetivo estender o trabalho realizado por SUPPINO (2010) a uma mistura composta por benzeno, tolueno e xileno (orto e para), empregando-se apenas o catalisador de Ru/Al₂O₃ apontado no Capítulo IV como o monometálico mais ativo.

Em seguida, a hidrogenação da mistura de compostos aromáticos é analisada e discutida, empregando-se os catalisadores mais ativos selecionados com base nos Capítulos anteriores. Objetiva-se assim determinar a influência da substituição nos aromáticos sobre o desempenho dos catalisadores.

Por fim, um estudo da reutilização de catalisadores é realizado, com vistas a se investigar a ocorrência da desativação destes sólidos e sua influência na conversão de cada um dos componentes da mistura.

É importante ressaltar, dentro das atuais normas de segurança sobre o uso de benzeno, que o composto utilizado para estes testes não foi adquirido para esta pesquisa, já que era remanescente de outros trabalhos do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos e

seria destinado à incineração. Com o uso neste estudo, eliminou-se este resíduo cancerígeno, além de se obter resultados interessantes.

6.1 – Efeitos da presença de aditivos no meio reacional

Nesta seção, os solventes monoetanolamina (MEA) e monoetilenoglicol (MEG) foram avaliados como aditivos ao meio reacional. Estes solventes, assim como a quantidade adicionada de cada um, foram escolhidos com base em trabalhos anteriores [SPINACE e VAZ (2003), FAN *et al.* (2008b), SUPPINO (2010)], cujos autores atribuíram maiores rendimentos de produto intermediário à presença destes compostos no meio reacional. Em ambos os casos, água ainda está presente no meio reacional, assim como no teste em que não há qualquer aditivo, que foi o meio reacional utilizado em todos os testes dos Capítulos IV e V. Deste modo, um quarto experimento foi realizado sem água, nem aditivos, apenas utilizando um solvente orgânico inerte (hexano) como forma de se avaliar a influência da água sobre o rendimento de intermediários nas reações.

A Tabela 6.1 apresenta os resultados de taxa inicial de reação (r_0) para cada um dos componentes da mistura e rendimento máximo ($R_{máx}$) e conversão para este rendimento ($X_{máx}$) para o cicloexeno e metilcicloexeno. O catalisador empregado em todas estas reações foi o Ru/Al_2O_3 .

É importante destacar que não foram avaliados os rendimentos para o o-xileno, nem para o p-xileno. Devido à estereoquímica destes compostos, a hidrogenação pode dar origem a isômeros, sendo impossível identificá-los de forma apropriada via cromatografia gasosa. Em análise de um dos resultados via espectrometria de massas, realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, foi possível observar que houve formação de dimetilcicloexeno e dimetilcicloexano, porém nada se pôde concluir a respeito da isomerização destes compostos. Portanto, com relação ao o-xileno e p-xileno, optou-se neste Capítulo por avaliar apenas a taxa inicial da reação.

Tabela 6.1 – Influência da composição do meio reacional para a hidrogenação da mistura BTX, com uso do catalisador Ru/Al₂O₃

Meio reacional		Reagente							
		benzeno			tolueno			o-xileno	p-xileno
H ₂ O (mL)	Quantidade de aditivo	*r _{0,B}	R _{máx} (%)	X _{máx} (%)	*r _{0,T}	R _{máx} (%)	X _{máx} (%)	*r _{0,oX}	*r _{0,pX}
30	n.a.	29	2,6	48	22	12	65	9,3	9,0
30	500 ppm MEA	5,7	4,7	35	1,7	6,3	10	15	28
n.a.	30 mL C ₆ H ₁₄	18	1,2	33	11	3,5	24	39	31
21	9 mL MEG	19	2,9	56	13	15	70	13	6,7

*r_{0, reagente} em (mmol_{reagente}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹); B = benzeno, T = Tolueno, oX = o-xileno, pX = p-xileno

n.a. = não adicionado

A Figura 6.1, obtida através da Tabela 6.1, permite observar que a composição do meio reacional tem efeito marcante sobre o desempenho catalítico.

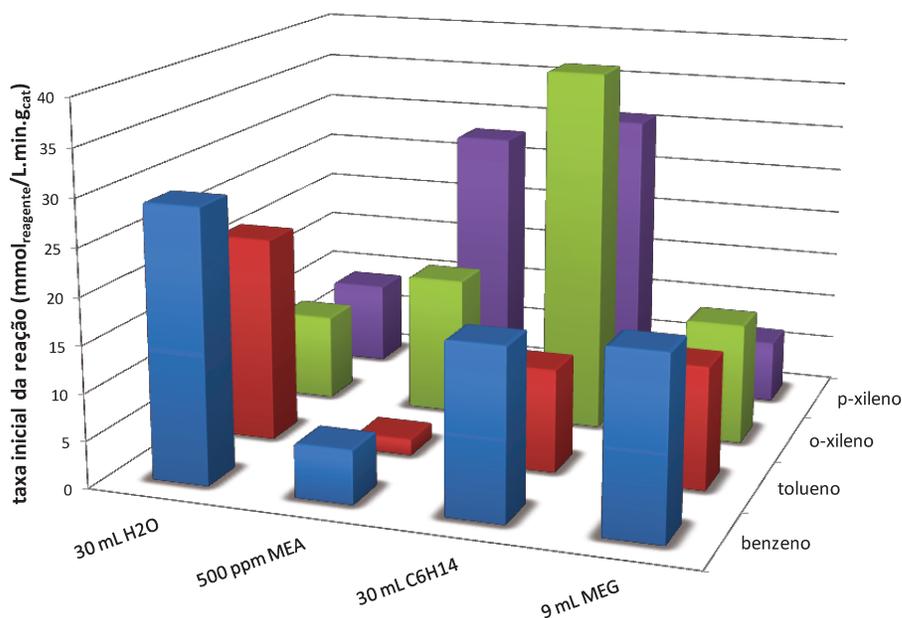
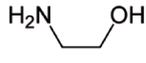


Figura 6.1 – Efeitos da adição de solventes orgânicos sobre a taxa inicial de reação de cada componente da mistura BTX, com emprego do catalisador Ru/Al₂O₃

A adição de apenas 500 ppm de MEA (15 µL) reduz drasticamente a taxa inicial de reação para o benzeno e tolueno, em comparação com o que é observado na situação base, ou seja, com 30 mL de água no meio reacional. A diminuição na atividade do catalisador pode estar

relacionada à forma das moléculas de MEA (), que podem se ligar a mais de um sítio ativo de Ru ao mesmo tempo, bloqueando a adsorção das moléculas de reagente. Efeito contrário se observa para a taxa de consumo dos xilenos, que aumentam com a adição de MEA.

De acordo com NEYESTANAKI *et al.* (2003), há uma competição entre as moléculas de aromáticos para adsorção nos sítios ativos de Ru. É possível, que, devido à forma das moléculas de xilenos, estes compostos sejam adsorvidos não de forma planar, como no caso do benzeno, mas sim de um modo que seja beneficiado pela presença da molécula de MEA na superfície do sólido. Desta forma, a ordem de adsorção e reação que, no sistema composto apenas por água é benzeno > tolueno > o-xileno > p-xileno é alterada, sendo a hidrogenação dos compostos dissustituídos beneficiada em detrimento dos outros.

Adicionalmente, assim como já observado por SUPPINO (2010), a presença de MEA no meio reacional leva a um aumento no rendimento de cicloexeno. De acordo com o autor, este aumento pode estar relacionado tanto com a diminuição da atividade do catalisador quanto com o aumento da hidrofobicidade do sólido, fator importante para evitar a hidrogenação do produto intermediário, uma vez que este é altamente hidrofóbico. Com a camada de água que circunda o catalisador e a interação entre o aditivo e o sólido, que enfraquece a ligação do cicloexeno, há um efeito mais pronunciado de afastar este composto do sítio ativo, através da água, que atua ainda como barreira à transferência de massa. Já no caso do tolueno, o rendimento máximo de metilcicloexeno é diminuído, com a adição de MEA. É possível que, diferentemente do que ocorre para o cicloexeno, não haja efeito positivo das moléculas de MEA sobre a dessorção do metilcicloexeno ou que o mesmo não seja tão hidrofóbico. Assim, este composto intermediário é rapidamente consumido tão logo é formado, o que fica evidente pela análise de $X_{m\acute{a}x}$ para este caso.

A Figura 6.2 apresenta as conversões de benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno, em função do tempo, para todos os meios reacionais estudados com emprego do catalisador Ru/Al₂O₃.

Como pode ser visto na Figura 6.2 e na Tabela 6.1, a substituição da água por hexano não apresentou vantagens ao desempenho do catalisador Ru/Al₂O₃, com relação ao benzeno e a o tolueno. As taxas iniciais de reação destes reagentes foram menores em comparação com a situação padrão, com 30 mL de água. Espera-se que o hexano seja inerte no sistema, não

interagindo diretamente com o catalisador, portanto o efeito da presença deste solvente deve ser apenas com relação à transferência de massa no sistema.

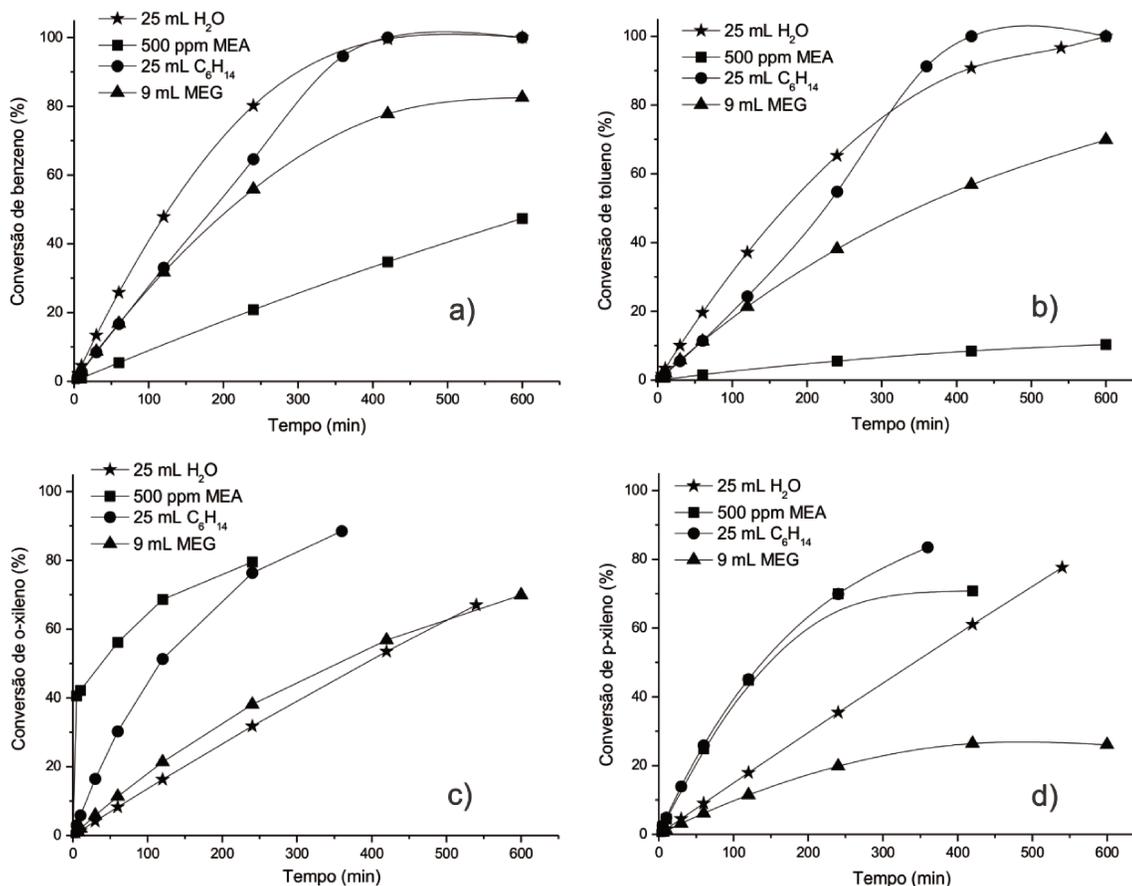
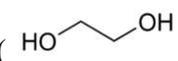


Figura 6.2 – Efeito da presença de solventes no meio reacional sobre a conversão de: a) benzeno, b) tolueno, c) o-xileno e d) p-xileno, avaliados com o catalisador Ru/Al₂O₃

Sabe-se que o benzeno possui certa solubilidade em água, porém seria correto supor que esta solubilidade deve ser ainda maior em um solvente orgânico. O mesmo deve ocorrer para os outros componentes da mistura BTX, visto que são compostos de natureza próxima do benzeno. No entanto a ausência de H₂O levou a um aumento apenas nas taxas iniciais do o-xileno e p-xileno. Este resultado pode, novamente estar relacionado com a adsorção competitiva que ocorre no sistema, sendo que a presença de água inibe a hidrogenação de xileno, ao passo que a presença de hexano possui efeito contrário. É possível ainda que o xileno seja mais solúvel em hexano do que o benzeno ou o tolueno, e, portanto, o meio reacional contendo hexano ofereceria barreira menor ao transporte de massa de xileno. Assim como já visto em diversas pesquisas [JOHNSON e NOWACK (1975), STRUIJK e SCHOLTEN (1992), MOURA (1998)], a presença de água no

meio reacional é imprescindível para a obtenção de produtos intermediários. Os resultados de rendimento de cicloexeno e metilcicloexeno, muito inferiores àqueles obtidos quando da presença de água, corrobora esta afirmação.

A adição MEG ao meio reacional também ocasionou uma diminuição na taxa de reação de benzeno e tolueno. Neste caso, porém, a taxa de reação do p-xileno também foi diminuída, ao passo que a do o-xileno teve um pequeno aumento. Como se observa na Figura 6.1c, a curva referente à concentração de o-xileno em presença de MEG é praticamente igual à do caso em que apenas água está presente.

Assim como no caso da monoetanolamina, a molécula de MEG () pode se ligar a mais de um átomo de Ru ao mesmo tempo, diminuindo a atividade deste catalisador. No entanto, como a diminuição da taxa por conta da adição de MEG é menos intensa para todos os componentes, a competição pelos sítios ativos é pouco influenciada, o que pode explicar os resultados para o consumo do o-xileno. Já com relação aos produtos intermediários, observa-se que a presença de MEG aumenta o rendimento tanto de cicloexeno quanto de metilcicloexeno. Ainda que o aumento não seja tão expressivo, tal observação está de acordo com o que foi obtido por SUPPINO (2010). Segundo SPINACE e VAZ (2003) e FAN *et al.* (2008b), alcoóis atuam no enfraquecimento da ligação entre o cicloexeno e o rutênio, facilitando sua dessorção e evitando, assim, a indesejada hidrogenação subsequente. Estes autores argumentam que tais solventes orgânicos interagem com o rutênio, de forma que os átomos de oxigênio molecular transferem elétrons para o orbital d do metal, tornando-o enriquecido em elétrons, o que leva a uma dessorção mais fácil do cicloexeno.

De um modo geral, a presença de aditivos (MEA e MEG) e ausência de água (presença de hexano) influenciam de forma diferenciada o desempenho catalítico da hidrogenação da mistura BTX. Pode-se inferir que estes compostos alteram significativamente a adsorção competitiva que ocorre entre os componentes da mistura, do sentido de que alguns podem ser beneficiados em detrimento de outros. Esta interação entre benzeno, tolueno e xileno é de fato complexa e pode estar ligada diretamente a fatores estéreo e, principalmente, à presença de substituições na molécula de aromático.

Como resultado dos efeitos da composição do meio reacional, adotou-se o uso de 30 mL de água também como padrão para os testes catalíticos realizados neste Capítulo. A influência da presença de substituições nos compostos aromáticos é analisada na seção seguinte.

6.2 – Desempenho do catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃ na hidrogenação de aromáticos

Os testes catalíticos para investigação dos efeitos da presença de substituições em uma mistura de aromáticos foram realizados empregando-se os catalisadores Ru/Al₂O₃ e 3Ru-2Pt/Al₂O₃, sólidos que se destacaram nos testes de hidrogenação do tolueno, notadamente com relação à atividade. O catalisador Pt/Al₂O₃ foi também testado e seus resultados podem auxiliar na compreensão e discussão daqueles obtidos para o catalisador bimetálico.

A Tabela 6.2 apresenta os resultados de taxa inicial de reação (r_0) para cada um dos componentes da mistura e rendimento máximo ($R_{\text{máx}}$) e conversão para este rendimento ($X_{\text{máx}}$) para o cicloexeno e metilcicloexeno.

Tabela 6.2 – Desempenho catalítico na hidrogenação da mistura BTX

Catalisador	benzeno			tolueno			o-xileno	p-xileno
	* $r_{0,B}$	$R_{\text{máx}}$ (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)	* $r_{0,T}$	$R_{\text{máx}}$ (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)	* $r_{0,oX}$	* $r_{0,pX}$
Pt/Al ₂ O ₃	5,4	0,65	15	12	1,8	17	18	17
Ru/Al ₂ O ₃	29	2,6	48	22	12	65	9,3	9,0
3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	33	1,4	59	28	8,1	77	15	7,8

* $r_{0,\text{reagente}}$ em (mmol_{reagente}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹); B = benzeno, T = Tolueno, oX = o-xileno, pX = p-xileno

Através da Figura 6.3 é possível notar o efeito da natureza do metal sobre a taxa inicial de reação para cada componente da mistura.

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou a menor taxa de reação de benzeno e tolueno entre os sólidos empregado nestes testes. Em contraste, este mesmo catalisador foi mais ativo na hidrogenação dos xilenos. De fato, para este sólido, a ordem da taxa de reação entre os componentes da mistura foi: o-xileno > p-xileno > tolueno > benzeno. Este resultado indica que o

catalisador Pt/Al₂O₃ pode ser mais seletivo para aromáticos dissustituídos, ou mesmo que favoreça estes compostos na competição entre os reagentes pelo sítio ativo. Possivelmente, este resultado está relacionado com a natureza da Pt e com a forma com que o reagente é adsorvido no metal.

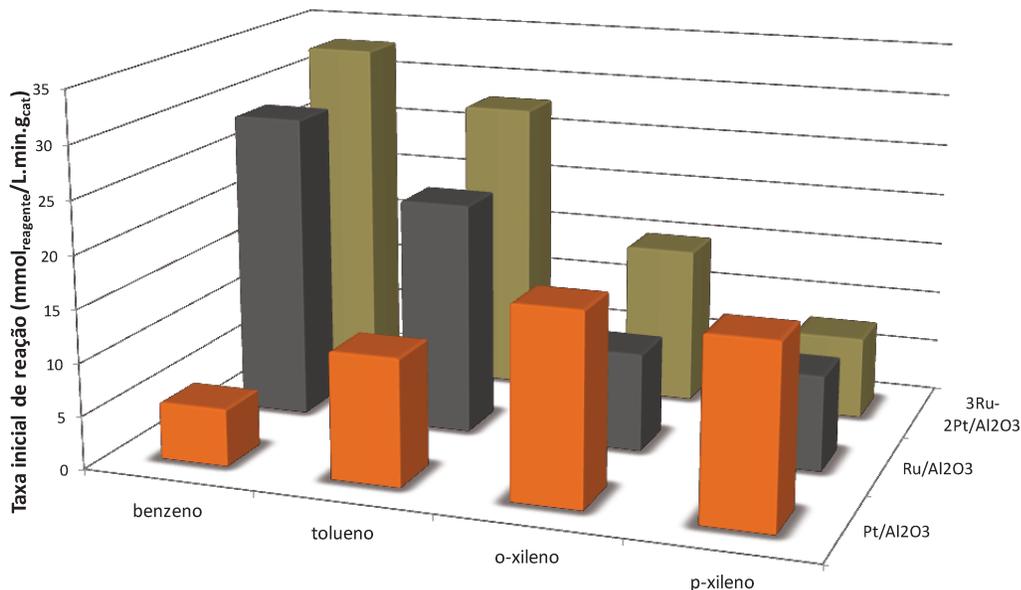


Figura 6.3 – Efeito da natureza do metal sobre a taxa inicial de reação de cada componente na mistura BTX

Nota-se ainda que este catalisador não é adequado para a obtenção de produtos intermediários de reação, visto que os rendimentos máximos de cicloexeno e metilcicloexeno são muito baixos. As conversões nas quais estes valores são obtidos são igualmente baixas, evidenciando que o produto intermediário é rapidamente hidrogenado, tão logo é formado.

Em oposição, para o catalisador Ru/Al₂O₃, observa-se que a ordem de reação é inversamente proporcional à presença de substituição nos aromáticos: benzeno > tolueno > o-xileno ≈ p-xileno, conforme pode ser visto na Figura 6.4.

Esta mesma tendência foi obtida por TOPPINEN *et al.* (1997b), conforme apresentado na Figura 1.14. Segundo o estudo destes autores, a ordem com que a hidrogenação ocorre pode estar relacionada com a diferença de adsorvidade dos compostos aromáticos. Assim, a adsorção do tolueno, por exemplo, seria inibida pela presença do benzeno, o que caracteriza também a adsorção competitiva, conforme observado por LYLKANGAS *et al.* (2002).

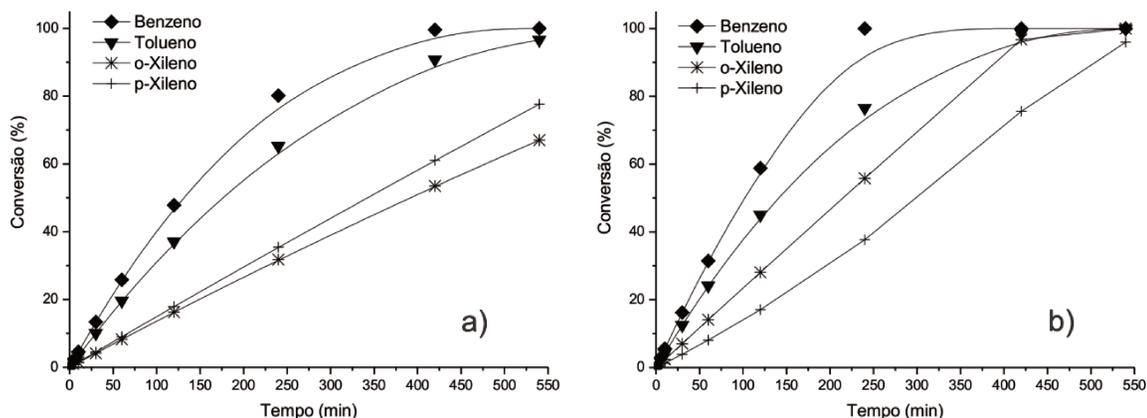


Figura 6.4 – Conversão de aromáticos em presença dos catalisadores: a) Ru/Al₂O₃ e b) 3Ru-2Pt/Al₂O₃

No entanto, segundo TOPPINEN *et al.* (1997b), o produto de hidrogenação não impediria a adsorção do aromático mais substituído. Esta observação também está presente na Figura 6.2a, visto que não há formação de patamares, o que indicaria a ocorrência de efeito retardante devido à ocupação do sítio ativo. Assim, é possível inferir que a hidrogenação de um aromático mais substituído é inibida pela de outro menos substituído, porém não pelo composto cíclico saturado. Nota-se ainda que, com respeito à posição da substituição, não há efeitos significativos, uma vez que a taxa de reação do o-xileno é praticamente igual à do p-xileno. Este resultado é coerente, e leva a crer que a adsorvidade destes compostos deve ser muito próxima.

Ainda para o catalisador Ru/Al₂O₃, observa-se que os rendimentos máximos de cicloexeno e metilcicloexeno foram os maiores dentre os três sólidos estudados. Este resultado corrobora as observações presentes na literatura de que o Ru é um metal mais seletivo para o produto intermediário de hidrogenação, independente da natureza do aromático [KLUSON e CERVENY (1995)].

Por fim, a presença de substituição nos aromáticos induziu efeitos no catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃, que permitem observar a sinergia que há entre os dois metais.

Como pode ser visto na Figura 6.4b, a ordem de reação para este catalisador foi a mesma em comparação com o catalisador monometálico de Ru: benzeno > tolueno > o-xileno > p-xileno. Além disso, as taxas iniciais de reação do benzeno e tolueno foram muito próximas daquelas obtidas para o catalisador Ru/Al₂O₃, sendo ainda ligeiramente maiores no caso do catalisador bimetalico.

Destaca-se ainda que, para este catalisador, a taxa de consumo do o-xileno foi muito próxima daquela obtida para o catalisador monometálico de Pt, considerada elevada. Quanto à hidrogenação do p-xileno, o catalisador bimetálico mostrou-se tão ativo quando o Ru/Al₂O₃. Adicionalmente, com respeito à posição da dupla substituição, nota-se que para o catalisador bimetálico, há uma maior reatividade do composto o-xileno. É possível que a posição entre as substituições defina um melhor “encaixe” nos sítios ativos de Pt e Ru, e até mesmo que haja um outro tipo de competição, desta vez entre os sítios ativos dos metais, para a hidrogenação das moléculas de reagentes. De acordo com os resultados dos catalisadores monometálicos, possivelmente, as moléculas de o-xileno sejam preferencialmente adsorvidas em sítios ativos de Pt, ao passo que benzeno, tolueno e p-xileno sejam mais propensas ser adsorvidas em sítios ativos de Ru.

Os rendimentos máximos de cicloexeno e metilcicloexeno, para este catalisador, foram inferiores aos obtidos para o catalisador monometálico de Ru. Ainda assim, de modo geral, o catalisador bimetálico 3Ru-2Pt/Al₂O₃ apresenta excelente desempenho catalítico na hidrogenação da mistura de benzeno, tolueno e xileno. É preciso ressaltar ainda que este foi o único sólido para o qual foram observadas conversões totais de benzeno, tolueno e o-xileno, além de uma hidrogenação de praticamente 90 % da carga de p-xileno, após 9 h de reação.

6.3 – Estudo sobre a reutilização de catalisadores

Conforme visto na seção anterior, os catalisadores Ru/Al₂O₃ e 3Ru-2Pt/Al₂O₃ tiveram destaque em suas atividade para a reação de hidrogenação da mistura BTX. Porém, sabe-se que o uso industrial de catalisadores pressupõem materiais resistentes à desativação, que mantenham sua atividade por um período de tempo mais longo (no caso de reatores contínuos) ou para um maior número de bateladas, sem a necessidade de regeneração.

Para o estudo da reutilização destes sólidos, o catalisador usado não foi submetido à qualquer tratamento de redução, apenas seco a 85 °C por 24 h em estufa e recolocado no reator para uma nova operação. Ressalta-se ainda que os reagentes eram sempre novos, isto é, não havia corrente de reciclo de reagentes e todo o restante do procedimento de reação era idêntico ao descrito no Capítulo II.

A Tabela 6.3 apresenta os resultados de taxa inicial de reação (r_0) para cada um dos componentes da mistura e rendimento máximo ($R_{\text{máx}}$) e conversão para este rendimento ($X_{\text{máx}}$) para o cicloexeno e metilcicloexeno.

Tabela 6.3 – Desempenho catalítico na hidrogenação da mistura BTX: efeito da reutilização dos catalisadores

Catalisador	Reuso (vezes)	benzeno			tolueno			o-xileno	p-xileno
		* $r_{0,B}$	$R_{\text{máx}}$ (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)	* $r_{0,T}$	$R_{\text{máx}}$ (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)	* $r_{0,oX}$	* $r_{0,pX}$
Ru/Al ₂ O ₃	novo	29	2,6	48	22	12	65	9,3	9,0
	1	30	2,7	39	12	14	91	28	29
3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	novo	33	1,4	59	28	8,1	77	15	7,8
	1	27	1,2	15	16	7,3	58	15	15
	2	7,3	1,7	19	1,5	7,8	43	18	8,9

* $r_{0,\text{reagente}}$ em ($\text{mmol}_{\text{reagente}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); B = benzeno, T = Tolueno, oX = o-xileno, pX = p-xileno

As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam, respectivamente, os efeitos da reutilização dos catalisadores Ru/Al₂O₃ e 3Ru-2Pt/Al₂O₃ sobre a taxa inicial de reação de cada componente.

Pode-se observar que, de maneira geral, que a desativação dos catalisadores estudados é influenciada pelo número de vezes em que é utilizado e também pela natureza do reagente.

Para o benzeno, tem-se que o catalisador bimetálico 3Ru-2Pt/Al₂O₃ apresenta maior sensibilidade à desativação com o aumento do número de utilizações. Enquanto que para o catalisador monometálico de Ru praticamente não há variação na taxa inicial de hidrogenação do benzeno, para o catalisador bimetálico, com apenas uma reutilização já se observa uma ligeira diminuição de sua atividade, intensificada na segunda reutilização, quando a taxa inicial cai a 20 % daquela obtida para o catalisador novo. Por sua vez, o rendimento de cicloexeno aparenta ser insensível à desativação dos catalisadores, independente do sólido.

A atividade dos catalisadores com respeito ao tolueno aparenta ser mais sensível à desativação. O catalisador Ru/Al₂O₃ perde metade de sua atividade quando reutilizado apenas uma vez. O mesmo se observa para o catalisador bimetálico 3Ru-2Pt/Al₂O₃, que perde cerca de 40 % de sua atividade inicial. Quando utilizado em uma terceira reação, a taxa de hidrogenação de tolueno deste catalisador cai 95 %, praticamente perdendo a capacidade de converter o tolueno.

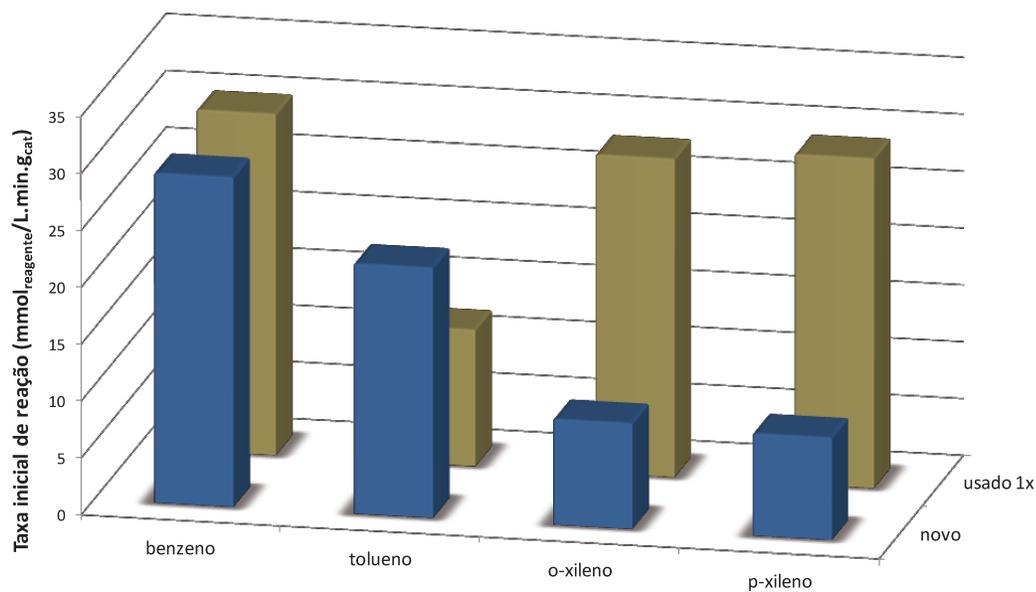


Figura 6.5 – Efeito da reutilização do catalisador Ru/Al₂O₃ sobre a taxa inicial de reação de cada componente da mistura BTX

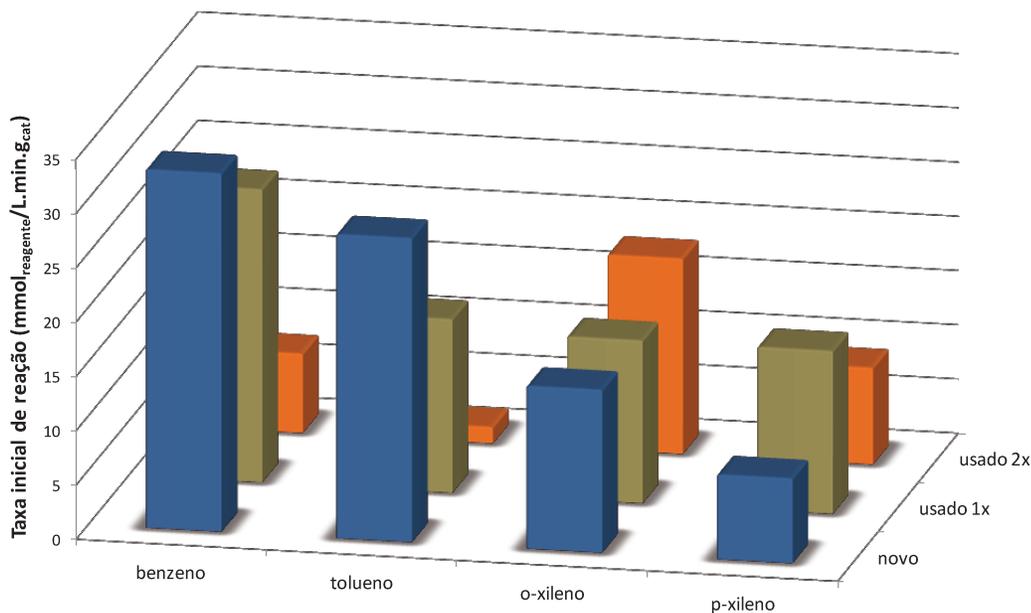


Figura 6.6 – Efeito da reutilização do catalisador 3Ru-2Pt/Al₂O₃ sobre a taxa inicial de reação de cada componente da mistura BTX

Analogamente ao observado para o rendimento de cicloexeno, pode-se considerar que a reutilização dos catalisadores não induz efeitos significativos no rendimento de metilcicloexeno.

A Figura 6.7 apresenta a conversão de benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno com o tempo para os catalisadores estudados.

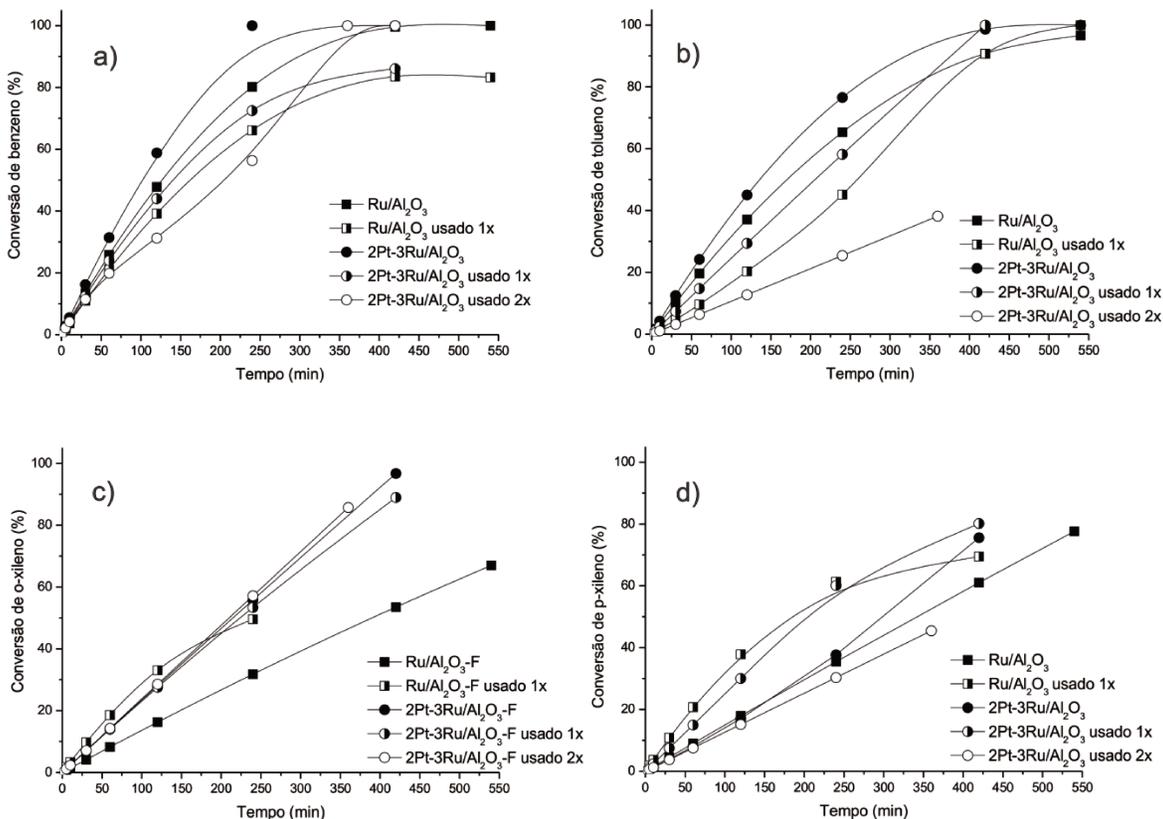


Figura 6.7 – Efeito da desativação dos catalisadores sobre a conversão de: a) benzeno, b) tolueno, c) o-xileno e d) p-xileno

Analisando-se a Figura 6.7c, observa-se que a conversão de o-xileno é bastante insensível à ocorrência da desativação, notadamente para o catalisador bimetálico 3Ru-2Pt/Al₂O₃, cuja taxa inicial praticamente não varia com o uso do catalisador. Com efeito, através da Tabela 6.3, nota-se até um aumento significativo no consumo de o-xileno para o catalisador Ru/Al₂O₃ empregado em nova reação. Este resultado pode estar relacionado com a diminuição das taxas de consumo de benzeno e tolueno, que competem com o xileno por um sítio ativo no catalisador.

Análise semelhante pode ser feita para a hidrogenação do p-xileno. Novamente, para o catalisador Ru/Al₂O₃, a taxa inicial de reação para este composto é elevada com a reutilização do

catalisador, ao passo que se observa uma queda na atividade do sólido para a hidrogenação do tolueno. Já para o catalisador bimetálico, o efeito da reutilização do sólido é mais complexo. A taxa inicial de reação de p-xileno aumenta quando o catalisador é usado pela segunda vez (uso 1), mas volta a diminuir com nova utilização (uso 2). Neste último caso, é possível que o decréscimo na taxa de reação esteja relacionado com a desativação do sólido, cujos poucos sítios ainda ativos são preferencialmente ocupados por moléculas de p-xileno. Esta ordem na adsorção com relação à posição dos grupos metila já havia sido observada para o catalisador novo, sendo, portanto relacionada à natureza dos metais.

Os resultados obtidos neste estudo da reutilização dos catalisadores permitem concluir que a diminuição da taxa de reação de determinados componentes induz um aumento na atividade do catalisador para outros. Isto se deve, possivelmente, à um desequilíbrio na adsorção competitiva entre os aromáticos e que é diretamente influenciada pelo estado de oxidação dos metais.

Muito embora não tenham sido submetidos à caracterizações, supõe-se que com a reutilização haja uma oxidação mesmo que parcial dos metais presentes nos catalisadores. A coexistência de espécies M^0 e $M^{\delta+}$ nos sólidos, bem como sua proporção, pode reduzir a taxa de hidrogenação dos compostos mais simples (benzeno e tolueno), causando um desequilíbrio na competição entre os componentes da mistura e direcionando para uma maior adsorção de compostos mais complexos (xilenos).

Observa-se ainda que os catalisadores estudados neste trabalho apresentam relativa resistência à desativação. O catalisador monometálico de Ru/Al_2O_3 perde pouca atividade catalítica quando reutilizado. Já o catalisador bimetálico $3Ru-2Pt/Al_2O_3$ só é significativamente influenciado pelo uso a partir da terceira utilização. Cabe ainda ressaltar que nenhum destes catalisadores passou por processos de regeneração, que poderiam recuperar as espécies metálicas destes sólidos.

Conclui-se, assim, que estes catalisadores podem ser utilizados em até duas bateladas, nas condições empregadas neste estudo. A reutilização destes catalisadores pode ainda ter efeitos complexos que demandam outras pesquisas para serem melhor elucidados.

6.4 – Conclusões parciais

Neste Capítulo, o desempenho dos catalisadores que mais se destacaram nos testes anteriores de hidrogenação do tolueno foi avaliado na reação de hidrogenação de uma mistura complexa de aromáticos: benzeno, tolueno, o-xileno e p-xileno.

A presença dos aditivos monoetanolamina e monoetilenoglicol no meio reacional contendo água aumenta a taxa de hidrogenação dos xilenos, em detrimento da taxa de hidrogenação de benzeno e tolueno. O efeito da adição de monoetanolamina, mesmo em pequena quantidade, é mais pronunciado, em comparação com o monoetilenoglicol. No meio reacional contendo hexano, com ausência de água, o mesmo efeito é observado.

Maior rendimento de cicloexeno é obtido com a adição de monoetanolamina, enquanto que em presença de monoetilenoglicol é observado maior rendimento de metilcicloexeno. Em ausência de água, são obtidos os menores rendimentos para estes compostos intermediários, o que evidencia a importância da fase aquosa para a hidrogenação parcial de aromáticos.

Enquanto o catalisador monometálico de Pt/Al₂O₃ aparenta ser mais ativo para a hidrogenação dos xilenos, o catalisador monometálico de Ru/Al₂O₃ apresenta maior taxa inicial para o benzeno e tolueno. Já as taxas iniciais obtidas para o catalisador bimetálico 3Ru-2Pt/Al₂O₃ sugerem que este sólido agregue vantagens dos dois monometálicos. O catalisador bimetálico é mais ativo para a hidrogenação do benzeno e tolueno que o catalisador de Ru, além de tão ativo quanto o catalisador de Pt para a hidrogenação dos xilenos, especialmente o o-xileno.

A primeira reutilização do catalisador de Ru/Al₂O₃ praticamente não afeta a taxa inicial de hidrogenação do benzeno, nem as seletividades de cicloexeno e metilcicloexeno. As taxas de hidrogenação dos xilenos aumentam, em detrimento da hidrogenação do tolueno.

Um comportamento semelhante ao do sólido de Ru/Al₂O₃ ocorre quando da primeira reutilização do catalisador de Ru-Pt/Al₂O₃. Contudo, a segunda reutilização desse catalisador conduz a uma diminuição expressiva das taxas de hidrogenação de benzeno e tolueno, embora as taxas dos xilenos sejam pouco afetadas com relação ao catalisador novo.

Conclusões finais e Sugestões

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciam que a natureza da fase ativa tem influencia marcante sobre o desempenho de catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em Al_2O_3 , destinados à hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida nas condições empregadas neste estudo.

A seguir, apresentam-se as principais conclusões formuladas com base na caracterização dos sólidos utilizados e nos testes catalíticos realizados.

A determinação do ponto isoelétrico (pI) do suporte possibilita estabelecer o pH mínimo da impregnação úmida, de modo a ter uma adsorção eficiente dos cátions metálicos durante a preparação dos sólidos. Catalisadores monometálicos apresentam um teor de metal próximo ao valor nominal desejado, quando a impregnação é conduzida com pH acima do pI do suporte. Já os teores dos metais nos catalisadores bimetálicos à base de Ru se encontram, geralmente, abaixo do valor nominal.

Os catalisadores monometálicos apresentam áreas superficiais específicas maiores que a do suporte Al_2O_3 . Esse efeito da impregnação úmida também é observado para catalisadores bimetálicos à base de Ru, exceto no caso do sólido 4%Ru-1%Ni/ Al_2O_3 , cuja área superficial específica é significativamente menor que a do suporte. A natureza do metal ativo influencia o aumento da área superficial específica do sólido, maior no caso dos catalisadores de Fe/ Al_2O_3 e Ni/ Al_2O_3 .

A microscopia eletrônica de varredura não possibilita observar diferenças morfológicas significativas entre os catalisadores estudados. Por sua vez, a microscopia eletrônica de transmissão permite avaliar o tamanho de partículas que contém os metais.

Dentre os catalisadores monometálicos, o tamanho das partículas segue a ordem: Ni > Ru \approx Pd > Fe > Co > Pt. A associação Ru-Pd leva a partículas muito menores que as presentes nos respectivos catalisadores monometálicos, assim como a adição de Pt ao catalisador de Ru/ Al_2O_3 diminui o seu tamanho.

A redução *ex situ* do catalisador, realizada fora do reator sob fluxo de H_2 , aumenta o tamanho das partículas dos catalisadores Fe/ Al_2O_3 e Co/ Al_2O_3 . Para catalisadores de metais

nobres, a redução *ex situ* pouco influencia o tamanho das partículas no catalisador de Ru/Al₂O₃, mas promove um expressivo aumento do tamanho no caso do sólido Pd/Al₂O₃.

De maneira geral, a redução *in situ*, conduzida no reator sob pressão de H₂, influencia o tamanho das partículas do mesmo modo que a redução *ex situ*, porém com menor intensidade.

Os estudos para a identificação de fases nos catalisadores indicam que a impregnação úmida leva à formação de hidróxidos dos metais, a partir dos precursores clorados utilizados na preparação.

Nos catalisadores monometálicos, a redução com formaldeído, realizada em fase líquida, não é capaz de reduzir completamente os hidróxidos de Fe, Co ou Ni. Esse mesmo agente redutor conduz os hidróxidos de Ru, Pd e Pt ao estado metálico.

A adição de um segundo metal básico ou nobre ao catalisador de Ru/Al₂O₃ inibe a oxidação do Ru⁰ quando da exposição do catalisador ao ar, após a redução com formaldeído. Nos catalisadores bimetálicos, a presença de Ru facilita a redução dos hidróxidos de metal básico.

A redução *ex situ* dos catalisadores monometálicos de metais básicos leva à formação de Fe⁰ e NiO, respectivamente no caso dos catalisadores de Fe/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, mas não reduz o hidróxido de Co presente no catalisador de Co/Al₂O₃.

Já no caso dos catalisadores monometálicos de metais nobres, a redução *ex situ* conduz a uma intensa oxidação do Ru⁰, quando da exposição do sólido de Ru/Al₂O₃ ao ar. Por sua vez, nos catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ tal oxidação do metal não ocorre.

Na hidrogenação do tolueno em fase líquida com catalisadores monometálicos de metal básico, a taxa inicial de reação segue a ordem: Co/Al₂O₃ > Ni/Al₂O₃ > Fe/Al₂O₃. No entanto, o catalisador Co/Al₂O₃ é o que desativa mais rapidamente durante a reação. Tais catalisadores não apresentam nenhuma seletividade para a obtenção do produto da hidrogenação parcial do tolueno: o intermediário metilcicloexeno.

Os catalisadores monometálicos de metal nobre apresentam taxas iniciais de reação maiores que os monometálicos de metal básico, tendo-se a ordem seguinte: Ru/Al₂O₃ >> Pd/Al₂O₃ ≈ Pt/Al₂O₃. Além de muito mais ativo e estável, o catalisador de Ru/Al₂O₃ conduz à maior seletividade de metilcicloexeno.

A redução do catalisador de Ru/Al₂O₃ com formaldeído não influencia a taxa inicial de reação, mas aumenta a seletividade do produto intermediário e a conversão de máximo rendimento.

O efeito da redução sob H_2 sobre a atividade de catalisadores monometálicos se mostra dependente da natureza do metal básico. A redução *ex situ* diminui a taxa inicial dos sólidos de Ni/Al_2O_3 e Co/Al_2O_3 , mas aumenta a do catalisador de Fe/Al_2O_3 . Por sua vez, a redução *in situ* também diminui a taxa inicial do catalisador de Co/Al_2O_3 , enquanto aumenta a dos sólidos de Fe/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 .

Ambos os tratamentos de redução sob H_2 diminuem a taxa inicial dos catalisadores monometálicos de metal nobre, geralmente de forma mais acentuada no caso da redução *in situ*.

A presença de metal básico no catalisador à base de Ru/Al_2O_3 diminui de forma marcante a taxa inicial de reação, segundo a ordem: $Fe > Ni > Co$. Nestes casos, a redução *ex situ* tem pouca influencia sobre a taxa inicial de hidrogenação do tolueno.

A taxa inicial de reação diminui com a adição de Pd ao catalisador de Ru/Al_2O_3 . Por outro lado, a atividade catalítica aumenta com a adição de Pt, até atingir um máximo para uma fração mássica de 3 % de Ru e 2 % de Pt.

Dentre os sólidos bimetálicos à base de metais nobres, os catalisadores de $Ru-Pt/Al_2O_3$ são mais ativos que os de $Ru-Pd/Al_2O_3$, para os mesmos teores metálicos Ru-metal nobre. Assim como no caso dos catalisadores monometálicos de metal nobre, a redução *ex situ* diminui a atividade dos catalisadores bimetálicos de metais nobres.

Para a hidrogenação da mistura de aromáticos com catalisador de Ru/Al_2O_3 , a presença dos aditivos monoetanolamina ou monoetilenoglicol, no meio reacional contendo água, aumenta a taxa de hidrogenação dos xilenos, em detrimento da taxa de hidrogenação de benzeno e tolueno. Tal efeito dos aditivos, mais pronunciado no caso da monoetanolamina, também ocorre no caso do meio reacional sem água, contendo hexano.

A monoetanolamina leva aos maiores rendimentos de cicloexeno e o monoetilenoglicol aos de metilcicloexeno. As menores seletividades desses produtos são obtidas na ausência de água no meio reacional, evidenciando a importância da fase aquosa para a hidrogenação parcial.

A taxa inicial de hidrogenação do benzeno e do tolueno segue a ordem: $3\%Ru-2\%Pt/Al_2O_3 > Ru/Al_2O_3 > Pt/Al_2O_3$. No entanto, o catalisador monometálico de Pt/Al_2O_3 é mais ativo para a hidrogenação dos compostos aromáticos mais substituídos (xilenos) que os catalisadores de Ru/Al_2O_3 e $3\%Ru-2\%Pt/Al_2O_3$.

A primeira reutilização do catalisador de Ru/Al₂O₃ praticamente não afeta a taxa inicial de hidrogenação do benzeno, nem as seletividades de cicloexeno e metilcicloexeno. As taxas de hidrogenação dos xilenos aumentam, em detrimento da hidrogenação do tolueno.

Um comportamento semelhante ao do sólido de Ru/Al₂O₃ ocorre quando da primeira reutilização do catalisador de Ru-Pt/Al₂O₃. Contudo, a segunda reutilização desse catalisador conduz a uma diminuição expressiva das taxas de hidrogenação de benzeno e tolueno, embora as taxas dos xilenos sejam pouco afetadas com relação ao catalisador novo.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se um estudo sobre a influência de parâmetros relacionados ao método de impregnação por via úmida, tais como a temperatura empregada para a preparação e o tempo de contato entre o suporte e o precursor sob agitação. Estas variáveis podem influir diretamente na adsorção dos cátions metálicos sobre o suporte. Adicionalmente, sugere-se a investigação da preparação de catalisadores bimetálicos por impregnação sucessiva, bem como da ordem em que os metais são adicionados ao suporte.

Um estudo mais aprofundado sobre a redução em fase líquida, com o emprego de mais técnicas para a detecção das espécies químicas, pode possibilitar uma melhor compreensão do mecanismo da redução das espécies de metal ativo pelo formaldeído. O emprego de outros agentes redutores, capazes de reduzir satisfatoriamente os metais básicos em fase líquida também pode ser interessante para a preparação de catalisadores por via úmida.

Sugere-se ainda o desenvolvimento de processos de passivação para catalisadores reduzidos *ex situ* sob H₂. Conforme visto neste trabalho, alguns sólidos sofreram forte oxidação quando da exposição ao ar, o que pode impactar negativamente o desempenho catalítico.

Conforme observado no presente estudo, a hidrogenação da mistura de aromáticos envolve numerosas variáveis, cujas interações são complexas e induzem efeitos diversos sobre a atividade e seletividade catalítica. Assim, para a continuação desta linha de pesquisa, sugere-se um estudo mais aprofundado sobre a adsorção competitiva entre os componentes da mistura de aromáticos, processo que aparenta governar a hidrogenação destes compostos.

Referências Bibliográficas

- ALHUMAIDAN, F., CRESSWELL, D. e GARFORTH, A. *Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane*. Energy & Fuels, **25**(10), p. 4217-4234, 2011.
- ALI, A.-G.A., ALI, L.I., ABOUL-FOTOUH, S. e ABOUL-GHEIT, A.K. *Hydrogenation of aromatics on modified platinum–alumina catalysts*. Applied Catalysis A: General, **170**(2), p. 285-296, 1998.
- ARCOYA, A., SEOANE, X.L. e MA GÓMEZ-SAINERO, L. *Activity of Pd/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in the hydrogenation of o-xylene: Effect of thiophene*. Applied Surface Science, **211**(1–4), p. 341-351, 2003.
- ARCURI, A.S.A.CARDOSO, L.M.N. *Acordo e Legislação sobre o Benzeno: 10 anos*. São Paulo: Fundacentro, 2005.
- ASHIDA, K.IWASAKI, M. Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, *Process for producing cycloolefin*, 1999.
- ASSIS, J.C., DOS SANTOS, H.C., SOBRINHO, E.V., GUIMARÃES, P.R., PONTES, L.A. e TEIXEIRA, L.S. *Aplicação da matriz de Doehlert para avaliação da influência dos principais componentes da gasolina na octanagem*. in 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. p. 2004.
- AUGUSTINE, R.L. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. New York: CRC PressI Llc, 1996.
- BACKMAN, H., NEYESTANAKI, A.K. e MURZIN, D.Y. *Mathematical modeling of o-xylene hydrogenation kinetics over Pd/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, **233**(1), p. 109-118, 2005.
- BACKMAN, L.B., RAUTIAINEN, A., KRAUSE, A.O.I. e LINDBLAD, M. *A novel Co/SiO₂ catalyst for hydrogenation*. Catalysis Today, **43**(1–2), p. 11-19, 1998.
- BARIÃS, O.A., HOLMEN, A. e BLEKKAN, E.A. *Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt–Sn catalysts: catalyst preparation, characterization, and activity measurements*. Journal of Catalysis, **158**(1), p. 1-12, 1996.
- BERGEM, H., BLEKKAN, E.A. e HOLMEN, A. *Aromatics hydrogenation over supported platinumcatalysts: The influence of sulfur on the kinetics of toluene hydrogenation over Pt/Y-zeolite catalysts*. Studies in Surface Science and Catalysis, **106**, p. 391-401, 1997.
- BOSSI, A., GARBASSI, F., ORLANDI, A., PETRINI, G. e ZANDERIGHI, L. *Preparation Aspects of Ru-Supported Catalysts and their Influence on the Final Products*. Studies in Surface Science and Catalysis, **3**, p. 405-416, 1979.
- BRUNELLE, J.P. *Preparation of Catalysts by Adsorption of Metal Complexes on Mineral Oxides*. Studies in Surface Science and Catalysis, **3**, p. 211-232, 1979.

- BU, J., LIU, J.-L., CHEN, X.-Y., ZHUANG, J.-H., YAN, S.-R., QIAO, M.-H., HE, H.-Y. e FAN, K.-N. *Ru/SBA-15 catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene: Tuning the Ru crystallite size by Ba*. *Catalysis Communications*, **9**(15), p. 2612-2615, 2008.
- BU, J., PEI, Y., GUO, P., QIAO, M., YAN, S. e FAN, K. *Selective hydrogenation of benzene over Ru/SBA-15 catalyst prepared by the “double solvents” impregnation method*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **165**, p. 769-772, 2007.
- CARVALHO, C.M. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃: Influência do promotor zinco*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.
- CHAVES, J.A. *Catalisadores de rutênio suportados preparados a partir de RuCl₃ - influência do cloro residual*, Lorena (SP): Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Faenquil, 2004. Dissertação de Mestrado.
- CHUPIN, J., GNEP, N.S., LACOMBE, S. e GUISET, M. *Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation*. *Applied Catalysis A: General*, **206**(1), p. 43-56, 2001.
- DAUZACKER, E.R., BELATO, D.A.S., PINTO, J.C.C.S. e MONTEIRO, J.L. *Metodologia para estimar a hidrogenação de aromáticos em óleo diesel*. in *Bol. Téc. Petrobrás*. Rio de Janeiro (RJ), p. 330-342, 2002.
- DE MIGUEL, S., ROMÁN-MARTÍNEZ, M., CAZORLA-AMORÓS, D., JABLONSKI, E. e SCENZA, O. *Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone*. *Catalysis today*, **66**(2), p. 289-295, 2001.
- DEDAVID, B.A., GOMES, C.I. e MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DENG, Y., MA, Z., WANG, K. e CHEN, J. *Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over peroxytungstate-organic complex catalysts*. *Green Chem.*, **1**(6), p. 275-276, 1999.
- DEUTSCH, S.E., XIAO, F.S. e GATES, B.C. *Near Absence of Support Effects in Toluene Hydrogenation Catalyzed by MgO-Supported Iridium Clusters*. *Journal of Catalysis*, **170**(1), p. 161-167, 1997.
- DIETZSCH, E., CLAUS, P. e HÖNICKE, D. *The partial gas-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene on supported and coated ruthenium catalysts*. *Topics in Catalysis*, **10**(1-2), p. 99-106, 2000.
- DO, P.T., CHIAPPERO, M., LOBBAN, L.L. e RESASCO, D.E. *Catalytic deoxygenation of methyl-octanoate and methyl-stearate on Pt/Al₂O₃*. *Catalysis letters*, **130**(1-2), p. 9-18, 2009.
- FAN, G.-Y., JIANG, W.-D., WANG, J.-B., LI, R.-X., CHEN, H. e LI, X.-J. *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over RuCoB/γ-Al₂O₃ without additive*. *Catalysis Communications*, **10**(1), p. 98-102, 2008a.
- FAN, G.-Y., LI, R.-X., LI, X.-J. e CHEN, H. *Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene*. *Catalysis Communications*, **9**(6), p. 1394-1397, 2008b.

- FEITOSA, L.F., RIGUETTO, B.A., BUENO, J.M.C. e MARQUES, C.M.P. *Estudo dos Catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ Utilizando a Técnica Drifts com Adsorção de Monóxido de Carbono.* in *V Encontro Regional de Catálise.* p. 32, 2002.
- FIERRO, J., SORIA, J., SANZ, J. e ROJO, J. *Induced changes in ceria by thermal treatments under vacuum or hydrogen.* Journal of solid state chemistry, **66**(1), p. 154-162, 1987.
- FIGUEIREDO, J.L.RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea.* Porto, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FRAUWALLNER, M.-L., LÓPEZ-LINARES, F., LARA-ROMERO, J., SCOTT, C.E., ALI, V., HERNÁNDEZ, E. e PEREIRA-ALMAO, P. *Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst.* Applied Catalysis A: General, **394**(1–2), p. 62-70, 2011.
- FUJIKAWA, T., IDEI, K., EBIHARA, T., MIZUGUCHI, H. e USUI, K. *Aromatic hydrogenation of distillates over SiO₂-Al₂O₃-supported noble metal catalysts.* Applied Catalysis A: General, **192**(2), p. 253-261, 2000.
- GANZAROLI, D.R., SUPPINO, R.S. e COBO, A.J.G. *Influência do pH de impregnação e da natureza do agente redutor sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃ para a hidrogenação do tolueno em fase líquida.* in *16^o Congresso Brasileiro de Catálise* Campos do Jordão (SP), p. 2011.
- GROPPO, E., AGOSTINI, G., PIOVANO, A., MUDDADA, N.B., LEOFANTI, G., PELLEGRINI, R., PORTALE, G., LONGO, A. e LAMBERTI, C. *Effect of reduction in liquid phase on the properties and the catalytic activity of Pd/Al₂O₃ catalysts.* Journal of Catalysis, **287**(0), p. 44-54, 2012.
- HRONEC, M., CVENGROŠOVÁ, Z., KRÁLIK, M., PALMA, G. e CORAIN, B. *Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **105**(1–2), p. 25-30, 1996.
- HU, S.-C.CHEN, Y.-W. *Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on ruthenium catalysts supported on La₂O₃-ZnO binary oxides.* Industrial & engineering chemistry research, **36**(12), p. 5153-5159, 1997.
- HU, S., XUE, M., CHEN, H., SUN, Y. e SHEN, J. *Preparation of Highly Loaded and Active Ni/Al₂O₃ Catalysts for the Hydrogenation of Aromatic Rings.* Chinese Journal of Catalysis, **32**(6–8), p. 917-925, 2011.
- HÜFNER, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications.* Berlim, Alemanha: Springer-verlag, 1995.
- ITO, K., OHSHIMA, M.-A., KUROKAWA, H., SUGIYAMA, K. e MIURA, H. *Effect of residual Cl derived from metal precursors on catalytic activity in the hydrogenation of naphthalene over supported Pd catalysts.* Catalysis Communications, **3**(11), p. 527-531, 2002.
- JACOBS, G., DAS, T.K., PATTERSON, P.M., LI, J., SANCHEZ, L. e DAVIS, B.H. *Fischer-Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst.* Applied Catalysis A: General, **247**(2), p. 335-343, 2003.

- JINXIANG, L., LIXIN, Y., SHIUYING, G., LIJUAN, H., RENYUAN, T. e DONGBAI, L. *Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis*. *Thermochimica Acta*, **123**(0), p. 121-133, 1988.
- JOHNSON, M.M.NOWACK, G.P. *Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics*. *Journal of Catalysis*, **38**(1-3), p. 518-521, 1975.
- KAWI, S., LIU, S.Y. e SHEN, S.C. *Catalytic decomposition and reduction of N₂O on Ru/MCM-41 catalyst*. *Catalysis Today*, **68**(1-3), p. 237-244, 2001.
- KLUSON, P.CERVENY, L. *Selective hydrogenation over ruthenium catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **128**(1), p. 13-31, 1995.
- KLUSON, P., HAD, J., BELOHLAV, Z. e CERVENY, L. *Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method*. *Applied Catalysis A: General*, **149**(2), p. 331-339, 1997.
- KONG, H., ZHOU, M., LIN, G.-D. e ZHANG, H.-B. *Pt Catalyst Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Hydrogenation-De aromatization of Toluene and Tetralin*. *Catalysis letters*, **135**(1-2), p. 83-90, 2010.
- KOOPMAN, P.G.J., KIEBOOM, A.P.G. e VAN BEKKUM, H. *Characterization of ruthenium catalysts as studied by temperature programmed reduction*. *Journal of Catalysis*, **69**(1), p. 172-179, 1981.
- KOSMULSKI, M. *Surface charging and points of zero charge*. Boca Raton, Florida, Estados Unidos da América: Crc Press, 2009.
- KOUSSATHANA, M., VAMVOUKA, D., ECONOMOU, H. e VERYKIOS, X. *Slurry-phase hydrogenation of aromatic compounds over supported noble metal catalysts*. *Applied catalysis*, **77**(2), p. 283-301, 1991.
- LENARDÃO, E.J., FREITAG, R.A., DABDOUB, M.J., BATISTA, A.C.F. e SILVEIRA, C.D.C. *Green chemistry: the 12 principles of green chemistry and its insertion in the teaching and research activities*. *Química Nova*, **26**(1), p. 123-129, 2003.
- LIAO, H., OUYANG, D., ZHANG, J., XIAO, Y., LIU, P., HAO, F., YOU, K. e LUO, H.A. *Benzene Hydrogenation over Oxide-modified MCM-41 Supported Ruthenium-Lanthanum Catalyst: The Influence of Zirconia Crystal Form and Surface Hydrophilicity*. *Chemical Engineering Journal*, **243**, p. 207-216, 2014.
- LIN, S.D.VANNICE, M.A. *Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts II. Toluene Hydrogenation*. *Journal of Catalysis*, **143**(2), p. 554-562, 1993.
- LINDFORS, L.P.SALMI, T. *Kinetics of toluene hydrogenation on a supported nickel catalyst*. *Industrial & engineering chemistry research*, **32**(1), p. 34-42, 1993.
- LIU, J.-L., ZHU, L.-J., PEI, Y., ZHUANG, J.-H., LI, H., LI, H.-X., QIAO, M.-H. e FAN, K.-N. *Ce-promoted Ru/SBA-15 catalysts prepared by a "two solvents" impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene*. *Applied Catalysis A: General*, **353**(2), p. 282-287, 2009.
- LOIHA, S., FÖTTINGER, K., ZORN, K., KLYSUBUN, W., RUPPRECHTER, G. e WITTAYAKUN, J. *Catalytic enhancement of platinum supported on zeolite beta for toluene*

- hydrogenation by addition of palladium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **15**(6), p. 819-823, 2009.
- LONERGAN, W.W., VLACHOS, D.G. e CHEN, J.G. *Correlating extent of Pt–Ni bond formation with low-temperature hydrogenation of benzene and 1, 3-butadiene over supported Pt/Ni bimetallic catalysts*. *Journal of Catalysis*, **271**(2), p. 239-250, 2010.
- LU, S., LONERGAN, W.W., BOSCO, J.P., WANG, S., ZHU, Y., XIE, Y. e CHEN, J.G. *Low temperature hydrogenation of benzene and cyclohexene: A comparative study between γ -Al₂O₃ supported PtCo and PtNi bimetallic catalysts*. *Journal of Catalysis*, **259**(2), p. 260-268, 2008.
- LYLYKANGAS, M.S., RAUTANEN, P.A. e KRAUSE, A.O.I. *Liquid-Phase Hydrogenation Kinetics of Multicomponent Aromatic Mixtures on Ni/Al₂O₃*. *Industrial & engineering chemistry research*, **41**(23), p. 5632-5639, 2002.
- MÄKI-ARVELA, P.MURZIN, D.Y. *Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size*. *Applied Catalysis A: General*, **451**, p. 251-281, 2013.
- MARQUES, C.A.X., TEIXEIRA, L.S.G., PONTES, L.A.M., SOBRINHO, E.V., GUIMARÃES, P.R.B., PADILHA, J.F. e VIANNA, R.F. *Avaliação da adição de aditivos do tipo “booster” de octanagem no poder antidetonante da gasolina automotiva brasileira*. in *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. 2003.
- MARSH, H.WYNNE-JONES, W.F.K. *The surface properties of carbon-I the effect of activated diffusion in the determination of surface area*. *Carbon*, **1**(3), p. 269-279, 1964.
- MASALSKA, A. *Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation*. *Applied Catalysis A: General*, **294**(2), p. 260-272, 2005.
- MAZZIERI, V., COLOMA-PASCUAL, F., ARCOYA, A., L'ARGENTIÈRE, P. e FIGOLI, N. *XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts*. *Applied surface science*, **210**(3), p. 222-230, 2003a.
- MAZZIERI, V., COLOMA-PASCUAL, F., GONZÁLEZ, M., L'ARGENTIÈRE, P. e FIGOLI, N. *Preparation of Ru/Al₂O₃ catalysts from RuCl₃*. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **76**(1), p. 53-59, 2002.
- MAZZIERI, V.A., L'ARGENTIÈRE, P.C., COLOMA-PASCUAL, F. e FIGOLI, N.S. *Effect of chlorine on the properties of Ru/Al₂O₃*. *Industrial & engineering chemistry research*, **42**(11), p. 2269-2272, 2003b.
- MERTZWEILLER, F., DONATE, P.M., MENDES, M.D.J. e COBO, A.J.G. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio: Influência do Solvente e do Suporte*. in *7º Seminário Brasileiro de Catálise*. p. 361, 1993.
- MERTZWEILLER, F., DONATE, P.M., MENDES, M.D.J. e COBO, A.J.G. *Hidrogenação Parcial do Benzeno em Catalisadores de Rutênio: o Papel da Água no Solvente*. in *XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise*. p. 157, 1994.
- MIETH, J.A.SCHWARZ, J.A. *The effect of catalyst preparation on the performance of alumina-supported ruthenium catalysts: I. The impact of catalytic precursor on particle size and catalytic activity*. *Journal of Catalysis*, **118**(1), p. 203-217, 1989.

- MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G. e MERCADANTE, L. *Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃*. Journal of Catalysis, **159**(2), p. 253-258, 1996.
- MIZUKAMI, F., NIWA, S.-I., OHKAWA, S. e KATAYAMA, A. *Properties of Sol-Gel Derived Ru/Cu/SiO₂ Catalysts and Role of Water in the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane with Catalysts*. Stud. Surf. Sci. Catal, **78**, p. 337-344, 1993.
- MOURA, A.G. *Influência de Lantanídeos e do Titânio na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Tese de Doutorado.
- MOURA, A.G. *Influência do Titânio em Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado.
- MOURA, J.S., SOUZA, M. e RANGEL, M. *Efeito da adição de magnésio nas propriedades texturais de catalisadores à base de níquel e óxido de lantânio*. Revista Matéria, **12**(1), p. 29-38, 2007.
- NAGAHARA, H., ONO, M., KONISHI, M. e FUKUOKA, Y. *Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene*. Applied Surface Science, **121–122**(0), p. 448-451, 1997.
- NAVARRO, R.M., PAWELEC, B., TREJO, J.M., MARISCAL, R. e FIERRO, J.L.G. *Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts*. Journal of Catalysis, **189**(1), p. 184-194, 2000.
- NEYESTANAKI, A.K., BACKMAN, H., MÄKI-ARVELA, P., WÄRNA, J., SALMI, T. e MURZIN, D.Y. *Kinetics and modeling of o-xylene hydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst*. Chemical Engineering Journal, **91**(2), p. 271-278, 2003.
- NOWACK, G.P. JOHNSON, M.M. Phillips Petroleum Company, *Hydrogenation process using supported nickel catalyst*, US Patent 4327234, 1982.
- NUNES, P.P. ALMEIDA, V.C. *Influência do Sal Precursor nas Características dos Catalisadores de Ru Suportado em Sílica e Alumina*. in *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. p. 467, 1990.
- ODENBRAND, C. LUNDIN, S.T. *Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported Ruthenium catalyst: effect of poisons*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **31**(1), p. 660-669, 1981.
- PADILHA, A.F. *Materiais de engenharia*. Curitiba (PR): Hemus, 2000.
- PATTABIRAMAN, R. *Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts*. Applied Catalysis A: General, **153**(1), p. 9-20, 1997.
- PRAUS, P., TURICOVÁ, M. e KLEMENTOVÁ, M. *Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride*. J Braz Chem Soc, **20**, p. 1351-1357, 2009.
- PRESTRIDGE, E., VIA, G. e SINFELT, J. *Electron microscopy studies of metal clusters: Ru, Os, Ru□ Cu, and Os□ Cu*. Journal of Catalysis, **50**(1), p. 115-123, 1977.

- RAHAMAN, M.VANNICE, M. *The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium. I. Kinetic behavior and o-xylene isomerization.* Journal of Catalysis;(USA), **127**(1), 1991.
- RAUTANEN, P.A., AITTAMAA, J.R. e KRAUSE, A.O.I. *Solvent effect in liquid-phase hydrogenation of toluene.* Industrial & engineering chemistry research, **39**(11), p. 4032-4039, 2000.
- REYES, P., KÖNIG, M., PECCHI, G., CONCHA, I., GRANADOS, M.L. e FIERRO, J. *o-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts.* Catalysis letters, **46**(1-2), p. 71-75, 1997.
- RICHARD, D., TANCHOUX, N. e GALLEZOT, P. *Novos catalisadores coloidais à base de rutênio para a hidrogenação seletiva de tolueno em metilcicloexeno.* in XVI Simpósio Ibero-Americano de Catálise. Córdoba, p. 1311, 1996.
- RICHARD, M.A., DE DEKEN, J. e YEE, D.K. Catalytica Inc., *Process and catalyst for partially hydrogenating aromatics to produce cycloolefins*, US Patent: 5424264, 1995.
- RODRIGUES, M.F.F. *Influência das características físicas do suporte sobre o desempenho de catalisadores de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Dissertação de Mestrado.
- ROMANENKO, A., TYSCHISHIN, E., MOROZ, E., LIKHOLOBOV, V., ZAIKOVSKII, V., JHUNG, S. e PARK, Y.-S. *Influence of ruthenium addition on sintering of carbon-supported palladium.* Applied Catalysis A: General, **227**(1), p. 117-123, 2002.
- 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, **66**(2), p. 363-369, 2001a.
- RONCHIN, L.TONIOLO, L. *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru catalyst suspended in an aqueous solution in a mechanically agitated tetraphase reactor: a study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and of cyclohexene.* Applied Catalysis A: General, **208**(1), p. 77-89, 2001b.
- RONCHIN, L.TONIOLO, L. *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor.* Catalysis today, **48**(1), p. 255-264, 1999.
- ROTH, C., MARTZ, N. e FUESS, H. *Characterization of different Pt–Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy.* Physical Chemistry Chemical Physics, **3**(3), p. 315-319, 2001.
- ROUSSET, J.L., STIEVANO, L., AIRES, F.J.C.S., GEANTET, C., RENOUPREZ, A.J. e PELLARIN, M. *Hydrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals.* Journal of Catalysis, **197**(2), p. 335-343, 2001.
- RYLANDER, P.N. *Hydrogenation methods* Academic Press London, 1985.
- SAEYS, M., REYNIERS, M.-F., THYBAUT, J.W., NEUROCK, M. e MARIN, G.B. *First-principles based kinetic model for the hydrogenation of toluene.* Journal of Catalysis, **236**(1), p. 129-138, 2005.

- SATO, K., AOKI, M. e NOYORI, R. A "green" route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. *Science*, **281**(5383), p. 1646-1647, 1998.
- SHIRAI, M., YANG, O., WEBER, W. e GATES, B. *Rh-Pt clusters and aggregates on MgO: catalysts for toluene hydrogenation*. *Journal of Catalysis*, **182**(1), 1999.
- SILVA, G.L.F. *O papel do cloro na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Dissertação de Mestrado.
- SILVA, J.W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn e catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.
- SMEDS, S., MURZIN, D. e SALMI, T. *Kinetics of m-xylene hydrogenation on Ni/Al₂O₃*. *Applied Catalysis A: General*, **141**(1), p. 207-228, 1996.
- SOEDE, M., VAN DE SANDT, E., MAKKEE, M. e SCHOLTEN, J. *The partial hydrogenation of benzene and of toluene over ruthenium catalysts-the effect of salt addition on the*. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, **78**, p. 345, 1993.
- SPINACE, E.V. VAZ, J.M. *Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru/SiO₂ in the presence of water-organic mixtures*. *Catalysis Communications*, **4**(3), p. 91-96, 2003.
- STANLEY, J.N., HEINROTH, F., WEBER, C.C., MASTERS, A.F. e MASCHMEYER, T. *Robust bimetallic Pt-Ru catalysts for the rapid hydrogenation of toluene and tetralin at ambient temperature and pressure*. *Applied Catalysis A: General*, **454**, p. 46-52, 2013.
- STRELKO, V. MALIK, D.J. *Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon*. *Journal of colloid and interface science*, **250**(1), p. 213-220, 2002.
- STRUIJK, J., D'ANGREMOND, M., LUCAS-DE-REGT, W. e SCHOLTEN, J. *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*, **83**(2), p. 263-295, 1992a.
- STRUIJK, J., MOENE, R., VAN DER KAMP, T. e SCHOLTEN, J. *Partial liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: II. Influence of various salts on the performance of the catalyst*. *Applied Catalysis A: General*, **89**(1), p. 77-102, 1992b.
- STRUIJK, J. SCHOLTEN, J. *Selectivity to cyclohexenes in the liquid phase hydrogenation of benzene and toluene over ruthenium catalysts, as influenced by reaction modifiers*. *Applied Catalysis A: General*, **82**(2), p. 277-287, 1992.
- SUN, H.-J., PAN, Y.-J., JIANG, H.-B., LI, S.-H., ZHANG, Y.-X., LIU, S.-C. e LIU, Z.-Y. *Effect of transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) on the hydrogenation properties of benzene over Ru-based catalyst*. *Applied Catalysis A: General*, **464**, p. 1-9, 2013a.
- SUN, H., JIANG, H., LI, S., DONG, Y., WANG, H., PAN, Y., LIU, S., TANG, M. e LIU, Z. *Effect of alcohols as additives on the performance of a nano-sized Ru-Zn (2.8%) catalyst for*

- selective hydrogenation of benzene to cyclohexene*. Chemical Engineering Journal, **218**, p. 415-424, 2013b.
- SUPPINO, R.S. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: Efeitos do Método de Impregnação e da Adição de Solventes ao Meio Reacional em Fase Líquida*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010. Dissertação de Mestrado.
- SUPPINO, R.S., LANDERS, R. e COBO, A.J.G. *Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium*. Applied Catalysis A: General, **452**(0), 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 and Biotechnology, **69**(2), p. 154-160, 1997.
- SZEGEDI, Á., POPOVA, M., MAVRODINOVA, V. e MINCHEV, C. *Cobalt-containing mesoporous silicas—Preparation, characterization and catalytic activity in toluene hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, **338**(1), p. 44-51, 2008.
- TAKEWAKI, T., FUJITA, N., YOKOYAMA, T. e MAKI, T. Mitsubishi Kasei Corporation, *Method for producing a cycloolefin*, US Patent 5157179, 1996.
- THOMAS, K., BINET, C., CHEVREAU, T., CORNET, D. e GILSON, J.-P. *Hydrogenation of toluene over supported Pt and Pd catalysts: Influence of structural factors on the sulfur tolerance*. Journal of Catalysis, **212**(1), p. 63-75, 2002.
- TOEBES, M.L., VAN DILLEN, J.A. e DE JONG, K.P. *Synthesis of supported palladium catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **173**(1), p. 75-98, 2001.
- TOPPINEN, S., RANTAKYLÄ, T.-K., SALML, T. e AITTAMAA, J. *The liquid phase hydrogenation of benzene and substituted alkylbenzenes over a nickel catalyst in a semi-batch reactor*. Catalysis today, **38**(1), p. 23-30, 1997a.
- TOPPINEN, S., SALMI, T., RANTAKYLÄ, T.-K. e AITTAMAA, J. *Liquid-phase hydrogenation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures*. Industrial & engineering chemistry research, **36**(6), p. 2101-2109, 1997b.
- WANG, J., HUANG, L. e LI, Q. *Influence of different diluents in Pt/Al₂O₃ catalyst on the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene*. Applied Catalysis A: General, **175**(1-2), p. 191-199, 1998.
- WANG, J., WANG, Y., XIE, S., QIAO, M., LI, H. e FAN, K. *Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ nanocomposite catalyst*. Applied Catalysis A: General, **272**(1-2), p. 29-36, 2004.
- XIONG, H., ZHANG, Y., LIEW, K. e LI, J. *Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis*. Fuel Processing Technology, **90**(2), p. 237-246, 2009.
- YU, Y., GUTIÉRREZ, O.Y., HALLER, G.L., COLBY, R., KABIUS, B., ROB VAN VEEN, J., JENTYS, A. e LERCHER, J.A. *Tailoring silica-alumina-supported Pt-Pd as poison-tolerant catalyst for aromatics hydrogenation*. Journal of Catalysis, **304**, p. 135-148, 2013.

- ZANUTELO, C. *Estudo da preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado para a hidrogenólise da sacarose*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2013. Tese de Doutorado.
- ZANUTELO, C. *Influência do Tratamento Aplicado ao Suporte sobre o Desempenho de Catalisadores de Ru/C para a Hidrogenação Parcial do Benzeno em Fase Líquida*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009. Dissertação de Mestrado.
- ZHANABAEV, B., ZANOZINA, P. e UTELBAEV, B. *Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst*. Kinetics and catalysis, **32**(1), p. 191-194, 1991.
- ZHOU, M., LIN, G. e ZHANG, H. *Pt catalyst supported on multiwalled carbon nanotubes for hydrogenation-dearomatization of toluene*. Chinese Journal of Catalysis, **28**(3), p. 210-216, 2007.
- ZONETTI, P.C. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/CeO₂: Efeitos do Tratamento Térmico*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado.
- ZONETTI, P.C. *Influência das condições de preparação sobre o desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ para a hidrodesscoloração do pentaclorofenol*, Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Tese de Doutorado.

Apêndice

Tabelas complementares

Tabela A.1 – Composição química elementar do suporte e catalisadores monometálicos

Sólido	Teor mássico (%)			
	Al	O	Cl	Metal
Al ₂ O ₃	44	56	---	---
Fe/Al ₂ O ₃	42	54	0,00	4,2
Co/Al ₂ O ₃	37	57	0,19	5,5
Ni/Al ₂ O ₃	41	55	0,00	4,1
Ru/Al ₂ O ₃ -NR	43	53	0,00	3,2
Ru/Al ₂ O ₃ -pH3	43	55	0,38	1,0
Ru/Al ₂ O ₃	46	53	0,00	4,3
Pd/Al ₂ O ₃	40	55	0,00	4,8
Pt/Al ₂ O ₃	45	50	0,00	4,4

Metal = Fe, Co, Ni, Ru, Pd e Pt

Tabela A.2 – Composição química elementar dos catalisadores bimetálicos

Sólido	Teor mássico (%)				Razão atômica M/Ru	
	Al	O	Ru	M	experimental	nominal
4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	43	55	2,7	0,3	0,19	0,45
4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	42	55	3,1	0,7	0,24	0,43
4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃	46	51	2,9	0,5	0,15	0,43
4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	45	53	2,3	0,5	0,19	0,24
3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	43	51	3,2	1,8	0,52	0,63
4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	46	51	2,6	0,6	0,21	0,13
3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	41	53	2,9	2,3	0,41	0,35
2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	42	53	1,5	3,1	1,1	0,78

M = Fe, Co, Ni, Pd e Pt

Tabela A.3 – Energias de ligação de referência* para os elementos das prováveis espécies presentes nos sólidos estudados

Elemento	Energia (eV)	Espécie
Fe 2p ^{3/2}	706,8 a 707	Fe ⁰
	709,5	Fe(OH) ₃
	709,2 a 710	FeO
	709,9	FeCl ₃
	710,6	Fe ₂ O ₃
Co 2p ^{3/2}	778	Co ⁰
	779,2 a 779,9	Co ₂ O ₃
	780	CoO
	781,1	Co(OH) ₂
	782,9	CoCl ₂
Ni 2p ^{3/2}	855,3 a 855,5	NiO
	855,6 a 856	Ni(OH) ₂
	856,1 a 856,5	NiCl ₂
Ru 3p ^{5/2}	279,7 – 280	Ru ⁰
	280,7	RuO ₂
	281,8	RuCl ₃
	282,3	RuO ₃
Pd 3d ^{5/2}	334 ou 335,4	Pd ⁰
	336,9	PdO
	337,6	PdCl ₂
	337,7	PdO ₂
	338,5	Pd(OH) ₄
Pt 4f ^{7/2}	70,8 a 71,1	Pt ⁰
	72,1	Pt(OH) ₂
	72,2	PtO
	73,1 a 73,4	PtCl ₂

*Fontes: www.lasurface.com e srdata.nist.gov/XPS

Tabela A.4 – Temperatura dos picos e consumo de H₂ a partir dos perfis de TPR dos catalisadores

Catalisador	Temperatura		N _{H2} (μmol)	m _M (mg)	N _{H2} /m _M (μmol/mg)			
	(K)	(°C)			Pico T ₁	Pico T ₂	Total	
monometálicos	Fe/Al ₂ O ₃	617 e 711	344 e 438	28	2,58	2,7	8,2	11
	Fe/Al ₂ O ₃ -E	594	321	20	2,79	7,0	---	7,0
	Fe/Al ₂ O ₃ -I	636 e 746	363 e 473	46	3,02	3,7	11	15
	Co/Al ₂ O ₃	609 e 718	336 e 445	27	2,92	3,1	6,2	9,2
	Co/Al ₂ O ₃ -E	673	400	22	2,68	8,1	---	8,1
	Co/Al ₂ O ₃ -I	649 e 723	376 e 450	25	2,92	1,3	7,2	8,5
	Ni/Al ₂ O ₃	662	389	34	3,05	11	---	11
	Ni/Al ₂ O ₃ -E	520	247	20	2,70	7,5	---	7,5
	Ru/Al ₂ O ₃ -NR	347	74	38	2,87	13	---	13
	Ru/Al ₂ O ₃	353	80	11	3,26	3,4	---	3,4
	Ru/Al ₂ O ₃ -E	340 e 524	66 e 251	42	2,53	4,0	13	17
	Ru/Al ₂ O ₃ -I	333	59	17	2,50	7,0	---	7,0
	Pd/Al ₂ O ₃	343	70	12	2,88	4,2	---	4,2
	Pd/Al ₂ O ₃ -E	339	65	19	2,78	6,7	---	6,7
	Pd/Al ₂ O ₃ -I	343	70	15	2,62	5,7	---	5,7
	Pt/Al ₂ O ₃	437 e 648	164 e 375	18	2,82	3,0	3,5	6,5
	Pt/Al ₂ O ₃ -E	648	375	1,9	2,63	---	0,7	0,7
Pt/Al ₂ O ₃ -I	351 e 648	78 e 375	14	2,65	0,3	5,0	5,3	
bimetálicos	4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃	354	81	39	3,01	13	---	13
	4Ru-1Fe/Al ₂ O ₃ -E	349 e 525	76 e 252	77	2,96	3,8	22	26
	4Ru-1Co/Al ₂ O ₃	343 e 417	70 e 144	31	2,97	9,9	0,4	10
	4Ru-1Co/Al ₂ O ₃ -E	333 e 508	60 e 235	53	2,62	1,8	18	20
	4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃ -F	347 e 413	74 e 140	37	2,62	13	1,7	14
	4Ru-1Ni/Al ₂ O ₃ -E	339	66	15	2,66	5,6	---	5,6
	4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃	340	67	15	3,40	4,3	---	4,3
	4Ru-1Pd/Al ₂ O ₃ -E	333	60	7,0	2,72	2,6	---	2,6
	3Ru-2Pd/Al ₂ O ₃	328	55	10	2,56	4,0	---	4,0
	4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃	358	85	12	2,60	4,6	---	4,6
	4Ru-1Pt/Al ₂ O ₃ -E	352	79	13	2,62	4,8	---	4,8
	3Ru-2Pt/Al ₂ O ₃	329 e 357	56 e 84	3,9	2,75	0,2	1,3	1,4
	2Ru-3Pt/Al ₂ O ₃	356 e 533	83 e 260	12	2,52	2,9	2,0	4,9

N_{H2} = número de moles de H₂ nas CNTP

m_M = massa de metal presente na amostra