

Tese de Doutorado

**“Catalisadores de paládio suportados na hidrogenação seletiva de hexadienos em fase líquida.
Efeito da adição de estanho e prata.”**

apresentada por

Emerson Andrade Sales

para obter o grau de doutor pelas universidades

Unicamp - Universidade Estadual de Campinas

e

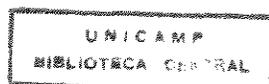
Université Paris 7 - Denis Diderot

através do acordo de co-tutela firmado entre ambas.

orientadores :

Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes / Unicamp

Prof. Dr. François Bozon-Verduraz / Université Paris 7



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	1/UNICAMP
	Sa32c
V.	Ex
T. PISO	00/28748
PRDG.	063/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/10/96
N.º CPD	

CM-00092843-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

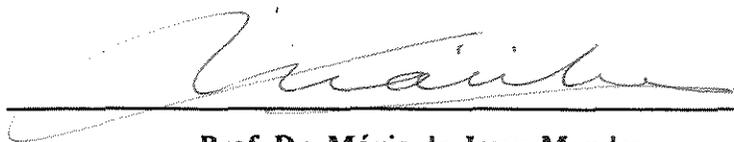
Sa32c Sales, Emerson Andrade
Catalisadores de paládio suportados na hidrogenação seletiva de hexadienos em fase líquida. Efeito da adição de estanho e prata / Emerson Andrade Sales.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: Mário de Jesus Mendes; François Bozon-Verduraz.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química e Université Paris 7 - Denis Diderot, através do acordo de co-tutela firmado entre ambas.

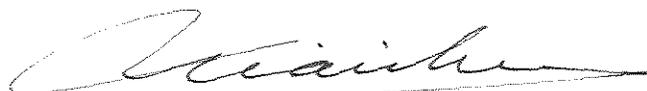
1. Hidrogenação. 2. Catalisadores. 3. Suportes de catalisadores. 4. Catalisadores de paládio. I. Mendes, Mário de Jesus. II. Bozon-Verduraz, François. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Université Paris 7 - Denis Diderot. V. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Emerson Andrade Sales e aprovada pela banca examinadora em 26 de abril de 1996.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mário de Jesus Mendes', is written above a solid horizontal line.

Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

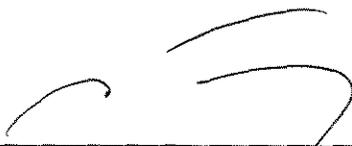
Tese defendida e aprovada, em 26 de abril de 1996, pela banca examinadora constituída por:



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes
Orientador Brasileiro



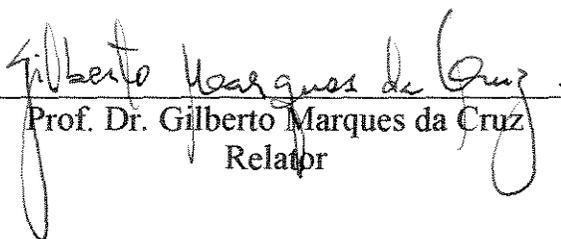
Prof. Dr. François Bozon-Verduraz
Orientador Frânces



Dr. Roger Fréty
Relator



Eng. Jean - Michel Popa



Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz
Relator



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Resumo

Foram preparados por impregnação difusional dez catalisadores à base de paládio, paládio-estanho e paládio-prata, suportados em alumina e óxido de titânio, para uso na hidrogenação seletiva de hexa-1,3-dieno e de hexa-1,5-dieno, em fase líquida. Foram utilizadas várias técnicas físico-químicas para caracterizar tanto as soluções iniciais como os sólidos obtidos durante os vários estágios da preparação. As espécies identificadas evidenciaram a existência de interações entre os precursores e os suportes durante a impregnação e a secagem. A natureza das espécies $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ foi relacionada com as propriedades ácido-básicas dos suportes e das soluções usadas para impregnação. O tamanho das partículas metálicas, após a etapa de redução, foi relacionado ao nível de interação entre estas espécies e os suportes. Foram observados diferentes complexos Pd-Sn nas soluções ácida e alcoólica com excesso de estanho, evidenciando a influência do meio. Após a etapa de calcinação a 500°C , foram identificadas pequenas partículas das fases óxido suportadas PdO, SnO_2 e Ag_2O . Após a redução, foram identificadas as fases metálicas Pd, Ag, e também as ligas PdSn, Pd_2Sn e Pd_3Sn . O desempenho dos catalisadores nas reações de hidrogenação seletiva dos hexadienos foi relacionado com a razão atômica entre os elementos das ligas, quando o efeito benéfico de diluição foi verificado apenas para a liga com menor razão Sn/Pd. Ambas as reações de hidrogenação de hexa-1,5-dieno e hexa-1,3-dieno mostraram-se sensíveis à estrutura dos catalisadores, tanto em termos de atividade como de seletividade para a formação de 1-hexeno. No primeiro caso, a adição de um segundo metal, tanto Sn como Ag, melhorou a seletividade fracional para o 1-hexeno, mas no segundo caso, os catalisadores monometálicos, com partículas entre 8,4 e 10,8 nm, mostraram-se mais adequados. Estes resultados foram explicados pela capacidade de isomerização de duplas ligações inerente ao paládio, mas também foi sugerida a existência de um efeito geométrico, relacionado à distribuição dos diferentes planos cristalográficos das partículas metálicas. Foi proposto um mecanismo de reação onde o dieno fortemente adsorvido reage com o hidrogênio dissolvido no meio, seguindo uma cinética de ordem zero.

Résumé

Dix catalyseurs au palladium, palladium-étain et palladium-argent, supportés sur alumine et oxyde de titane, ont été préparés par imprégnation diffusionnelle, puis utilisés dans la réaction d'hydrogénation sélective d'hexa-1,3-diène et d'hexa-1,5-diène, en phase liquide. Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées pour caractériser les solutions des précurseurs aussi bien que les solides issus des différents stages de la préparation. Les entités identifiées ont montré l'existence d'interactions entre les précurseurs et les supports pendant l'imprégnation et la séchage. La nature d'espèces $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ a été liée aux propriétés acido-basiques des supports et des solutions utilisées pendant l'imprégnation. La taille des particules métalliques, après réduction, a été reliée au niveau d'interaction entre ces espèces et les supports. Différents complexes Pd-Sn ont été identifiés dans les solutions acide et alcoolique contenant un excès d'étain, mettant en évidence l'influence du milieu. Après calcination à 500°C, des petites particules des phases oxydes supportés PdO, SnO₂ et Ag₂O ont été identifiées. Après réduction, des phases métalliques Pd, Ag et des alliages PdSn, Pd₂Sn et Pd₃Sn ont été identifiées. La performance des catalyseurs dans l'hydrogénation sélective des hexadiènes a été liée au rapport atomique entre les éléments des alliages. L'effet bénéfique de la dilution a été vu seulement pour l'alliage de plus bas rapport Sn/Pd. Les deux réactions d'hydrogénation d'hexa-1,5-diène et d'hexa-1,3-diène se sont montrées très sensibles à la structure des catalyseurs, tant en activité qu'en sélectivité pour la formation du 1-hexène. Dans le premier cas, l'addition d'un deuxième métal, Sn ou Ag, a amélioré la sélectivité fractionnelle pour le 1-hexène. Dans le second cas, les catalyseurs mono-métalliques, avec des particules de diamètre entre 8,4 et 10,8 nm, se sont montrés les meilleurs. Ces résultats ont été expliqués par la capacité d'isomérisation des doubles liaisons sur palladium, mais il a été suggéré l'existence d'un effet géométrique, lié à la distribution des différents plans cristallographiques des particules métalliques. Il a été proposé un mécanisme de réaction entre le diène fortement adsorbé et l'hydrogène solubilisé dans le milieu, selon une cinétique d'ordre zéro.

Abstract

Ten palladium, palladium-tin and palladium-silver based catalysts, supported on alumina and titania, were prepared by diffusional impregnation for using in the selective hydrogenation of hexa-1,3-diene and hexa-1,5-diene, in liquid phase. Both the starting solutions and the solids obtained during all stages of the preparation step were characterized by several physical-chemical techniques. The identified species showed that precursor-support interactions take place during impregnation and drying. The nature of $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ species was related to the acid-base properties of the carriers and of the solutions used for impregnation. The metal particle size, after reduction, was related to the interaction between these species and the support. The chemical environment influence was also evident in the acid and alcoholic solutions with tin excess, when the formation of different Pd-Sn complexes was observed. Small particles of supported PdO, SnO₂ and Ag₂O were identified after calcination at 500°C. After reduction, it was identified the Pd and Ag metallic phases, and also the PdSn, Pd₂Sn and Pd₃Sn alloys. The alloy atomic ratio was related to the performance of the catalysts, in the selective hydrogenation of hexadienes, where the dilution effect was observed to be advantageous only in the case of the lowest Sn /Pd ratio alloy. Both the reactions of hydrogenation of hexa-1,5-diene and hexa-1,3-diene showed a high catalyst structure sensitivity, not only in the activity, but also in the fractional selectivity to 1-hexene. In the first case, the addition of a second metal, both Sn and Ag, improved the selectivity to the 1-hexene formation, but in the second one, the catalysts with palladium alone, with metal particles sizes between 8.4 and 10.8 nm, proved to be the best ones. These results were explained by the palladium double bond isomerizing capacity, but it was also suggested that a geometric effect, related to the different metal particle crystallographic planes distribution, takes place. It was suggested a reaction mechanism where the strongly adsorbed diene reacts with the hydrogen dissolved in the solvent, following a zero order kinetics.

À DÉBORA, CIRO E IVO,
com muito amor.

Agradecimentos

Sou profundamente agradecido ao Prof. Dr. **Mário de Jesus Mendes**, pelo convite para a realização e orientação deste trabalho, pelo apoio dispensado na Unicamp, pelo conhecimento transmitido e pela ajuda na viabilização da estadia no exterior. Apesar do pouco contato, sempre senti o seu companheirismo, de tal modo que o tenho como um amigo.

Sou também profundamente agradecido ao Prof. Dr. **François Bozon-Verduraz**, pela calorosa acolhida no Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse, em Paris, onde foi realizada a maior parte do trabalho experimental desta tese. O seu empenho na orientação e o apoio em todos os momentos deixaram marcas indeléveis, e a sua hospitalidade extrapolou os limites profissionais, de modo que também o tenho como amigo pessoal.

Sou muito agradecido ao Prof. Dr. Gérard Djéga-Mariadassou por ter viabilizado a nossa acolhida na França.

Agradeço muito ao Dr. Roger Fréty e ao Dr. Gilberto Marques da Cruz, por terem assumido o papel de relatores da tese, e por terem me concedido a honra de participar do meu júri de tese.

Agradeço também ao Dr. Antonio José Gomez Cobo e ao Ingénieur de Recherche Jean-Michel Popa por terem me concedido a honra de participar do meu júri de tese.

Agradeço enormemente ao Dr. Guy Bugli, pela realização das análises de difração de raios-x e por sua ajuda na montagem da aparelhagem dos testes catalíticos em fase líquida. Sobre este último assunto, sou muito agradecido também ao Dr. Bregeault e a Laurent Salles.

Sou muito agradecido ao Dr. Carol Bennett, pela discussão sobre os problemas ligados à difusão no sistema reacional usado.

Agradeço à Maria Helena Almeida da Silva e Marcia Branciforti, da Unicamp, pela realização das análises de difração de raios-x, para os catalisadores calcinados, e microscopia eletrônica.

Agradeço à sra. Patricia Beaunier e ao sr. Michel Lavergne, da Université Pierre et Marie Curie, pela realização das análises de microscopia eletrônica em transmissão.

Agradeço ao Dr. J. Jove e à sra. Françoise Nectoux, do Institut Curie, pela realização das análises de espectroscopia Mössbauer, e pela atenção sempre dedicada.

Agradeço ao Prof. Dr. Michel Delamar pelas orientações pessoais, e ao Dr. Michel Leclerc, pela realização das análises de espectroscopia de foto-életrons.

Agradeço à empresa DETEN QUÍMICA S.A., na pessoa dos engenheiros Dr. José Luís Gonçalves de Almeida, Sr. Fernando Valente e Sr. Irundi Edelweiss, pelo apoio decisivo dispensado no início deste trabalho.

Agradeço também à empresa ALCOA S.A., na pessoa dos Srs. Sérgio Luiz Vendrasco e Jorge Camps, pelo fornecimento dos dois suportes óxido de alumínio usados na preparação dos catalisadores.

Agradeço muito à toda a equipe do Laboratoire de Chimie des Matériaux Divisés et Catalyse, pela excelente acolhida, citando em especial Dr. Alain Ensuque, Dr. Fernand Fievet, Dra. Françoise Fievet-Vincent, Dra. Marie-Joseph Vaulay, Dr. Jean-Pierre Lagier, Sr. Pizzacala, Gaël, Christophe, e os colegas Abdelhamid Bensalem, Aline Moinaux, Béatrice Benhamida, Daniela, Sthéfanie, Hélène, Philippe Mouchart, Laurence Poul, Guillaume e Liviu Filloti.

Agradeço aos professores Dr. Roger Zemp e Dr. Artur Francesconi, da Unicamp, pela ajuda na análise termodinâmica do processo.

Agradeço também à profa. Dra. Elisabete Jordão e aos professores Dr. Saul D'Ávila e Dr. Antonio Cobo, da Unicamp, pela ajuda dispensada no início deste trabalho.

Sou também muito grato aos colegas Arislete Aquino e Antônio Benedito da Silva, pelo companheirismo demonstrado.

Sou profundamente agradecido aos colegas profa. Maria de Lourdes Meirelles Ribeiro e Profa. Maria Helena Melo pelo apoio e ao prof. Humberto Testagrossa por ter me substituído durante o meu período de afastamento da Universidade Federal da Bahia.

Sou muito agradecido às colegas Dra. Zênis Novais da Rocha e Dra. Soraia Brandão pelo apoio dispensado na 'reta final' do trabalho, e à profa. Maria Helena P. Fernandes pela sugestão da apresentação oral do mesmo.

Agradeço ao Dr. João Xavier Nunes e D. Águeda de Lima Xavier Nunes, pela acolhida durante a redação deste trabalho.

Agradeço também ao Sr. Ludinaldo Telles pela impressão do mesmo.

Agradeço muito à Sandro P. Zela, do laboratório de catálise da FEQ / Unicamp, pela ajuda dispensada antes e após a defesa da tese.

Finalmente, agradeço a todos os amigos e familiares que, do seu modo, contribuíram para o êxito deste trabalho, em especial à minha esposa Débora.

Motivação para o trabalho

A hidrogenação de hidrocarbonetos teve sua origem em meados do século passado, quando Michel Faraday realizou a hidrogenação de etileno, usando platina mássica como catalisador. Mais tarde iniciou-se o uso de diversos catalisadores suportados, contendo cobre, níquel, paládio, etc e de um catalisador esponjoso de níquel, desenvolvido por Raney (1927), que tiveram como base o trabalho de Sabatier e Senderens, com suas investigações sobre a atividade catalítica hidrogenante de platina, paládio e níquel, realizando a síntese de numerosos hidrocarbonetos, o que lhes valeu o prêmio Nobel de química em 1912.

Desde o início deste século, o estudo da redução seletiva de moléculas polifuncionais bem como da hidrogenação seletiva de moléculas poli-insaturadas, despertou um grande interesse, principalmente por serem sistemas de grande aplicação na indústria química e mais tarde petroquímica, a exemplo da hidrogenação parcial de óleos de origem animal ou vegetal, da remoção de traços de acetileno e dienos de correntes de etileno, para satisfazer as especificações rígidas dos processos subsequentes; da eliminação de dienos e alquênio-aromáticos de correntes de gasolina de pirólise, pois os mesmos podem polimerizar; da conversão do aldeído cinâmico contido em álcool cinâmico, ao próprio álcool, que é utilizado em química fina, dentre outros.

O principal problema envolvido é o da seletividade, pois o produto desejado em todos estes processos é o semi-hidrogenado. Além disso, quando existem vários isômeros semi-hidrogenados, um segundo desafio dentro do primeiro é a maximização da produção daquele que for mais útil ao processo.

Existem numerosos estudos de hidrogenações seletivas em fase gasosa, mas raros estudos destas reações em fase líquida, apesar do seu significativo uso industrial. Assim, decidiu-se no presente trabalho abordar a hidrogenação seletiva de um hidrocarboneto linear com insaturação dupla, que deve ser convertido à α -mono-olefina correspondente, em fase líquida.

Um exemplo importante de aplicação desta reação é a maximização do rendimento em mono-olefinas em uma planta de desidrogenação de n-parafinas, a qual, junto com a planta de alquilação das mono-olefinas no benzeno, compõem o processo de obtenção do

Linear Alquil Benzeno (LAB), princípio ativo, após sulfonação, dos detergentes biodegradáveis.

O processo compreende uma etapa de desidrogenação de parafinas para obter monoolefinas que serão alquiladas ao benzeno, mas ocorre a formação de subprodutos di ou poli olefinas, que são inconvenientes para as etapas posteriores. A re-conversão destas em monoolefinas não só aumenta o rendimento global do processo, como também evita problemas operacionais nas etapas posteriores à desidrogenação, como por exemplo o entupimento por deposição de polímeros, e automaticamente melhora a qualidade do produto final, pois evita a múltipla alquilação por grupos benzeno, que forma o di-fenil alcano, e também evita a formação dos compostos indesejáveis di-alkil indano e di-alkil tetralina, que podem ocorrer por aromatização das diolefinas.

O principal interesse em estudar tal sistema é iniciar na Universidade Federal da Bahia, à qual estamos ligados, uma capacitação na área de hidrogenação seletiva, sobretudo em fase líquida, não apenas relacionada ao processo citado acima, mas de uma maneira mais ampla, acreditando estar trabalhando pelo fortalecimento do país na área de catálise, que ainda hoje depende bastante do estrangeiro.

Índice

	página
Resumo	i
Resumé	ii
Abstract	iii
Agradecimentos	v
Motivação para o trabalho	vii
Capítulo 1. ESTÁGIO ATUAL DO CONHECIMENTO SOBRE O TEMA ESCOLHIDO	 1
1.1 Introdução	1
1.2 Aspectos tecnológicos	5
1.3 Catalisadores de paládio suportados para hidrogenação parcial	8
1.3.1 Sensibilidade à estrutura	8
1.3.2 Interações Metal-Suporte	10
1.3.3 Efeito do solvente	11
1.3.4 Influência de aditivos	12
1.3.5 Catalisadores bimetálicos	16
1.3.5.1 Sistemas paládio-cobre	17
1.3.5.2 Sistemas paládio-prata	17
1.3.5.3 Sistemas paládio-cromo	18
1.3.5.4 Sistemas contendo estanho (Pt-Sn, Ir-Sn e Pd-Sn)	20
1.4 Planejamento do trabalho	26
Capítulo 2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	27
2.1 Fixação dos compostos precursores	27
2.2 Caracterização por espectroscopia eletrônica	29
2.2.1 Espectros em solução	29
2.2.2 Espectros dos sólidos	33
2.3 Ativação dos catalisadores	37
2.4 Resumo do capítulo	39

Capítulo 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES	40
3.1 Natureza das fases	40
3.1.1 Difração de raios-x	40
3.1.2 Redução termo-programada	45
3.2 Estado químico e coordenação	53
3.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x	53
3.2.2 Espectroscopia Mössbauer	56
3.2.3 Espectroscopia infra-vermelho de CO adsorvido	64
3.3 Composição da superfície	74
3.4 Tamanho, forma e dispersão das fases metálicas	79
3.4.1 Quimissorção seletiva de H ₂ e CO	80
3.4.2 Microscopia eletrônica em transmissão	86
3.4.3 Alargamento dos picos de raios-x	95
3.5 Resumo do capítulo	98
Capítulo 4. AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CATALISADORES	99
4.1 Introdução	99
4.2 Método e dispositivo experimental	100
4.2.1 Descrição da aparelhagem	100
4.2.2 Condições experimentais	102
4.2.3 Análise cromatográfica	102
4.2.4 Verificação do regime cinético	103
4.3 Estudo termodinâmico do processo	106
4.4 Resultados e discussão	109
4.4.1 Hidrogenação do hexa-1,5-dieno	110
4.4.2 Hidrogenação do hexa-1,3-dieno	121
4.5 Provável mecanismo da reação	130
4.6 Resumo do capítulo	137
Capítulo 5. CONCLUSÕES	138
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

1. ESTAGIO ATUAL DO CONHECIMENTO SOBRE O TEMA ESCOLHIDO

1.1 Introdução :

A hidrogenação de hidrocarbonetos com múltiplas insaturações apresenta certos aspectos que a tornam bem mais complexa que a hidrogenação de mono-olefinas. Uma diolefina pode ser hidrogenada gerando mono-olefinas ou a parafina correspondente, e o sistema pode exibir preferência numa ou noutra direção em função do catalisador e das condições usadas. O quadro se torna tanto mais complicado quanto maior for o número de átomos de carbono da diolefina, pois aumenta o número de isômeros envolvidos. Assim, torna-se imperativo o uso de catalisadores cada vez mais seletivos, bem como o ajuste adequado das condições de reação.

Vários autores, como por exemplo Freifelder (1971) e Rylander (1979), mostraram que, quando mais do que uma ligação dupla ocorre num hidrocarboneto, a redução preferencial de uma sobre a outra depende da estrutura do substrato, do catalisador utilizado e se as mesmas são conjugadas ou não.

No que diz respeito à seletividade para a redução parcial em oposição à redução completa do hidrocarboneto, levando-o ao respectivo alcano, estão envolvidas desde as características da superfície catalítica, que governam a adsorvidade e formas de combinação das diversas espécies envolvidas, até o ambiente reacional, incluindo o uso de solventes, que também podem alterar consideravelmente a adsorvidade relativa dos substratos, e as condições operacionais.

Ainda baseando-se nos autores citados, diversas generalidades podem ser formuladas acerca da redução seletiva de multi-olefinas. Normalmente, a ligação dupla menos impedida espacialmente é hidrogenada preferencialmente. No caso de igualdade de impedimento estérico, a ligação mais tensionada é hidrogenada preferencialmente. Em olefinas cíclicas com duplas ligações externas, estas últimas são reduzidas mais facilmente que as do anel, aromático ou não.

Com 1,4 dienos, ou outros dienos não conjugados, a isomerização em duplas conjugadas pode preceder a hidrogenação. Também, quando as ligações duplas em dienos ou multi-enos não são simétricas ou conjugadas, a seletividade depende geralmente do grau de substituintes que as mesmas possuem. Normalmente as ligações menos substituídas são hidrogenadas preferencialmente, mas não sempre, pois deve-se analisar o

efeito geométrico dos substituintes, devido à sua forma e tamanho, e o efeito eletrônico, relaxador ou atrator da densidade eletrônica, dos mesmos.

A atividade e a seletividade na hidrogenação de insaturados dependem principalmente do metal catalítico empregado. Existem ao menos 15 metais e vários sistemas bimetálicos que catalisam a hidrogenação de compostos insaturados, mas os de maior uso industrial são níquel, paládio e platina, conforme mostram Bond e colaboradores (1962) e Boudart (1969).

Na hidrogenação seletiva de insaturações múltiplas, sabe-se que todos os metais nobres do grupo VIII são ativos e seletivos, sendo que o paládio exibe às vezes seletividades unitárias para a mono-olefina. A ordem de seletividades decrescentes foi observada para estes metais como sendo : Pd > Rh > Pt > Ru > Os > Ir .

Vale ressaltar que esta ordem foi observada por vários pesquisadores, independentemente da forma física dos catalisadores metálicos. Porém, dentro desta sequência generalizada, existem diversas variações no que diz respeito, por exemplo, às proporções de isômeros formados.

Existe uma distinção clara no comportamento dos metais da 2ª fila do grupo VIII (Ru, Rh, Pd) em relação aos da 3ª (Os, Ir, Pt), no que diz respeito à tendência maior dos primeiros de promover a desidrogenação de radicais alquil em relação a sua hidrogenação, o que determina portanto o curso do processo e a seletividade observada. A razão desta tendência ainda hoje não está totalmente esclarecida.

Os metais da 1ª fila (Fe, Co, Ni) exibem alta atividade para isomerização e substituições de compostos insaturados, mas são intrinsecamente menos ativos que os metais nobres do grupo VIII para a hidrogenação de olefinas, apesar de exibirem em certos casos seletividades elevadas, principalmente o níquel, suportado ou na forma esponjosa.

A migração de ligações duplas antes da sua saturação pode ter tanto efeitos benéficos como maléficos, em função do processo. De um modo geral, segundo Rylander (1979), o paládio apresenta um maior poder isomerizante em relação aos demais elementos do grupo, incluindo migrações inter-moleculares, chamadas de desproporcionamento.

Quanto à isomerização geométrica, ela ocorre facilmente sobre todos os metais nobres, especialmente na presença de hidrogênio. Ela pode ocorrer sem a mudança de posição da dupla ligação, ou como consequência da sua migração. A ordem de atividade

isomerizante cis/trans (Z / E) encontrada, $Pt < Ir < Ru < Rh < Pd$, é praticamente a mesma observada para a isomerização por migração.

Cada metal pode ser usado em várias formas, como : (i) macroscópica (fio, folha delgada, grão); (ii) microscópica (pó, suspensão coloidal, esponjas ("blacks"), filme evaporado), ou (iii) suportados, onde o metal é disperso num grau variado em outra substância, inerte ou não, normalmente um óxido metálico irreduzível ou um sal.

A dificuldade em preparar superfícies metálicas reproduzíveis tem afetado muitas vezes o avanço na compreensão das propriedades catalíticas dos metais. As formas mais usadas em pesquisas são os chamados catalisadores técnicos (metais suportados ou pó metálico) e os catalisadores modelos (filmes metálicos orientados e cristais simples). Os primeiros encontram diversas razões para explicar sua irreproduzibilidade, tais como: (i) variação no estado de redução e limpeza da superfície, provavelmente a mais importante, (ii) variação na concentração dos defeitos superficiais, (iii) variação no grau de exposição dos diferentes planos cristalográficos e (iv) variação na distribuição do tamanho de partículas.

O segundo tipo tem sido usado para superar as dificuldades citadas acima, mas também possuem certas desvantagens, tais como : (i) a sua reatividade inerente pode causar adsorção irreversível dos reagentes. Por exemplo, acetileno é adsorvido irreversivelmente em filmes metálicos mas não o é em metais suportados ; dietil éter é decomposto em filmes de ródio em temperaturas moderadas com formação de resíduos envenenantes, enquanto que isso não ocorre em ródio suportado em alumina; (ii) a alta atividade dos filmes metálicos quando comparados com outras formas dificulta ou impede a detecção de produtos intermediários da reação, pois mesmo à temperatura ambiente as reações são muito rápidas. Isso força a operação em baixas temperaturas, o que limita a quantidade de moléculas que podem ser investigadas e/ou obriga o uso de sistemas em fluxo, mais complexos, para minimizar o tempo de contato. Por tudo isso, é complicado o uso destes catalisadores, os quais ainda apresentam uma rápida perda da atividade catalítica.

Vê-se portanto que os catalisadores chamados de técnicos são mais fáceis de lidar e, apesar das limitações citadas, são amplamente usados. Bond e colaboradores (1962) afirmaram que existem certas propriedades dos catalisadores metálicos que são substancialmente independentes da sua forma física, tais como o grau de seletividade exibido na hidrogenação de hidrocarbonetos com múltiplas insaturações por metais do

grupo VIII, já citado, ou a tendência à isomerização e substituição de olefinas durante a hidrogenação por estes mesmos metais.

Como as reações de hidrogenação são fortemente exotérmicas, o uso de catalisadores suportados apresenta vantagens no que diz respeito à dissipação do calor liberado na reação e à estabilidade da fase metálica, pois mantém os cristais separados, dificultando a sinterização dos mesmos, mesmo quando se usa altos teores do metal. Além disso, o suporte fornece uma alta área exposta com pouca quantidade de metal, pode dificultar a ação de venenos catalíticos, dar resistência física adequada ao sistema, etc.

Conforme Le Page (1987), a escolha do suporte catalítico adequado a um dado sistema reacional é baseada nos seguintes critérios : (i) as características morfológicas devem proporcionar a maior taxa possível de difusão dos reagentes e produtos no interior do catalisador; (ii) o suporte deve contribuir para a obtenção de um catalisador ativo, estável e regenerável; (iii) o suporte deve apresentar uma alta resistência mecânica.

Nem sempre estes requisitos podem ser completamente atendidos, pois os mesmos são quase sempre interrelacionados, de modo que a escolha do melhor suporte resulta de um compromisso entre os mesmos. Além disso, para o catalisador se manter estável durante o uso, nas reações de hidrogenação ou desidrogenação, seu suporte deve evitar reações de polimerização, produzidas via mecanismo ácido, as quais resultam na formação de gomas insolúveis que entopem os poros do catalisador, ou até bloqueiam todo o leito catalítico, levando à interrupção do processo. Finalmente, o suporte deve apresentar uma estabilidade térmica muito boa, de modo a suportar várias regenerações a altas temperaturas, na presença de vapor, sem sofrer danos consideráveis.

Assim, para o presente estudo, foi escolhido como suporte uma γ -alumina modificada, com área específica total de aproximadamente $60 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que se situa dentro da faixa citada por esse mesmo autor, para um suporte desenvolvido pela empresa francesa Rhône-Poulenc para catalisadores de hidrogenação seletiva. Isso significa que essa alumina não conterà uma densidade muito elevada de sítios ácidos, como as γ -aluminas convencionais. Esse suporte foi especialmente fornecido pela empresa Alcoa, em duas versões com algumas características diferentes, como o teor de sódio e a estrutura cristalina, que serão mostradas adiante.

Foi também escolhido como principal componente ativo o paládio, que será disperso na superfície dos suportes pelo processo de impregnação, o qual também será detalhado no próximo capítulo.

O uso de solventes também auxilia a dissipação de calor e controla o desenvolvimento da reação, pois determina a solubilidade do hidrogênio gasoso e permite uma ampla variação da composição do substrato a reagir, facilitando a escolha de um regime que permita o estudo cinético. Como os hidrocarbonetos insaturados são fáceis de serem hidrogenados, e os metais citados são muito ativos, deve-se prover condições adequadas de operação (concentração do substrato, temperatura, pressão, intensidade de agitação) para impedir o controle cinético por processos físicos de transporte de massa, quando o hidrogênio seria consumido mais rapidamente do que ele seria suprido na superfície do catalisador.

Assim, decidiu-se usar um solvente, o n-heptano, escolhido por ser quimicamente inerte para a reação em estudo, por apresentar uma razoável solubilidade de hidrogênio e também por ser fácil a sua separação dos demais componentes da reação, não importando o método que será utilizado, uma vez que o mesmo possui um átomo de carbono a mais que todos eles.

1.2 Aspectos tecnológicos

A escolha das condições de operação, assim como a definição das bases de um dado processo envolve uma análise de diversos fatores, normalmente interrelacionados, como fatores termodinâmicos, cinéticos, e diversos outros que influem diretamente no tempo de vida útil dos catalisadores ou no desempenho dos mesmos, tais como a escolha da(s) fase(s) reacional(is), o uso de solventes ou inertes, o efeito de contaminantes, a definição do tipo de catalisador, sua quantidade, elementos promotores e fatores que determinem a disponibilidade dos reagentes na superfície catalítica, como por exemplo as propriedades físicas do sistema.

Do ponto de vista termodinâmico, as reações de hidrogenação são exotérmicas, e apresentam elevadas constantes de equilíbrio em temperaturas relativamente baixas. Estas reações são consideradas termodinamicamente completas a temperaturas abaixo de 250°C, normalmente, mesmo sob baixas pressões de hidrogênio. Por exemplo, para a hidrogenação parcial do pentadieno, em fase gasosa ideal, as constantes de equilíbrio (K_p°) calculadas são da ordem de $6,7 \times 10^{15}$ a 300 K, $7,9 \times 10^6$ a 500 K e 49,4 a 800 K, conforme Zhorov (1987), mostrando que até 500 K são obtidas conversões praticamente completas.

Assim, como a atividade de hidrogenação aumenta com o decréscimo da temperatura, estas reações são conduzidas normalmente entre 40 e 100°C, que é também uma faixa de temperatura tecnicamente e economicamente acessível, pois permite o uso de resfriamento com ar ou água. Opera-se normalmente sob pressão em torno de 20 a 30 bars, visando elevar a atividade catalítica, pois a taxa de hidrogenação geralmente é diretamente proporcional à pressão parcial de hidrogênio.

Existe portanto uma tendência clara ao desenvolvimento de processos de hidrogenação em fase líquida, também porque esta fase permite uma transferência de calor muito maior, o que é muito importante devido à alta exotermicidade destas reações. Este fator é tão importante que em alguns processos usam-se reatores com tubos internos de refrigeração ou mesmo leitos divididos com resfriamento intermediário, pois uma elevação de temperatura causa um decréscimo na seletividade da reação.

Além disso, o uso de fase líquida proporciona uma lavagem contínua do leito catalítico, removendo prováveis oligômeros que se formem, precursores de coque, o que aumenta o ciclo de vida do catalisador. Este fator é tão mais importante quanto mais pesada e insaturada for a carga a hidrogenar.

As limitações quanto ao uso da fase líquida vem essencialmente das baixas temperaturas necessárias para trabalhar com certas frações leves. Por exemplo, é necessário usar temperaturas de cerca de -20°C para a hidrogenação da fração C_2/C_3 , em pressões adequadas para a reação e compatíveis com as unidades de fracionamento (em torno de 25 bars). Isso significa um grande aumento do custo do processo, pois a remoção de calor a -20°C exige o uso de sistemas de refrigeração a baixas temperaturas. Por esse ângulo, só a partir de frações de hidrocarbonetos com quatro átomos de Carbono torna-se vantajoso o uso de processos de hidrogenação em fase líquida. O uso de processos de hidrogenação destas frações mais pesadas em fase gasosa fica restrito a casos especiais, que justifiquem inclusive o alto custo de vaporização da carga.

A escolha do processo de hidrogenação em fase líquida implica no uso de reatores químicos trifásicos, pois os catalisadores são normalmente sólidos, o substrato e solvente líquidos e o hidrogênio constitui a fase gasosa. A análise teórica e o projeto destes sistemas são complicados, devido a fatores como transferência de massa, difusão intrapartícula, cinética não linear, mistura axial e molhagem parcial do catalisador. Muitos trabalhos foram desenvolvidos nesta área, e uma compilação abrangente foi realizada por Ramachandran e Chaudhari (1983).

Estes reatores dividem-se basicamente em dois grupos : (a) reatores de leito fixo, nos quais o catalisador sólido é estacionário, totalmente submerso ou não na fase líquida e (b) reatores de leito lama, nos quais o catalisador fica suspenso, em movimento por agitação mecânica ou por indução, no líquido. As velocidades dos processos de transferência de massa são geralmente maiores nos reatores de leito lama, devido ao menor tamanho das partículas do catalisador, e isso pode significar uma grande vantagem.

No que diz respeito à transferência de calor, os reatores de leito lama são também mais eficientes, principalmente devido à agitação, mas existem outros pontos a considerar para a tomada de decisão, como por exemplo a maior possibilidade de ocorrência de reações homogêneas paralelas indesejáveis na fase líquida nos reatores lama, por apresentarem maior inventário da mesma, e a operação em situação de retro-mistura dos mesmos, que geralmente faz com que eles apresentem desempenhos, a nível de conversão do reagente líquido, inferiores aos reatores de leito fixo, cujo perfil de operação assemelha-se ao tipo plugue. Além disso, para aplicações industriais em larga escala, quando o modo de operação contínuo é geralmente requerido, os reatores de leito fixo apresentam a grande vantagem de não necessitar a separação do catalisador da mistura reacional. Apenas um tipo especial de reator do tipo lama apresenta também esta vantagem, que é o reator trifásico de leito fluidizado.

Chaudhari e colaboradores (1986) revisaram até a data citada o que havia de novo em termos de reatores trifásicos de laboratório e também dos destinados à aplicações comerciais. Quanto aos de laboratório, os autores mostraram que o projeto pode ser direcionado para o estudo de certo fenômeno específico, como transferência de massa ou calor, aspectos que são importantes na modelagem para o aumento de escala.

Para a realização de testes catalíticos comparativos, bem como também para a determinação da cinética intrínseca dessas reações, o tipo mais comumente usado de reator de laboratório trifásico consiste num vaso de pressão com medição e controle de pressão, temperatura e agitação, disponível em vários tamanhos, com capacidades a partir de 50 ml de fase líquida reacional, contendo dispositivos de amostragem, e que são operados no modo descontínuo. A fase líquida consiste num leito tipo lama, com partículas bem finas de catalisador, sob forte agitação, buscando-se evitar a interferência dos processos físicos de transferência de massa na medida da velocidade dos processos químicos superficiais. No presente trabalho será usado um reator deste tipo, com capacidade de 100ml, e sistema de alimentação de hidrogênio a pressão constante, como será mostrado no capítulo 4.

1.3 Catalisadores de paládio suportados para hidrogenação parcial

1.3.1 Sensibilidade à estrutura :

Apesar de em geral as reações de hidrogenação de hidrocarbonetos serem consideradas insensíveis à estrutura, conforme a classificação de Boudart (1969), existem várias exceções demonstradas na literatura, e uma delas foi a hidrogenação de 1,3-butadieno sobre Pd/Al₂O₃ e Pd/SiO₂, estudada por Boitiaux e colaboradores (1983), e mais recentemente por Pradier e colaboradores (1988), e por Bertolini e colaboradores (1989).

No caso de catalisadores suportados, a sensibilidade à estrutura é visualizada como a dependência entre o tamanho da partícula metálica e o desempenho catalítico, tanto em termos de atividade como de seletividade, numa dada reação.

Para os catalisadores de paládio suportados, existe um dado importante a ser considerado nesta análise : foi demonstrado que a baixas temperaturas, na presença de hidrogênio, ocorre a formação de uma fase hidreto, β -PdH, verificada em catalisadores suportados com partículas médias e grandes, e até o momento não confirmada em catalisadores altamente dispersos (partículas menores que 2 nm, segundo Karpinski, 1990). Esta fase é um material catalítico totalmente diferente do paládio puro. Portanto, especula-se que a proporção de β -PdH formado no catalisador, que é variável com a dispersão de Pd, seja a razão da sensibilidade à estrutura observada em certas reações.

O mesmo autor afirma que quando a hidrogenação ocorre pela dessorção de hidrogênio do hidreto, seu curso é menor em baixas temperaturas, quando o hidreto é mais estável. Esta estabilidade é também função do tamanho das partículas de paládio. Em alguns casos observados, os cristais de β -PdH maiores são menos ativos que os menores. Além disso, diferentes insaturados (alcenos, dienos e alcinos) podem 'extrair' hidrogênio com intensidades distintas, e normalmente o fazem mais facilmente das espécies mais dispersas. É portanto impraticável propor uma tendência universal de sensibilidade à estrutura para as reações de hidrogenação sobre paládio, quando a influência da fase β -PdH é marcante.

Quando a temperatura é suficientemente alta para prevenir a formação da fase β -PdH, as diferenças entre os catalisadores com pequenos aglomerados de paládio, ou seja, alta dispersão, e os de nível moderado ou baixo de dispersão deve-se principalmente à variações nas propriedades eletrônicas das partículas de Pd.

Também foi observado que a força de quimissorção de certos insaturados aumenta com o decréscimo na dispersão de Pd, o que determina o grau de recobrimento da superfície pelos diversos compostos presentes. Sabe-se que um aumento no grau de cobertura, por exemplo pelo acetileno, deve inibir a adsorção de etileno, garantindo uma melhor seletividade para hidrogenação parcial, com o decréscimo da dispersão.

Outro aspecto a ser considerado é que o paládio apresenta uma baixa energia de rede, baixa densidade e o menor ponto de fusão dentre os elementos do grupo da platina. Portanto, sua superfície está mais sujeita a modificações quando comparada com as de Ir, Rh ou Pt por exemplo. Assim, foi verificado que em temperaturas onde a fase β -PdH se forma e decompõe, estes ciclos podem produzir mudanças estruturais consideráveis nas partículas de Pd, como reorientação dos planos superficiais, aumentando a proporção da face exposta (111) e causando um aumento na densidade de defeitos. Em temperaturas mais elevadas, na presença de H_2 , foi observada sinterização, formando cristais grandes e estáveis, ou então migração para posições convenientes à realização de ligações com os hidrocarbonetos reagentes.

Karpinski cita ainda um terceiro aspecto a ser considerado na análise de sensibilidade à estrutura: foi detectada em partículas muito pequenas de Pd (< 2 nm), especialmente quando suportadas em alumina ou sílica-alumina, uma deficiência eletrônica do paládio, sendo sugerido um modelo de espécies Pd^{n+} estabilizadas pelo suporte, o que pode explicar as grandes diferenças observadas para catalisadores de Pd com alta dispersão. Foi analisado que se a interação do adsorbato com Pd^0 é fraca, a presença de espécies Pd^{n+} no catalisador é vantajosa.

Contudo, se ocorrer uma ligação muito forte entre Pd^{n+} e o adsorbato, pode ocorrer uma queda na taxa de reação, por auto-envenenamento ou por dificultar a dessorção do produto. Para os metais em discussão, a força de adsorção cresce na seguinte ordem genérica: aromáticos $<$ olefinas $<$ diolefinas $<$ alcinos, e uma curva correlacionando atividade com força de adsorção tem o formato de um vulcão. Nesse aspecto, a acidez do suporte é uma propriedade importante, que deve ser portanto controlada.

1.3.2 Interações Metal-Suporte :

Após redução em altas temperaturas (entre 500°C e 600°C), diversos catalisadores de paládio suportados em TiO_2 , SiO_2 e CeO_2 exibiram grandes mudanças de seletividade em diversas reações estudadas, bem como redução da capacidade de quimissorção, mudanças estas não observadas usando outros suportes. Sabe-se que após este tratamento, podem ocorrer interações entre o metal e o suporte, notadamente com suportes redutíveis, detectadas pela primeira vez por Schwab e colaboradores (1957), referência citada por Haller e Resasco (1989). Inicialmente, este fenômeno foi explicado por interações eletrônicas entre o metal e o suporte, mas com o avanço dos estudos na área, e a partir do simpósio internacional realizado em 1982 (anais editados por Imelik e colaboradores (1982), também referência do trabalho citado), ficou claro que existem interações que se manifestam por mudanças topográficas, como sinterização, ou por mudanças químicas, como decoração (onde ocorre migração e ligação de espécies sub-óxido do suporte sobre a partícula metálica, induzida na redução) ou formação de compostos intermetálicos.

Assim, sabe-se hoje que as mudanças no comportamento catalítico desses sistemas, demonstradas pela drástica redução na capacidade de quimissorção de H_2 e CO , têm também, ou apenas, origem geométrica. Foi demonstrado que estas interações, denominadas SMSI (Strong Metal-Support Interaction) tem um grande efeito nas reações sensíveis à estrutura, como a hidrogenólise, e um efeito relativamente pequeno nas reações insensíveis à estrutura, como a desidrogenação, alterando portanto a seletividade de um dado processo, quando essas reações ocorrem sob condições nas quais a SMSI é mantida.

Portanto, em função da reação principal desejada, pode ser vantajoso ou não o uso de suportes, ou aditivos, que realizem estas interações fortes com o metal. Nesta área, infelizmente, ainda existe muito empirismo. Como forma de diagnóstico, sabe-se que mudanças na seletividade de isomerização na reação de neopentano com H_2 é um parâmetro conveniente para determinar se o paládio interage com o suporte. Também a diminuição da quantidade quimissorvida de H_2 e CO pode ser tomada como medida do grau de interação M-S, sem citar as técnicas físicas, mais complexas.

Com o objetivo apenas exploratório de estudar a possível ocorrência e efeitos de tais interações no processo reacional em questão, foi prevista a preparação de um catalisador monometálico Pd/TiO_2 , que será submetido aos mesmos tratamentos e testes que os demais, suportados em alumina.

1.3.3 Efeito do solvente :

Cervený e Ruzicka (1981) apresentaram um trabalho sobre os efeitos dos solventes na hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados e das estruturas dos substratos na sua reatividade e adsorvidade sobre catalisadores sólidos, onde fazem uma revisão da literatura pertinente, abrangendo desde aspectos iniciais da cinética de hidrogenação catalítica em fase líquida até relações entre os efeitos citados, e usam o método chamado de relação linear das energias livres para quantificar os mesmos.

Os autores concluem que a aplicação consistente do método torna possível a quantificação de muitas interações que ocorrem nestes sistemas complexos, trifásicos e frequentemente multicomponentes, no tocante à estrutura dos substratos.

Os autores também afirmam que os parâmetros dos solventes determinados por uma abordagem similar descrevem adequadamente os efeitos dos mesmos no processo de hidrogenação, mas apenas para compostos similares, evidenciando assim a relação entre os dois efeitos, tornando a análise mais complexa. Os autores finalizam dizendo que é portanto necessária a determinação de equações que combinem estes efeitos, para ampliar o seu universo de aplicação.

Horner e Grohmann (1963) estudaram a hidrogenação de várias di-olefinas em fase líquida, sobre catalisadores de platina, paládio e níquel Raney, usando n-hexano e metanol como solventes, e afirmaram que os solventes polares e não polares atuam de forma parecida, pois foi registrada apenas uma pequena dependência do tipo de solvente na atividade e seletividade da reação.

O mesmo não dizem Aramendia e colaboradores (1990), pois mostraram que solventes menos polares proporcionam melhores seletividades para a hidrogenação parcial de fenilacetileno sobre catalisadores de paládio suportados, mas também decrescem consideravelmente a taxa inicial de redução. Os solventes usados, em ordem decrescente de polaridade, foram : N,N-dimetilformamida, metanol, tetrahidrofurano, dioxano, n-hexano e ciclohexano.

Bond e Wells (1964), revisando o tema hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados, compararam dados de hidrogenação parcial do 1,3-butadieno em fase gasosa, que eram abundantes, com dados da mesma reação em fase líquida, que eram raros, concluindo que não havia evidência da influência direta do solvente na distribuição dos produtos de reação. Contudo, foram notadas algumas discrepâncias, atribuídas a reações

de isomerização, provavelmente por readsorção das mono-olefinas, permitindo reações secundárias. Isto é mais provável em fase líquida porque a presença do solvente reduz a taxa de colisão das moléculas do dieno com a superfície do catalisador, reduzindo a influência do fator termodinâmico, no qual a seletividade é determinada pelas energias livres relativas de adsorção do dieno e das mono-olefinas (para o caso em estudo).

1.3.4 Influência de Aditivos :

No que diz respeito à hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos, paládio coloidal era um catalisador comumente usado até o início deste século, quando tornou-se obsoleto devido ao surgimento dos catalisadores suportados em alumina, sílica, carvão ativo e sulfato de bário, que aliaram a alta atividade e seletividade do paládio à facilidade de separação do meio reacional e à possibilidade de ação sinérgica metal-suporte. A partir daí, um grande avanço ocorreu também no estudo das reações em fase gasosa, como hidrogenação de acetileno e butadieno, dentre outras.

Apesar do ótimo desempenho dos catalisadores de paládio nas reações de hidrogenação parcial, o seu emprego industrial exigiu o uso de elementos promotores, geralmente de seletividade. O primeiro caso digno de destaque foi o catalisador desenvolvido por Lindlar (1952), Pd/CaCO₃ tratado com acetato de chumbo e usado na presença de quinolina, para a hidrogenação parcial de compostos acetilênicos em fase líquida. Supõe-se que os aditivos inibam as interações superficiais dos alcenos gerados na hidrogenação.

Hoje, após vários anos de pesquisas, sabe-se que, ao nível de aditivos dos catalisadores de paládio suportados visando aumentar sua seletividade para a redução parcial de ligações triplas ou de múltiplas insaturações, pode-se usar os seguintes procedimentos, conforme citaram Aramendía e colaboradores (1990) : (i) adicionar monóxido de carbono ; (ii) variar a dispersão do paládio ; (iii) adicionar íons metálicos ; (iv) modificar a acidez do catalisador, pois sítios ácidos promovem a formação de oligômeros ; (v) usar um segundo metal como promotor, tal como cobre, prata ou chumbo; (vi) adicionar bases, geralmente orgânicas no meio reacional ; (vii) adicionar compostos de enxôfre no meio reacional.

Boitiaux e colaboradores (1982) revisaram a literatura a respeito de aditivos promotores da atividade e seletividade da hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos

insaturados até a data da publicação, examinando a influência da adição de monóxido de carbono, compostos de enxôfre, de nitrogênio e compostos clorados na mistura reacional.

Estes autores concluíram que o monóxido de carbono é um promotor de seletividade, pois diminui a atividade isomerizante do paládio. A explicação dos mecanismos de ação deste, e de todos os demais aditivos não é clara, mas os autores acreditam que os efeitos são puramente eletrônicos. A adição de tiofeno, na hidrogenação de isopreno, levou à um forte decréscimo na formação da parafina, e promoveu a adição 1-4. Aos compostos nitrogenados foram atribuídos efeitos eletrônicos, ou ligantes, no sentido que reduzem a força de complexação dos hidrocarbonetos mais insaturados. Os compostos clorados agem no sentido de enfraquecer a ligação do enxôfre com o metal, evitando o envenenamento, ou perda da atividade metálica.

Barbier e colaboradores (1990) efetuaram um estudo de revisão da literatura sobre a adição de compostos de enxôfre no meio reacional. Em relação à hidrogenação parcial de dienos, especificamente 1,3-butadieno, estes autores dizem que Boitiaux e colaboradores (1987) e Verna (1988) (referências do trabalho) concluíram que ocorre grande variação de seletividade quando se usa catalisadores de paládio pré-sulfetados, pois quanto maior o grau de sulfetação, menor era a relação trans/cis e maior a relação buteno2 / buteno1 observadas, ou seja, a adição 1-4 é favorecida, mas também observava-se uma queda no rendimento em olefinas.

Eles também citam que outros autores (Bourne e colaboradores (1965), e Duyverman e colaboradores (1965)) chegaram a conclusões diametralmente opostas, realizando ensaios com adição de compostos de enxôfre na carga, obtendo relações inversas de butenos e aumento no rendimento em olefinas .

Porisso, os autores Barbier e colaboradores concluíram que, em catalisadores de paládio, o papel do enxôfre adicionado ao catalisador é diferente do papel de moléculas que contem enxôfre , em competição com o hidrocarboneto insaturado pelos sítios de adsorção. Contudo, não foram propostos mecanismos elucidativos desta constatação.

Quanto à adição de bases orgânicas, Aramendía e colaboradores (1990) realizaram recentemente um trabalho de otimização da hidrogenação parcial seletiva de fenil-acetileno sobre catalisadores de paládio suportados, testando, dentre outras variáveis, o efeito da adição de diferentes aminas no meio reacional, com força básica e configuração espacial variadas, constatando que todas elas melhoraram a seletividade da reação, mas a quinolina demonstrou ser a melhor. Acredita-se que estas bases modificam a

disponibilidade eletrônica do paládio através de um efeito ligante, semelhante ao observado em catálise homogênea, modificando a força de adsorção das ligações insaturadas, de modo a favorecer o produto semi-hidrogenado.

Tedeschi, autor citado por Freifelder (1971), mostrou que a adição de pequenas quantidades de hidróxidos de sódio ou potássio no meio reacional eleva bastante a seletividade da hidrogenação parcial de glicóis acetilênicos sobre Pd/C.

Por outro lado, Massardier e colaboradores (1988) demonstraram que a adição dos metais alcalinos Na e K a cristais simples de Pt melhoram a atividade e seletividade para a hidrogenação parcial de 1,3-butadieno, até um grau de cobertura da superfície do cristal pelo álcali igual a 40% da monocamada. Os autores afirmam que, até este grau de cobertura, o metal alcalino atua como doador de elétrons, alterando as energias relativas dos orbitais do adsorbato e do metal nobre, alterando a seletividade da reação. Este mesmo efeito é dito como responsável pela melhora na atividade catalítica, relacionando-a com o enfraquecimento da adsorção dos hidrocarbonetos mono-insaturados e / ou um aumento da força de ligação hidrogênio-metal nobre.

Park e Price (1992) mostraram que a adição de potássio aumenta a seletividade para a hidrogenação parcial de acetileno, sobre catalisadores de paládio suportados em γ -alumina. Os catalisadores foram preparados por impregnação, introduzindo o potássio tanto antes como após a impregnação do paládio, com teores de 0 a 4% em peso de potássio, e sempre 1% em peso de Pd. Os catalisadores foram caracterizados por volumetria (medida da superfície específica), dessorção termo-programada (TPD) de amônia e acetileno, reações em regime estacionário e com temperatura programada, e também por troca hidrogênio/deutério, sendo estas duas últimas técnicas complementadas por espectrometria de massas.

Foi demonstrado que a superfície específica total da alumina, determinada pelo método B.E.T., apresentou um leve decréscimo com a adição de potássio, mas apenas quando o mesmo foi impregnado antes do paládio. A acidez do suporte, medida por TPD de amônia, caiu consideravelmente com a adição de potássio, conforme era esperado, de modo que cerca de 72% dos sítios ácidos foram eliminados com a adição de 4% de K. Os resultados das reações de hidrogenação de acetileno mostraram que a adição de K aumenta a taxa de conversão de acetileno, a razão etileno/etano, e também a seletividade para produtos C_4 . Foi visto ainda que diferenças na dispersão do paládio têm pouca influência na reação, quando comparadas com os efeitos do potássio.

Também foi observado, pelas reações com temperatura programada, que a adição de K causou um deslocamento para temperaturas mais baixas dos produtos de oligomerização, facilitando sua produção. Isso aparentemente contraria os trabalhos de vários pesquisadores, os quais mostraram que os sítios ácidos do suporte contribuem para as reações de oligomerização, e a adição de K, conforme mostram os próprios autores, diminui a acidez do suporte.

Os autores concluíram que esta aparente controvérsia deve-se ao fato que a adição de K diminui a força de adsorção dos hidrocarbonetos sobre o paládio, conforme sugeriram os dados da troca isotópica realizada, de modo que os oligômeros de relativamente baixo peso molecular são facilmente dessorvidos, e identificados na corrente gasosa. Isso foi considerado uma vantagem, pois resulta numa menor acumulação de oligômeros de alto peso molecular, que são os verdadeiros responsáveis pela desativação destes catalisadores.

O aumento na seletividade para etileno também foi explicado pela redução na força de adsorção, pois mostrou-se que o mesmo dessorve mais facilmente nos catalisadores com K, ficando improvável sua readsorção para sofrer nova hidrogenação. Os autores concluíram ainda que a ordem de adição de K em relação ao paládio não altera as propriedades catalíticas do catalisador Pd / Al₂O₃.

Contescu e colaboradores (1991) mostraram que a acidez do suporte pode ser controlada usando diferentes relações Al₂O₃ / SiO₂ na formação de materiais compostos como suportes alternativos para catalisadores de paládio, de modo a otimizar seu desempenho na hidrogenação seletiva de alcinos e alcadienos, reações citadas pelos autores como extremamente sensíveis à acidez do suporte.

1.3.5 Catalisadores Bimetálicos :

Uma grande parte dos avanços recentes na catálise por metais vem do uso cada vez maior de catalisadores bimetálicos, com provável formação de ligas metálicas. Contudo, uma descrição detalhada da catálise em tais sistemas encontra duas dificuldades : a determinação da composição superficial dos agregados bimetálicos suportados e a interpretação da origem dos efeitos benéficos registrados.

Às vezes, usa-se efeitos geométricos para explicar a menor habilidade das ligas para rutura de ligações C-C, e auto-envenenamento, a exemplo de Ponec (1983) e Clarke e Creaner (1981). Os mesmos autores afirmam que se a reação não requer sítios múltiplos para ocorrer, as modificações nas taxas de reação observadas quando comparadas às dos catalisadores monometálicos podem ser atribuídas a efeitos eletrônicos ou ligantes. Contudo, a ocorrência do efeito ligante requer que, na liga, ocorra alguma transferência eletrônica entre os componentes, a qual causa uma mudança na posição da banda *d* dos metais.

Infelizmente, no caso da maioria dos metais de transição usados em catálise, a realidade destas transferências eletrônicas é questionável, pois a maioria das transformações se resume no estreitamento da banda *d* pelo fenômeno da diluição, ou na rehibridização dos orbitais, conforme observam Del Angel e colaboradores (1985). Poucos sistemas podem ser descritos corretamente pela teoria de bandas, entre eles Pd-Rh, estudado pelos autores, usando reações sondas, e alguns outros dos que serão descritos à seguir.

Estes últimos autores citam que, de acordo com Sachtler e van Santem (1977), (referência do trabalho) pode ocorrer a segregação de um componente para a superfície metálica, de modo a minimizar a energia superficial. Este fenômeno tem sido evidenciado claramente em filmes metálicos, mas tem sido difícil sua observação em pequenas partículas suportadas. Burton e colaboradores (1975) (também referência do trabalho citado) demonstraram que podem coexistir nesse caso diferentes microestruturas, o que complica a interpretação dos resultados. Por exemplo, os dois componentes podem estar presentes como fases separadas ou grupos bimetálicos.

Este ainda é um tema em discussão, e várias técnicas físicas avançadas de estudo de superfícies são usadas para a caracterização dos sistemas bimetálicos.

1.3.5.1 Sistemas paládio-cobre :

Leviness e colaboradores (1984) mostraram que a inserção de cobre na matriz metálica do paládio decresce o número de sítios múltiplos, responsáveis pela adsorção dissociativa do acetileno. Como consequência, decresce a formação de polímeros, que, por sua vez, são os responsáveis pela reação do etileno adsorvido neles com o hidrogênio que migra para o suporte, pelo efeito conhecido como 'spillover'. Os autores também afirmaram que a adição de cobre impede a formação da fase β -PdH, que já é difícil nas condições de reação estudadas, a qual é mais ativa e menos seletiva que a fase α -PdH.

Em resumo, a adição de cobre impede, ou dificulta, a reação paralela indesejável na hidrogenação parcial de acetileno, e, apesar de causar uma certa redução na atividade catalítica, gera um decréscimo significativo na taxa de formação de etano, que é o produto indesejável no caso estudado. Além disso, os autores também mostraram que a adição de monóxido de carbono (CO) eleva a seletividade para a produção de eteno, tanto pelo afastamento de parte do hidrogênio da superfície metálica como pela inibição da adsorção dissociativa do acetileno, pelo mecanismo de bloqueio.

Leon e Vanice (1991) estudaram o efeito da adição de cobre ao paládio na capacidade de adsorção de H_2 e CO, para catalisadores suportados em sílica, concluindo que os átomos superficiais de cobre reduzem a quimissorção de H_2 e CO a 300 K. Porém, para os catalisadores com menor teor de Pd (1,23% em peso) boa parte dos átomos de cobre situam-se separados do Paládio, provavelmente por estabilização em certos sítios da sílica, resultando em baixa cobertura do Pd por Cu, e na elevação da capacidade de quimissorção.

1.3.5.2 Sistemas paládio-prata :

Bond e colaboradores (1958) mostraram que catalisadores Pd-Ag contendo 10 a 30% de Prata exibiram uma seletividade inicial consideravelmente maior em relação ao paládio puro, e também com alta atividade, na reação de hidrogenação de acetileno. Os autores explicaram este comportamento pela provável formação de uma solução sólida, que reduz o número de vacâncias da banda d , favorecendo a dessorção do etileno quimissorvido, evitando sua redução.

Fragale e colaboradores (1984) compararam as atividades e seletividades de catalisadores de paládio modificados pela adição de prata, suportados em carbono e γ -alumina, nas reações de hidrogenação seletiva de 1,3-pentadieno e ciclooctadieno em fase líquida, concluindo que, para o substrato linear, a adição de prata tem um efeito benéfico na atividade, seletividade para monoenos, que já é elevada para o catalisador monometálico, e na seletividade para a mono-insaturação se localizar na posição α , quando se usou γ -alumina como suporte. Usando o carvão ativo como suporte, os efeitos benéficos da adição de prata não foram tão acentuados, e estes catalisadores mostraram-se eficientes para a isomerização cis-trans (Z / E), exibindo uma menor proporção do isômero mono-insaturado terminal.

Tanto para este substrato como para os ciclooctadienos (1,3 e 1,5), foi observada forte desativação dos catalisadores para os sistemas com razão Ag/Pd = 2, bem como mostraram-se inertes os catalisadores contendo apenas prata.

Para os substratos cíclicos, notou-se pouca influência da adição de prata para o dieno com duplas conjugadas e um efeito negativo na reação com o dieno 1,5, explicado pelo decréscimo na taxa de isomerização 1,5 para 1,3 causado pela prata, tanto sobre o catalisador Pd/C como sobre Pd/ γ -Al₂O₃.

Para os sistemas com duplas ligações conjugadas, a diferença de comportamento entre o substrato linear e o cíclico foi atribuída ao rearranjo cis-trans permitido apenas para o primeiro, quando se fez marcar o forte poder isomerizante dos catalisadores suportados em carbono. Em outras palavras, o catalisador Pd/C produz o isômero E-penta-1,3-dieno, que é menos reativo que o isômero Z-penta-1,3-dieno, apresentando portanto baixa seletividade para os monoenos. A adição de prata a este catalisador melhora seu desempenho para a hidrogenação seletiva do substrato linear, pois inibe a isomerização Z para E do dieno.

1.3.5.3 Sistemas paládio-cromo :

Renouprez e colaboradores (1990) prepararam e caracterizaram por microscopia eletrônica de varredura, STEM, estrutura fina da absorção de raios-x estendida para além do pico de absorção de fotoelétrons, EXAFS, espalhamento de raios-x em baixo ângulo, SAXS, e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x, XPS, vários catalisadores Pd-Cr

suportados em sílica, testando em seguida seus desempenhos na hidrogenação parcial de 1,3-butadieno e na dehidrociclicização de n-hexano, ambas em fase gasosa.

Também foram testados catalisadores monometálicos Pd/SiO₂, Pd/C, e dois bimetálicos Pd-Cr/C. Os catalisadores foram preparados por troca iônica usando complexos amina, hidróxi e carbonil, e também por impregnação simultânea usando sais mistos. Quanto à preparação e caracterização, foi concluído que: (1) os catalisadores resultantes sempre contêm uma fração considerável de óxido de cromo; (2) a fase metálica é Pd enriquecido, comparado com a composição do precursor; (3) apenas nos catalisadores suportados em carvão ativo, reduzidos a 870 K, foi encontrado cromo totalmente reduzido, e em interação com o Paládio, o que é uma forte indicação do papel do suporte na redução do cromo.

Quanto ao desempenho destes catalisadores, foi demonstrado que a adição de cromo ao paládio melhora a seletividade nas duas reações testadas, mas cai a atividade, talvez pela presença do óxido de cromo, sugerindo que deve ser buscada uma otimização da relação Cr/Pd para evitar isso. Também foi mostrado que a atividade e seletividade para a hidrogenação parcial do 1,3-butadieno não é sensível às variações no tamanho das partículas metálicas, na faixa de 1 a 5 nm, para ambos os catalisadores monometálicos. Também concluíram que a alta seletividade observada pelos catalisadores suportados em carvão na conversão de n-hexano deve-se à participação do suporte na reação, talvez por transferência eletrônica entre o carbono e o metal, ou por efeitos de difusão nos microporos do mesmo.

Os mesmos autores, encabeçados por Borgna (1991), apresentaram mais dados deste trabalho, onde incluem ensaios de dessorção termoprogramada de hidrogênio e resultados mais detalhados da caracterização física realizada, principalmente EXAFS, mas só para os catalisadores suportados em sílica. Os ensaios de TPD de H₂ mostraram que há um decréscimo considerável da quantidade quimissorvida do mesmo nos catalisadores bimetálicos em relação ao monometálico, e que essa queda se acentua bastante com a elevação da temperatura de ativação, fenômeno atribuído à redução da capacidade de adsorção pela formação de liga Pd-Cr ou à cobertura parcial das partículas metálicas de Pd por uma fase óxido de cromo.

As outras técnicas físicas mais sofisticadas usadas mostraram a existência das duas fases nestes catalisadores, e concluiu-se que: (1) os dois métodos de preparação levaram à obtenção de catalisadores bem dispersos, com distribuição metálica uniforme e partículas

com paládio enriquecido, em comparação com os precursores ; (2) a maior parte do cromo presente nos mesmos está em interação com átomos de oxigênio, na forma de óxido (Cr_2O_3), ou em interação cromo-suporte, conclusão especialmente válida para o catalisador preparado por sais mistos; (3) a combinação dos dados de STEM e EXAFS mostrou que apenas de 10% a 25% dos átomos de cromo estão no estado metálico, e em interação com o paládio nos catalisadores reduzidos a 870 K; (4) o número de coordenação médio total do paládio medido por EXAFS, 9 a 10,5 , está em concordância com o tamanho das partículas determinado por TEM e SAXS (20-25 Å).

Na hidrogenação do 1,3-butadieno, os catalisadores mostraram-se 100% seletivos para a hidrogenação parcial, enquanto o catalisador monometálico mostrou-se 90% seletivo. Esta melhoria foi atribuída à uma modificação eletrônica, onde o cromo induz a rehibridização entre os níveis 4d e 3s do paládio, de maneira tal que aumenta a taxa de adsorção de butadieno em relação aos butenos. Porém, também foi notada uma grande perda da atividade catalítica com a adição de cromo, atribuída à efeitos geométricos, como diluição da fase ativa pelos átomos de cromo, e recobrimento parcial da superfície catalítica pelo óxido de cromo, e não a efeitos eletrônicos, pois a princípio seria esperado um aumento da atividade.

Também, a redução de atividade observada não pode ser relacionada a efeitos de dispersão, porque todos os catalisadores apresentaram valores praticamente iguais de tamanhos de partículas metálicas. Ao final do trabalho, os autores concluem que a oligomerização do dieno na superfície do óxido Cr_2O_3 é que induz a forte desativação observada.

1.3.5.4 Sistemas contendo estanho (Pt-Sn, Ir-Sn e Pd-Sn) :

A adição de estanho como elemento promotor de atividade e seletividade tem sido bastante estudada, mas em catalisadores bimetálicos Pt-Sn / Al_2O_3 , usados em reações de reforma catalítica e desidrogenação de parafinas, de modo que já existem numerosas patentes sobre o assunto. Apesar do volume de estudos na área, o estado em que se encontra o estanho na superfície e como ele promove a atividade e seletividade do metal nobre ainda são assuntos polêmicos.

Estes estudos se intensificaram na década de 80, com o uso da técnica de reações superficiais controladas para obter superfícies uniformes e bem definidas, e também com o

uso de técnicas avançadas de caracterização física, principalmente a espectroscopia fotoeletrônica de raios-x, XPS, e a espectroscopia Mössbauer, NGRS, que se aplica ao estudo do estanho, mesmo disperso em suportes óxidos e em altas temperaturas e pressões, conforme assegura Jones (1980).

Bacaud e colaboradores (1981) estudaram o papel do estanho nos catalisadores de reforma catalítica, usando como técnicas de caracterização a redução termo-programada (TPR) e principalmente a espectroscopia Mössbauer. Eles prepararam três catalisadores suportados em alumina, contendo 0,5-0,2 ; 0,47-0,47 e 0,95-0,5 % em peso de Pt e Sn, respectivamente.

Após redução até 500°C, estes catalisadores exibiram diferentes quantidades e composições de ligas Pt-Sn, e espécies iônicas Sn(IV) e Sn(II), além de apresentarem uma quantidade relativamente alta de átomos de Pt não formando ligas com Sn. Para o catalisador com 0,5% de Pt e 0,2% de Sn, a maior parte dos átomos de estanho fica sob forma de íons Sn(IV), mas também existem íons Sn(II). O catalisador com aproximadamente 0,5% de cada metal também apresenta espécies Sn(IV) clorinadas, mas o catalisador com aprox. 1% de Pt e 0,5% de Sn só apresenta espécies iônicas de Sn(II). O grau de redução do estanho nestes catalisadores foi calculado como 40%, 50 a 75% e 70 a 100%, respectivamente.

Estes catalisadores foram testados na hidrogenação de benzeno a 100°C e na conversão de n-heptano a 400 e 500°C. Na primeira reação, foi visto que a presença de estanho reduz a atividade catalítica, o que foi interpretado como perda da atividade da platina pela formação de ligas com o estanho, pois um dos parâmetros determinados na espectroscopia Mössbauer, a mudança química de isômero, indicou que os elétrons 5s do estanho foram parcialmente doados à banda 5d da Platina.

Neste caso, uma adsorção de hidrogênio é ainda possível, mas não a de benzeno ou a de ambos reagentes numa configuração apropriada à hidrogenação. Além disso, os autores disseram que provavelmente a presença de estanho também reduz a atividade intrínseca dos átomos de platina que não formam liga com o estanho, talvez por uma mudança eletrônica induzida por íons Sn vizinhos aos mesmos.

Na segunda reação, a 400°C, a adição de Sn reduz as reações de craqueamento e isomerização, e anula totalmente a atividade ciclizante do suporte e parcialmente a da platina, efeitos explicados pelo envenenamento dos sítios ácidos mais fortes do suporte por espécies iônicas de estanho, detectadas na fase de caracterização. A 500°C, porém, as

atividades de craqueamento e ciclização foram restabelecidas, por ação dos sítios ácidos mais fracos. Ao final, os autores concluem que os efeitos da adição de estanho nas reações de craqueamento podem explicar a resistência à desativação de catalisadores industriais similares.

Frety e colaboradores (1984) também estudaram o papel do estanho em catalisadores bimetálicos, mas usaram o sistema Ir-Sn / η -Al₂O₃. Foram preparados três catalisadores, sendo dois monometálicos com 10% em peso de cada metal e um só bimetálico com 5% de cada metal, todos por impregnações convencionais. Os catalisadores foram caracterizados por análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TGA), espectroscopia Mössbauer, adsorção de H₂ e O₂ e pela conversão de ciclohexano, em fase gasosa (H₂) à pressão atmosférica.

Os autores concluíram que o estanho é um forte modificador do irídio. No catalisador monometálico Sn / Al₂O₃, foram detectadas espécies Sn(II) e Sn(IV) mesmo após redução a 400°C, enquanto que no catalisador bimetálico o estanho está presente principalmente sob a forma metálica (Sn⁰), formando liga com o irídio, conforme mostram os ensaios de espectroscopia Mössbauer e sugerem os testes de quimissorção e de TGA. Porém, uma pequena parte do estanho fica sob forma de íons, provavelmente fortemente ligados ao suporte. A supressão total das reações paralelas de hidrogenólise na conversão de ciclohexano foi atribuída à formação da liga Ir-Sn, por um efeito geométrico de diluição dos átomos de irídio, evitando a ocorrência de sítios múltiplos de adsorção necessários a estas reações.

Também foi observada neste estudo uma redução significativa da energia de ativação aparente para a formação de benzeno sobre o catalisador bimetálico, fenômeno não totalmente esclarecido pelos autores, pois foi levantada a hipótese de um efeito geométrico complexo, onde um impedimento espacial poderia modificar a etapa mais lenta da reação (dessorção do benzeno, conforme Cale e Richardson (1983), referência citada no trabalho), e também a hipótese de um efeito ligante, onde o estanho poderia modificar a densidade eletrônica dos átomos individuais de irídio ou da partícula bimetálica como um todo. Esta modificação não é fácil de explicar porque estanho metálico e iônico criam transferências eletrônicas para o irídio em sentidos opostos, ficando sujeito este assunto a estudos posteriores, mais detalhados.

Quanto ao sistema paládio-estanho, Masai e colaboradores (1977) estudaram, dentre outros temas, o papel do estanho na atividade de catalisadores Pd-Sn / SiO₂, preparados

por impregnação via úmida, com várias relações atômicas Pd/Sn, na reação de hidrogenação de etileno, usando como técnicas de caracterização a adsorção de monóxido de carbono, a espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS), e a difração de raios-x (XRD).

Foi observado que ocorre um rápido decréscimo na atividade hidrogenante dos catalisadores com o aumento da concentração de estanho, sugerindo um enfraquecimento da capacidade adsortiva do paládio pela formação de ligas com o estanho.

Os testes de adsorção mostraram que CO não adsorve no catalisador Sn/ SiO₂ e que a quantidade de CO adsorvido decresce com a adição de estanho ao catalisador Pd/ SiO₂. Além disso, foi dito que o número de átomos superficiais de paládio no catalisador sem estanho é maior do que o esperado pela quantidade adsorvida de CO porque grande parte do mesmo está adsorvido na forma de 'ponte' nesses catalisadores.

Os resultados mostraram que as diferenças entre as composições superficiais de paládio nos catalisadores contendo estanho foram pequenas, quando comparadas com as diferenças de atividades entre os mesmos, o que levou os autores a afirmarem que o fator determinante da atividade catalítica é a capacidade adsortiva dos catalisadores.

Os espectros de XPS foram obtidos para ligas preparadas separadamente, com várias relações atômicas Pd/Sn, mas mesmo assim forneceram importantes contribuições, pois mostraram que na formação destas ligas, ao contrário de certos sistemas (Ni-Cu), as bandas de valência não equivaleram à superposição dos componentes, e sim deslocaram-se para energias de ligação mais altas, quanto maior fosse o teor de estanho nas ligas sintéticas, indicando um decréscimo na densidade do estado ocupado ao nível de Fermi.

Estes resultados correspondem ao enfraquecimento da capacidade adsortiva com o aumento do teor de estanho, confirmando as observações anteriores. Os autores afirmaram que um efeito ligante explica os resultados, através da formação de orbitais de ligação entre o paládio e o estanho.

Os dados de difração de raios-x mostraram a presença de paládio metálico, Pd₃Sn₂, PdSn e PdSn₃ no catalisador com razão atômica Pd/Sn = 3; as mesmas fases e mais PdSn₂ e β-Sn no catalisador com Pd/Sn = 1, e apenas as fases PdSn e β-Sn foram detectadas no catalisador com razão Pd/Sn = 0,3. Apenas a fase PdSn foi observada em todos os catalisadores. Estes dados confirmam a formação de ligas na superfície dos catalisadores, o que mais uma vez levou os autores a concluírem que a capacidade adsortiva do paládio decresce com a formação de ligas com o estanho.

Aduriz e colaboradores (1989) prepararam diversos catalisadores bimetalicos de paládio com elementos do grupo IV-A (Ge, Sn, Pb) e do grupo V-A (Sb), usando como precursores compostos organometálicos, e como suporte uma α -alumina com $13 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial, totalizando 26 catalisadores. Além destes, também foram preparados 8 catalisadores Pd-Sn / Al_2O_3 usando cloretos como precursores, a título de referência. O método de interações superficiais via compostos organometálicos demonstrou ser altamente seletivo, levando à obtenção de superfícies bimetalicas bem definidas, porém sabe-se que este é um método adequado apenas para a obtenção de catalisadores com baixo teor de metal.

No trabalho em questão, todos os catalisadores foram preparados sobre um catalisador base Pd / Al_2O_3 , contendo 0,09% em peso de Pd, adicionado via Pd-acetilacetato, e entre 0,02 a 0,12% do segundo metal. Os catalisadores Pd-Sn via precursores cloretos (PdCl_2 e SnCl_2) continham 0,11% de Pd e de 0 a 0,06% de Sn. Cada catalisador preparado, inclusive os monometálicos, gerou duas amostras, uma reduzida a 573 K e outra reduzida a 773 K, para estudar a sinterização metálica.

Os teores metálicos foram determinados por espectrometria de absorção atômica, e todas as amostras foram caracterizadas por quimissorção e termodesorção de hidrogênio (TPD), duas amostras de cada série por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e todos os catalisadores contendo estanho, além das quatro amostras de monometálicos, tiveram seus desempenhos avaliados na hidrogenação de isopreno (2-metil, 1,3-butadieno) em fase gasosa, a 293 K e pressão atmosférica.

As principais conclusões deste trabalho foram : (i) a formação da fase β -PdH é suprimida pela adição mesmo de pequenas quantidades dos metais estudados; (ii) após redução a 773 K, são obtidos grandes agregados metálicos, com tamanho de partícula em torno de 15nm, reduzindo drasticamente a capacidade de quimissorção de hidrogênio; (iii) a adição de estanho via cloreto, nos baixos teores usados, não influencia nem a adsorção de hidrogênio nem a atividade catalítica do paládio, enquanto que nos catalisadores Pd-Sn/ Al_2O_3 , bem como Pd-Ge, Pb e Sb obtidos por precursores organometálicos, é clara a influência do segundo metal, pois de modo geral decresceu a capacidade de adsorção de hidrogênio.

Para os catalisadores com estanho preparados por este último método, notou-se um decréscimo na atividade específica do Pd e uma elevação da seletividade para isopentano à 70% de conversão de isopreno, com a adição do segundo metal. Quanto à temperatura de

ativação, verificou-se que os catalisadores com partículas metálicas maiores (reduzidos a 773 K) apresentaram maior atividade específica, o que está em concordância com outros estudos anteriores. Os autores postulam que, nos catalisadores preparados via precursores cloretos, a maior parte do estanho não forma liga com o paládio, interagindo preferencialmente com a alumina, enquanto que nos catalisadores preparados via organometálicos o segundo metal forma liga com o mesmo.

Os mesmos autores, Aduriz e colaboradores (1991), publicaram dois anos mais tarde um trabalho complementar sobre o mesmo sistema, onde são resgatados os dados expostos no primeiro trabalho e é dado um enfoque maior na avaliação dos desempenhos dos catalisadores, na hidrogenação do isopreno, e incluindo a hidrogenação do valileno (2-metil-1-buten-3-ino), também em fase gasosa à pressão atmosférica, e cujo produto de hidrogenação parcial é o próprio isopreno.

Para os catalisadores reduzidos a 573K, não foram notadas alterações significativas nas frequências de ambas as reações, com a adição do segundo metal. O catalisador monometálico reduzido a 773K exibiu frequências de reação cerca de dez vezes maiores em ambas as reações, devido a um efeito do tamanho dos cristais. A adição do segundo metal neste caso gerou um decréscimo em ambas para cerca da metade ou ainda menos, mas mesmo assim mantendo-se maior que as frequências dos catalisadores reduzidos a 573K.

As seletividades para as hidrogenações parciais (obtenção de isopreno na hidrogenação do valileno e de mono-olefinas na hidrogenação do isopreno) foram invariavelmente melhoradas pela formação das ligas com Sb, Sn e Pb, com melhoria crescente na ordem indicada, enquanto que o germânio não exibiu efeitos consideráveis. Estes resultados foram interpretados em parte pela mudança na força relativa de adsorção dos reagentes e dos produtos intermediários. Também foi verificado que a isomerização do 2-metil-1-buteno e do 3-metil-1-buteno durante a hidrogenação do isopreno foi suprimida parcialmente pela adição de estanho ou chumbo ao catalisador monometálico.

1.4 Planejamento do trabalho

Como foi dito no início, foi escolhido como principal componente ativo o paládio, que será disperso na superfície dos suportes pelo processo de impregnação.

Após o estudo da bibliografia a respeito do tema, decidiu-se usar o sódio como provável aditivo modificador do suporte, usando-se para tal dois tipos de alumina, uma com e outra praticamente sem esse elemento incorporado na sua estrutura.

Também, como foi dito, será preparado um catalisador usando óxido de titânio como suporte, para estudar o efeito de possíveis interações da fase metálica com o mesmo.

Decidiu-se testar a influência da adição de um segundo metal no desempenho catalítico, sendo escolhido prioritariamente o estanho, que será usado em cinco catalisadores, em diferentes teores e modo de preparação, e a prata, que será incorporada a apenas dois catalisadores, cada um usando como suporte uma alumina diferente, preparados da mesma maneira, como será visto no capítulo seguinte.

Quanto às reações-testes, serão usados o hexa-1,3-dieno e hexa-1,5-dieno, para analisar o efeito das duas ligações insaturadas estarem conjugadas ou isoladas, sempre diluídos em n-heptano, o que permitirá um maior controle da reação, como será visto no capítulo 4.

Também serão realizados alguns testes catalíticos com a adição de tiofeno (C_4H_4S) no meio reacional, para verificar sua influência principalmente sobre a seletividade do processo, seguindo orientações do estudo bibliográfico realizado.

2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

2.1 Fixação dos compostos precursores

Os suportes utilizados foram :

S-01 : alumina Alcoa CSS-60, superfície total 63 m²/g, fases α e γ , teor de Sódio 0,03% em peso; **S-02** : alumina Alcoa A-1, superfície total 62 m²/g, fase γ , teor de Sódio 0,35% em peso e **S-03** : óxido de titânio (IV) Fluka 89490, superfície total 10 m²/g, fase anatase, tratado previamente sob fluxo de nitrogênio a 500°C, usado na preparação de um só catalisador, com o objetivo apenas exploratório da influência da natureza do suporte.

As fases cristalográficas foram identificadas por difração de raios-x e a superfície específica total foi obtida por adsorção de nitrogênio, usando o método B.E.T.. Todos três foram utilizados sob forma de pó, peneirados entre 37 e 44 μm . Os demais produtos químicos utilizados foram do fabricante Aldrich, todos com alta pureza.

Os suportes mencionados foram impregnados com uma solução de cloreto de paládio (II) preparada por dissolução de PdCl₂ em água régia (volume mínimo necessário), evaporação até a secura, seguida de dissolução em água pura. Assim obtém-se uma solução límpida, o que não ocorre com a dissolução direta do produto inicial.

Segundo Vogel (1979), o metal dissolve-se prontamente em água régia, quando tanto íons Pd²⁺ quanto Pd⁴⁺ (mais precisamente [PdCl₄]²⁻ e [PdCl₆]²⁻) são formados, e quando tal solução é evaporada a secura, há perda de cloro, de modo que tratando-se o resíduo com água, obtém-se uma solução de íons Pd(II) (tetracloropaldádio(II), [PdCl₄]²⁻), que é a espécie mais estável.

A impregnação foi do tipo difusional, ou seja, antes do contato com a solução citada, os poros do suporte foram preenchidos com o solvente (água). Após 16h de contato, retirou-se lentamente o solvente, aquecendo sob vácuo e após em estufa a 110°C por 24h, quando então foi repetida a impregnação para o segundo metal, no caso do estanho a partir de SnCl₂ .2H₂O dissolvido em HCl 1:1 (catalisadores CAT 02, 04 e 08) e etanol puro (CAT 03), para verificar a influência do meio, e no caso da prata a partir de AgCl dissolvido em NH₃(aq) (catalisadores CAT 05 e 09). Ainda segundo Vogel (1979), esta solução diluída de amônia dissolve o AgCl, formando o íon complexo diaminargentato, que foi portanto a espécie impregnante :



Foi preparado ainda um catalisador só com estanho para referência (CAT 06), a partir da solução ácida de cloreto de Estanho(II), e mantidos três monometálicos de paládio (CAT 01, 07 e 10), um sobre cada suporte. Os teores foram calculados de modo a obter quantidades equivalentes, em termos do número de átomos, para os metais presentes em cada catalisador, a exceção do CAT 04, onde usou-se uma quantidade de estanho cinco vezes menor. Resumindo, foram obtidos os catalisadores relacionados na tabela 2.1 a seguir:

Tabela 2.1 - Análise elementar dos catalisadores após calcinação^(c)

Identificação	%Pd	%Sn	%Ag	%Cl	Rel. atômica Cl/Pd
CAT 01 Pd/Al ₂ O ₃ ^a	5.05	-	-	2.31	1.37
CAT 02 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^a	5.14	3.79	-	2.31	1.35
CAT 03 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^a	4.89	2.78	-	1.87	1.15
CAT 04 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^a	5.17	0.77	-	1.56	0.90
CAT 05 Pd-Ag/Al ₂ O ₃ ^a	4.93	-	5.13	*	-
CAT 06 Sn/Al ₂ O ₃ ^a	-	4.93	-	1.17	-
CAT 07 Pd/Al ₂ O ₃ ^b	4.55	-	-	3.90	2.57
CAT 08 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^b	4.12	5.57	-	4.37	3.18
CAT 09 Pd-Ag/Al ₂ O ₃ ^b	3.42	-	5.24	*	-
CAT 10 Pd/TiO ₂	5.0	-	-	3.75	2.25

Obs: a) Al₂O₃^a = S-01 ; Al₂O₃^b = S-02 e TiO₂ = S-03 citados no início.

b) * determinação de Cl⁻ impossível pelo método usado, na presença de Ag.

c) método usado : espectroscopia de emissão em plasma de argônio.

Após a secagem final, todos os catalisadores foram submetidos a uma calcinação sob fluxo de ar sintético super-seco, até 500°C, a 10°C/min, sendo mantidos por três horas nesta temperatura.

2.2 Caracterização por espectroscopia eletrônica

Foram feitas análises de espectroscopia eletrônica na região do visível até o ultravioleta (UV-Vis) das soluções utilizadas, realizadas num espectrômetro Hewlett-Packard modelo 8452A, e também foram feitas análises dos sólidos obtidos após a impregnação e a calcinação por espectroscopia na região do infra vermelho próximo até ultravioleta (UV-Vis-NIR) no modo reflectância difusa, usando um espectrofotômetro Beckman modelo UV5270, equipado com uma esfera de integração, revestida com BaSO₄, que serão comentadas a seguir:

2.2.1 Espectros em solução

A figura 2.1 a seguir mostra os espectros de absorção da solução de PdCl₂ utilizada na preparação de todos os catalisadores (menos o CAT 06), medidos em diferentes caminhos óticos, o que permitiu a identificação das várias bandas, a 474nm, 336nm, 279nm e 223nm.

O íon Pd²⁺ tem a configuração 4d⁸, com cinco orbitais d degenerados. Quando ele é complexado, estes orbitais adquirem energias diferentes segundo a simetria do complexo e a natureza dos ligantes. Os complexos de Pd²⁺ são geralmente quadrados planares (grupo de simetria D_{4h}). Nesse caso, o campo cristalino gerado leva ao aparecimento dos sub-níveis, em ordem de energia crescente: d_{z²} (a_{1g}) < d_{xz} = d_{yz} (e_g) < d_{xy} (b_{2g}) < d_{x²-y²} (b_{1g}), respectivamente com 2, 4, 2 e 0 elétrons no estado fundamental.

Podem ocorrer transições entre estes orbitais moleculares levando as seguintes configurações, em termos de quantidades de elétrons, para a sequência mostrada acima: (i) 2, 4, 1, 1, (ii) 2, 3, 2, 1, e (iii) 1, 4, 2, 1, cada uma com um estado de spin permitido e outro proibido. Designando estes estados por símbolos de Mulliken, estas transições seriam do estado fundamental ¹A_{1g} para as configurações ^{1,3}A_{2g}, ^{1,3}E_g e ^{1,3}B_{1g}, respectivamente.

A banda que aparece a 474 nm não deve ser atribuída a uma só transição, devido a sua largura e assimetria. Ela corresponde as transições para os estados $^1A_{2g}$ e 1E_g , permitidas por spin. A banda a 336 nm equivale em termos de energia a transição do estado fundamental para o $^1B_{1g}$ que também é uma transição permitida por spin.

As bandas vistas a 279 e 223 nm correspondem às transições do estado fundamental para os estados $^1A_{2u}$ e 1E_u , que são na verdade transferência de carga do metal para os ligantes, transições intensas que normalmente são observadas na região do ultra-violeta.

Todos estes valores dos máximos de absorção são característicos dos íons tetracloro paladato, $[PdCl_4]^{2-}$, segundo Rakai e colaboradores (1992), e isso confirma o que foi dito por Vogel (1979), quanto a presença de apenas essa espécie em solução, na condição de preparação utilizada.

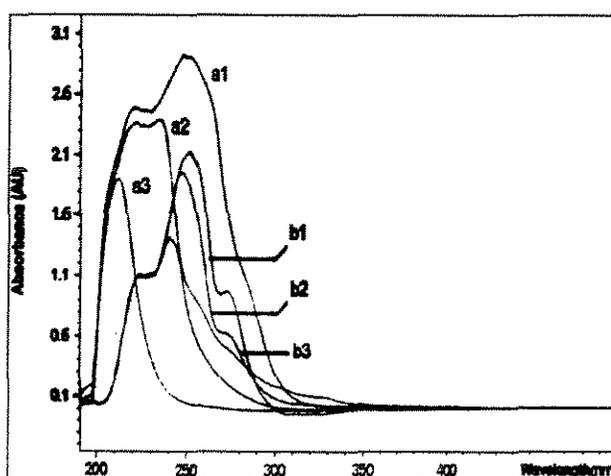
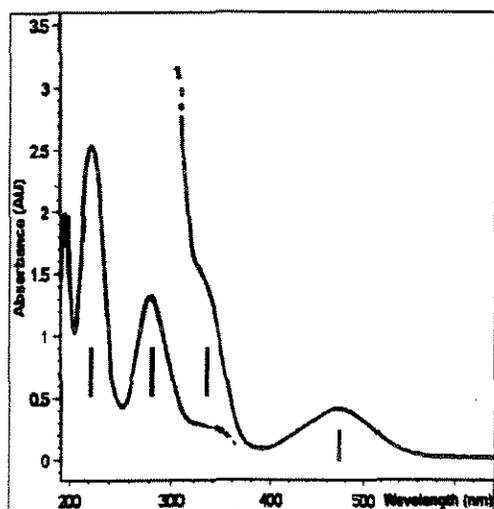
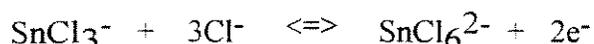
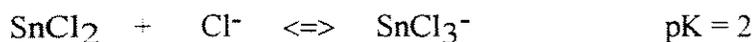


Figura 2.1 - Espectro UV-Visível da solução de $PdCl_2$ preparada

Figura 2.2 - Espectro UV-Vis das soluções de $SnCl_2$ ácida (a) e alcoólica (b) preparadas.

Quanto as soluções de estanho, os espectros das mesmas mostram que o solvente usado interfere no seu estado químico. Na figura 2.2 vê-se claramente que em meio ácido (HCl) o espectro apresenta uma banda de absorção próxima a 210nm (espectros a_1 a_2 e a_3), e que permanece após diluição, característica de espécies Sn(IV), segundo Baronetti e colaboradores (1985). Esta banda não é vista na solução alcoólica, evidenciando assim o efeito redutor do etanol, pois em princípio todas as soluções de Sn(II) são facilmente oxidadas por oxigênio e, a menos que protegidas do contato com o ar, normalmente contem Sn(IV), sendo inclusive usadas frequentemente como agentes redutores

moderados, conforme dizem Cotton e Wilkinson (1976). Em meio ácido clorídrico, a espécie estável no início é SnCl_3^- , que se oxida a SnCl_6^{2-} , conforme as equações :



Os espectros de reflectância difusa (DRS) dos sólidos $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ puros (figura 2.3) mostram a orientação relativa das bandas de absorção das espécies Sn(II) e Sn(IV) , apesar da posição ser diferente se compararmos as mesmas espécies em solução, o que pode ser explicado por efeitos de estrutura ou mesmo reflexão especular.

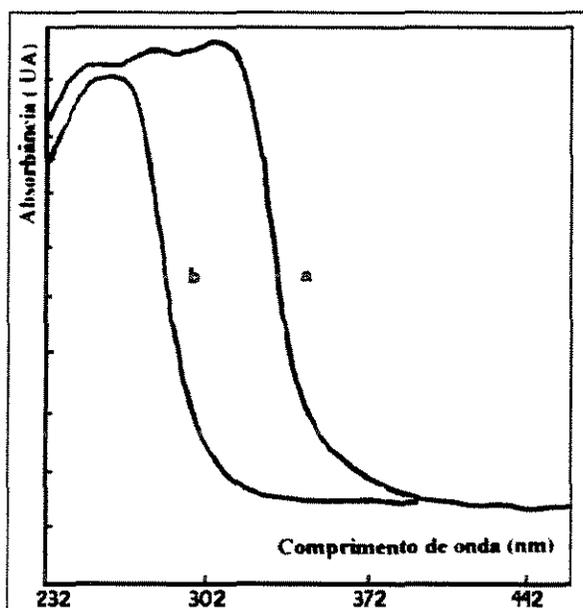


Figura 2.3 - Espectros DRS dos sólidos $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b)

Esse efeito do solvente foi verificado na prática, durante a preparação dos catalisadores CAT 02 (via SnCl_2 em HCl) e CAT 03 (via SnCl_2 em etanol), pois notou-se o desenvolvimento localizado de colorações diferentes quando foi estabelecido o contato do sólido contendo paládio com as soluções de estanho. No primeiro caso notou-se uma coloração marrom que evoluiu a tons de verde e no segundo caso via-se tons de vermelho.

Para estudar esse fenômeno, foram preparadas duas soluções-módulo Pd-Sn, a partir das mesmas soluções usadas na impregnação, o que garantiu uma relação atômica Pd/Sn

de 1:1, mas não houve alteração da cor original da solução de paládio (laranja), e os espectros apresentados são idênticos ao da figura 2.1.

Porém, ao prepararmos soluções com razões mais elevadas de estanho, notou-se claramente que, a partir da solução ácida de SnCl_2 , desenvolveu-se uma coloração marrom, que após escureceu, ficou azul e finalmente verde. A evolução da formação destes complexos foi acompanhada registrando-se espectros a cada 3 minutos, e o resultado é mostrado na figura 2.4. O espectro final, após estabilização por 24h é exatamente igual ao espectro apresentado num método espectrofotométrico de determinação de Pd(II) com Sn(II), dos autores Ayres e Alsop (1959), porém não é apresentada a fórmula estrutural do complexo observado. Pode-se sugerir que existem espécies Sn(IV), conforme as observações anteriores (figura 2.2 a).

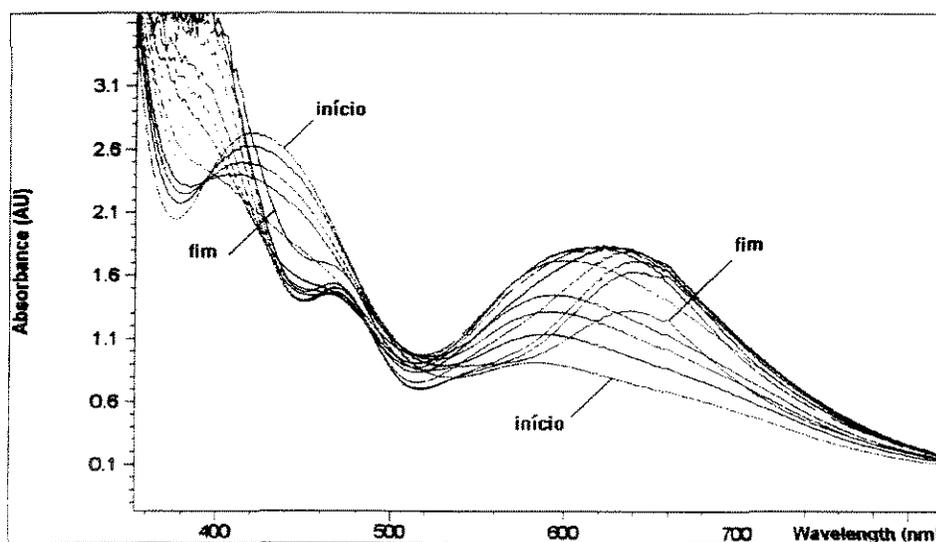
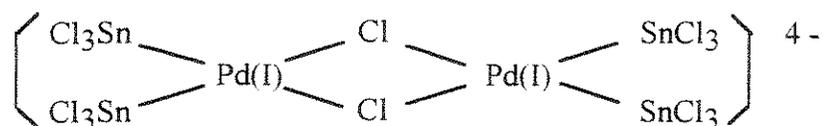


Figura 2.4 - Espectro UV-Visível da solução PdCl_2 - SnCl_2 em meio ácido

O mesmo procedimento, realizado com a solução alcoólica de SnCl_2 , desenvolveu uma coloração vermelha, cujo espectro é apresentado na figura 2.5. Em um trabalho sobre esse tema, realizado por Khattak e Magel (1965), foi detectado também o desenvolvimento de uma coloração vermelha quando adicionados cloretos de Pd(II) e Sn(II) em meio 1:1(v/v) HCl 2M e metanol, com uma razão atômica Pd/Sn de 1:5. Ao complexo precipitado e isolado foi atribuída a fórmula estrutural :



o que é compatível com as observações anteriores (figura 2.2b), ou seja, o caráter redutor do álcool (metanol, no caso, e etanol, no presente estudo) dificulta ou impede a oxidação do estanho, permanecendo os ligantes SnCl_3^- . Além disso, no trabalho citado mesmo o Paládio é reduzido a Pd(I), o que pode ocorrer também no presente estudo, pois o etanol é ainda mais redutor que o metanol, conforme mostram os dados abaixo, extraídos de Latimer (1952):

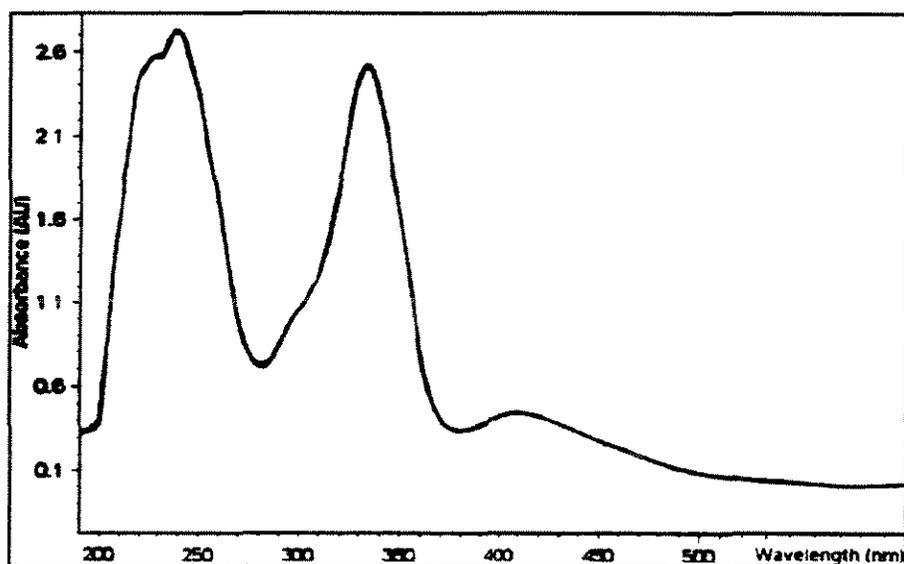
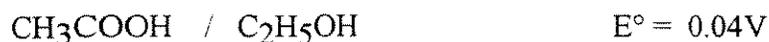
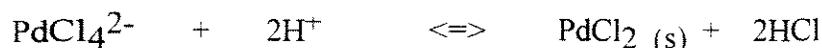
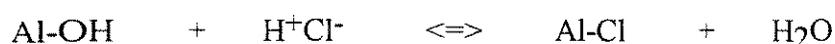


Figura 2.5 - Espectro UV-Visível da solução PdCl_2 - SnCl_2 em meio alcoólico

2.2.2 Espectros dos sólidos

Após a impregnação e secagem a 110°C , todos os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis / NIR por reflectância difusa (DRS), e os resultados apresentados na figura 2.6 mostram que nos catalisadores CAT 02, 03, 04, 07 e 08 é clara a presença da espécie PdCl_4^{2-} na superfície dos sólidos, o que sugere a existência de trocas iônicas durante a secagem, conforme o mecanismo mostrado abaixo, onde íons Cl^- substituem os grupos superficiais OH^- do suporte, com deposição de PdCl_2

sólido, e posterior introdução de íons Cl^- na esfera de coordenação do Pd(II), surgindo assim os grupos PdCl_4^{2-} superficiais :



Este mecanismo foi proposto por Bozon-Verduraz e Omar (1978), que mostraram a validade da terceira equação usando misturas físicas de PdCl_2 moído com aluminas cloradas ou não.

Resumindo, apesar de ter-se usado a técnica de impregnação difusional, normalmente classificada no grupo de impregnação sem interação, podem ter ocorrido interações suporte-precursor durante a etapa de secagem, para estes catalisadores.

Porém, nos catalisadores CAT 01, 05, 09 e 10 não se vê claramente as bandas atribuídas a essa espécie, o que se explica em função do pH desenvolvido durante sua preparação, e da concentração de íons Cl^- , que determinam a natureza das espécies, pois, segundo Baes e Messmer (1976), grupos OH^- ou moléculas de água podem substituir os íons Cl^- da esfera de coordenação do Pd(II) com o aumento do pH.

As impregnações foram conduzidas em meio ácido, $\text{pH} = 2,0$, mas elevações do pH são possíveis nestes catalisadores, primeiro porque o suporte S-01 apresentou o maior ponto de carga nula, $\text{pH}^{(\text{cn})} = 8,39$, enquanto que o S-03 (CAT 10) apresentou $\text{pH}^{(\text{cn})} = 7,73$ (após tratamento), e o S-02 $\text{pH}^{(\text{cn})} = 5,88$, determinados segundo o método de Noh e Schwartz (1989). Além disso, os catalisadores CAT 05 e 09 sofreram uma impregnação básica para o segundo metal (Ag), tendo sido encontradas as bandas de vibração a 1549nm e 2032nm, características da amônia, nos espectros dos dois catalisadores.

Isso explica portanto a presença de espécies $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ nestes catalisadores, e ainda no CAT 10 podemos atribuir a banda de absorção em torno de 500nm a espécie PdCl_2 , e a outra a 420nm a espécie $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$, conforme o estudo de Bozon-Verduraz e colaboradores (1976).

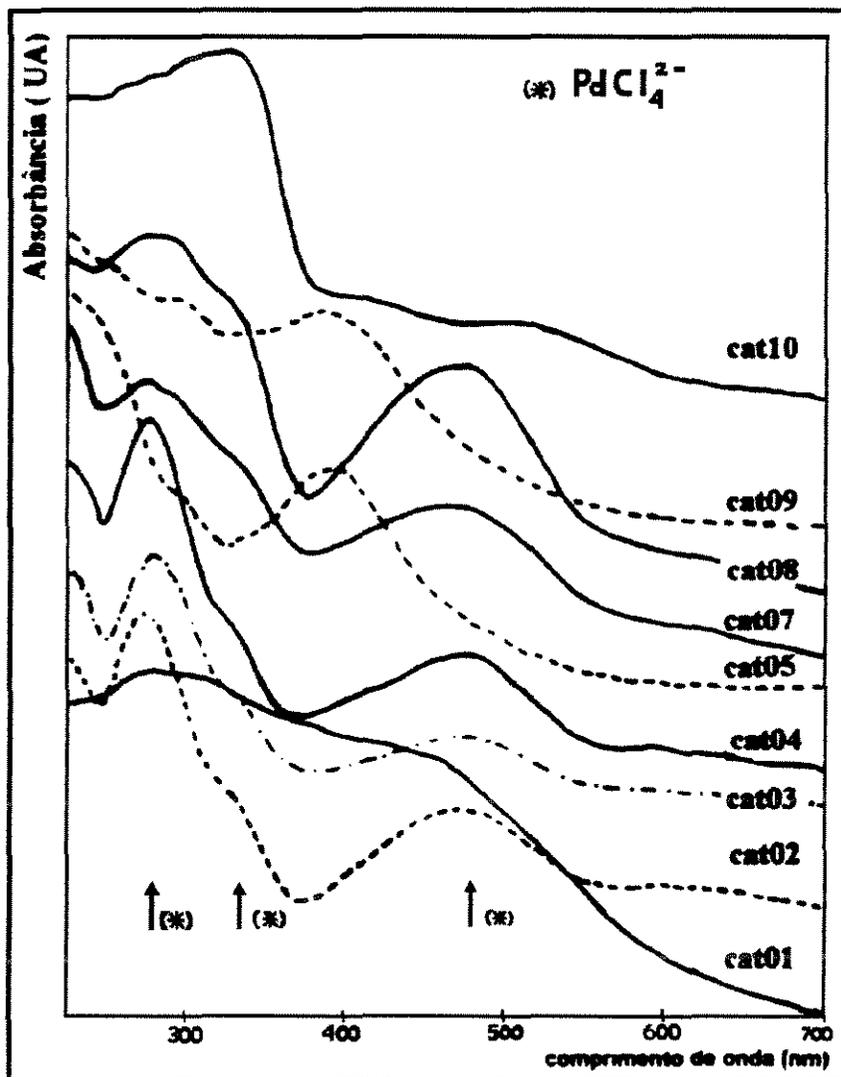


Figura 2.6 - Espectros UV-Vis (DRS) dos catalisadores impregnados e secos

Após a calcinação, a mesma análise de todos os catalisadores, mostrada na figura 2.7, indica que não há mais as bandas características da espécie PdCl_4^{2-} e sim um patamar de absorção que se inicia na região do visível, que foi atribuído a fase óxido de paládio(II). De fato, o PdO puro apresenta um caráter semicondutor (do tipo p), com largura da banda interdita de cerca de 0.8eV, o que apareceria num espectro UV-Vis/NIR como um patamar de absorção em torno de 1800nm, o que foi confirmado pela análise realizada de uma mistura física PdO/Alumina, não mostrada. Porém, é também conhecido que a diminuição do tamanho das partículas leva a um aumento da largura da banda proibida, deslocando a absorção na direção de energia mais elevada, ou seja, comprimentos de onda

mais curtos (efeito de confinamento quântico, conforme Rakai e colaboradores (1992)). Isso nos leva a supor que nos catalisadores a fase PdO está sob a forma de pequenas partículas, dispersas sobre o suporte.

Uma análise posterior de difração de raios-x confirmou a presença da fase PdO sobre praticamente todos os catalisadores calcinados, bem como SnO₂ sobre os catalisadores com estanho e Ag₂O nos dois que contêm prata.

As bandas ainda visíveis no CAT 08 são atribuídas a um provável complexo de Pd(II) com íons cloro, uma vez que este catalisador foi o que apresentou a maior razão atômica Cl/Pd. Quanto ao CAT 10, o patamar a 360nm é característico do suporte, TiO₂, também semicondutor do tipo n.

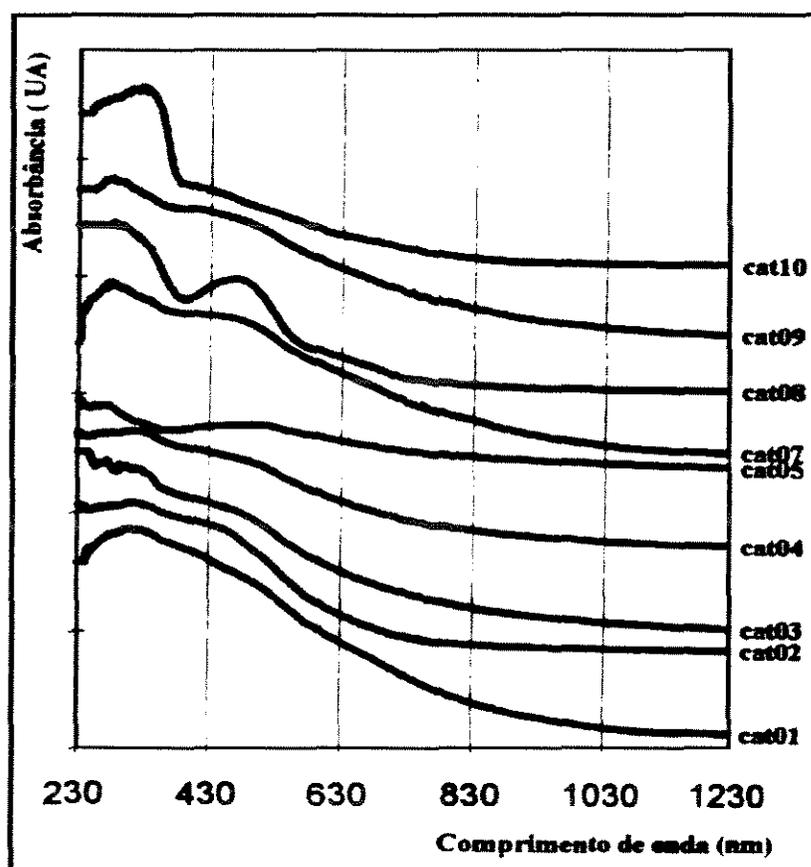


Figura 2.7 - Espectros UV-Vis + NIR (DRS) dos catalisadores calcinados

Quanto ao único catalisador que não contém paládio, CAT 06 (Sn/Al₂O₃), o espectro obtido após calcinação foi comparado com o de uma mistura física de SnO₂/Al₂O₃ (figura 2.8). Os patamares de absorção apresentados, respectivamente 330nm

e 350nm são próximos do valor teórico da largura da banda proibida(3,6ev, o que equivale a 344nm) entre as bandas de condução e valência do SnO_2 , semi-condutor do tipo n, e, como dito acima, sua presença foi confirmada por difração de raios-x. De maneira análoga ao que foi dito para o PdO, o menor comprimento de onda apresentado pelo SnO_2 suportado em relação a mistura física pode ser devido a efeitos do tamanho das partículas.

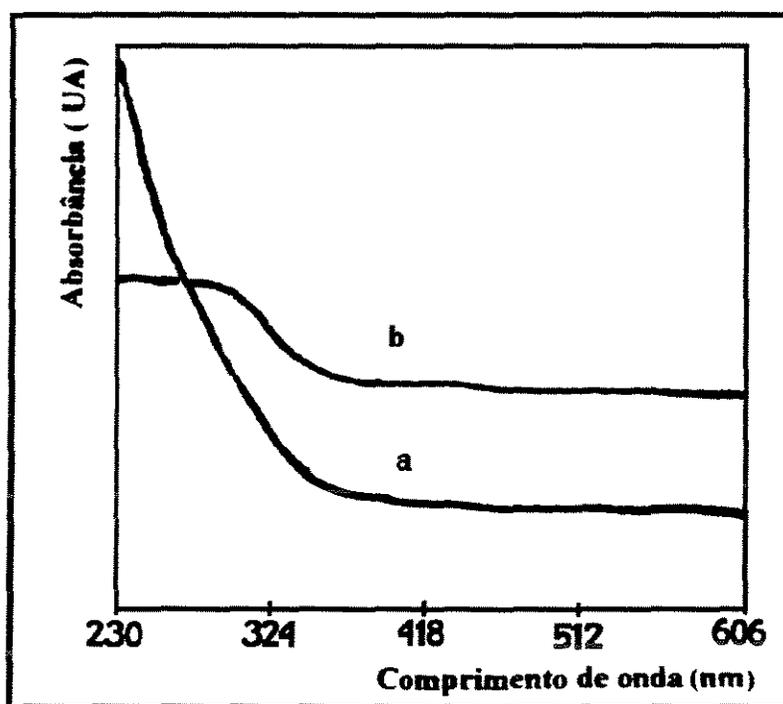


Figura 2.8 - Espectros UV-Vis (DRS) do CAT06 calcinado (a) e SnO_2 diluído em alumina (b)

2.3 Ativação dos catalisadores

Sabe-se que a função hidrogenante/deshidrogenante é realizada pelo elemento ativo na sua forma metálica. Portanto, os catalisadores calcinados foram submetidos a uma redução controlada, como veremos a seguir.

O primeiro passo foi a realização de testes de redução termo-programada (TPR) de todos os catalisadores, para estudar, dentre outras propriedades, a redutibilidade das espécies presentes nos mesmos. Estes ensaios serão mostrados e comentados no próximo capítulo, mas no momento o que pode ser dito é que foi observada a redução de espécies desde temperaturas negativas até 500°C.

Por isso, decidiu-se usar o seguinte procedimento padrão para a ativação dos catalisadores :

1-Resfriamento da amostra até -20°C , e estabilização por 30 minutos ; 2-Início do fluxo da mistura $5\%\text{H}_2/\text{He}$, $30\text{cc}/\text{min}$; 3-Aquecimento lento até a temperatura ambiente, retirando-se o banho de gelo moído com NaCl ($\sim 17\%$ em peso do sal) ; 4-Estabilização por 90 minutos a temperatura ambiente ; 5-Aquecimento até 500°C , a $10^{\circ}/\text{min}$; 6-Resfriamento rápido.

Porém, para analisar o efeito do tamanho das partículas no desempenho dos catalisadores, foi ativado de quatro modos distintos o catalisador monometálico CAT01, que passou a ser chamado de CAT01A o que foi ativado pelo procedimento acima, sem as etapas 5 e 6; CAT01B o que seguiu todas as etapas; CAT01C, igual ao anterior, mas sem a etapa 4; e CAT01D, que sofreu uma ativação diretamente a partir da temperatura ambiente.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, que serão mostrados também no próximo capítulo, indicam que o diâmetro médio das partículas de paládio foi bastante sensível a estes tratamentos, pois foi de $2,9\text{nm}$ para o primeiro, $8,3$, $10,8$ e $12,5\text{nm}$, para os demais, respectivamente.

Os mesmos resultados citados mostraram que os catalisadores que exibiram interações de natureza iônica durante a fase de impregnação, ou seja, a presença da espécie PdCl_4^{2-} ligada a 2Al^+ , especialmente os catalisadores CAT04, CAT07 e CAT08, apresentaram partículas menores que os catalisadores que exibiram espécies mais fracamente ligadas ao suporte, como $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$.

Isto sugere que a natureza das espécies obtidas durante a impregnação determina o grau de suas interações com o suporte, que por sua vez determinam o tamanho das partículas da fase metálica ativada.

Quanto mais forte for essa interação, menores serão as partículas da fase óxido fixadas sobre o suporte, e conseqüentemente menores serão as partículas da fase metálica obtida após a ativação.

2.4 Resumo do capítulo

Foram preparados por impregnação difusional dez catalisadores metálicos à base de paládio, paládio-estanho e paládio-prata, suportados em dois tipos de alumina, uma com sódio e outra praticamente sem este elemento, e em dióxido de titânio.

Análises de espectroscopia eletrônica UV-Vis das soluções utilizadas mostraram a presença da espécie PdCl_4^{2-} na solução de PdCl_2 , de espécies Sn(IV) na solução ácida de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e espécies Sn(II) na solução alcoólica deste mesmo sal, o que evidenciou o efeito redutor do meio alcoólico (etanol). A observação de diferentes complexos Pd-Sn nas soluções ácida e alcoólica com excesso de estanho também foi atribuída ao mesmo efeito.

Os sólidos obtidos após as etapas de impregnação e secagem foram analisados por espectroscopia UV-Vis-NIR no modo reflectância difusa. A identificação da espécie PdCl_4^{2-} na superfície dos sólidos revelou a existência de interações iônicas entre o precursor e os suportes. A natureza das espécies $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ foi relacionada com as propriedades ácido-básicas dos suportes e das soluções usadas para impregnação. O tamanho das partículas metálicas, após a etapa de redução, foi relacionado ao nível de interação entre estas espécies e os suportes.

3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

Esta etapa teve como objetivo o conhecimento das características essenciais dos catalisadores preparados, para posteriormente compreender melhor os seus desempenhos nas reações químicas. Estas características compreendem desde a morfologia do suporte até a composição e estrutura da superfície catalítica, em escala microscópica.

Os métodos de caracterização utilizados foram selecionados com base na aplicabilidade da técnica para catalisadores em pó, no acesso ao equipamento ou viabilidade da montagem de uma aparelhagem específica. O texto a seguir é subdividido em função da propriedade estudada.

3.1 Natureza das fases

Os átomos que constituem os sólidos preparados estão agrupados ou organizados para formar um certo número de fases, amorfas ou cristalinas, que dependem da natureza dos materiais inicialmente empregados, bem como dos tratamentos sofridos ao longo do processo de preparação.

Uma primeira caracterização das mesmas foi feita por difração de raios-x (XRD), técnica bastante conhecida, que fornece uma análise média global da sua natureza. Em seguida, foram realizados ensaios de redução termo-programada (TPR), técnica também já bem conhecida, que apresenta uma grande sensibilidade na detecção de pequenas transformações nos sólidos, pois mede a reatividade (reduzibilidade) dos mesmos, podendo identificar interações e em alguns casos confirmar a formação de compostos ou ligas.

3.1.1 Difração de raios-x

Parte experimental

As análises foram realizadas num aparelho Siemens D500, onde a radiação $\text{CuK}\alpha$ difratada foi selecionada por um monocromador de grafite. As medidas de intensidade foram feitas com um contador de cintilação do tipo MIN. Os dados foram coletados num computador IBM e analisados com o programa Socabim Diffract-At.

Os catalisadores foram analisados na forma calcinada e reduzida, conforme o procedimento descrito no capítulo anterior, sem qualquer tratamento adicional.

Resultados

Em primeiro lugar, foram realizadas análises dos suportes utilizados, sendo identificadas as fases α e γ - Al_2O_3 presentes na primeira alumina (S-01), apenas a fase γ - Al_2O_3 na segunda (S-02), e a fase anatase com traços da fase rutilo presentes no terceiro suporte (S-03).

Quanto aos catalisadores, foi feita uma primeira análise após a etapa de calcinação. Foi identificada a fase óxido de paládio(II) nos catalisadores que continham Pd, não claramente para dois catalisadores que usaram o suporte S-02, CAT07 e CAT08, porque esta alumina apresenta bandas largas, características de estruturas microcristalinas ou amorfas, que podem mascarar os picos das fases metálicas, principalmente quando se usam baixos teores de metais.

Nos dois catalisadores que continham prata, mesmo o que usou o suporte acima, foi possível a identificação da fase PdO. Nestes, foram vistos picos bem definidos da fase Ag_2O , e também da fase metálica Ag, mostrando que, mesmo calcinando a 500°C , a prata não foi totalmente oxidada, ou a fase óxido formada apresenta uma certa instabilidade.

Quanto ao estanho, foi identificada, quando possível, a fase óxido de estanho(IV), SnO_2 , o que está de acordo com a estabilidade termodinâmica. Não foram detectadas outras fases com estanho, indicando que, dentro do limite de detecção desta técnica, praticamente todo o estanho ficou no estado tetravalente após a calcinação.

Após a etapa de ativação (redução), a mesma análise de difração de raios-x mostrou a presença de paládio metálico em todos os catalisadores que continham Pd, salvo nos catalisadores CAT02 e CAT08, pois não ficou clara a sua presença. Nestes, e apenas nestes, foi detectada a presença da fase metálica Pd_2Sn , dado que consideramos importante para explicar seu futuro desempenho catalítico.

A tabela 3.1 a seguir mostra resumidamente as fases identificadas nos catalisadores reduzidos, mostrando também o diâmetro estimado dos cristalitos que compõem as fases metálicas, calculados pela lei de Scherrer, como será discutido na seção 3.4 deste capítulo.

As figuras 3.1 a e b também mostradas a seguir apresentam, como exemplo, os difratogramas obtidos para alguns catalisadores. A primeira refere-se ao CAT01C, onde podem ser vistos os picos característicos das fases α e γ alumina, e claramente os picos atribuídos à fase metálica identificada, Pd.

Tabela 3.1- fases observadas por difração de raios-x para os catalisadores reduzidos

Catalisador	Ângulo (2θ) observado	Fase metálica identificada	d _p (nm)*
CAT01C	40°	Pd (111)	10,8
	46,5°	Pd (200)	7,7
	82°	Pd (311)	9,3
CAT02	39°	Pd ₂ Sn (301)	6,8
	42,5°	Pd ₂ Sn (311)	17,4
	75°	Pd ₂ Sn (241)	5,8
CAT03	39°	Pd ₃ Sn ou Pd	6,1
	46°	n.i. (Pd)	-
	80°	n.i.	-
CAT04	40°	Pd (111)	2,8
	46,5°	Pd (200)	2,3
	82°	Pd (311)	2,0
CAT05	38°	Ag (111)	35,0
	40°	Pd (111)	28,7
	44,5°	Ag (200)	40,3
	46,5°	Pd (200)	29,0
CAT06	26,5°	SnO ₂ (110)	125,0
	52°	SnO ₂ (211)	50 a 110
CAT07	40°	Pd (111)	6,1
	47°	Pd	-
CAT08	39°	Pd ₂ Sn (301)	7,5
	42°	Pd ₂ Sn ou Pd	7,0
	46,5°	Pd ₂ Sn (320)	4,7 a 6,9
CAT09	32°	n.i.	22,5
	38°	Ag (111)	17,3
	39°	n.i.	-
	44,3°	Ag (200)	16,2
	45,5°	n.i.	-
CAT10	40°	Pd (111)	79,0
	46,5°	Pd (200)	71,0
	68°	Pd (220)	47,0

n.i. = não identificada

* seção 3.4 deste capítulo

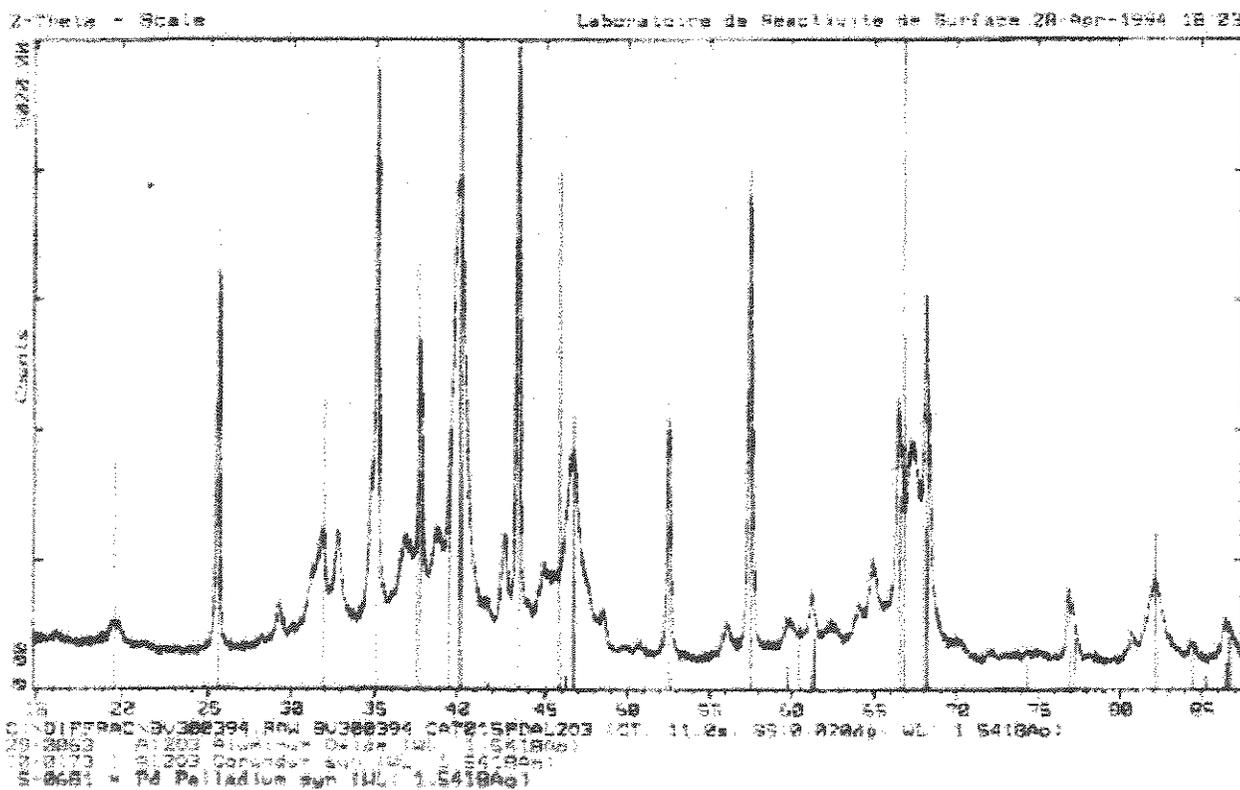


Figura 3.1a - Difratoograma do Catalisador Reduzido CAT01

Na segunda figura, 3.1 b, são mostrados os difratogramas superpostos dos catalisadores CAT02 (Pd-Sn via ácida), CAT03 (Pd-Sn via alcoólica) e do suporte usado em ambos, S01, onde vê-se a presença da liga Pd₂Sn apenas para o primeiro.

Foi considerada como possível, mas não certa, a presença da fase Pd₃Sn nos catalisadores CAT03 e CAT04, além do paládio metálico.

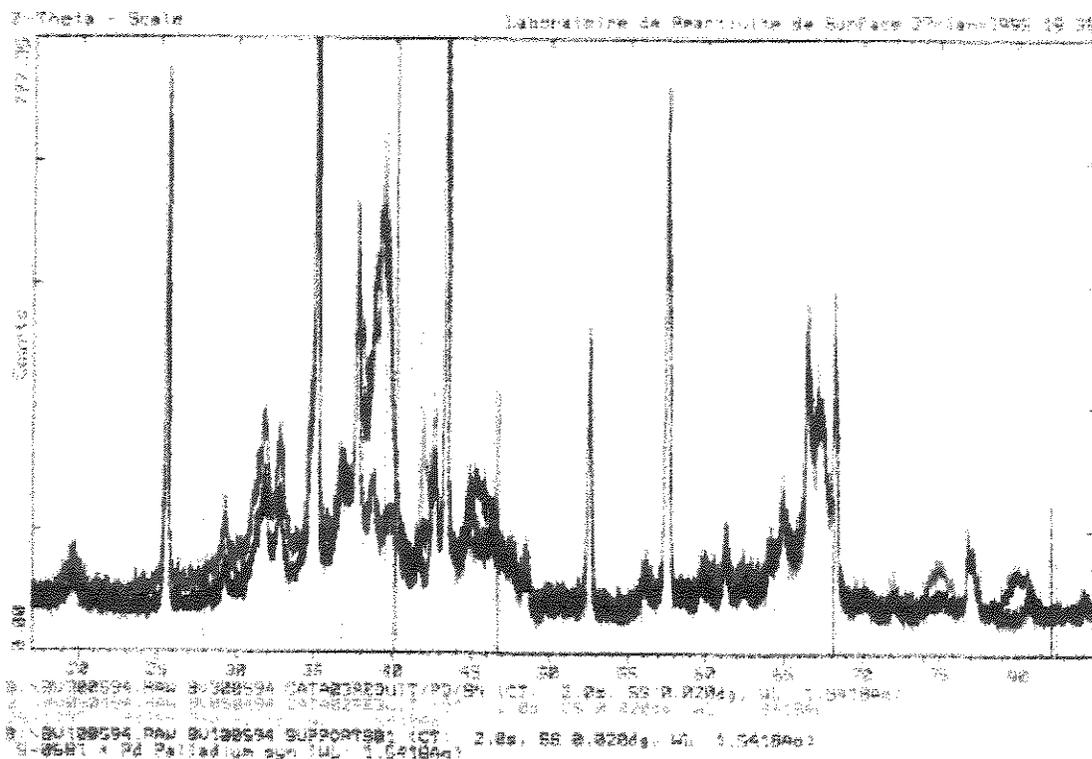


Figura 3.1b - Difratogramas superpostos dos catalisadores reduzidos CAT02 (Pd-Sn via ácida), CAT03 (Pd-Sn via alcoólica) e do suporte S01 (alumina $\alpha+\gamma$)

Nos dois catalisadores que contêm prata, após a redução, apenas no suportado na alumina com baixo teor de sódio (CAT05) foi identificado o paládio e também detectada a presença de prata metálica, indicando que as fases podem estar segregadas.

No outro, suportado na alumina que contém um teor de sódio de 0,35% em peso, (CAT09), foi detectada a prata metálica e uma fase não identificada, caracterizada por bandas entre as posições normais dos picos de Pd e Ag, o que pode significar a formação de compostos ou ligas Pd-Ag, mas não encontrou-se dados de difração dos mesmos.

No catalisador que só contém estanho, CAT06, foi identificada a fase óxido de estanho(IV), mesmo após redução. Se houver estanho metálico, ou outras fases de estanho(II), devem estar presentes em pequena quantidade, o que dificulta sua detecção por esta técnica.

Como esta mesma fase (SnO_2) não foi identificada nos demais catalisadores após a redução, isto significa que, primeiro o estanho sozinho é difícil de ser reduzido, e segundo, a presença de paládio nos catalisadores facilita sua redução, formando ou não fases intermetálicas.

Uma última observação ainda sobre estas análises é que não foram observadas alterações na estrutura dos suportes após a redução, mesmo para o óxido de titânio(IV).

3.1.2 Redução termo-programada

Parte experimental

Foi construída uma aparelhagem semelhante a descrita por Delannay (1984), com controle mássico eletrônico de fluxo tanto no canal de medida ($3\% \text{H}_2 / \text{N}_2$) como no de referência (N_2), e continha ainda como novidade o uso de uma válvula de seis vias que ao mesmo tempo selecionava o fluxo para medida (passando ou não pelo reator) e eliminava a água formada na redução, pois continha peneira molecular 5A no interior do seu volume de injeção ('loop'). Isso tornou o sistema bastante compacto, com o mínimo de volume 'morto', o que gera uma melhor resposta do detector de condutividade térmica. Foram sempre analisados 100mg de cada catalisador, previamente calcinados conforme descrito no capítulo anterior.

Resultados

A figura 3.2 a seguir mostra os termogramas obtidos para os seis primeiros catalisadores, que usam como suporte a alumina S-01 (baixo teor de sódio):

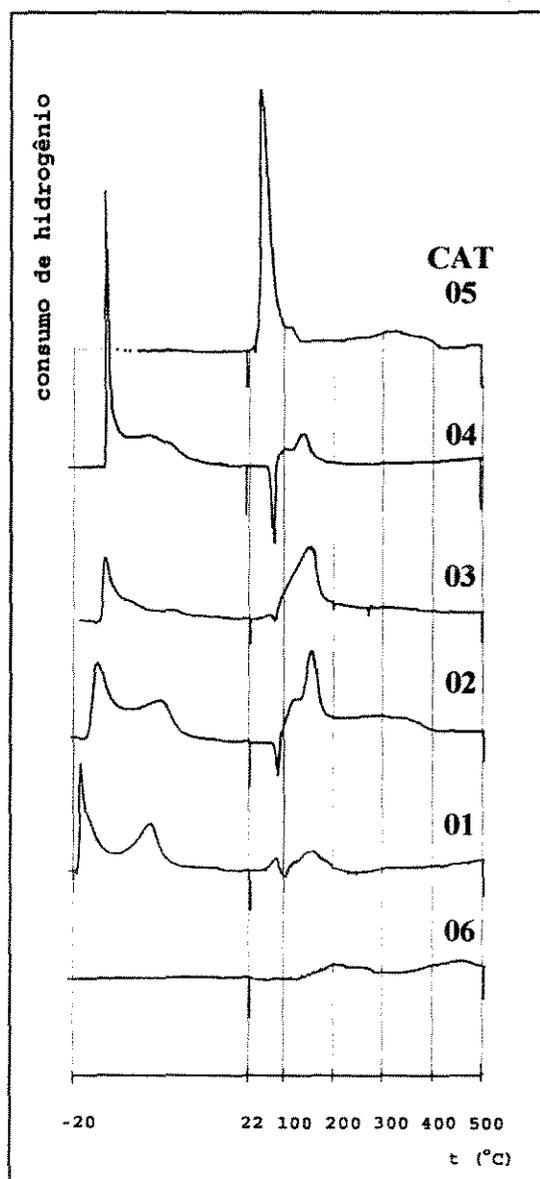


Figura 3.2 - Termogramas dos catalisadores suportados na alumina S01

Estes resultados dão informações adicionais interessantes sobre as fases presentes, como por exemplo, o fato que a presença da prata (CAT05) causa interações com o paládio, de modo que o mesmo não mais se reduz em temperaturas sub-ambientes, como nos demais catalisadores.

Também existem informações que coincidem com as anteriores, ou seja, o catalisador que só contém estanho (CAT06), é muito resistente a redução, pois exhibe um baixo consumo de hidrogênio em relação aos demais.

Sabe-se que o paládio pode exhibir termogramas complexos em análises de TPR, pois o mesmo absorve facilmente hidrogênio, e forma fases hidretos α e β , que se decompõem a medida que se eleva a temperatura. Por isso é que observamos em quase todos os termogramas um pico negativo de consumo de hidrogênio, ou seja, aparecimento ou geração do mesmo, sendo bem intenso no CAT04, que foi atribuído a decomposição do β -PdH. Este pico não existe no CAT06, obviamente porque o mesmo não contém paládio, e no CAT05, porque como a presença da prata deslocou a formação da fase metálica de Pd para temperaturas superiores a ambiente, ou formou uma nova fase bimetálica, não existem mais, termodinamicamente, condições de formação da fase hidreto.

Uma observação também importante é que a presença de estanho em pequena quantidade, em relação aos demais catalisadores, no CAT04, leva a formação de uma fase metálica que se reduz mais facilmente que as demais, pois o consumo de hidrogênio após a temperatura ambiente é relativamente pequeno.

Além disso, o pico principal a baixas temperaturas é bem fino e definido, sugerindo a imediata redução e formação da fase β -PdH, o que estaria coerente com o maior pico de decomposição deste hidreto, observado no mesmo.

A presença de estanho em grande quantidade, nos catalisadores CAT02 e CAT03, leva ao surgimento de interações Pd-Sn, podendo ocorrer a formação de ligas, como sugerem os picos observados em ambos os termogramas, em torno de 150°C.

Para o CAT02, certamente este pico representa a fase Pd₂Sn, identificada pela difração de raios-x. Porém, como não existe um só pico bem definido, podem existir outras fases não detectadas.

Essa liga não foi detectada nos outros dois catalisadores que contêm paládio e estanho e usam o mesmo suporte. Em um deles o teor de estanho é cinco vezes menor (CAT04), e o outro, CAT03, foi preparado por uma outra rota, impregnando o estanho por via alcoólica, o que alterou bastante o seu estado químico, conforme mostrado no capítulo precedente. Porém, neste último foi tida como possível a presença da fase Pd₃Sn, o que poderia explicar o aparecimento do pico em torno de 150°C no termograma.

Analisando os espectros dos dois catalisadores equivalentes em termos da quantidade dos metais, mas preparados por rotas distintas, CAT02, via ácida, e CAT03,

onde o estanho foi impregnado por via alcoólica, vê-se que este último, após a temperatura ambiente, apresenta apenas um pico de redução.

O efeito redutor do etanol, observado no capítulo anterior, induz o estanho a permanecer no estado Sn(II) durante a preparação do CAT03, enquanto que o mesmo fica tetravalente, que é seu estado mais estável, no CAT02. Isto então explica o maior consumo de hidrogênio exibido por este último, na região de altas temperaturas.

Alguns catalisadores apresentaram claramente dois picos de consumo de hidrogênio em baixas temperaturas. Isso sugere que existiam neles dois tipos diferentes de uma mesma fase oxidada, (provavelmente PdO, pois uma fase com estanho dificilmente se reduziria a baixas temperaturas), estabilizados diferentemente ao suporte, o que pode gerar grupos de sítios metálicos com características distintas, sobretudo o tamanho das partículas.

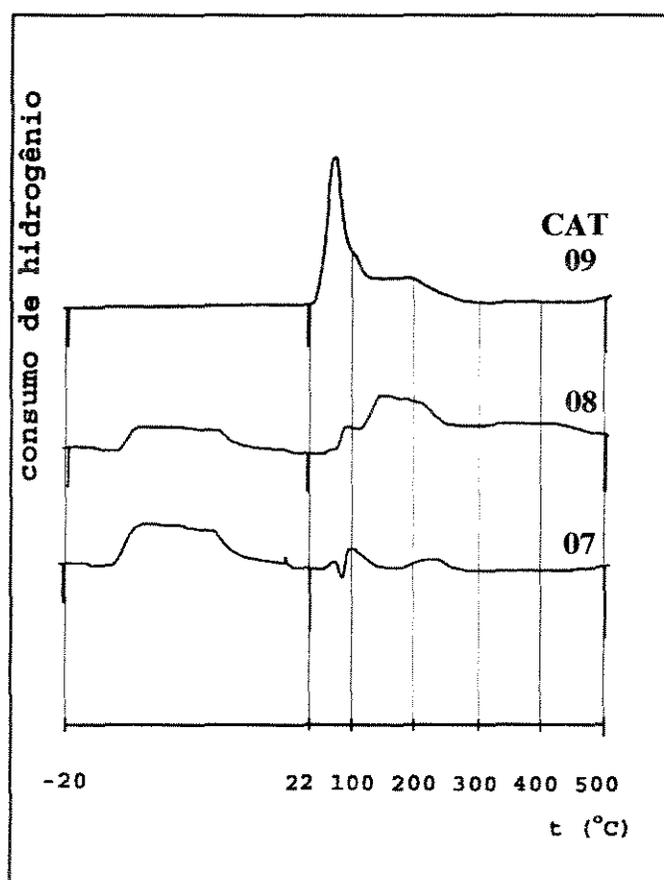


Figura 3.3 - Termogramas dos catalisadores suportados na alumina S02

Sabe-se ainda que partículas menores de uma mesma fase se reduzirão em temperaturas relativamente mais elevadas que as maiores, porque possuem maior energia superficial, ficando em equilíbrio dinâmico até que seja atingida uma temperatura suficientemente elevada para ultrapassar esta energia de ativação da redução.

A figura 3.3 mostra os termogramas dos três catalisadores preparados sobre o segundo suporte, alumina S-02, que tem um teor considerável de sódio (0,35%). De início, fica claro que as interações da fase óxido de Pd(II) são diferentes com este suporte, provavelmente mais intensas, pois os picos de consumo a baixas temperaturas são na verdade bandas que se iniciam a uma temperatura relativamente mais alta, e seu perfil indica que a redução é relativamente mais difícil.

O sódio presente na alumina pode ser o responsável pela mudança na redutibilidade observada, pois sabe-se que a densidade eletrônica do oxigênio é maior no grupo Al-O-Na do que no grupo superficial não substituído da alumina Al-O-H, conforme atestam Anderson e Boudart (1986), e essa densidade, transferida parcialmente (e indiretamente) a fase metálica, parece ser o motivo da maior dificuldade de redução.

O catalisador CAT09, que contém prata e é o equivalente ao CAT05, alterando apenas o suporte, exibiu um termograma em muito parecido com o seu similar, pois não houve consumo de hidrogênio em baixas temperaturas, indicando que houve interação de alguma natureza entre os metais Pd-Ag, em ambos os suportes usados.

Em ambos, existe um pico de redução bem definido abaixo de 100°C, que pode indicar a formação de um composto definido, ou liga, entre os metais, mas como não foi possível sua confirmação por difração de raios-x, não pode-se afirmar sua existência.

Esta interação pode ser entre os orbitais eletrônicos, onde o paládio recebe parcialmente a densidade eletrônica da prata, ficando portanto menos ávido por elétrons, o que explica a sua redução mais difícil, que só ocorre acima da temperatura ambiente.

Esta hipótese é possível primeiro porque o paládio é ligeiramente mais eletronegativo que a prata, e segundo porque detectou-se prata no estado metálico mesmo antes de ser iniciada a redução, conforme os resultados de difração de raios-x dos catalisadores calcinados, enquanto que o paládio está na forma iônica.

Também o termograma obtido para o catalisador CAT08 apresenta uma forma parecida ao seu equivalente com o primeiro suporte, CAT02, ou seja, há um pico (banda) em torno de 150°C, e também um consumo de hidrogênio até valores elevados de

temperatura. Neste catalisador também foi identificada a fase Pd_2Sn por difração de raios-x, o que reforça a análise anterior.

A figura 3.4 a seguir mostra o termograma obtido para o único catalisador preparado sobre o terceiro suporte, S-03 (TiO_2). O resultado mostra que existe uma considerável população de partículas grandes, que geram a fase hidreto, conforme indica o primeiro pico, que é na realidade a soma dos processos de redução e formação da fase hidreto, e o terceiro, que é o pico negativo, de decomposição térmica do hidreto. O segundo pico deve ser relativo a uma população de partículas menores, pois são reduzidas num segundo momento, sugerindo uma interação levemente superior com o suporte.

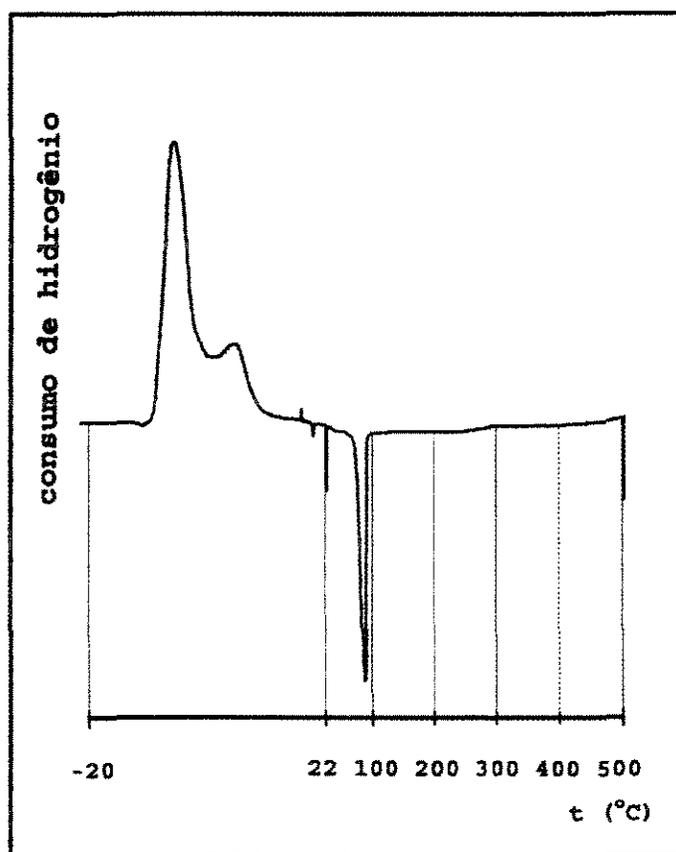


Figura 3.4 - Termograma do catalisador CAT10, suportado em TiO_2 (S03)

Porém, em termos de interação, analisando os termogramas dos três catalisadores monometálicos, podemos dizer que, na região acima da temperatura ambiente, apenas o CAT07 exibe claramente um pico em temperatura elevada, aproximadamente 200°C, o CAT01 apresenta também algum consumo, mas abaixo de 100°C, e este último catalisador não apresenta picos nesta região, contrariamente ao esperado, pois sabe-se que o óxido de titânio é propício a interações com o paládio. A explicação talvez venha do fato que este suporte sofreu um tratamento térmico de limpeza da sua superfície, conforme esclarecido no capítulo anterior. Isso significa que, entre os três, o CAT07 deverá apresentar uma maior população de partículas menores.

Foi feita também uma tentativa de quantificação de todos os termogramas obtidos, com o objetivo de verificar a coerência dos resultados.

Para tal, foi feito um teste com o mesmo procedimento para uma amostra de 4mg de óxido de cobre(II) puríssimo, sendo a área total obtida dos picos de consumo de hidrogênio usada para quantificar todos os picos observados.

A tabela 3.2 a seguir mostra os resultados obtidos por este processo, em termos de μ moles de hidrogênio, descontando as quantidades relativas a fase hidreto, e compara os valores obtidos com os valores teóricos, considerando os teores nominais, para a redução total dos óxidos de Pd(II), Ag(I) e Sn(IV) presentes, pois foram estas as principais espécies identificadas nos catalisadores calcinados.

Tabela 3.2 - Quantificação dos resultados de TPR (μ moles de H_2)

Catalisador	<t amb	β -PdH	t amb-500°C	H_2 total	H_2 teórico
01	40,40	2,20	7,86	46,06	47,0
02	33,82	1,46	54,67	87,03	141,0
03	25,78	0,91	47,90	72,77	141,0
04	41,87	4,39	12,25	49,73	56,4
05	-	-	54,49	54,49	94,0
06	-	-	10,06	10,06	94,0
07	31,63	1,83	11,15	40,95	47,0
08	18,65	-	53,75	72,40	141,0
09	-	-	54,30	54,30	94,0
10	64,72	13,35	2,38	53,75	47,0

Como pode ser visto, há uma boa concordância entre os valores apenas para os catalisadores que só contêm paládio ou paládio com estanho em baixo teor (CAT04). Para os catalisadores que contêm estanho em teor elevado, e os que contêm prata (CAT05 e 09),

os catalisadores que contêm estanho em teor elevado, e os que contêm prata (CAT05 e 09), apenas uma parte do segundo metal é reduzida (em torno de 50%). O catalisador que contém apenas estanho (CAT06) apresenta a menor taxa de redução (~10%).

Isso é coerente com os dados de difração de raios-x, onde foi visto que mesmo após redução a 500°C do CAT06 só foi detectada com segurança a fase SnO_2 , ou seja, na ausência do paládio o estanho se reduz com muita dificuldade. Além disso, se considerarmos como correto que todo o estanho presente nos catalisadores calcinados está no estado de óxido de estanho(IV), mesmo na presença do paládio a redução do estanho é difícil, pois entre 40 a 50% do mesmo permanece sem ser reduzido nestes catalisadores.

Para os que contêm prata, foi visto por difração que mesmo após a etapa de calcinação existe prata metálica, e isso obviamente explica o aparente baixo consumo de hidrogênio observado nos termogramas de TPR.

3.2 Estado químico e coordenação

A intenção ao estudar estas propriedades dos catalisadores, estado químico, que compreende principalmente a valência e os níveis energéticos eletrônicos dos átomos individualmente, e a coordenação, que pode ser descrita como o ambiente imediato de um certo átomo, foi de ter uma descrição mais detalhada da superfície catalítica.

Sabe-se que estas duas propriedades estão intimamente ligadas, pois a coordenação de um átomo é relacionada a natureza da fase a qual ele pertence e o estado químico é influenciado pelo seu ambiente. Elas foram estudadas, durante as etapas de preparação, por análises de espectroscopia na região ultravioleta-visível e infra-vermelho próximo, já discutidas no capítulo anterior. Agora, serão apresentados os resultados do seu estudo para os catalisadores reduzidos, onde usou-se as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS), espectroscopia Mössbauer, para os cinco catalisadores que contêm estanho, e a espectroscopia infra-vermelho do monóxido de carbono adsorvido.

3.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x

Esta técnica baseia-se num efeito fotoelétrico, quando fótons emitidos por uma fonte (anodo de raios-x, no caso de XPS) causam uma fotoionização dos átomos da amostra, sendo expelidos elétrons tanto dos níveis de valência como internos. Estes elétrons são expelidos com uma certa quantidade de energia cinética, que é igual a energia do fóton incidente subtraída da energia de ligação do nível eletrônico considerado:

$$E_K = h\nu - E_b$$

Assim, através da medida da energia cinética dos elétrons expelidos, determina-se os níveis energéticos eletrônicos mesmo das camadas mais internas, permitindo a identificação, determinação do estado químico, e em alguns casos a coordenação e quantificação dos elementos presentes.

Como esta técnica tem um alcance, em termos de profundidade, de apenas algumas camadas atômicas, as informações obtidas podem ser consideradas como representativas da superfície catalítica.

Parte experimental

Os dados de XPS foram obtidos num espectrômetro marca Surface Science Laboratory, modelo SSX-100, com fonte de raios-x monocromática Al K_{α} (1486,6eV), operando sob vácuo de $5 \cdot 10^{-9}$ torr. A superfície analisada típica foi de $(600\mu\text{m})^2$, e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, em torno de 21°C.

As amostras foram pré-reduzidas conforme citado no item 2.3, e mantidas sob vácuo até o momento de serem colocadas no aparelho, uma vez que o mesmo não possuía acessórios para tratamento "in situ".

Resultados

Durante os ensaios realizados, ocorreram problemas de cargas diferenciais na superfície, o que já era esperado pois os suportes usados não são condutores elétricos, e tentou-se compensar este problema com um canhão auxiliar de elétrons, ajustando-o entre 5,1 a 6,5eV. Mesmo assim, nem sempre foi obtida a sensibilidade desejada.

O referencial energético foi tomado como a linha 1s do carbono, 284,5eV, uma vez que o mesmo já estava presente nas amostras, em pequena quantidade, porém detectável.

Para todos os nove catalisadores suportados em alumina, foram encontradas as energias de ligação dos orbitais 1s do oxigênio como 530,9eV e dos orbitais 2p do alumínio como 74,0eV, ambos os valores característicos destes elementos formando α ou γ -alumina, o que corresponde a realidade. Para o último catalisador, suportado em óxido de titânio, foram encontradas também as energias de ligação Ti 2p_{3/2} igual a 458,6eV e O 1s a 529,7eV, também características deste óxido.

Linhas 3d_{5/2} do Paládio

Em todos os catalisadores que continham paládio foi detectada uma componente 3d_{5/2} com energia de ligação em torno de 335,3eV, o que significa paládio no estado metálico.

Porém, para o CAT02 e o CAT08, ambos apresentaram uma segunda componente com energia de ligação 336,6eV, que pode significar o paládio formando liga com o estanho. Infelizmente, não foi encontrada na literatura essa confirmação, mas foi visto que este valor corresponde a uma liga Pd₂Si, elemento do grupo do estanho, e por

coincidência, forma esta liga com a mesma estequiometria que a identificada por difração de raios-x nestes dois catalisadores.

Linhas $3d_{5/2}$ do Estanho

Em todos os cinco catalisadores que contêm estanho, foi encontrada uma linha com energia de ligação de 486,5eV , característica do óxido de estanho (IV), SnO_2 , provando que esta é a fase mais estável. Para o CAT06, que não contém paládio, apenas estanho, só foi detectada essa componente, não sendo visto o estanho na forma metálica. Em alguns catalisadores, como por exemplo CAT02, foi identificada uma componente menor com energia de ligação 484,6eV , característica do estanho no estado metálico.

Isto evidencia que uma certa quantidade do estanho suportado foi reduzida ao estado metálico, o que está coerente com os dados de TPR, mas não se pode eliminar a possibilidade de formação de ligas Pd-Sn, fazendo uma analogia com o trabalho de Bouwman e Biloen (1974), hipótese que é reforçada pela análise dos dados obtidos para o paládio, neste catalisador.

Linhas $3d_{5/2}$ da Prata

Para os catalisadores que contêm prata, foi determinada a energia de ligação 368,1eV para esta linha, o que corresponde a prata no estado metálico, ou participando de ligas. Nestes catalisadores, as linhas $3d_{5/2}$ do paládio indicaram a presença de paládio metálico, mas não pode-se concluir que houve formação de ligas ou compostos.

Em todos os catalisadores, sem exceção, foi vista a linha $2p_{3/2}$ do cloro com energia de ligação 199,0eV, indicando a presença constante de íons cloreto na superfície.

Quanto ao sódio, porém, só foi detectado nos catalisadores CAT07, 08, 09 e 10, através da linha 1s , com energia de 1072eV , e isso está coerente, pois a alumina usada como suporte dos demais catalisadores praticamente não contém este metal, pois ela foi assim encomendada para testar a possível influência deste aditivo no desempenho dos catalisadores.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer é a absorção ressonante de raios- γ . A emissão gama ocorre quando um núcleo sofre uma transição de um estado excitado para outro de menor energia. Se esses raios- γ encontram um núcleo do mesmo isótopo no estado de menor energia, o mesmo os absorve, excitando-se. Para esta absorção ser ressonante é preciso o casamento exato entre a energia de excitação nuclear e a energia do fóton- γ incidente. Isso é difícil, porque tanto o núcleo que emite quanto o que absorve podem recuar consideravelmente durante o processo, subtraindo da energia do fóton essa energia de recuo. Assim, ambos tem que estar fixos em redes cristalinas (estado sólido), de modo que a mais baixa energia de excitação vibracional seja maior que a energia de recuo.

Assim, existirá uma fração de átomos que emitirá e absorverá sem recuo, obtendo-se linhas com largura muito estreita, para certos elementos, de tão alta resolução, que uma mínima mudança na energia de excitação, causada por exemplo por interação do núcleo com os elétrons em sua volta, é suficiente para destruir a ressonância.

A ressonância é restabelecida por uma pequena quantidade de energia δE , produzida por um efeito Doppler, impondo-se uma pequena diferença de velocidade relativa entre o emissor e o absorvedor. A detecção da radiação que não foi absorvida, versus a energia necessária de modulação, normalmente expressa em termos de velocidade relativa, forma o espectro Mössbauer. Se o isótopo da fonte e da amostra estiverem em 'ambientes' químicos idênticos, os seus níveis energéticos nucleares serão idênticos e a ressonância ocorrerá com velocidade relativa nula.

Diferentes 'ambientes' ou estados químicos, contudo, provocarão diferentes perturbações nos níveis nucleares, observando-se mudanças na ressonância Mössbauer, que podem ser agrupadas em três classes, segundo Dumesic e Topsoe (1977), e que vão gerar os diferentes espectros observados: (1) deslocamento químico do isômero, δ , oriundo da interação coulômbica entre a carga nuclear num volume finito e a densidade eletrônica presente neste mesmo volume; (2) decomposição quadrupolar, ΔE_Q ou Δ , oriunda da interação do momento quadrupolar do núcleo com o gradiente do campo elétrico, no núcleo e (3) interação magnética hiperfina, que vem da interação entre o dipolo magnético nuclear com o campo magnético presente no núcleo.

A primeira resulta no deslocamento dos níveis nucleares, e, por exemplo, átomos com diferentes estruturas eletrônicas vão apresentar picos de ressonância em diferentes

velocidades. A segunda implica na remoção parcial da degenerescência dos níveis nucleares, possibilitando diversas ressonâncias, ou seja, vários picos no espectro. A terceira remove completamente as degenerescências, permitindo todas as transições, gerando um espectro com vários picos simétricos.

O estanho, usado em cinco dos catalisadores preparados, é, junto com o ferro, um dos poucos elementos adequados ao uso desta técnica, fato que gerou sua escolha para caracterizá-los.

Parte experimental

As análises foram realizadas num espectrômetro Mössbauer do tipo padrão, a aceleração constante, constituído de (1) uma fonte de 10mCi de CaSnO_3 , (2) um absorvedor, ou seja, 500mg da amostra depositada entre duas folhas de 'captom', (3) um vibrador e um gerador de movimentos, permitindo variar a velocidade da fonte em relação ao absorvedor, (4) um detector, constituído de um cintilador de sódio fino e (5) um analisador multicanais, que estoca o número de sinais correspondentes a cada intervalo de velocidade, cuja abertura é sincronizada com a variação da própria.

As amostras foram pré-reduzidas conforme citado no item 2.3, e mantidas sob vácuo até o momento de serem colocadas no aparelho, uma vez que o mesmo não possuía acessórios para tratamento "in situ". As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, sendo a fonte mantida a 4,2K.

Foram analisados os cinco catalisadores que contêm estanho, o CAT02, com cerca de 5% de Pd e 5%Sn, preparado por via ácida, o CAT03, com teores iguais, mas que sofreu a impregnação do estanho por via alcoólica, o CAT04, que contém 5% de Pd e 1% de Sn, o CAT06, que só contém estanho (~5%), e o CAT08, que foi preparado igual ao CAT02, mas usando a alumina com sódio, S02.

Os dados assim obtidos foram tratados e interpretados com ajuda de computadores, usando um programa que realiza as seguintes etapas: linearização dos dados experimentais, cálculo de um espectro teórico por adição de Lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, ajuste por mínimos quadrados do espectro calculado ao experimental, e impressão dos parâmetros ajustados e saída gráfica dos espectros experimentais e ajustados.

Resultados

A figura 3.5 a seguir mostra os espectros obtidos para os cinco catalisadores analisados, após a etapa de calcinação, e apresenta também um espectro do óxido de estanho(IV) puro, para efeito de comparação.

A tabela 3.3, também a seguir, mostra os parâmetros extraídos da análise destes espectros, onde : δ é a mudança química do isômero, Δ a decomposição quadrupolar, Γ a largura das raias e χ^2 o desvio padrão dos resultados ajustados.

Tabela 3.3 - Parâmetros Mössbauer para os catalisadores calcinados

Catalisador	δ	Δ	Γ	χ^2	Interpretação proposta	%Sn
CAT02	-0,08	0,562	0,91	0,98	SnO ₂	96
	0,156	0,892			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	4
CAT03	-0,001	0,528	0,88	1,0	SnO ₂	66
	0,027	0,812			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	34
CAT04	-0,037	0,530		1,0	SnO ₂	60
	0,017	0,654			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	40
CAT06	-0,05	0,46	0,98	1,35	SnO ₂	60
	0,03	0,62			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	40
CAT08	-0,00	0,46	0,94	1,0	SnO ₂	66
	0,03	0,994			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	34
SnO ₂	0,00	0,544	0,99	0,74	Padrão	100

(δ e Δ são expressos em mm / s)

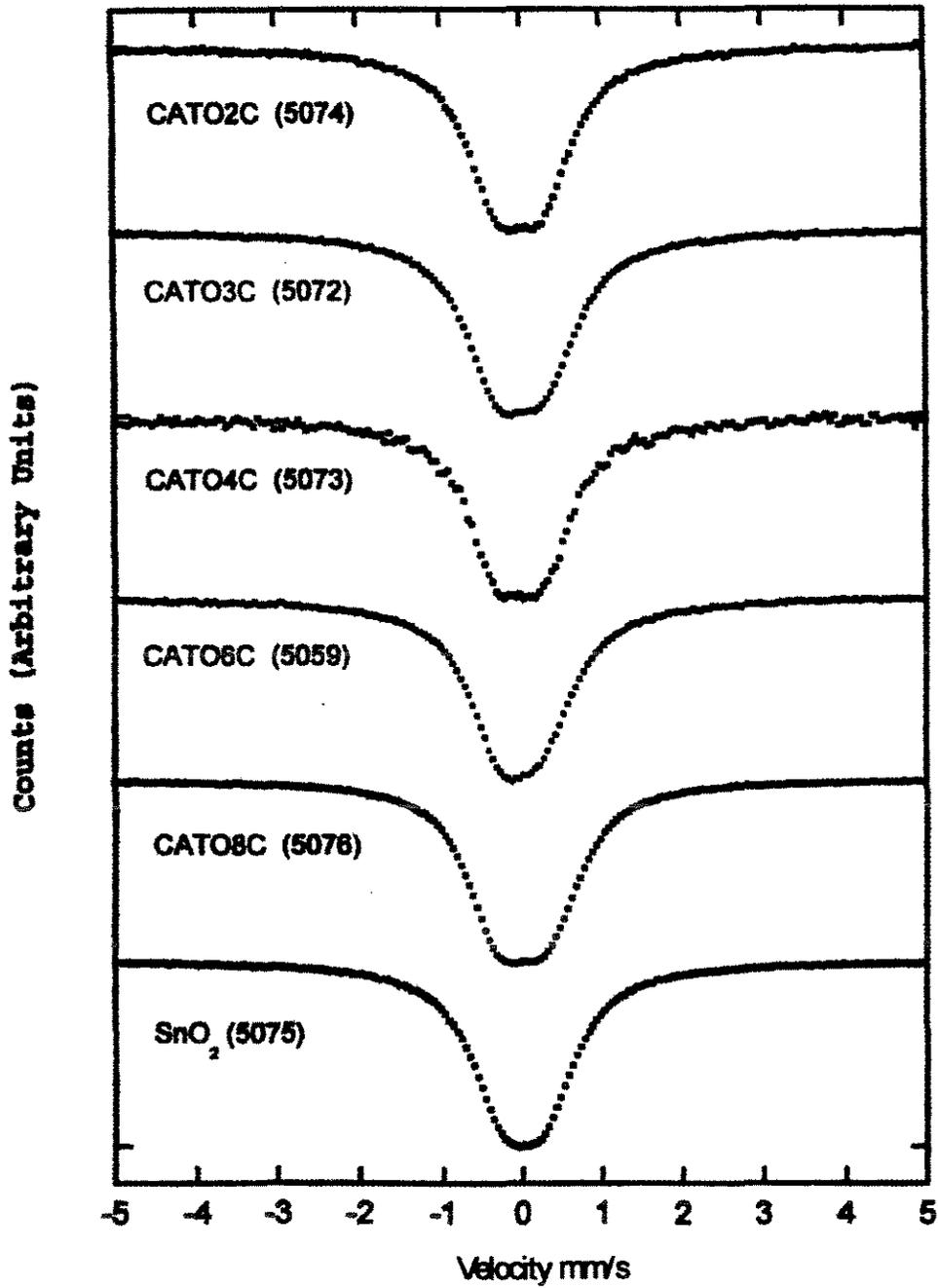


Figura 3.5 - Espectros Mössbauer dos catalisadores calcinados

Estes resultados são concordantes com os anteriores, de difração de raios-x, que mostraram a presença do óxido de estanho(IV), que é a fase oxidada mais estável do estanho.

Porém, a técnica de espectroscopia Mössbauer mostrou que existem de fato duas espécies distintas do óxido, uma praticamente igual ao óxido mássico, e outra que foi interpretada como sendo o mesmo óxido, modificado, menos simétrico.

Esta modificação pode ser devida a interação com o suporte, alumina, podendo formar um aluminato, ou a efeitos de superfície, como o tamanho das partículas, ou poliedros deformados.

Após a etapa de redução, conforme descrito no item 2.3, os catalisadores apresentaram espectros distintos, que são mostrados na figura 3.6 a seguir, evidenciando as diferentes espécies de estanho presentes.

Estas espécies refletem os diferentes modos como cada catalisador foi preparado, desde o instante inicial. As diferenças praticamente não foram visíveis na forma calcinada dos mesmos, porque as interações definitivas só se processam quando as fases estão no estado metálico.

A tabela 3.4 também a seguir mostra os parâmetros Mössbauer extraídos da análise destes espectros, com a interpretação sugerida.

Tabela 3.4 - Parâmetros Mössbauer para os catalisadores reduzidos

Catalisador	δ	Δ	Γ	χ^2	Interpretação proposta	Estado Químico	%Sn
CAT02	0,018	0,396	0,87	0,97	SnO ₂	IV	20,1
	0,045	0,848			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	IV	21,8
	1,26	-			solução PdSn	0	27,5
	1,92	-			liga PdSn	0	30,6
CAT03	0,075	0,290	0,87	0,86	SnO ₂	IV	9,2
	0,075	0,824			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	IV	23,2
	1,281	-			solução PdSn	0	17,4
	1,747	-			liga Pd ₃ Sn	0	45,6
	2,265	-			?	II	3,2
	2,618	1,214			?	II	1,4
CAT04	-0,06	0,374	0,80	0,96	SnO ₂	IV	23,0
	0,045	0,898			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	IV	16,2
	1,48	-			?	0	38,8
	1,73	-			liga Pd ₃ Sn	0	22,0
CAT06	-0,012	0,47	0,82	0,89	SnO ₂	IV	63,7
	0,00	0,866			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	IV	32,3
	1,25	-			?	0	1,6
	2,2	-			?	0	1,5
	3,455	1,278			SnCl ₂ .2H ₂ O ou SnAl ₂ O ₄	II	0,8
CAT08	0,075	0,472	0,80	0,94	SnO ₂	IV	34,9
	0,083	1,018			SnO ₂ ou SnAl ₂ O ₅	IV	21,2
	1,239	-			solução PdSn	0	17,3
	1,942	-			liga PdSn	0	19,0
	2,434	-			?	II	4,4
	3,487	1,182			SnCl ₂ .2H ₂ O ou SnAl ₂ O ₄	II	3,2
SnO ₂	0,00	0,544	0,99	0,74	Padrão	IV	100

(δ e Δ são expressos em mm / s)

Como pode ser visto, uma parte considerável do estanho mantém-se na forma oxidada, sobretudo no catalisador que não possui paládio, CAT06, dado que está totalmente concordante com os resultados de redução termo-programada.

O grau de redução do estanho presente nos catalisadores, 58,1% para o CAT02, 67,6% para o CAT03, 60,8% para o CAT04 , 3,9% para o CAT06 e 43,9% para o CAT08

confirma, de modo geral, a quantificação dos dados de TPR, e reafirma a dificuldade de redução do estanho na ausência do paládio, como esperado.

Do mesmo modo que para os catalisadores calcinados, o estanho tetravalente é encontrado em duas formas distintas, uma como o óxido SnO_2 semelhante ao mássico, e uma outra forma modificada, como foi dito, ou ainda aluminato de estanho.

A fração do estanho que se reduz, como pode ser visto na tabela, está em interação com o paládio, no estado de oxidação zero, formando uma fase chamada de solução sólida PdSn, ou ligas PdSn e Pd_3Sn . Existem também traços de compostos bivalentes, como cloreto remanescente, por exemplo, mas não foi visto estanho metálico livre na superfície.

A fase chamada de solução PdSn foi assim denominada porque não coincide com nenhum parâmetro das ligas entre Pd e Sn que já foram estudadas por outros autores, e seus parâmetros Mössbauer estão mais próximos das soluções sólidas com razões atômicas Pd/Sn maiores que 5, conforme mostraram Cordey Hayes e Harris (1967).

Este trabalho foi a principal referência usada na identificação das ligas mostradas na tabela 3.4, uma vez que os autores apresentaram uma relação linear entre a composição atômica de estanho nas diversas ligas e o deslocamento químico do isômero.

Em relação as ligas identificadas, existem resultados concordantes entre os de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer, como a existência da liga Pd_3Sn , que foi tida como provável pela primeira técnica citada, e confirmada por esta última, mas, quanto aos catalisadores CAT02 e CAT08, existem discordâncias quanto a estequiometria da liga observada : por raios-x, foi identificada a liga Pd_2Sn nos dois catalisadores, enquanto que a análise dos espectros Mössbauer indicou a presença da liga PdSn em ambos.

Estas discordâncias podem ter ocorrido em função do tratamento dos dados experimentais. Por exemplo, os 'dupletos', como os atribuídos a liga citada, apresentam uma assimetria, devido a anisotropia do fator Lamb-Mössbauer (efeito Karyagin-Goldanskii, KGE), que pode ocorrer na superfície, sobretudo para partículas altamente dispersas. Mesmo considerando o espectro como composto por várias linhas simples, e tomando os resultados com desvio padrão, χ^2 , igual ou menor a unidade, podem ocorrer falhas, por causa do efeito citado e também porque existe uma decisão pessoal inicial, baseada na forma exibida pelo espectro.

Mesmo assim, os resultados concordam totalmente no que diz respeito à principal conclusão : a fração reduzida do estanho está em forte interação com o paládio presente nos diversos catalisadores.

3.2.3 Espectroscopia infra-vermelho do monóxido de carbono adsorvido

A espectroscopia infra-vermelho é uma das técnicas mais usadas na determinação da natureza dos sítios de adsorção e da estrutura de espécies adsorvidas na catálise heterogênea.

O estudo dos espectros de vibração de moléculas sondas adsorvidas, principalmente o monóxido de carbono, tem despertado um grande interesse desde o trabalho pioneiro de Eischens e colaboradores (1954), pois de uma maneira relativamente simples pode-se obter informações valiosas que permitem uma melhor compreensão dos fenômenos da superfície catalítica.

O CO é uma excelente sonda eletrônica porque a frequência de vibração da ligação entre o carbono e o oxigênio, ν_{CO} , é muito sensível a densidade eletrônica do sítio de adsorção. A molécula de CO é um doador σ e um receptor π , conforme sua estrutura de orbitais moleculares, e o deslocamento da frequência de vibração do monóxido adsorvido em relação ao valor observado para o gás, 2143 cm^{-1} , depende das contribuições respectivas σ e π a ligação metal-carbono.

Se o metal está sob forma iônica, por exemplo, o caráter doador σ do CO tende a predominar, e como o orbital doador é ligeiramente antiligante, ν_{CO} se desloca para números de onda mais elevados, da ordem de até 2200 cm^{-1} .

Se a forma reduzida do metal é predominante, é a retrodoação π que predomina, ocorrendo uma diminuição de ν_{CO} , ou seja, um enfraquecimento da ligação C-O por preenchimento parcial dos orbitais antiligantes π , e conseqüente fortalecimento da ligação M-C, em relação ao caso anterior.

Este mesmo fenômeno explica em parte a diminuição de ν_{CO} com o grau de recobrimento da superfície, θ , observada por vários autores, pois o número de elétrons do metal disponíveis para a retrodoação, por molécula de CO, aumenta quando θ diminui.

O paládio apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, com distância interatômica de $2,74 \text{ \AA}$, e o diâmetro de Van der Waals da molécula do CO é de cerca de $3,5 \text{ \AA}$. Estudos teóricos das possibilidades de adsorção do CO em sítios mono ou multi-atômicos dos planos superficiais, (111), (100) e (110), mostraram que são possíveis várias situações, onde o monóxido adsorve linearmente sobre um só átomo, ou sob forma de ponte sobre dois, três ou mesmo quatro átomos superficiais, onde os sítios foram denominados L, B₂, B₃ e B₄, respectivamente, segundo a notação de Nicholas (1965).

Existe ainda um sítio denominado B_5 , envolvendo a interação do CO com quatro átomos do plano (110) e um quinto de uma camada imediatamente inferior.

No estudo citado de Eischens e colaboradores (1954), foi identificada como predominante a espécie CO ligada sob forma de ponte, ao paládio suportado em sílica, gerando bandas na região de 1820 a 1990 cm^{-1} . As diferentes sub-bandas foram atribuídas pelos autores ao CO ligado a diferentes planos cristalinos. Foi também identificada uma banda a 2060 cm^{-1} , que deslocava-se até 2090 cm^{-1} com o aumento do grau de recobrimento, atribuída ao CO linearmente ligado ao paládio, com ligação mais fraca que as espécies ponte, e independente da face exposta.

Num trabalho abrangente mais recente, Sheppard e Nguyen (1978) fazem uma revisão teórica e prática sobre o assunto, sugerindo um esquema de interpretação dos espectros. Eles atribuíram as duas bandas mais fortes a 1985 e 1955 cm^{-1} , respectivamente ao CO ligado como ponte aos planos (100) e (111) do paládio, e a cauda em baixos números de onda (entre 1930 e 1850 cm^{-1}) ao mesmo ligado ao plano (110) ou similares, e/ou planos (100) ou (111) de partículas pequenas. As bandas em torno de 2090 cm^{-1} foram atribuídas ao CO linear fracamente ligado em planos (111), e as bandas em torno de 2060 cm^{-1} foram atribuídas ao CO linear mais fortemente ligado em outros sítios, planos (110), etc. Este trabalho substanciou o trabalho original de Eischen, confirmando suas principais observações, e ainda é considerado atual, sendo usado como guia para as interpretações de espectros.

Parte experimental :

As amostras analisadas sofreram previamente o mesmo tratamento térmico já descrito, inclusive a redução, mas como foram manipuladas para a confecção de pastilhas (diâmetro 18mm, massa aproximada 35mg, 40% de transmitância), foram submetidas a um novo tratamento, consistindo de : vácuo 10^{-5} torr por 3 horas, redução sob fluxo de 100 cc/min de hidrogênio puro, de 20°C até 300°C, a 5°C/min, patamar de 30 minutos nesta temperatura, evacuação até 10^{-5} torr, que era mantida por 14 horas, para em seguida resfriar-se até a temperatura ambiente, e ter início a análise propriamente dita.

Os espectros foram obtidos por subtração, no modo absorbância, dos espectros das duas janelas de CaF_2 e da pastilha, bem como da fase gasosa não adsorvida, para cada condição de pressão de CO.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, mantida constante.

Iniciava-se com o espectro referencial das janelas sob alto vácuo, após a pastilha sob o mesmo vácuo, e em seguida admitia-se o CO na célula, primeiro a 1 torr, depois 10, 100, etc, sempre medindo, a cada pressão, os espectros da pastilha e das janelas + fase gás para posterior subtração. Assim, o espectro final obtido correspondia apenas a fase quimissorvida sobre o catalisador. O mesmo procedimento foi feito com pressões decrescentes de CO, incluindo nova etapa de vácuo a 10^{-5} torr por 30 minutos antes do último espectro.

Resultados

A figura 3.7 a seguir mostra os espectros obtidos para o catalisador monometálico CAT01, obtidos sob 1, 10 e 100 torr de pressão de CO. Vê-se claramente a presença de quatro bandas principais, uma pequena a 2160cm^{-1} (A), uma outra a 2100cm^{-1} (B), e duas largas e intensas, a aproximadamente 1995cm^{-1} (C) e 1970cm^{-1} (D), além de um ombro em torno de 1930cm^{-1} (E).

Como o CO é uma molécula pouco polar ($\mu=0,2$ Debye) e possui uma temperatura de ebulição muito afastada da temperatura ambiente, na qual foram realizados os experimentos, ($T_{\text{eb}} = 83\text{K}$), a presença de bandas de CO fisissorvido nos espectros é pouco provável, ou desprezível. Não foi vista uma só publicação que mostrasse bandas de CO adsorvido fisicamente sobre alumina.

Quanto a quimissorção, no entanto, existe a possibilidade do CO, que é uma base 'mole', interagir com os íons 'duros' Al^{3+} , acessíveis na superfície de uma alumina desidratada. Isso geraria bandas entre 2195 a 2245cm^{-1} , conforme Della Gatta e colaboradores (1976), sendo mais energética a banda quanto maior for a temperatura do pré-tratamento imposto a alumina. Para um tratamento como o usado no presente estudo, ou seja, 300°C , este tipo de quimissorção apresentaria uma banda em torno de 2195cm^{-1} .

Como a banda A detectada situa-se um pouco abaixo deste valor, acredita-se que é uma interação de natureza iônica, segundo os critérios de Sheppard e Nguyen (1978), mas não com íons alumínio, como citado acima, mas com íons Pd^{2+} remanescentes, pois conforme observou Rakai (1989), estes só são eliminados em temperaturas de redução superiores a 400°C , e sua existência pode ser explicada pela presença de íons cloro em sua vizinhança.

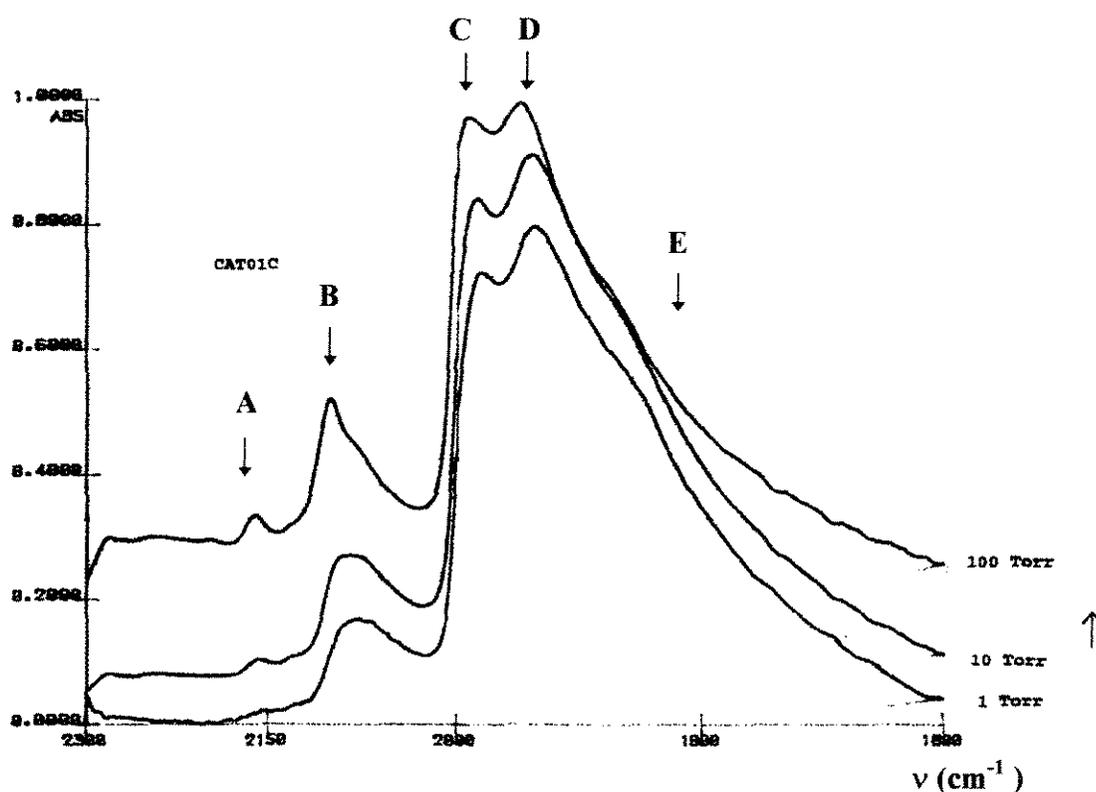


Figura 3.7 - Espectros FTIR da adsorção de CO sobre o catalisador CAT01 em pressões crescentes de 1, 10 e 100torr de CO

A banda B foi atribuída sem dúvidas a adsorção linear do CO sobre o paládio no estado metálico. A provável separação desta banda que visualiza-se com o aumento do grau de recobrimento da superfície (espectro a 100 torr) pode ser identificada, segundo Sheppard e Nguyen (1978), como a adsorção de CO em átomos metálicos com diferentes ambientes, por exemplo, diferentes planos cristalinos. Seria esperada, num metal puro, uma ordem de frequências de $(111) > (100) > (110)$, ou seja, ordem decrescente em função do número de átomos envolvidos na coordenação, no caso 9, 8, 7.

Também espera-se que a adsorção seja maior quanto menor este número, e que com o aumento do grau de recobrimento apareçam primeiro as bandas de mais baixa frequência, seguidas sucessivamente pelas de mais alta frequência, e isto foi o observado nos espectros mostrados na figura 3.7.

Para entender o significado das bandas C e D (e E), as quais sabe-se de antemão que estão na região das interações em forma de pontes, deve-se primeiro observar a figura 3.8 a seguir, onde mostra-se a mesma análise realizada em pressões decrescentes de CO.

Nota-se que a redução de pressão leva a redução de intensidade das bandas A e B, mas as bandas C, D e E mudam pouco sua intensidade, sendo que a banda D decresce mais que a C, a baixas pressões.

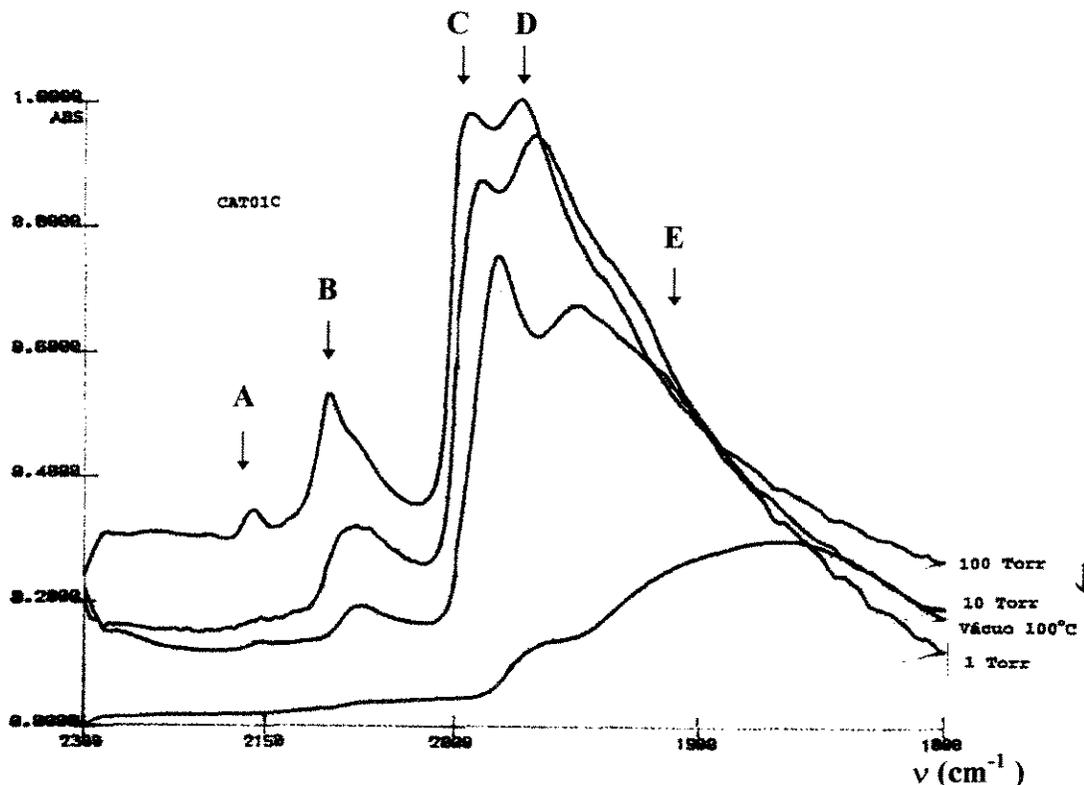
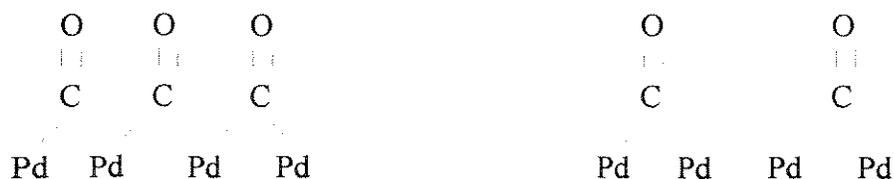


Figura 3.8 - Espectros FTIR da adsorção de CO sobre o catalisador CAT01 em pressões decrescentes de 100, 10, 1 e 10^{-5} torr de CO

Uma análise dessas informações conduz a conclusão inicial que a banda C equivale a espécies em ponte B_2 comprimidas, ou seja, carbonilas em interação direta, conforme esquema abaixo, e a banda D é devida a espécies em ponte B_2 isoladas, que apresentam uma interação relativamente mais fraca.

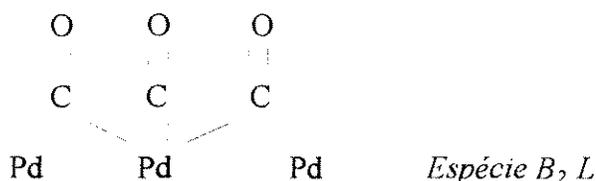


Espécies em ponte B_2 comprimidas

Espécies em ponte B_2 isoladas

Porém, uma análise mais detalhada mostra que, com o abaixamento da pressão de CO, houve um deslocamento do máximo da banda C na direção de baixas frequências, e isso foi explicado por Gelin e colaboradores (1984) como sendo a passagem de espécies

carbonila em ponte comprimidas, em interação direta com carbonilas lineares, chamadas de B_2L , conforme mostrado abaixo, para espécies em ponte comprimida. De fato, a passagem de espécies B_2L para espécies B_2 deve causar um abaixamento de frequência por supressão da interação direta com a partida da espécie L.



Quanto a banda E, que resiste mesmo após vácuo a 100°C , pode ser atribuída a uma espécie B_3 , onde a carbonila está estabilizada por três átomos de paládio metálico, mas também pode ser atribuída a espécies B_2 em sítios de baixa coordenação. De fato, as alterações de frequência com o recobrimento, também observadas por diversos autores, e sua variação com o tipo de face cristalina dificultam a identificação precisa das espécies correspondentes as bandas nesta região.

Sheppard e Nguyen (1978) citam trabalhos onde foi verificada a influência de tratamentos com CO e O_2 em diferentes temperaturas, seguidos de re-redução, correlacionando a variação de posição das bandas de adsorção de CO sobre Pd/SiO₂ com mudanças nas proporções entre os diversos planos, onde são formados cristalitos com faces bem definidas a partir de conglomerados metálicos amorfos, de tamanho similar. Também foi visto que a frequência de saturação dos tipos de planos cristalinos individuais aumenta com o diâmetro médio da face.

Portanto, teoricamente a banda E citada pode representar sítios B_2 sobre planos (110), ou planos (100) ou (111) de pequeno diâmetro, bem como sítios B_3 sobre planos (111). No presente trabalho não foi planejado, nem há interesse em aprofundar essa questão.

O catalisador CAT02, bimetálico 5%Pd-5%Sn preparado por via ácida, submetido a condições idênticas às do anterior, apresentou espectros de quimissorção de CO completamente diferentes, como pode ser visto na figura 3.9 a seguir.

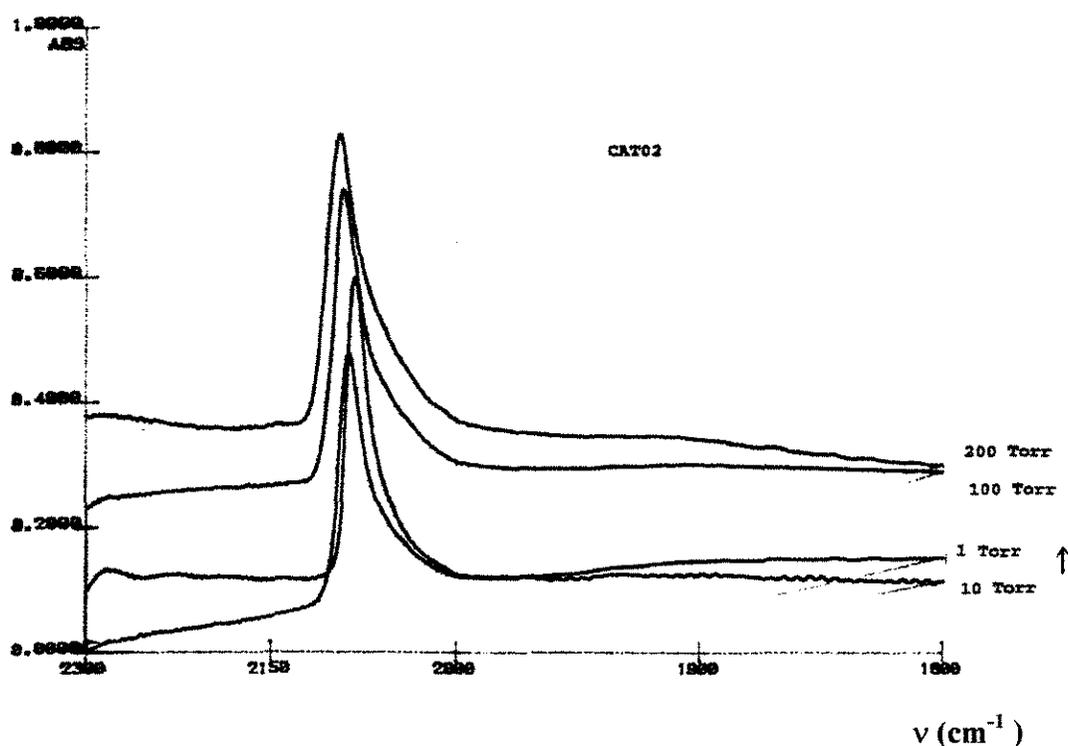


Figura 3.9 - Espectros FTIR da adsorção de CO sobre o catalisador CAT02 em pressões crescentes de 1, 10 e 100 e 200 torr de CO

Foram vistas apenas bandas na região de 2060 a 2090cm^{-1} , características de espécies linearmente ligadas ao metal, sugerindo que a presença do estanho, na quantidade e modo como foi adicionado, impede totalmente a formação de espécies em ponte.

Do mesmo modo que para o primeiro catalisador, aparentemente existem várias sub-bandas que compõem a banda observada, atribuídas a sítios lineares, mas em diferentes planos, por exemplo. Ainda em concordância com o primeiro caso, e com a literatura a respeito, nota-se que as componentes mais energéticas desenvolvem-se com o aumento do grau de recobrimento.

O mesmo experimento, realizado em pressões decrescentes de CO, cujos resultados são mostrados na figura 3.10 a seguir, mostrou um comportamento análogo ao das espécies lineares do caso anterior, ou seja, não há uma interação forte, pois há um decréscimo contínuo de intensidade da banda como um todo, com a redução da pressão de CO.

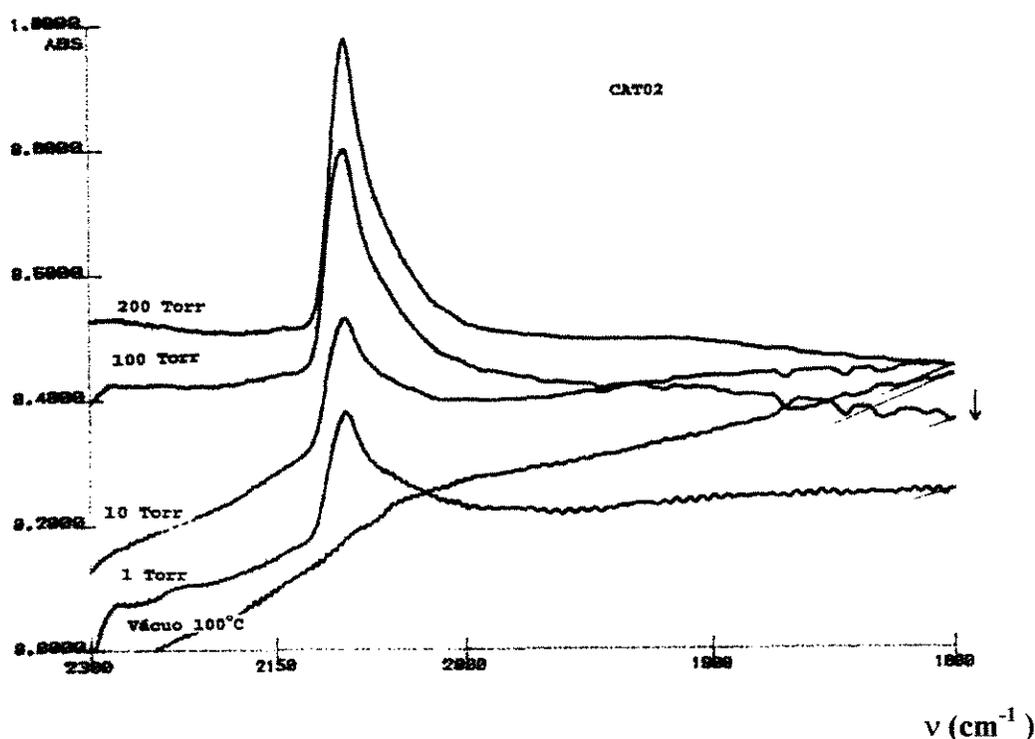


Figura 3.10 - Espectros FTIR da adsorção de CO sobre o catalisador CAT02 em pressões decrescentes de 200, 100, 10, 1 e 10⁻⁵ torr de CO

Para o catalisador CAT04, no entanto, que também contém estanho, mas numa quantidade cinco vezes menor, houve formação clara das duas espécies, lineares e ponte, como atestam os espectros apresentados na figura 3.11 a seguir, obtidos nas mesmas condições que os anteriores.

A figura 3.12 mostra os espectros para este mesmo catalisador, em pressões decrescentes de CO, mostrando que existe uma espécie ponte firmemente ligada, provavelmente do tipo B₃, pois resiste mesmo ao vácuo a 100°C.

Nota-se porém algumas diferenças marcantes entre este catalisador e o primeiro, por exemplo a relação de intensidades das bandas lineares/pontes, que é bem maior neste último. Isso sugere que o estanho, ainda que presente em menor proporção que no CAT02, mantém um efeito inibidor da formação de espécies ponte.

Outra diferença importante é que não existem nos espectros do CAT04 as bandas próximas a 2000cm⁻¹, atribuídas a espécies B₂ comprimidas, ou B₂L, em interação com

espécies lineares, vistas no CAT01. As espécies ponte neste caso são mais provavelmente B_2 isoladas, em várias faces, e talvez B_3 , no plano (111).

Este último dado é coerente com o fato que, como o estanho dificulta a formação das espécies ponte, pois elas não existem no CAT02, e existem no CAT04 em menor quantidade, relativamente ao CAT01, torna-se menos provável que existam sítios B_2 muito próximos para permitir tais interações.

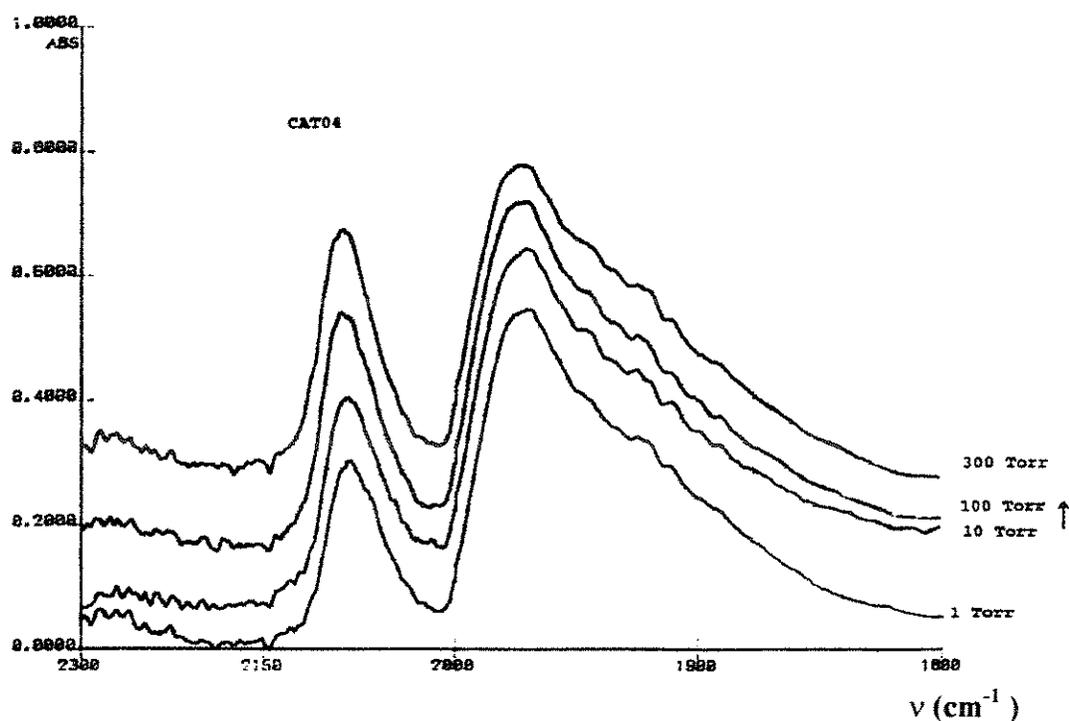


Figura 3.11 - Espectros FTIR da adsorção de CO sobre o catalisador CAT04 em pressões crescentes de 1, 10 e 100 e 300 torr de CO

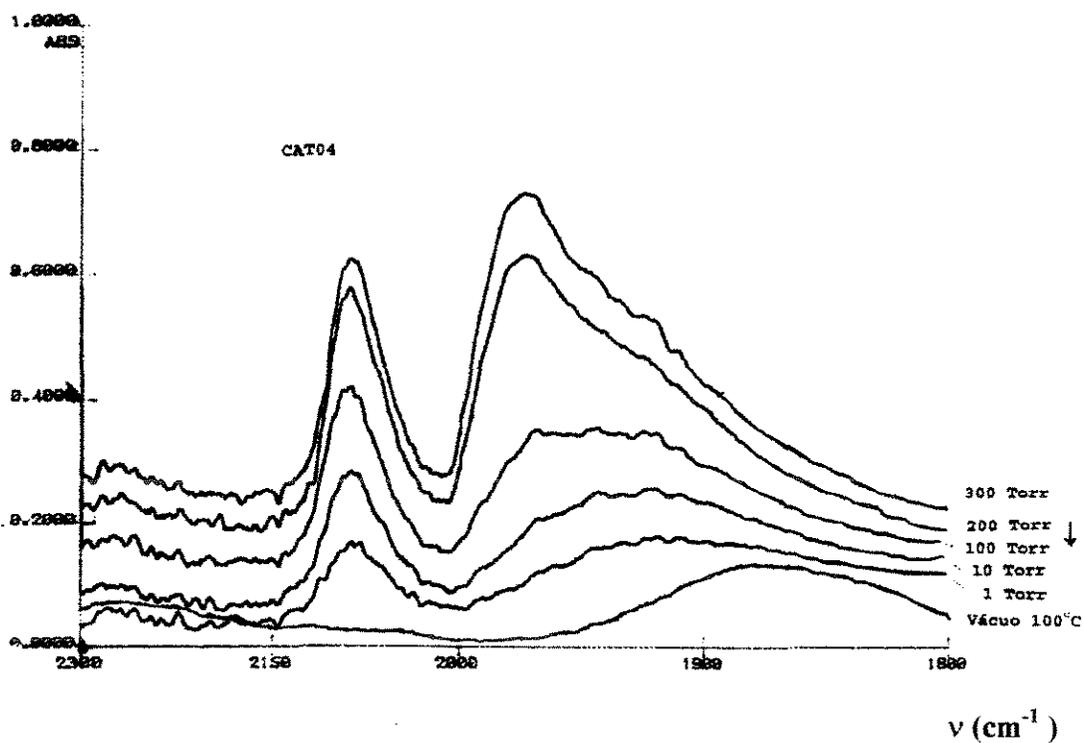


Figura 3.12 - Espectros FTIR da adsorção de CO sobre o catalisador CAT04 em pressões decrescentes de 300, 200, 100, 10, 1 e 10^{-5} torr de CO

3.3 Composição da superfície

Em todo estudo catalítico uma questão fundamental deve ser respondida : qual é a verdadeira composição da superfície dos catalisadores sólidos, e como ela difere da composição global ? Quando tenta-se correlacionar o desempenho catalítico com suas propriedades físico-químicas, o principal problema é saber até que ponto certas propriedades medidas para a massa como um todo, como difração de raios-x , composição química, estrutura eletrônica, etc, refletem o estado real da superfície. Além disso, o próprio meio reacional pode alterar a estrutura da mesma, e isso pode influenciar o desenrolar da própria reação, num processo dinâmico.

O conhecimento da composição da superfície é importante em sistemas como os que estão sendo estudados, ou seja, pequenos aglomerados metálicos suportados, porque várias possibilidades de micro-estruturas podem ocorrer, formando fases micro-cristalinas separadas, uma fase única de micro-cristais dos componentes (soluções sólidas), ou micro-cristais com a superfície enriquecida em um dos constituintes.

Infelizmente, poucas técnicas fornecem dados que se refiram exclusivamente a superfície, e que possam ser quantificados. A técnica mais indicada para tal é a espectroscopia fotoeletrônica de raios-x , XPS. Foram realizadas análises usando esta técnica para todos os catalisadores mas, como foi visto no item anterior, não foi possível a quantificação dos resultados para a estimativa da composição superficial porque os suportes usados não são condutores elétricos, o que causou problemas devido ao desenvolvimento de cargas positivas na superfície.

Assim, decidiu-se usar a técnica de microanálise de raios-x acoplada a microscopia eletrônica de transmissão por varredura (EDS-STEM), uma vez que a mesma exibiu uma ótima sensibilidade para os catalisadores analisados. Ela se baseia na detecção de fótons de raios-x característicos dos elementos, que são emitidos quando os átomos da amostra analisada voltam ao estado fundamental, após a excitação causada pela passagem do feixe eletrônico de alta energia utilizado no microscópio eletrônico de transmissão. A detecção e análise é feita num espectrômetro a energia dispersiva (EDS), cujo detector converte a energia dos raios-x característicos em pares elétrons-buracos num cristal de silício, que é posicionado bem próximo da amostra, separado por uma janela de berílio.

Esta técnica é atualmente a melhor na determinação da repartição macroscópica das espécies, como por exemplo a distribuição de composição ao longo de uma partícula do

catalisador, como também a nível microscópico, pois permite medidas de composição local com resolução espacial menor que 10 nm. Como o seu alcance máximo em termos de profundidade superficial é cerca de 20 mono-camadas atômicas, segundo Delannay (1984), os resultados destas análises podem ser considerados como uma boa estimativa da composição local da superfície dos catalisadores.

Parte experimental

As análises foram realizadas num microscópio a transmissão Jeol modelo JEM 100CX II, , com canhão eletrônico de 100keV, equipado com módulo de varredura (STEM) e espectrômetro de emissão *x* Link modelo AN10000.

Cada amostra, fornecida no estado reduzido e sob forma de pó bem fino, era dispersa em etanol, usando um vibrador ultrasônico, e uma gota desta suspensão era depositada sobre uma grade de cobre de 3mm de diâmetro, recoberta com um filme bem fino de carbono. Após secagem, a mesma estava pronta para a análise.

Resultados

Foram realizadas análises para todos os seis catalisadores bimetálicos, que exibiram resultados distintos não só em função do metal presente, mas também do seu teor. Os resultados são mostrados em termos de teores de alumínio, paládio e estanho ou prata. O teor de oxigênio não é apresentado porque esta técnica, em função da absorção dos fótons de raios-*x* de baixa energia pela janela de berílio da microsonda, apresenta um domínio de detecção apenas para elementos com número atômico igual ou superior a onze.

Em todos os catalisadores, foi notada a heterogeneidade das superfícies, sendo vistas partículas ou regiões onde era marcante a presença de um dos metais. Nos catalisadores que continham estanho, as diferenças observadas não chegaram a ser tão exageradas como nos catalisadores que continham prata, onde foram vistas com frequência fases segregadas de paládio e principalmente prata. Mesmo assim, foram feitas análises num domínio mais amplo, com o objetivo de obter uma composição média da superfície, ainda que localizadas, cujos resultados são resumidos na tabela 3.5 a seguir :

Tabela 3.5 - Composições médias localizadas (%peso) das superfícies

Catalisador	%Al	%Pd	%Sn	%Ag
CAT 02	76,68	15,04	8,28	-
CAT 03	75,27	17,02	7,71	-
CAT 08	78,65	13,80	7,55	-
valor teórico para os tres acima*	81,73	8,63	9,64	-
CAT 04	89,76	8,32	1,92	-
valor teórico*	89,04	8,96	2,00	-
CAT 05	73,33	9,89	-	16,78
CAT 09	82,41	6,54	-	11,05
valor teórico para os dois acima*	82,54	8,67	-	8,79

*composição global, da massa como um todo.

Para uma melhor análise destes resultados, foram calculadas as razões atômicas Pd/Sn (ou Pd/Ag) previstas e medidas para a massa como um todo, que foram comparadas com as obtidas para a superfície, conforme mostra a tabela 3.6 a seguir :

tabela 3.6 - Razões atômicas nos catalisadores bimetálicos

			CAT02	CAT03	CAT04	CAT08
Pd/Sn	Global	Teórica	1,0	1,0	5,0	1,0
		Obtida	1,51	1,10	7,48	0,82
	Superfície	Obtida	2,02	2,46	4,87	1,64
			CAT05	CAT09		
Pd/Ag	Global	Teórica	1,0	1,0		
		Obtida	0,97	0,73		
	Superfície	Obtida	0,60	0,60		

Para os catalisadores que contêm estanho, nota-se uma tendência do paládio de se fixar na superfície, pois as razões atômicas medidas na superfície são cerca de duas vezes maiores que as previstas para a massa total dos catalisadores, exceto para o CAT04, que contém um teor de estanho cinco vezes menor, e para o qual não foi notado nenhum efeito sobre a repartição macroscópica do paládio.

Porém, ao nível microscópico, foram notadas diferenças, pois as análises realizadas sobre partículas maiores isoladas mostraram que as mesmas eram praticamente paládio puro para este último catalisador (razão Pd/Sn = 29,5), enquanto que mantinham aproximadamente a mesma razão atômica nos demais catalisadores com estanho. Por exemplo, Pd/Sn = 2,23 como média das partículas maiores encontradas no CAT02, cuja fotografia será mostrada na seção seguinte.

Para os catalisadores que contêm prata, CAT05 e CAT09, a tendência observada foi inversa, ou seja, as razões medidas na superfície são menores que as previstas para a massa como um todo. Porém, analisando a tabela 3.5 acima, nota-se que de fato é a repartição da prata que causa este efeito, pois há uma tendência deste metal a se fixar mais na superfície, enquanto que o paládio mantém aproximadamente uma repartição macroscópica uniforme.

A nível microscópico, notou-se que, ao contrário dos catalisadores com estanho na mesma proporção atômica que estes, as partículas isoladas eram compostas praticamente por um ou outro metal, Pd ou Ag, evidenciando a segregação das fases. Inclusive, para o CAT09, a maior parte delas eram de prata, evidenciando que este metal está em 'excesso'.

Haber (1986) diz que as composições superficiais de ligas usadas em catálise geralmente diferem das respectivas composições globais, provavelmente devido a contribuição da energia livre superficial na condição do equilíbrio termodinâmico. O autor deduz uma equação para sistemas binários, onde, para o caso de uma solução sólida ideal a diferença entre estas composições é mostrada como função da diferença entre as tensões superficiais, da área média superficial dos componentes e da própria concentração.

O mesmo autor diz também que diversos estudos mostraram que em ligas de fase única a superfície tende a ser enriquecida com o componente que possui o mais baixo calor de sublimação (menor energia superficial), e em ligas contendo duas fases em equilíbrio, a liga com menor energia de sublimação tende a formar a superfície externa.

No caso de miscibilidade limitada dos componentes, pode ocorrer a segregação de uma nova fase superficial, quando a concentração superficial ultrapassa um dado valor. Acredita-se que isto tenha ocorrido com os catalisadores que contêm estanho, pois foi

detectada uma fase diferente no catalisador que contém uma concentração menor deste elemento.

Isso se mostra provável pela análise do diagrama de equilíbrio Pd-Sn visto em Elliott (1985), pois há formação de solução sólida entre estes metais, com possibilidade de formação de ligas como as observadas por raios-x e Mössbauer nos diversos catalisadores, apenas para relações atômicas Pd / Sn menores que 5,06 , numa ampla faixa de temperaturas. O CAT04 encontra-se neste limite. Os demais possuem cinco vezes mais estanho, o que permite a formação de ligas, segundo os dados de equilíbrio, que são para os metais puros mas podem ser usados como indicação.

Mesmo tendo ocorrido a segregação observada pelas análises acima, onde a relação Pd/Sn praticamente duplica seu valor na superfície, acredita-se que existem condições termodinâmicas para a formação das várias fases intermetálicas Pd_xSn_y mostradas no diagrama, ou talvez a segregação já seja da própria fase formada, conforme cita Haber.

De posse dos dados de composição superficial e global, pode-se estimar o número de átomos da fase ativa que estão na superfície, acessíveis aos reagentes, ou seja, sua dispersão, propriedade importantíssima dos catalisadores, mas este cálculo será realizado com maior exatidão na próxima seção, onde serão usadas técnicas mais adequadas para tal.

3.4 Tamanho, forma e dispersão das fases metálicas

Para catalisadores metálicos suportados, a dispersão, ou fração metálica exposta, ou ainda porcentagem exposta, conforme recomendação da comissão I.6 da IUPAC, exprime a razão entre o número de átomos do metal ativo que estão na superfície, acessíveis aos reagentes, N_S , e o número total de átomos do mesmo presentes no catalisador, N_T .

Ela é uma propriedade extremamente importante em catálise por diversos motivos. Primeiro, sua otimização tem interesses econômicos, pois os catalisadores suportados geralmente contêm substâncias ativas caras, como os metais nobres, sendo portanto de bom senso o uso da maior dispersão permitida pelo processo, pois o metal que não está na superfície é 'desperdiçado'.

Segundo, o acompanhamento desta propriedade durante o uso do catalisador pode ajudar a entender o processo de desativação do mesmo, como por exemplo uma diminuição da dispersão por aglomeração da fase ativa, e tomar medidas para retardá-lo.

Terceiro, esta propriedade é fundamental para os cientistas, pois a interpretação correta de dados cinéticos em sistemas heterogêneos requer o conhecimento preciso do número de átomos ativos expostos na superfície. Isso permite tanto a comparação direta de diversos trabalhos, como também a discriminação mais clara entre prováveis mecanismos.

Ela é geralmente medida por quimissorção seletiva, onde a quantidade adsorvida, caso se conheça bem a estequiometria da adsorção, fornece diretamente o número de átomos superficiais, acessíveis aos reagentes. Mas também o uso de diversas técnicas de caracterização, sobretudo através da determinação da distribuição do tamanho das partículas metálicas suportadas, permite o seu cálculo a partir do conhecimento da natureza, geometria e cristalografia da fase ativa.

Contudo, os valores de N_S e N_T podem diferir em função da técnica usada. No que diz respeito a N_S , a técnica de quimissorção considera apenas os átomos que estão realmente expostos a fase gasosa, enquanto que a difração de raios-x, que estima o tamanho dos cristais pelo alargamento dos picos, não distingue os átomos situados na interface sólido-gás dos da interface sólido-sólido, que não são sítios catalíticos. Quanto a N_T , para a quimissorção ele é o número de átomos potencialmente ativos, incorporados ao suporte, determinados pela análise química global, enquanto que usando difração de raios-x ou microscopia eletrônica ele é a fração reduzida do metal, excluindo portanto átomos que podem estar combinados quimicamente com o suporte ou ainda outras fases inativas.

Existem outras técnicas que também são usadas para medida da dispersão, como espalhamento de raios-x em baixos ângulos (SAXS), e medida das intensidades, ou número de fotoelétrons que escapam da fase suportada e do suporte, na técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS), cuja razão é diretamente proporcional a dispersão, mas todas, sem exceção, tem suas limitações e imprecisões. O melhor é usar mais do que uma técnica, para permitir comparações e ter-se maior segurança nos resultados.

Assim, decidiu-se realizar medidas de quimissorção de CO e de H₂, de microscopia eletrônica em transmissão (TEM) e também do alargamento dos picos de difração de raios-x (XLBA) para o cálculo desta propriedade, cujos resultados serão mostrados a seguir.

3.4.1 Quimissorção seletiva de H₂ e CO

Conforme a recente análise de Ragaini e colaboradores (1994), os métodos mais usados para a medida da dispersão ou área metálica por adsorção, em sistemas a base de paládio são : (i) quimissorção de O₂ e CO ; (ii) quimissorção de H₂, evitando a formação do β-hidreto ; (iii) 'retro-adsorção' de H₂ (adsorção/evacuação/readsorção) ; (iv) titulação direta e reversa H₂ (D₂) / O₂ e (v) quimissorção por pulsos.

Os autores concluem que o método mais confiável seria o terceiro, pois a estequiometria do hidrogênio fortemente adsorvido sobre o paládio é bem definida. O monóxido de carbono pode adsorver sob as formas linear ou ponte, como foi verificado no item 3.2.3, cuja proporção depende principalmente do tamanho dos cristais. A estequiometria de adsorção do oxigênio é muito sensível ao método usado na preparação dos catalisadores. O segundo método não separa as contribuições do hidrogênio fortemente e fracamente adsorvidos, bem como a formação de α-hidreto ou possível fisissorção. O último não possui boa exatidão, por ser uma técnica em fluxo, nem possibilita a determinação do hidrogênio fracamente adsorvido.

Neste mesmo trabalho, os autores realizaram um estudo detalhado de termodessorção de hidrogênio (TPD), analisando os hidretos de paládio e as formas adsorvidas de hidrogênio, propondo uma condição ideal para a realização da quimissorção deste gás, a 305K e abaixo de 15 torr, de modo a medir somente o hidrogênio fortemente adsorvido, propondo inclusive um método simplificado com uma só medida.

Eles mostraram que a evacuação a 305K e 10⁻⁶ torr por menos de 5 minutos já decompõe os hidretos α e β, e que mantendo o sistema mais meia hora nesta temperatura e pressão elimina-se da superfície catalítica o hidrogênio fracamente adsorvido.

Os autores demonstraram que a quantidade de hidrogênio irreversivelmente adsorvida medida antes e depois da pressão de transição das fases α e β é a mesma, mas vê-se que em baixas pressões a precisão é melhor por se tratar da subtração de dois valores pequenos em relação ao segundo caso. Eles chegaram a propor uma equação que correlaciona a pressão de transição com a temperatura, útil na determinação da pressão máxima de trabalho, sem a formação da fase β -PdH. Esta equação é :

$\ln p_t = 18,58 - 4667 T^{-1}$, com T em K e p_t em torr.

Com base neste trabalho, foram feitas medidas de quimissorção de hidrogênio para todos os catalisadores, mas também realizou-se a quimissorção de monóxido de carbono para dois deles, CAT01 e CAT07, monometálicos sobre as duas aluminas usadas, com o intuito principal de comparação da ordem de grandeza dos valores, pois em princípio não podem ocorrer grandes discrepâncias.

Parte experimental

Em todas as análises, os catalisadores já pré-reduzidos conforme o procedimento descrito no item 2.3 eram pesados (em torno de 150mg) e transferidos para uma célula em vidro 'pyrex' com poço para medida de temperatura e válvula sanfonada, que era conectada a um aparelho convencional de volumetria estática em vidro, onde realizava-se um vácuo, lentamente, até 10^{-5} torr, mantido por duas horas, sendo iniciada uma nova redução sob hidrogênio puro, da temperatura ambiente até 573K, a 5K/min, sendo mantido uma hora nesta temperatura. Após, era feito novamente o vácuo nesta temperatura, sendo mantido por 16 horas.

A primeira etapa da análise foi a medida do volume 'morto' da célula, que deve ser abatido nos cálculos posteriores do volume adsorvido. Isso foi feito usando expansões de nitrogênio a temperatura ambiente, sendo usada nos cálculos a média de tres determinações.

A segunda etapa foi a quimissorção, consistindo de tres medidas realizadas a 312K e abaixo de 15 torr. O sistema era deixado estabilizar por 30 minutos após cada introdução de gás. A temperatura foi usada um pouco acima da recomendada por dificuldades técnicas de controle, mas acredita-se que isto não afete as indicações dos autores citados, porque na região de baixas pressões sua influência é pequena.

A pressão de operação foi portanto mantida bem abaixo da pressão de transição das fases $\alpha \rightarrow \beta$ -PdH na temperatura usada, que foi estimada em $p_t = 37,4$ torr usando a equação citada acima.

A terceira etapa foi a evacuação a 10^{-5} torr por 60 minutos, com o objetivo de decompor os hidretos e remover o hidrogênio fracamente adsorvido. Foi usado o dobro do tempo indicado porque o vácuo atingido foi um pouco inferior ao recomendado. Porém, o acompanhamento da estabilidade do indicador de vácuo mostrou que normalmente após 30 minutos não havia mais nada a ser removido da amostra, na temperatura usada.

A última etapa foi semelhante a segunda, mas o objetivo foi determinar a quantidade de hidrogênio fracamente adsorvida ao catalisador.

As quimissorções de CO foram realizadas do mesmo modo descrito, com exceção da pressão, que não foi limitada, tendo sido realizadas medidas até pressões superiores a 50 torr.

Resultados

Foram realizados testes de quimissorção de hidrogênio para os tres suportes usados neste trabalho, S01, S02 e S03, e também para o catalisador que não contém paládio, CAT06, pelo procedimento descrito acima, e os resultados mostraram que não há adsorção mensurável sobre os mesmos, conforme esperado.

Para os demais catalisadores, são apresentados na tabela 3.7 a seguir os valores obtidos para o volume adsorvido total, considerando a fase gasosa ideal, V_T^H , reversível, V_{REV}^H e irreversível, V_{IRR}^H , que é a diferença dos dois primeiros e é o valor finalmente usado para o cálculo da quantidade de átomos superficiais de paládio, N_S , assumindo a estequiometria Pd:H como 1:1, valor acordado por todos os autores consultados, para a adsorção irreversível de hidrogênio.

À partir deste dado, foi calculada a área metálica superficial em metros quadrados por grama de cada catalisador, tomando como correta a estimativa adotada por Ichikawa e colaboradores (1985) para a área atômica do paládio, $A_{Pd} = 7,895 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2 / \text{átomo de Pd}$, calculada considerando uma distribuição estatística igualitária, em densidades atômicas, dos planos (111), (110) e (100). Vê-se que os valores chegam no máximo a 10% da superfície total dos suportes, com exceção do CAT10, que é suportado em TiO_2 , onde esta relação atinge 25%.

Foi finalmente calculada a dispersão, D , cujos valores também são mostrados na tabela 3.7. O número total de átomos de paládio nos catalisadores foi assumido como correspondente ao valor nominal do teor mássico de Pd contido nos mesmos, 5% , apesar das flutuações observadas na análise química deste teor. Os valores para os catalisadores bimetalicos são colocados entre parênteses, para efeito de comparação, porque não se conhece a composição exata nem a capacidade de adsorção de cada fase bimetalica.

Tabela 3.7 - Volumes de H_2 adsorvidos (N_{cm^3}/gPd) e dispersão dos diversos catalisadores

Catalisador	V^H_T	V^H_{REV}	V^H_{IRR}	N_s (atg. 10^4)	A_{Pd} ($m^2/gcat$)	D
CAT01C	12,69	2,80	9,89	8,83	2,10	0,094
CAT02	6,22	0,25	5,97	5,33	1,27	(0,057)
CAT03	6,51	0,12	6,39	5,70	1,36	(0,061)
CAT04	36,16	7,12	29,04	25,93	6,16	(0,276)
CAT05	20,12	15,91	4,21	3,76	0,89	(0,040)
CAT07	24,69	8,67	16,02	14,30	3,40	0,152
CAT08	9,41	1,50	7,90	7,05	1,68	(0,075)
CAT09	17,80	14,29	3,51	3,13	0,74	(0,033)
CAT10	13,46	1,79	11,67	10,42	2,48	0,111

Os volumes adsorvidos apresentados foram calculados a partir das isotermas obtidas para cada catalisador, subtraindo o valor obtido da isoterma reversível de adsorção, atribuída a adsorção física, do da isoterma total, conforme proposto originalmente por Emmett e Brunauer (1937). Isso pode ser feito facilmente porque foi observada uma estabilização do volume adsorvido logo após o segundo ponto de medida, geralmente.

Porém, os catalisadores que contêm prata, CAT05 e CAT09, exibiram um comportamento muito diferente dos demais, pois não houve um patamar de estabilização da adsorção, logo após a segunda injeção de gás. As medidas foram efetuadas da mesma maneira, porém as isotermas de adsorção total e reversível apresentaram-se como curvas continuamente crescentes. Os valores apresentados na tabela são correspondentes a última medida de adsorção, e acredita-se que não refletem a verdadeira superfície metálica.

Talvez tenha ocorrido com estes catalisadores uma promoção da absorção de hidrogênio, como consequência da formação de ligas com a prata, conforme observaram Allison e Bond (1972), mas isso não pode ser afirmado no presente trabalho porque não foram detectadas ligas destes dois elementos sobre os mesmos.

A figura 3.13 a seguir mostra as isotermas obtidas para os catalisadores CAT01C, CAT02 e CAT05, a título de ilustração do que foi dito acima.

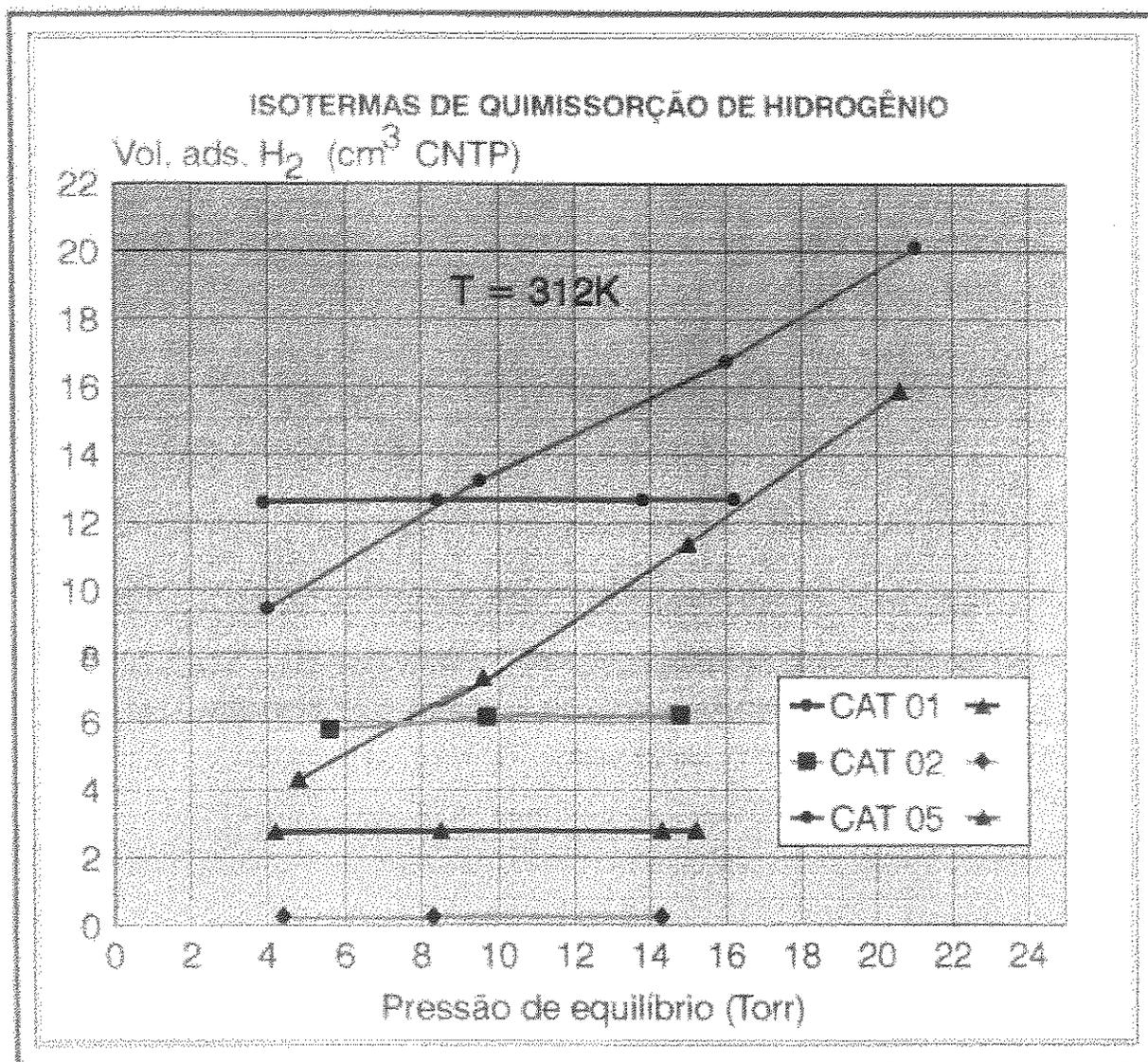


Figura 3.13 - Isotermas de quimissorção de hidrogênio obtidas para os catalisadores CAT01C (Pd), CAT02 (Pd-Sn) e CAT05 (Pd-Ag)

À partir dos dados de dispersão obtidos, foi feita uma estimativa do tamanho médio das partículas metálicas, com o objetivo de comparar estes resultados com as medidas de tamanho que se seguirão. Este cálculo foi feito a partir de algumas simplificações : primeiro, admitiu-se que não existem átomos metálicos combinados quimicamente com o suporte, formando fases inativas. Isso significa que a dispersão refere-se a uma relação geométrica entre os átomos que estão na parte externa dos pequenos cristais e os que compõem os cristais como um todo.

Sobre este assunto, vários estudos foram realizados, onde muitos cálculos foram feitos descrevendo os possíveis arranjos de átomos em partículas metálicas pequenas. Para o objetivo deste trabalho, foi adotada como simplificação que as partículas são esféricas, podendo-se portanto assumir como diâmetro médio a relação:

$$d_p = 6. (V_{Pd} / A_{Pd}) / D$$

onde V_{Pd} é o volume atômico do paládio a 293 K, igual a $1,47.10^{-2} \text{ nm}^3 / \text{átomo}$, e A_{Pd} é a área atômica do mesmo, citada acima, igual a $7,895.10^{-2} \text{ nm}^2 / \text{átomo}$, conforme Ichikawa e colaboradores (1985). A substituição destes valores fornece uma relação simples entre a dispersão e o diâmetro médio das partículas, expresso em nanômetros, $d_p = 1,12 / D$, que foi usada para os cálculos mostrados na tabela 3.8 abaixo, lembrando-se que para os catalisadores bimetálicos trata-se de uma mera estimativa :

Tabela 3.8 - Diâmetro médio das partículas metálicas, por quimissorção de H_2

Catalisador	CAT01C	CAT02	CAT03	CAT04	CAT05	CAT07	CAT08	CAT09	CAT10
dispersão D	0,094	0,057	0,061	0,276	0,040	0,152	0,075	0,033	0,111
d_p (nm)	11,9	19,6	18,4	4,0	28,0	7,4	14,9	33,9	10,1

Quanto a quimissorção de monóxido de carbono, CO, foram realizadas medidas pelo mesmo procedimento, mas sem o limite de pressão, para dois catalisadores monometálicos, CAT01C e CAT07. A estequiometria assumida Pd:CO foi de 1:1, apesar de saber-se que a mesma é válida apenas para espécies lineares. Espécies ponte equivalem a Pd:CO igual a 2:1, mas, nas espécies ponte comprimidas e B₂L detectadas sobre o CAT01C, mostradas no item 3.2.3, cada átomo de paládio participa de duas pontes, ou mesmo 3 ligações, sugerindo uma razão próxima de 1:1.

Os volumes adsorvidos foram calculados de maneira análoga, por subtração dos patamares de adsorção total e reversível, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.9 a seguir, juntamente com os valores calculados de dispersão, e os valores estimados do diâmetro médio das partículas metálicas, usando a mesma equação citada acima.

Tabela 3.9- Volumes adsorvidos de CO (Ncm^3/gPd), dispersão e diâmetro médio das partículas

Catalisador	V^{CO}_{T}	$V^{\text{CO}}_{\text{REV}}$	$V^{\text{CO}}_{\text{IRR}}$	N_s (atg. 10^4)	D	d_p (nm)
CAT01C	20,38	4,44	15,94	7,12	0,076	14,7
CAT07	32,65	4,26	28,39	12,67	0,135	8,3

Como pode ser visto, há uma boa concordância entre os valores calculados nas duas análises, para os dois catalisadores testados, o que confere mais confiança nos resultados obtidos. As discrepâncias podem ser atribuídas a estequiometria, que deve ser um pouco superior à Pd:CO de 1:1 assumida, porque além das espécies lineares e pontes comprimidas, foi visto que sobre o CAT01, por exemplo, existem espécies ponte normais, onde esta razão é de dois átomos de Pd para cada molécula de CO.

3.4.2 Microscopia eletrônica em transmissão

A técnica de microscopia eletrônica é especialmente atrativa ao investigador porque pode-se realmente ver as partículas metálicas que participam da reação química. O desenvolvimento da técnica e aparelhagem é tal que hoje resoluções da ordem de 0,2 nm já são possíveis, mas, segundo Delannay (1984), para catalisadores suportados isso depende muito do contraste entre a fase ativa e o suporte.

A técnica consiste basicamente na incidência de um feixe eletrônico de alta energia, tipicamente 100 keV, sobre a amostra a analisar, que deve ser a mais 'transparente' possível aos elétrons, o qual, além de atravessar a amostra para gerar uma imagem, causa vários outros 'fenômenos', como a absorção de elétrons, que são drenados a massa, espalhamento de elétrons para trás, que podem gerar imagens de relevo na microscopia de varredura, emissão de elétrons Auger, e emissão de fótons de raios-x característicos, que

podem ser analisados, conforme mostrado no item 3.3, fornecendo dados localizados sobre a composição.

O feixe eletrônico é obtido por emissão de um filamento catódico, cujos elétrons são acelerados por uma voltagem imposta por um outro eletrodo, e atravessam lentes condensadoras magnéticas antes de atingir a amostra.

Os elétrons que atravessam a amostra podem ser ou não desviados pelas partículas da amostra. Abaixo da amostra, existe uma lente magnética, chamada de objetiva, e a seguir uma abertura. Se esta última é posicionada de forma a permitir a passagem apenas da fração não desviada, a imagem é dita de campo claro, e os pontos escuros da mesma correspondem as partes da amostra que desviaram (ou difrataram) mais significativamente os elétrons. Inversamente, estas partes aparecerão brilhantes em imagens de campo escuro, onde a abertura (ou o feixe incidente) é posicionada na direção das ondas desviadas, ou difratadas.

O feixe transmitido é propagado por diversas lentes, que formam ao final a imagem ampliada em uma tela fluorescente ou numa chapa fotográfica. Esta imagem pode ser a formada no plano da objetiva, que é a imagem da superfície, ou a formada num plano atrás da focal, que reproduz o perfil de difração de elétrons da área, ou partícula focalizada.

Parte experimental

As micrografias foram obtidas num aparelho JEOL 100CX II, com canhão eletrônico de 100keV, operando no modo transmissão convencional, com 'ultra-alta resolução'.

Cada amostra, fornecida no estado reduzido e sob forma de pó bem fino, era dispersa em etanol, usando um vibrador ultrasônico, e uma gota desta suspensão era depositada sobre uma grade de cobre de 3mm de diâmetro, recoberta com um filme bem fino de carbono. Após secagem, a mesma estava pronta para a análise.

À partir das fotografias obtidas, foi feita a medida do diâmetro das partículas, e a sua distribuição, considerando como representativo a média em superfície da população observada, ou seja, $d_p = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i \cdot d_i$. As medidas foram feitas com o auxílio de uma câmera digital acoplada a um microcomputador, usando os programas SAISAM e TAMIS, da empresa Microvision Instruments.

Resultados

Foram realizadas medidas para todos os catalisadores preparados, inclusive os quatro catalisadores CAT01 A, B, C e D, que foram obtidos a partir de um mesmo catalisador, apenas ativados de modo diferente, como foi visto no item 2.3. Isso foi possível porque esta técnica requer uma quantidade de amostra mínima, o que não ocorre com a anterior.

As figuras 3.14 e 3.15 mostram exemplos de fotografias obtidas para os quatro catalisadores, onde vê-se que as condições de ativação influenciaram bastante a superfície catalítica. Observa-se partículas circulares pequenas e bastante uniformes no CAT01A, que foi reduzido em condições suaves, e partículas grandes e disformes a medida em que se tornam mais severas as condições de ativação.

As mesmas figuras mostram os histogramas obtidos a partir das medidas dos diâmetros destas partículas, assumindo sua projeção circular, onde obteve-se os diâmetros médios de 2,9nm, 8,4nm, 10,8nm e 12,5nm, respectivamente para os catalisadores CAT01A, B, C e D.

As figuras 3.16 a 3.19 que são apresentadas após as citadas acima mostram algumas fotografias obtidas para os demais catalisadores, cujos valores calculados para os diâmetros médios são apresentados na tabela 3.10 a seguir :

Tabela 3.10- Diâmetro médio das partículas observadas por microscopia eletrônica

Catalisador	CAT02	CAT03	CAT04	CAT05	CAT07	CAT08	CAT09	CAT10
d_p (nm)	8,0	11,0	2,2	17,4	5,0	5,5	18,0	13,7

Observa-se que em alguns casos, um valor de diâmetro médio é insuficiente para caracterizar a distribuição de tamanho das partículas, pois certos catalisadores apresentaram pelo menos duas populações distintas de partículas.

Nos catalisadores que contem prata, por exemplo, no CAT05, existem partículas menores, com aproximadamente 4,5nm, ao lado de partículas maiores, de 18,0nm. No CAT09, foi vista uma população menor de partículas com 6,5nm ao lado de partículas com 22,0nm. A composição química destas diferentes partículas foi discutida no item 3.3.

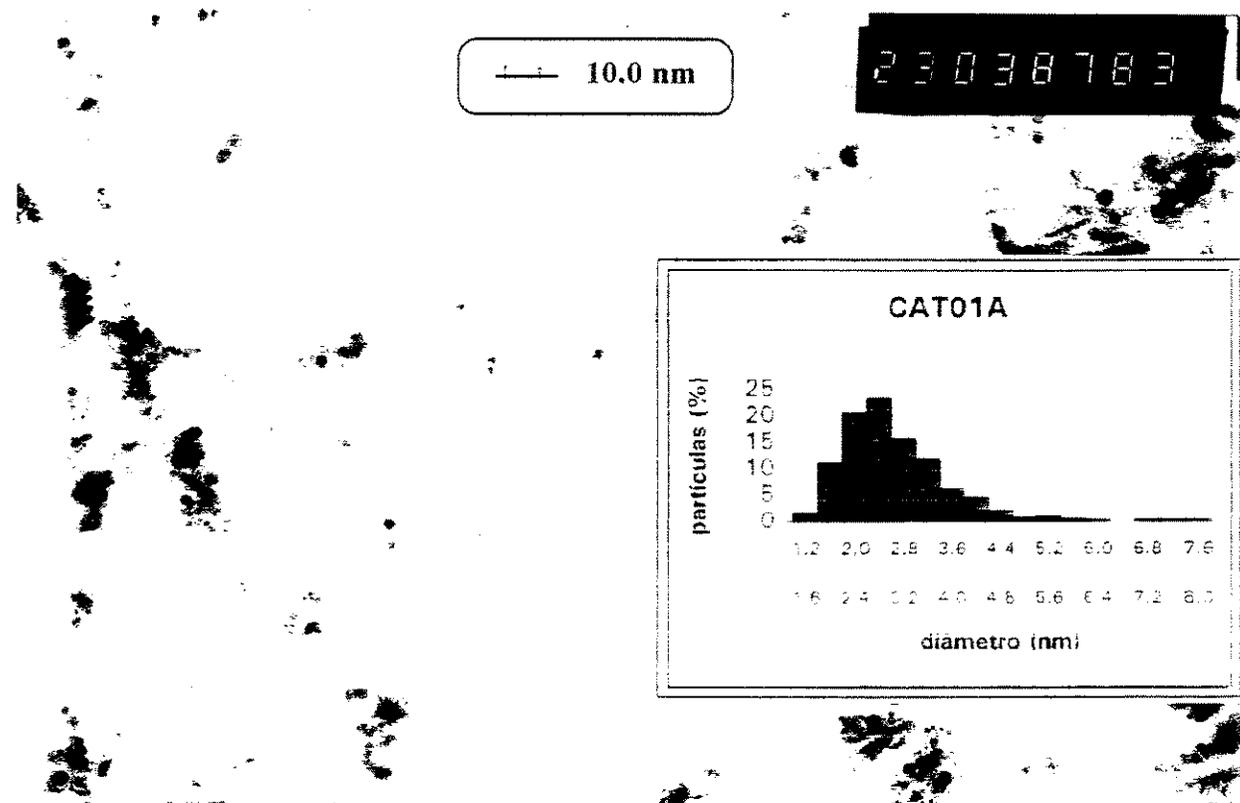
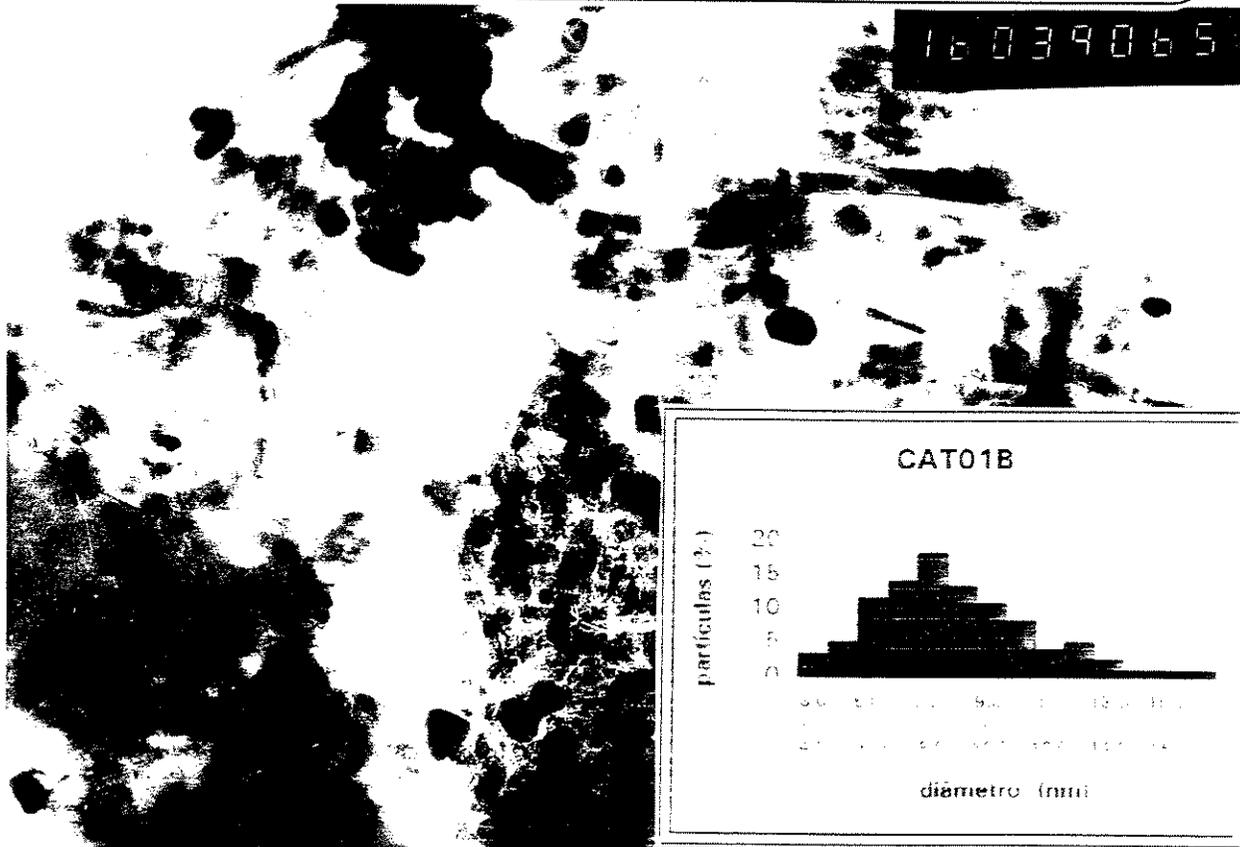


Figura 3.14 - Micrografias e Histogramas da distribuição do tamanho de partículas, para os catalisadores CAT01A e CAT01B



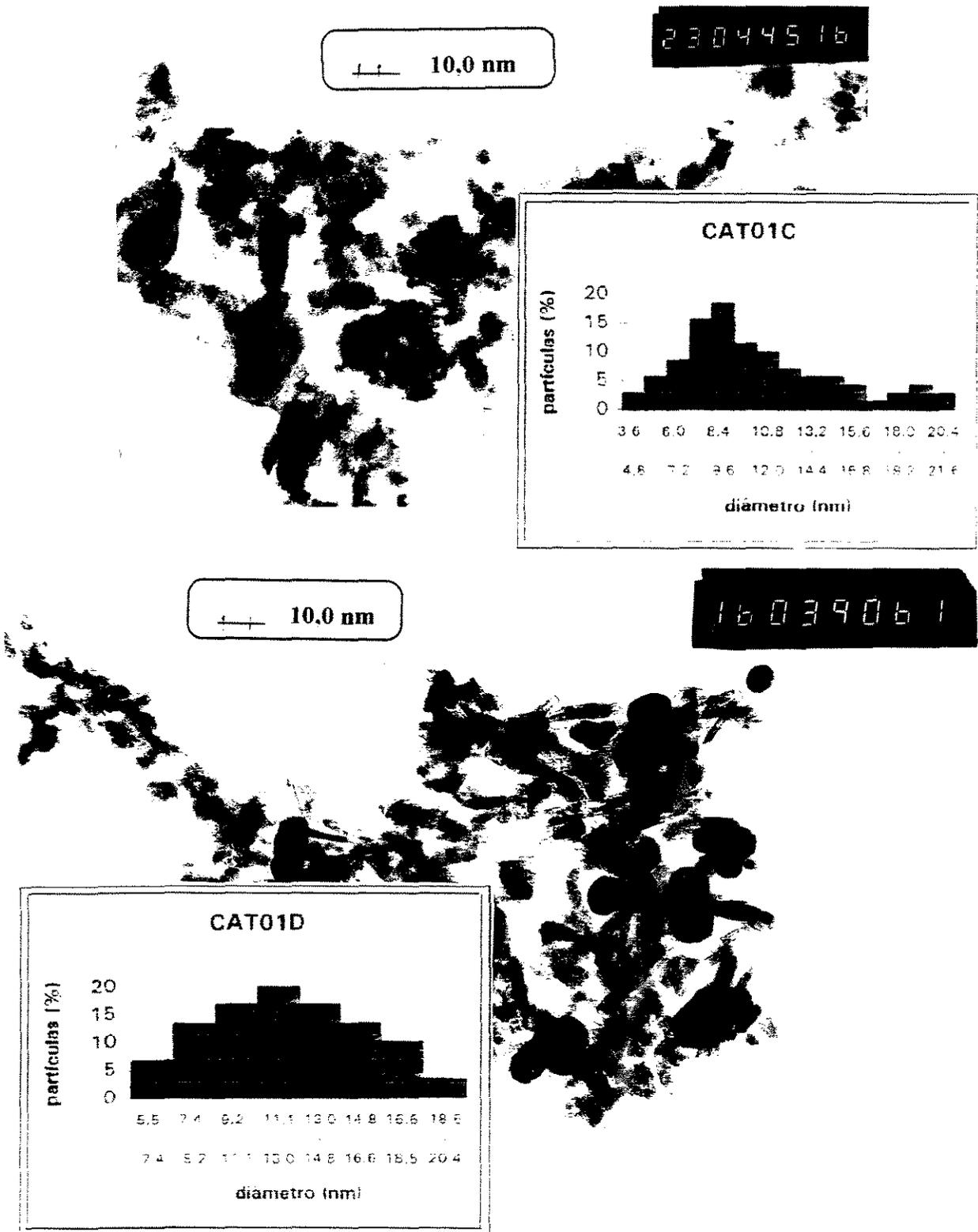


Figura 3.15 - Micrografias e Histogramas da distribuição do tamanho de partículas, para os catalisadores CAT01C e CAT01D

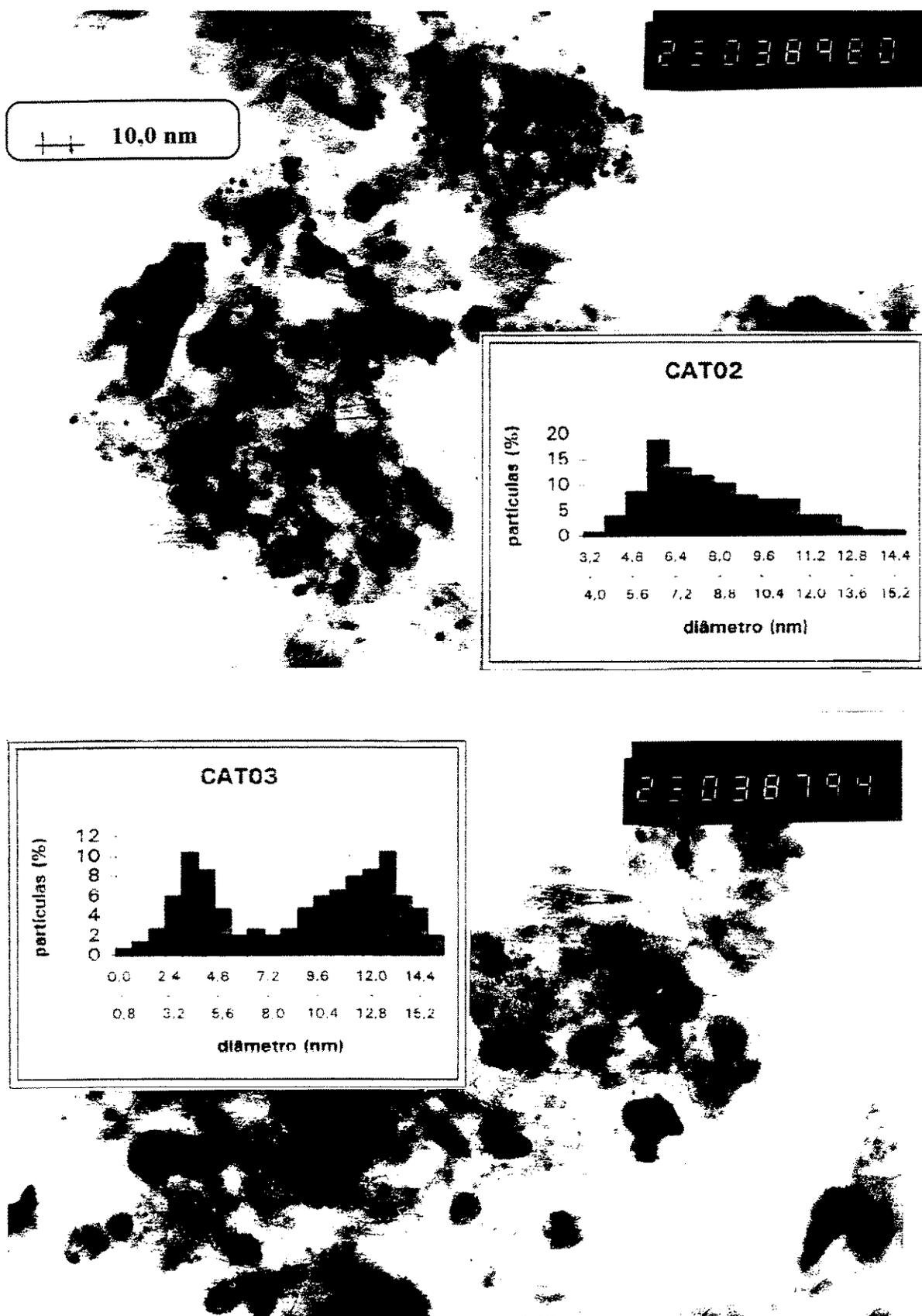


Figura 3.16 - Micrografias e Histogramas da distribuição do tamanho de partículas, para os catalisadores CAT02 e CAT03

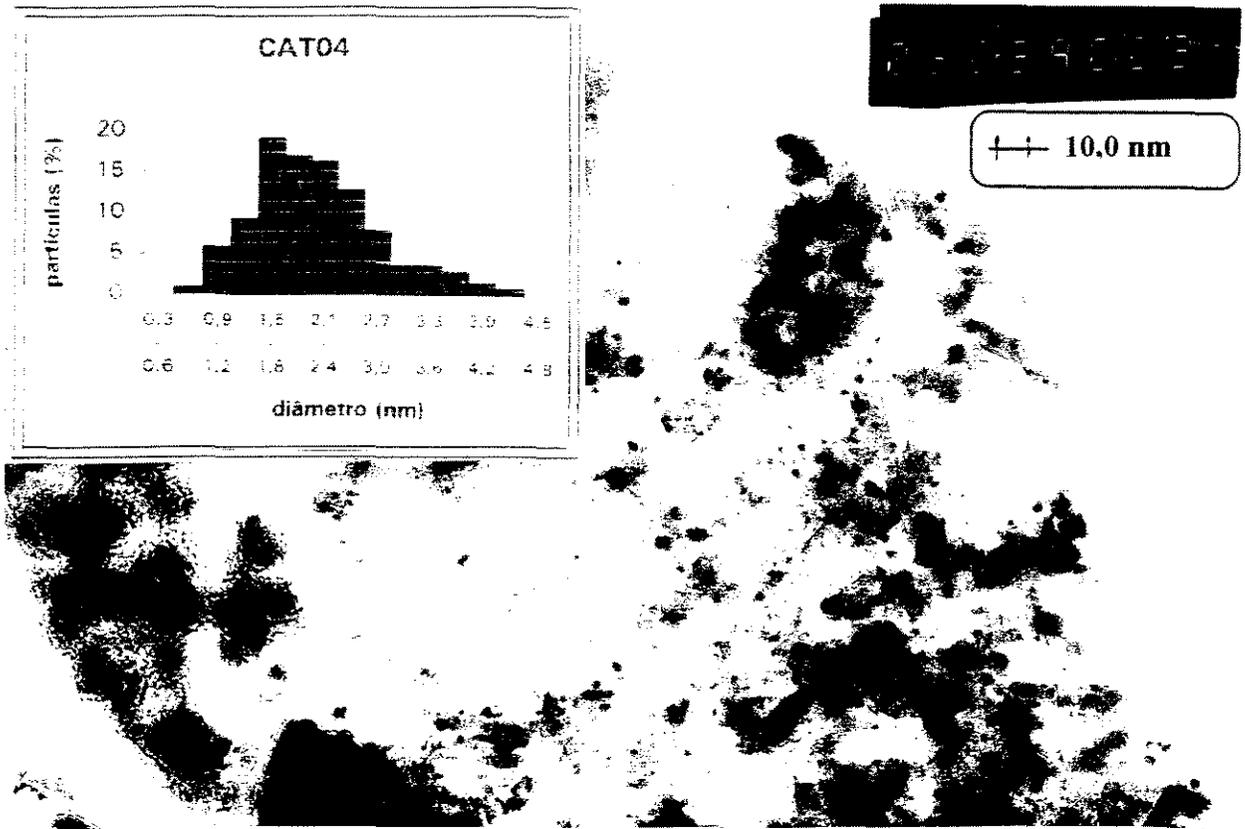
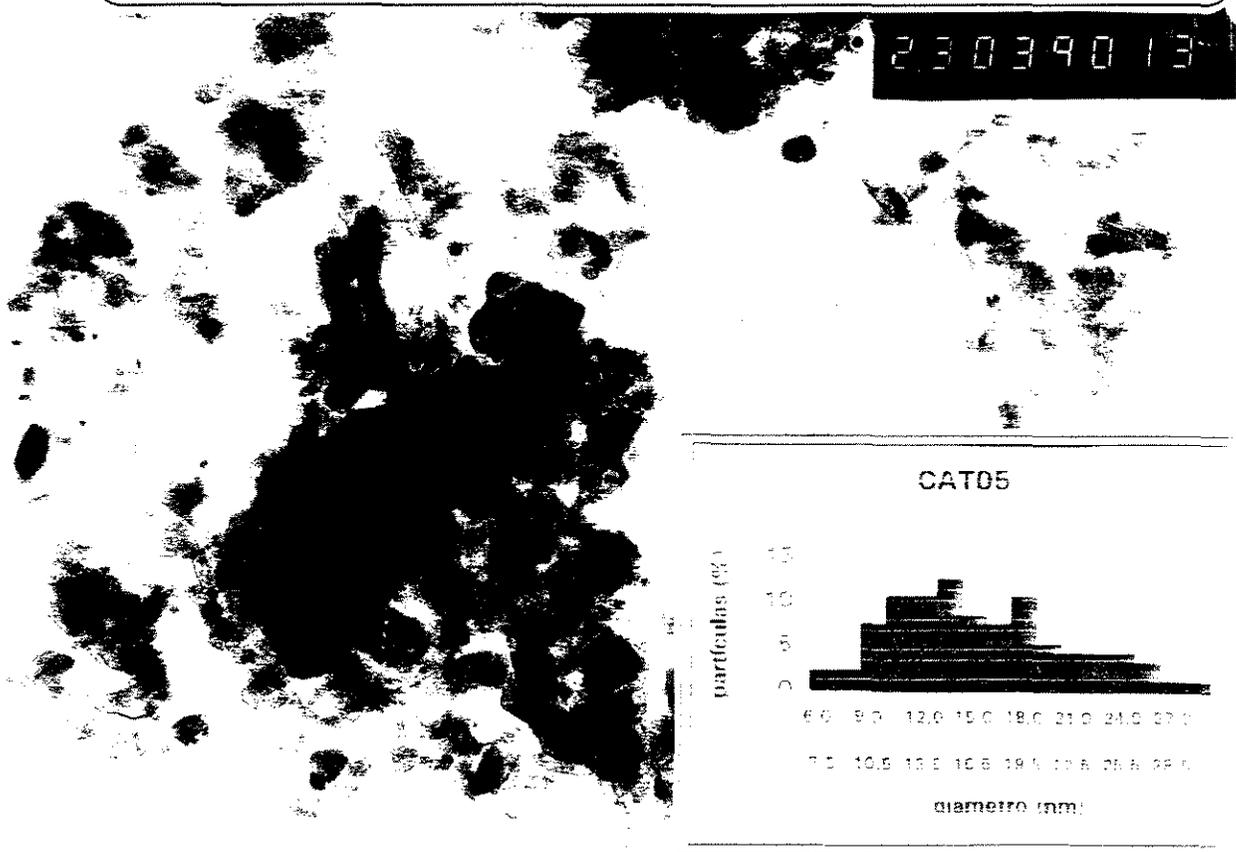


Figura 3.17 - Micrografias e Histogramas da distribuição do tamanho de partículas, para os catalisadores CAT04 e CAT05



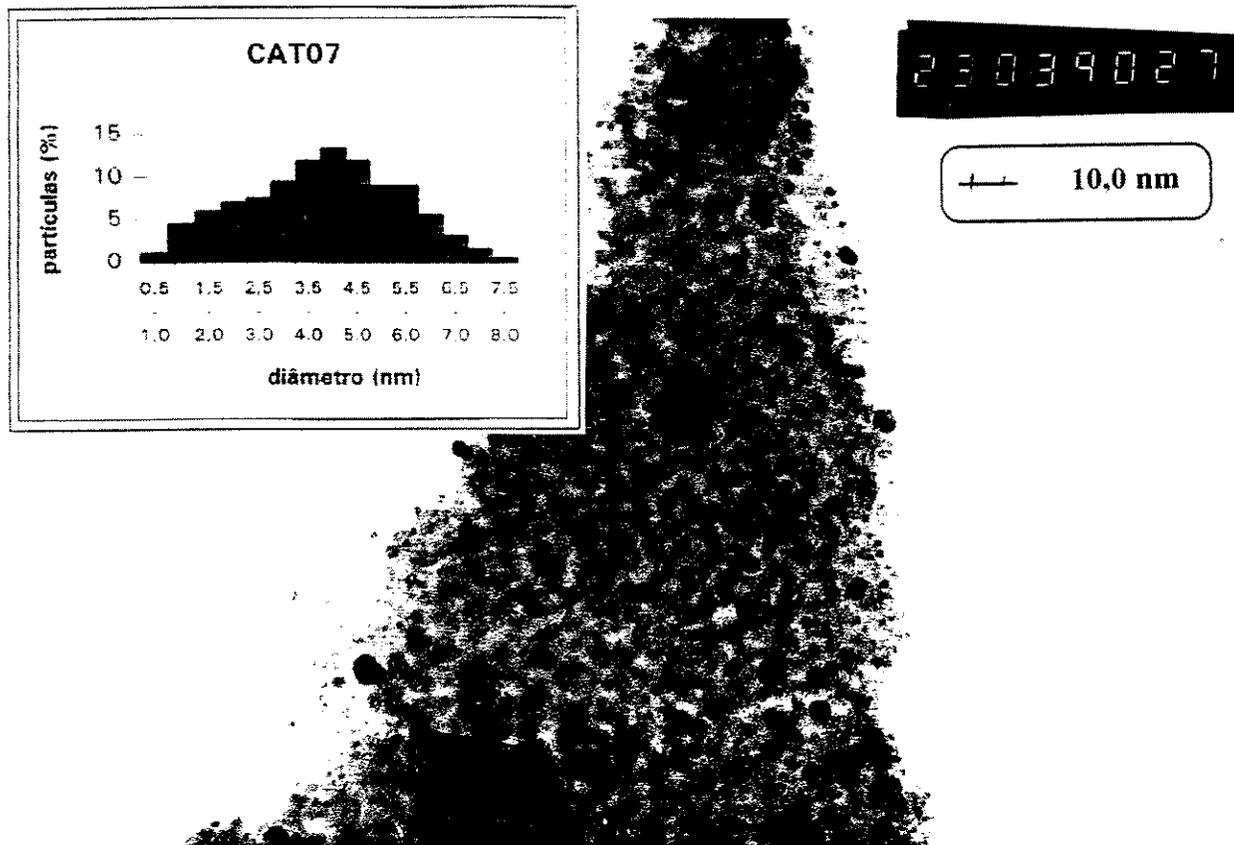
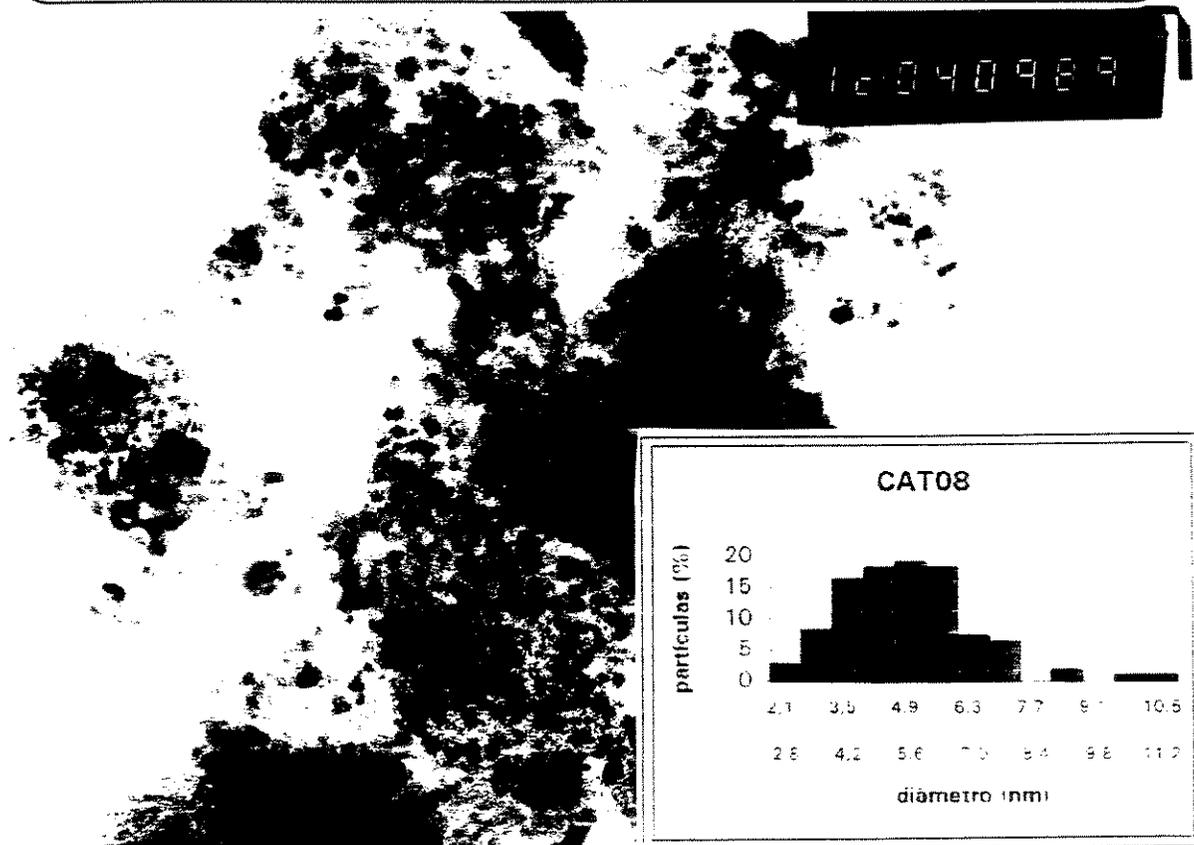


Figura 3.18 - Micrografias e Histogramas da distribuição do tamanho de partículas, para os catalisadores CAT07 e CAT08



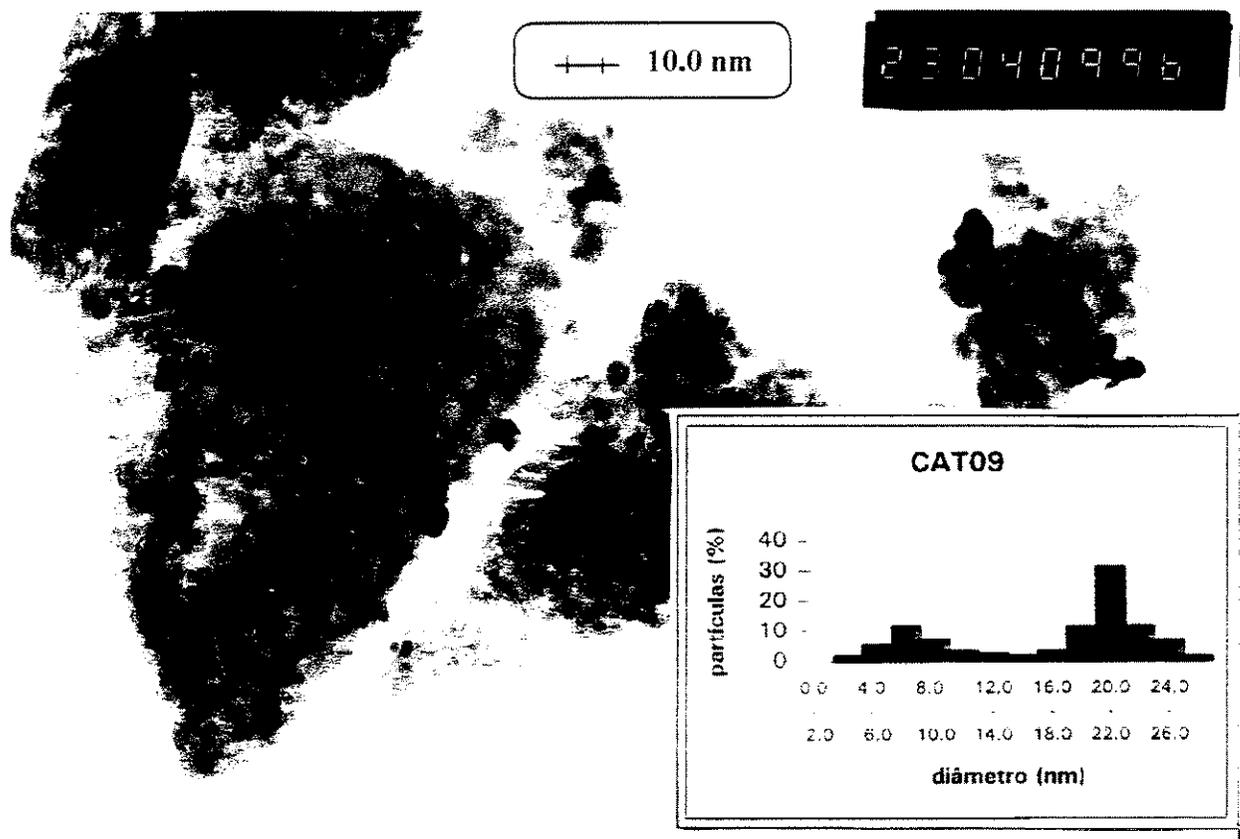
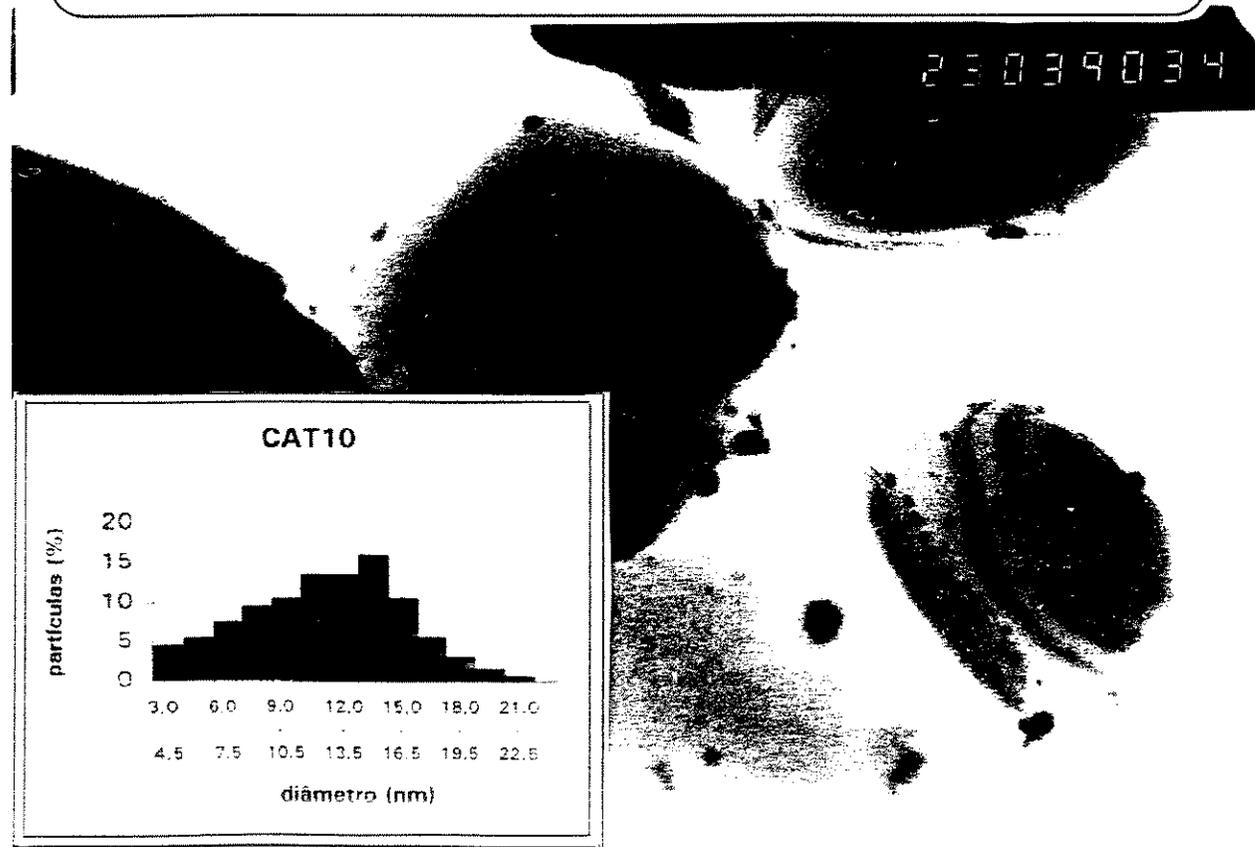


Figura 3.19 - Micrografias e Histogramas da distribuição do tamanho de partículas, para os catalisadores CAT09 e CAT10



De maneira análoga, foram vistas no CAT02 partículas de 3,0 e 10,0nm, no CAT03 de 4,0 e 13,0nm e no CAT10 de 6,0 e até 30,0nm. Mesmo assim, serão usados os valores da tabela 3.10 a título de comparação entre as diversas medidas.

Apenas nos monometálicos CAT01 (A, sobretudo) e CAT07, e no catalisador com baixo teor de estanho, CAT04, foram notadas distribuições uniformes dos tamanhos das partículas, tendo este último apresentado o menor tamanho médio entre todos os catalisadores. Quanto a forma, vê-se que em muitos casos a projeção vista é circular, indicando que a suposição de partículas esféricas pode se aproximar bem da realidade.

3.4.3 Alargamento dos picos de raios-x

Este é um método bastante usado na determinação do tamanho de partículas. Scherrer (1918) foi o primeiro a demonstrar que o alargamento β da linha de difração dos raios-x correspondente ao ângulo de Bragg, θ , está relacionado a espessura t do cristal na direção perpendicular aos planos difratantes pela relação :

$$t = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade que depende da definição do valor de β . Primeiro, β deve ser derivado do alargamento experimental B , considerando o alargamento causado pelo aparelho, b , medido através de uma referência, geralmente pela fórmula :

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

Além disso, β é medido mais facilmente a meia altura do pico, e usando 2θ em radianos, k assume o valor de 0,89. Também, o valor de t na fórmula é a espessura do cristal, perpendicular aos planos de difração, que deve ser corrigida em função da forma real dos cristais ou dos índices de Miller dos planos difratantes. Por exemplo, considerando partículas esféricas, $d_p = 4/3 \cdot t$

Parte experimental

Foram utilizados os difratogramas de raios-x dos catalisadores reduzidos, citados no item 3.1, obtidos num aparelho Siemens D500, onde a radiação $\text{CuK}\alpha$ difratada foi selecionada por um monocromador de grafite. As medidas de intensidade foram feitas com um contador de cintilação do tipo MIN. Os dados foram coletados num computador IBM.

Foi feito um tratamento do sinal relativo as fases metálicas, reconstituindo os mesmos com um perfil descrito pela função de Voigt, produto da convolução de uma função Lorentziana e de uma Gaussiana, usando o programa Socabim Diffract-At.

Resultados

A figura 3.20 a seguir mostra um exemplo de deconvolução e reconstrução matemática dos picos de difração, para a estimativa da largura a meia-altura, usada no cálculo do diâmetro médio das partículas. Ela se refere ao catalisador CAT01C.

A tabela 3.1 mostrada na primeira seção deste capítulo (página 40) apresenta os resultados obtidos na estimativa dos diâmetros de partículas para todos os catalisadores analisados.

Algumas fases apresentaram dificuldade para sua identificação, principalmente porque suas quantidades presentes nos catalisadores não são elevadas, para o uso desta técnica, e os cristais são relativamente pequenos, o que gera picos largos e mal definidos. Além disso, algumas delas apresentam parâmetros bem próximos, levando a existência de dúvidas, como por exemplo a liga Pd₃Sn ou Pd, no catalisador CAT04.

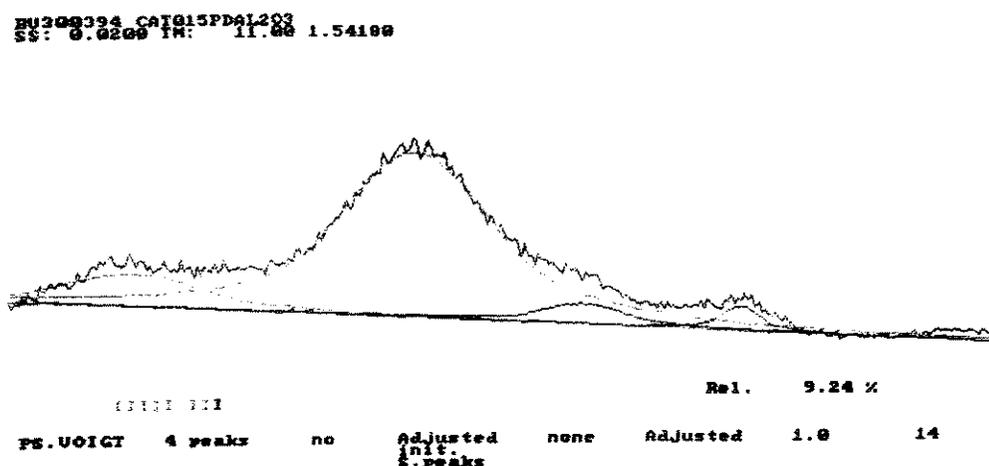


Figura 3.20 - Deconvolução dos picos de difração de raios-x, para o CAT01C

Vê-se também que através desta técnica foi possível a medida do tamanho da fase SnO₂ presente no CAT06, que não pode ser medida pelos métodos anteriores, primeiro porque não quimissorve os gases usados e segundo porque não se reduz. Porém, isso é apenas uma curiosidade, pois esta fase não tem interesse catalítico neste trabalho, sendo apenas uma referência dos estudos de TPR e Mössbauer, como visto.

Para efeito apenas de comparação, a tabela 3.11 a seguir mostra os valores obtidos pelas três técnicas usadas, tomando-se, dos dados acima, uma média aritmética dos valores encontrados para os vários picos analisados em cada catalisador.

Tabela 3.11 - Comparação das várias medidas de tamanho das partículas

Catalisador	d_p (nm)			
	Quim. H ₂	Quim. CO	Microscopia	Difração de raios-x
CAT01A	-	-	2,9	-
CAT01B	-	-	8,4	-
CAT01C	11,9	14,7	10,8	9,3
CAT01D	-	-	12,5	-
CAT02	19,6	-	8,0	10,0
CAT03	18,4	-	11,0	(6,1)
CAT04	4,0	-	2,2	2,4
CAT05	28,0	-	17,4	33,2
CAT06	-	-	-	95,0
CAT07	7,4	8,3	5,0	6,1
CAT08	14,9	-	5,5	6,5
CAT09	33,9	-	18,0	18,7
CAT10	10,1	-	13,7	65,7

Nota-se que há uma concordância boa entre as várias técnicas apenas para os catalisadores monometálicos, ou seja, CAT01 (C, no caso), CAT07 e CAT10, sendo que para este último a técnica de alargamento dos picos de raios-x detectou partículas muito maiores que as vistas pelas demais técnicas. Também para o CAT04, catalisador bimetalico que possui um baixo teor de estanho, foi observada uma boa concordância dos valores, pois o mesmo apresentou o menor tamanho de partículas, em todas as técnicas usadas.

Para os catalisadores bimetalicos com altos teores, no entanto, foram notadas discrepâncias, explicadas talvez pelas mudanças na capacidade de adsorção das fases formadas, ou na estequiometria de adsorção sobre estas fases ou ligas.

Para o estudo cinético que se seguirá decidiu-se adotar, quando necessário, os dados de microscopia eletrônica para calcular a fração metálica exposta (e frequências de reação), por serem mais precisos, e porque o mesmo será feito apenas para catalisadores monometálicos, caso para o qual não houve uma grande discrepância entre as técnicas.

3.5 Resumo do capítulo

Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização físico-química visando conhecer as propriedades essenciais dos catalisadores preparados.

As análises de difração de raios-x mostraram a presença das fases metálicas Pd, Ag, Pd₂Sn e Pd₃Sn nos catalisadores reduzidos. Por esta técnica não foram detectadas ligas entre os metais Pd e Ag. No catalisador que contém apenas estanho, mesmo após redução a 500°C só foi detectada a fase SnO₂. Nos demais, a redução do estanho acontece, devido à presença de paládio, mas a fração de estanho reduzida fica em interação com o mesmo, formando compostos ou ligas. Isto foi confirmado pelas análises de espectroscopia Mössbauer, onde detectou-se a presença de ligas PdSn e Pd₃Sn, e não estanho metálico, nos catalisadores reduzidos.

Os dados de redução termo-programada confirmaram as observações quanto a redutibilidade do estanho e interações Pd-Sn, e indicaram também a existência de possíveis interações Pd-Ag, não detectadas por difração de raios-x. O menor consumo de hidrogênio registrado para o catalisador Pd-Sn preparado por via alcoólica em relação ao seu semelhante preparado por via ácida corrobora a hipótese do efeito redutor do etanol. A comparação dos termogramas obtidos para os catalisadores com as duas aluminas utilizadas indica que o sódio presente na alumina S-02 pode ser o responsável pela maior dificuldade de redução da fase metálica dos catalisadores que usam este suporte.

As análises de espectroscopia infra-vermelho do monóxido de carbono adsorvido indicaram principalmente que a presença de estanho inibe, ou mesmo impede a adsorção do CO na forma de 'pontes', evidenciando um efeito geométrico de diluição dos átomos de paládio pelos de estanho.

Foi feito um estudo comparativo do tamanho e dispersão das fases metálicas usando as técnicas de quimissorção seletiva de CO e H₂, microscopia eletrônica e alargamento dos picos de difração de raios-x. Os resultados mostraram-se concordantes apenas para os catalisadores monometálicos, como era esperado, pois em sistemas bimetálicos fica muito difícil definir e caracterizar a fase metálica ativa, por qualquer que seja a técnica escolhida. Decidiu-se usar no capítulo seguinte, quando necessário para o cálculo das frequências de reação (apenas para os catalisadores monometálicos), os dados de microscopia eletrônica, porque foram considerados mais precisos em relação aos demais, uma vez que são resultados estatísticos de contagens de um grande número de partículas metálicas.

4. AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CATALISADORES

4.1 Introdução

Como foi dito no início, este trabalho tem um objetivo maior de buscar capacitação na área de hidrogenação seletiva em fase líquida. O objetivo desta etapa foi estudar a atividade e seletividade para monoolefinas dos catalisadores preparados, nas reações de hidrogenação de hexa-1,3-dieno e hexa-1,5-dieno, em fase líquida, correlacionando-as com as características de cada sistema testado.

A escolha das moléculas se deu considerando três critérios : (1) que fosse líquido nas condições ambientes, (2) que possuísse as duas ligações duplas isoladas e conjugadas e (3) que fosse disponível no mercado especializado.

Como a hidrogenação destes compostos é fortemente exotérmica ($\Delta H \sim -253 \text{kJmol}^{-1}$) e em geral as reações de hidrogenação são rápidas, as condições de operação foram escolhidas de modo a permitir uma eliminação rápida do calor gerado, e por outro lado, a garantir uma operação em regime cinético químico, ou seja, onde a reação superficial fosse a etapa mais lenta do processo.

Por isso, desde a escolha inicial dos suportes foi estabelecida uma granulometria muito fina, com tamanhos de partículas do pó entre 37 e 44 μm , visando evitar problemas de difusão dos compostos no interior das partículas.

Também foram utilizadas soluções bastante diluídas dos compostos a hidrogenar (1 a 3% em peso), e pequenas quantidades de catalisadores (normalmente 15mg), que foram usados em suspensão na fase líquida, sob forte agitação. Estas medidas visaram garantir uma boa dissipação de calor e a realização da reação em condições moderadas, facilitando o controle, monitoração (principalmente no que diz respeito a coleta de amostras para análise) e ao mesmo tempo aumentando a probabilidade que o controle cinético do processo fosse exercido pela reação química superficial, citado acima, o que foi confirmado, como será mostrado adiante.

Quanto a temperatura, não deve-se usar valores elevados, por motivos termodinâmicos. Além disso, deve-se observar que os processos de transferência de massa são pouco dependentes da temperatura, ou seja, um aumento da mesma pode levar ao controle reacional por transporte de massa, pois aumenta-se a velocidade da reação sem contudo aumentar proporcionalmente as taxas de transporte de massa. Também deve ser levada em conta a solubilidade do hidrogênio, que pode cair com a elevação da

temperatura, cujo limite máximo é o ponto de ebulição do solvente, onde seria cessada a reação. Assim, decidiu-se trabalhar a 40°C, mas foram realizados testes exploratórios a 50 e 60°C, principalmente para a determinação de parâmetros cinéticos.

Quanto a pressão, um aumento da mesma deve causar uma elevação da taxa de reação, por aumentar a disponibilidade do hidrogênio na superfície, mas, como foi dito, taxas muito elevadas de reação não são recomendadas, porque podem causar limitações de transporte de massa e calor. Além disso, o uso de pressões muito elevadas de H₂ pode levar a uma superfície saturada com o mesmo, alterando o grau de recobrimento das outras espécies, influenciando no curso da reação. Por isso, decidiu-se executar as reações a pressão atmosférica.

4.2 Método e dispositivo experimental

4.2.1 Descrição da aparelhagem

O esquema do dispositivo experimental montado para a execução dos testes catalíticos é apresentado na figura 4.1 a seguir, onde distingue-se três estágios que se diferenciam pela pressão de hidrogênio existente. Um primeiro estágio de alta pressão é o cilindro alimentador desse gás, de alta pureza, e que passava ainda por um sistema eliminador de oxigênio, não mostrado na figura, para ter-se certeza da ausência mesmo de traços desse gás.

Um segundo estágio, chamado de média pressão, consiste em duas garrafas de volumes calibrados, e de um captor de pressão absoluta, todo o conjunto termostaticado sempre a 35°C.

O terceiro estágio de baixa pressão é constituído essencialmente pelo reator de 100cm³, com as conexões de entrada de gases, vácuo e tomada de amostras, agitação magnética (máximo 2000 giros/min), e controle de temperatura, feito através de um banho termostático de precisão.

Entre os dois últimos estágios, encontra-se o controlador de pressão, que mantém a pressão do reator constante e igual a 792 torr, fornecendo hidrogênio proveniente das garrafas, o que reduz a pressão desse estágio, sendo registrada essa queda para posterior cálculo do consumo de H₂.

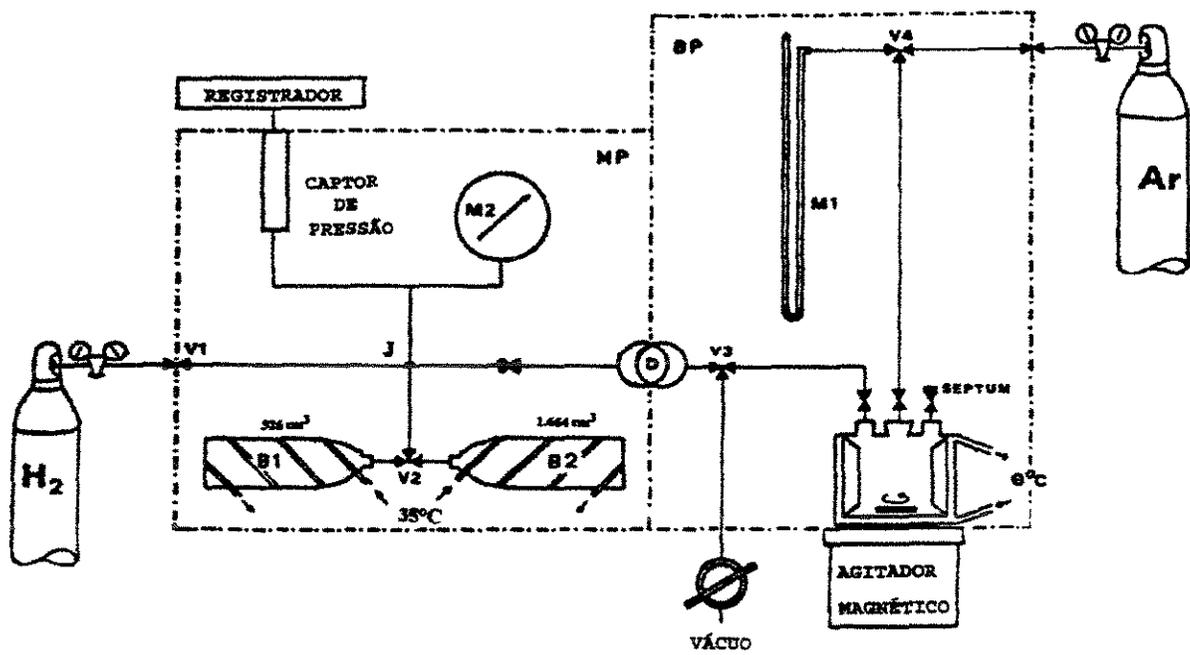


Figura 4.1 - Esquema da aparelhagem usada nos testes catalíticos

4.2.2 Condições experimentais

Como foi dito, as reações foram realizadas normalmente a 40°C, numa pressão total de 792 torr, que é praticamente a pressão de H₂, uma vez que a pressão de vapor do solvente nesta temperatura foi estimada em apenas 0,5 torr.

Os catalisadores pesados na quantidade desejada foram colocados no reator vazio e termostaticado, já pré-reduzidos da maneira citada no item 2.3. Iniciava-se lentamente o vácuo, até 10⁻³ torr, sendo mantido neste nível por no mínimo uma hora. Em seguida, era admitido hidrogênio, para garantir a completa redução do catalisador, pois durante a manipulação para pesagem pode ter acontecido alguma oxidação. Após 30 minutos era refeito o vácuo e esse ciclo repetido mais uma vez, deixando ao final o reator sob vácuo.

Neste momento procedia-se a injeção de 50ml do meio reacional, previamente preparado, saturado em hidrogênio, refrigerado e novamente saturado com hidrogênio imediatamente antes de ser injetado ao reator.

Elevava-se então a pressão do sistema, até a de operação, e admitia-se hidrogênio do sistema de alta pressão para o de média até o limite de 980 torr, retirando imediatamente a primeira amostra do meio reacional (< 0,5ml), que era colocada num congelador para posterior análise.

Simultaneamente, eram ligados o cronômetro e a agitação do reator, notando-se o início imediato da reação pela queda da pressão de hidrogênio do estágio de média pressão. O consumo de hidrogênio era medido graças ao captor de pressão desse estágio, com a ajuda de um registrador.

Durante a reação, eram coletadas amostras em intervalos regulares de consumo de H₂, que eram estocadas e posteriormente analisadas por cromatografia em fase gasosa.

4.2.3 Análise cromatográfica

No início, o meio reacional é constituído por heptano, pelo hexadieno (1,3 ou 1,5) e pelo pentano. Este último foi adicionado em todas as soluções utilizadas, com teores entre 0,5 e 1,0% em peso, com o objetivo de ser o padrão interno para as análises. Ele foi escolhido por ser quimicamente inerte a hidrogenação, e por ser de fácil separação dos demais produtos, pois contém um átomo de carbono a menos.

Durante a reação são formados o hex-1-eno, Z,E-hex-2-eno, Z,E-hex-3-eno e o hexano. A malha reacional deste sistema permite teoricamente a existência ainda de

outros compostos, como por exemplo os derivados isômeros dos hexadienos, mas apenas os citados foram detectados e identificados, com o auxílio primeiramente da técnica de cromatografia acoplada a espectrometria de massas, e após confirmados com a injeção separada de padrões, adquiridos para tal.

Estes produtos foram analisados quotidianamente por cromatografia em fase gasosa, usando um aparelho Delsi DI-200, sendo separados por uma coluna capilar HP-PONA de 50 metros de comprimento e 0,2mm de diâmetro, tendo como fase ativa uma goma de metil-silicone.

A coluna era mantida a 35°C por 18 minutos, em seguida aquecida até 75°C para acelerar a saída do solvente, mais pesado. O gás de arraste foi o hélio, mantido num fluxo de 0,377 cm³/min, o que equivale a uma velocidade linear de 20 cm/s no interior da coluna, valor ideal para a eficiência da mesma, segundo o fabricante. O detector foi do tipo ionização de chama, e o sistema de injeção com divisão, onde foi calibrado para uma relação de 1%, ou seja, do volume de amostra injetado (estabelecido após em 0,14 µl), apenas um centésimo passava pelo interior da coluna.

A figura 4.2 a seguir mostra um resultado típico da análise cromatográfica descrita.

As respostas obtidas do detector foram proporcionais ao fluxo mássico dos hidrocarbonetos, segundo testes de calibração usando os padrões, e foram primeiro corrigidas em relação ao pentano, para após serem convertidas em frações molares, apresentadas nos gráficos.

4.2.4 Verificação do regime cinético

Conforme foi dito, para o estudo cinético da reação química superficial, deve-se evitar que os processos físicos de transporte de massa limitem, ou controlem a velocidade global observada. Foram adotadas diversas medidas neste sentido, cuja eficácia foi verificada de três maneiras: a primeira consistiu na realização de testes catalíticos nas mesmas condições, variando a velocidade de agitação, de aproximadamente 1000 voltas por minuto para o valor máximo, 2000 voltas por minuto. Como resultado, foi visto que essa variação não causou nenhuma alteração na taxa de reação medida no instante inicial, $1,44 \cdot 10^{-2}$ moles s⁻¹gPd⁻¹, para o catalisador monometálico CAT07, na hidrogenação do hexa-1,5-dieno a 40°C. Isso indica ao menos que não devem haver limitações de transporte de massa entre as fases gás e líquido.

A segunda verificação foi feita realizando-se testes em condições idênticas, mas variando a massa do catalisador. Assim, foram realizados testes com 30mg e 100mg do catalisador CAT09, na hidrogenação também do hexa-1,5-dieno a 40°C. Ambos apresentaram valores bem próximos da taxa inicial de reação, $4,193 \cdot 10^{-3}$ e $4,302 \cdot 10^{-3}$ moles $s^{-1} gPd^{-1}$ respectivamente, o que era esperado por se tratar do mesmo catalisador. Isso implica que as conversões iniciais medidas, $6,292 \cdot 10^{-6}$ e $2,151 \cdot 10^{-5}$ moles s^{-1} respectivamente, mostraram-se proporcionais as massas utilizadas nos testes, pois a razão entre as mesmas foi de 3,419, enquanto que a razão entre as massas usadas foi de 3,333.

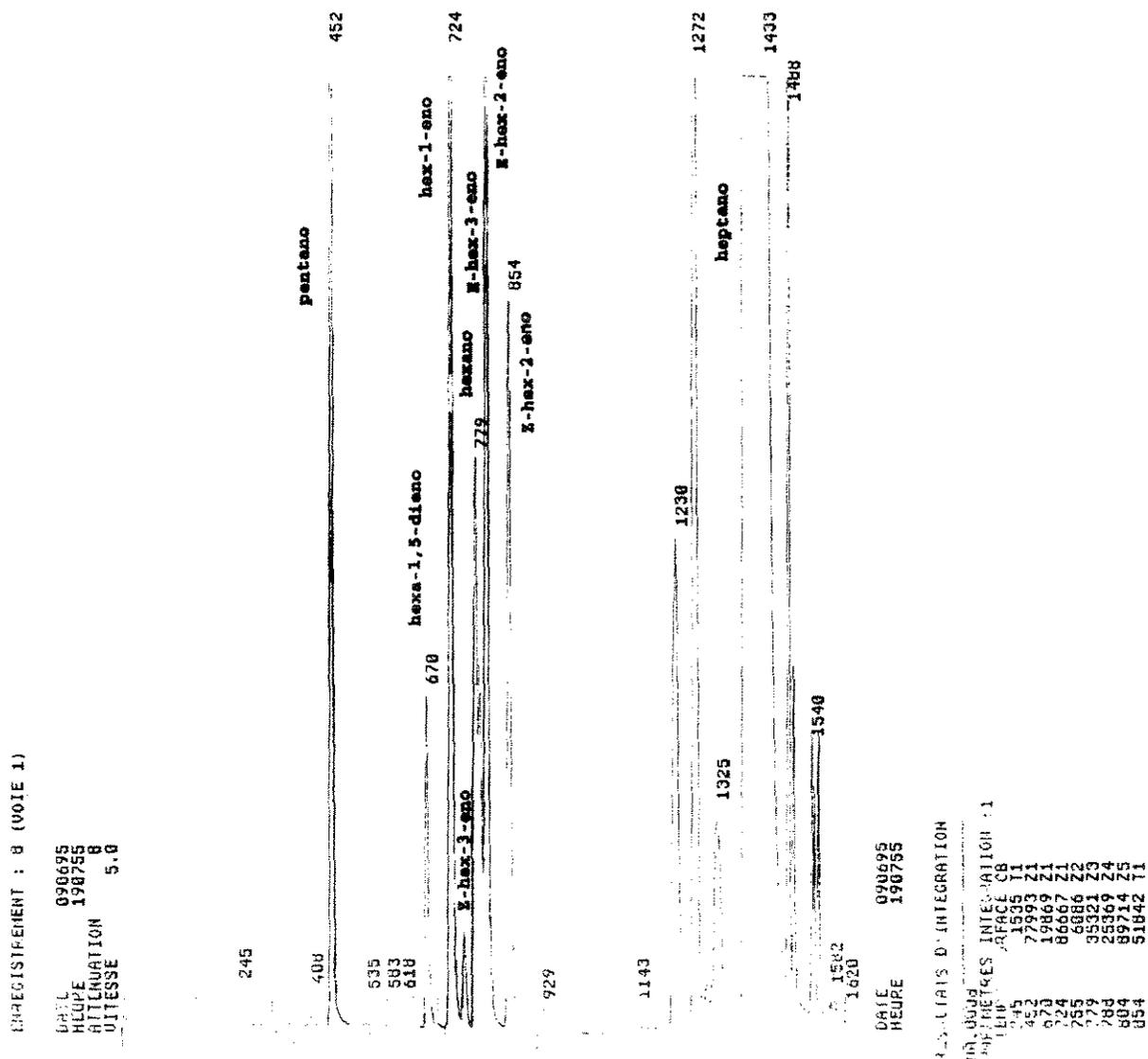


Figura 4.2 - Exemplo de um resultado típico de análise cromatográfica

Esse resultado reforça a hipótese que os fenômenos de transporte não estão limitando a reação química superficial.

Porém, a confirmação desta hipótese veio com o terceiro teste : segundo Madon e Boudart (1982), baseados no critério de Koros e Nowak (1967), a ausência de controle cinético por processos físicos de transporte é confirmada com a realização de dois testes em condições idênticas, para duas amostras com diferentes teores metálicos, mas com dispersão igual ou similar, ou seja, partículas metálicas similares na forma, natureza, estrutura e tamanho. A ausência desses efeitos é confirmada se os catalisadores apresentarem frequências de reação iguais ('turnover numbers').

Este teste pode ser feito por diluição mecânica do catalisador com um material inerte, mas não foi necessário porque conseguiu-se algo ainda melhor : um catalisador preparado pela equipe do laboratório onde os testes estavam sendo realizados, mais precisamente por Benhamida (1995), usando o método polioliol, desenvolvido também por esse laboratório, apresentou praticamente a mesma distribuição de tamanho de partículas metálicas do CAT01-B, ou seja, dispersões similares, mas continha um teor maior de paládio, 8,5% em peso.

Os dois catalisadores foram testados na hidrogenação do hexa-1,5-dieno , a 40°C, usando a mesma massa de cada, 15mg , e todas as condições de operação similares.

Os resultados deste teste foram positivos, pois os dois catalisadores apresentaram conversões iniciais de $1,882 \cdot 10^{-5}$ e $1,072 \cdot 10^{-5}$ moles. s^{-1} , bastante proporcionais ao teor metálico, pois a razão entre as mesmas é de 1,755 enquanto que a razão entre as massas de paládio é de 1,7 . As taxas medidas por grama de paládio foram bem semelhantes, $1,48 \cdot 10^{-2}$ e $1,43 \cdot 10^{-2}$ moles. $s^{-1} \cdot gPd^{-1}$, assim como a frequência de reação, $13,6 s^{-1}$ e $14,1 s^{-1}$, respectivamente, o que confirma o critério citado.

4.3 Estudo termodinâmico do processo

O sistema reacional escolhido é intrinsecamente complexo, pois envolve uma grande quantidade de reações simultâneas teoricamente possíveis. Desconsiderando reações de dehidro-ciclicização, pode-se admitir como possíveis as reações esquematizadas na figura 4.3 abaixo, na presença de hidrogênio :

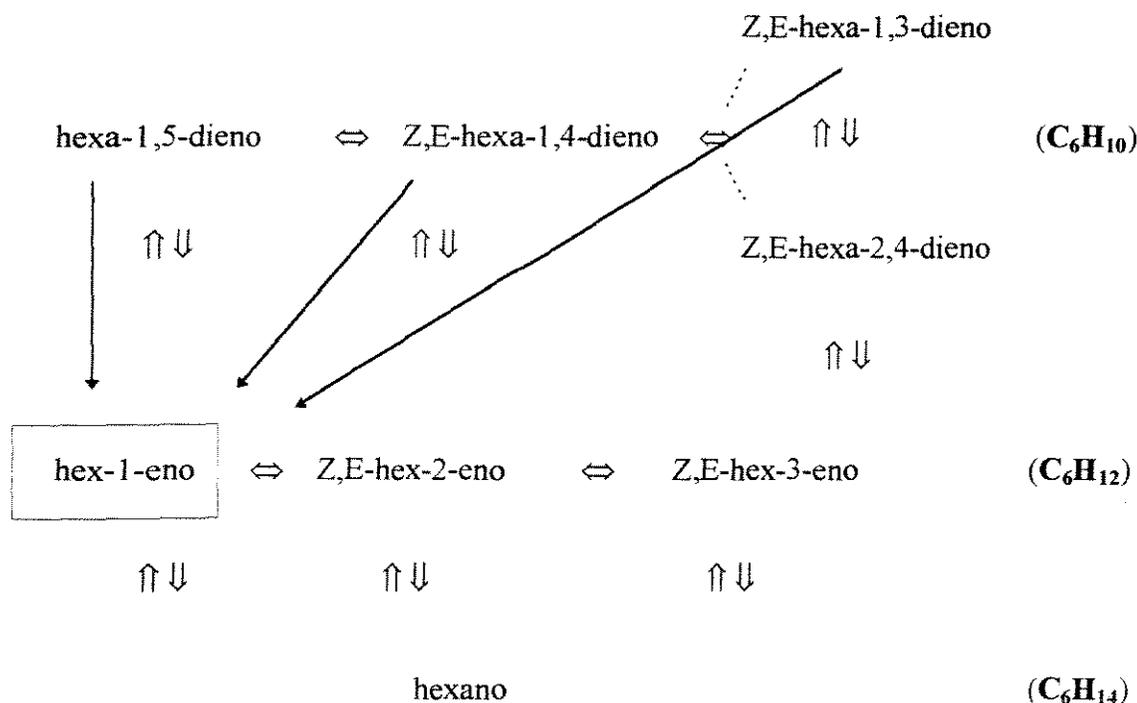


Figura 4.3 - Principais reações possíveis entre os compostos envolvidos

Foram realizadas simulações matemáticas, usando o método de minimização da energia livre de Gibbs, com o recurso dos multiplicadores de Lagrange, para estimar a proporção dos diversos compostos envolvidos, caso o equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

Os cálculos foram realizados para diversas condições, variando-se a temperatura e composição inicial da mistura, mas sempre na pressão de operação real, 792 torr ou 105,76 Kpa.

Inicialmente, foi imaginada uma condição teórica, sem solvente, partindo-se de um sistema com apenas hexa-1,5-dieno na fase líquida e hidrogênio puro na fase gasosa, para as três temperaturas usadas, 313,15 K (40°C), 323,15 K e 333,15 K.

Os resultados, mostrados na tabela 4.1 a seguir, indicaram que o produto desejado, hex-1-eno, é o menos favorecido termodinamicamente, entre os isômeros mono-olefínicos. Mas em compensação, vê-se também que a hidrogenação total ao hexano não é favorecida nestas condições.

Tabela 4.1 Equilíbrio químico na ausência do solvente

Composto	frações molares no equilíbrio		
	313,15 K	323,115 K	332,15 K
Z-hex-2-eno	0,3924	0,3941	0,3955
E-hex-2-eno	0,3495	0,3467	0,3439
E-hex-3-eno	0,2153	0,2124	0,2097
Z-hex-3-eno	0,0279	0,0296	0,0313
hex-1-eno	0,0052	0,0060	0,0068
hexano	0,0048	0,0056	0,0064
hexa-1,5-dieno	0,0048	0,0056	0,0064

Os resultados foram listados na ordem de sua estabilidade termodinâmica, onde os três primeiros produtos destacam-se dos demais. A influência da temperatura é discreta.

Numa segunda etapa, foram feitas simulações para condições mais próximas da realidade, pois considerou-se o solvente, heptano, o padrão interno pentano, e em um caso o solvente misto heptano / 1-hepteno. A fração molar de hidrogênio dissolvido na fase líquida foi considerada $6,88 \cdot 10^{-4}$, valor obtido de Reid e colaboradores (1988). Os resultados são mostrados nas figuras 4.4 a, b e c a seguir, onde varia-se respectivamente a temperatura, de 40 a 60°C, a fração molar do hexa-1,5-dieno na carga de 1 a 3%, e por fim analisa-se o efeito da adição da olefina 1-hepteno ao solvente, num teor de 10% em moles.

Foram observadas algumas diferenças em relação ao caso anterior, como por exemplo a tendência à formação do hexano, que só é reduzida no último caso, onde se usa um solvente misto. Mas uma análise dos valores mostra que a ordem de estabilidade termodinâmica dos cinco isômeros mono-olefínicos não é alterada em nenhuma hipótese, e que é também a mesma ordem encontrada no caso anterior, quando não se considerou o solvente, ficando sempre como menos favorecido o produto de interesse no presente trabalho, o hex-1-eno.

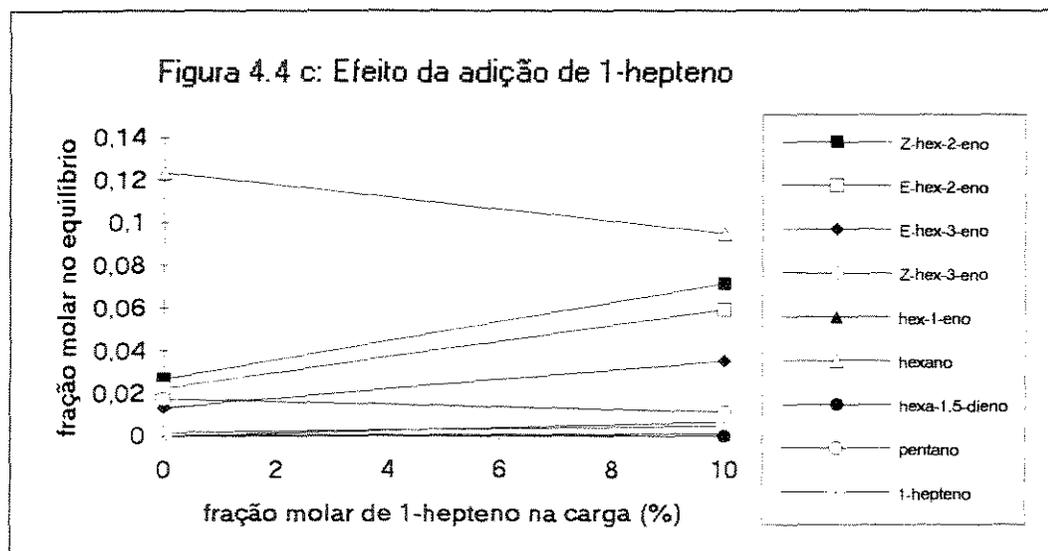
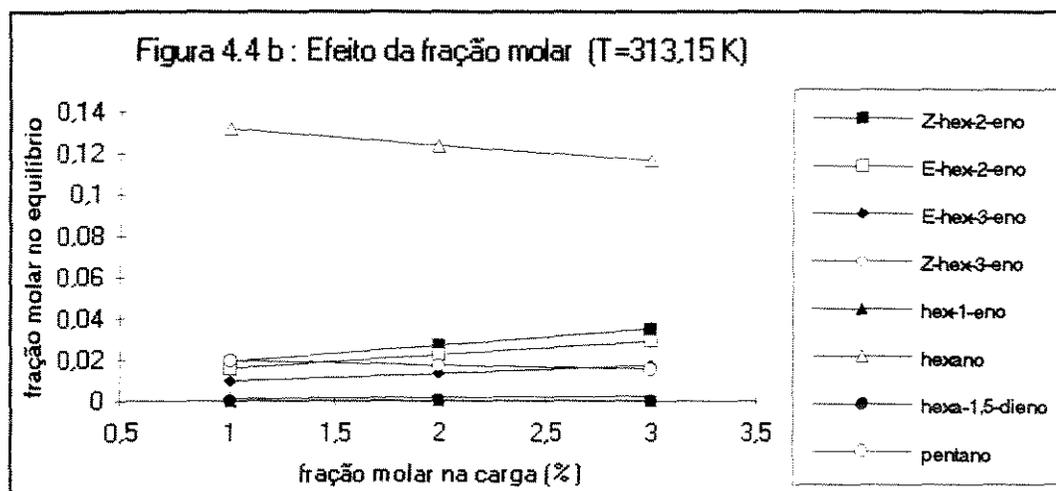
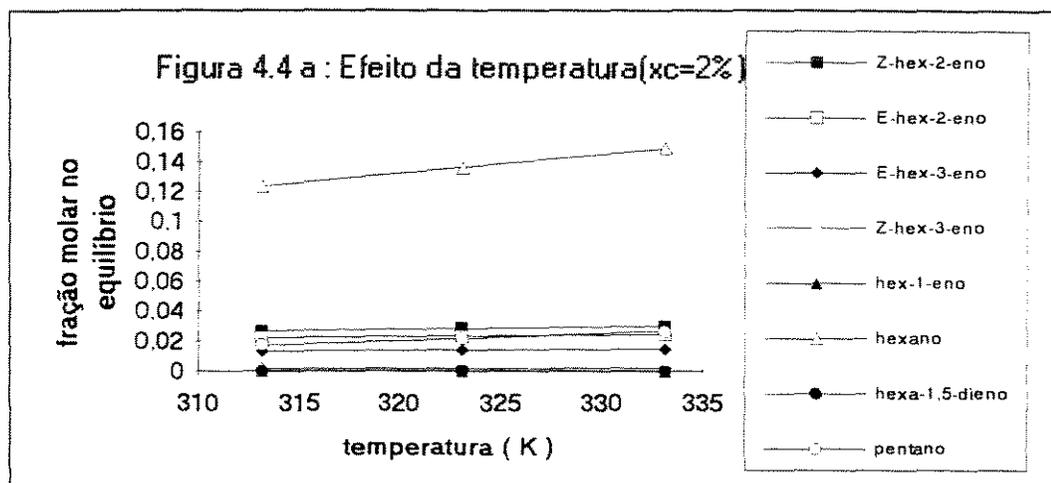


Figura 4.4 - Equilíbrio químico na presença do solvente

4.4 Resultados e discussão

Foram realizados testes catalíticos a 40°C de todos os catalisadores preparados. As atividades por grama de paládio V_S , expressas em $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{gPd}^{-1}$, foram calculadas no instante inicial da reação, pelas inclinações em $t = 0$ min das curvas 'fração molar versus tempo', traçadas a partir dos resultados das análises cromatográficas. Foram também calculadas atividades usando as curvas de consumo de hidrogênio, geradas pelo captor de pressão citado, encontrando-se valores concordantes.

Em alguns casos, foi calculada a atividade por átomo metálico exposto, conhecida como frequência da reação V_R , expressa em s^{-1} , que é obtida a partir da primeira, quando se conhece a dispersão, ou fração metálica exposta do catalisador, segundo Boudart e Djéga-Mariadassou (1982):

$$V_R = V_S \cdot M / (\text{FME}), \text{ onde } M = \text{massa atômica do paládio, } 106,4 \text{ g/gmol}$$
$$\text{FME} = \text{fração metálica exposta, ou dispersão(D)}.$$

Essa grandeza tem a vantagem de permitir comparações diretas entre trabalhos realizados sobre diferentes tipos de superfícies, como monocristais, pós, filmes, etc.

A seletividade foi vista sob dois ângulos. Primeiro foi observada a seletividade global, ou seja, se há desde o início da reação a formação do hexano, o que não é desejado para um catalisador num processo de hidrogenação parcial. Segundo, foi observada a seletividade fracional, expressa pela razão, em cada instante, entre a fração molar do produto de maior interesse, hex-1-eno, e a soma das frações dos demais compostos, exceto o solvente, padrão interno e reagente principal.

Esta última traduz a tendência do catalisador de promover a formação do hex-1-eno, em relação aos seus isômeros, o qual é termodinamicamente desfavorecido, como foi visto no item anterior.

Houve uma certa dificuldade na escolha da quantidade ótima de catalisador para a realização dos testes, pois notou-se uma diferença de atividades muito grande entre os mesmos. Para os monometálicos, de modo geral 15 mg foram suficientes, assim como para o bimetálico mais ativo, catalisador CAT04. Para os demais, usou-se normalmente 150mg de catalisador.

4.4.1 Hidrogenação do composto hexa-1,5-dieno

Os catalisadores monometálicos apresentaram uma alta atividade hidrogenante, com uma ótima seletividade global, mas não apresentaram uma seletividade fracional adequada, pois juntamente com o hex-1-eno houve sempre uma elevada formação de E-hex-2-eno, como atestam as figuras 4.5 a até f, que apresentam os testes realizados com o CAT01, ativado de quatro modos distintos, como citado no item 2.3, o que gerou os catalisadores CAT01A, B, C e D, com tamanhos de partículas diferentes, e também os testes dos monometálicos CAT07 e CAT10, que usam os suportes S02 e S03, respectivamente.

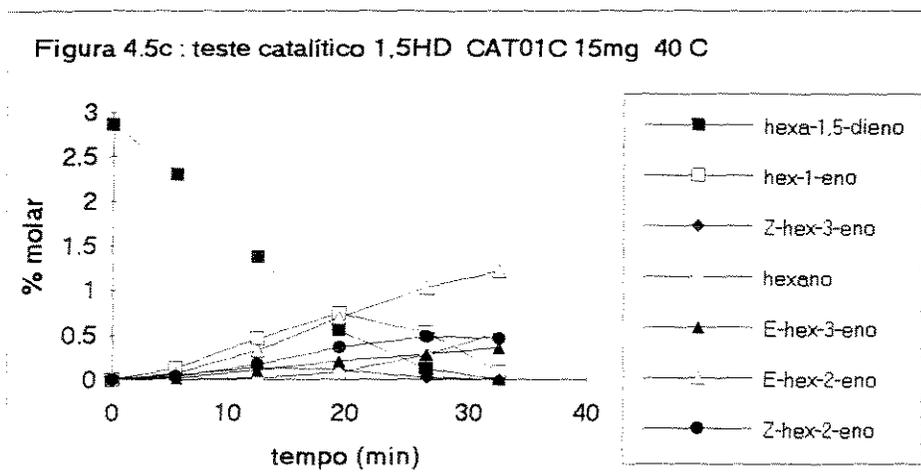
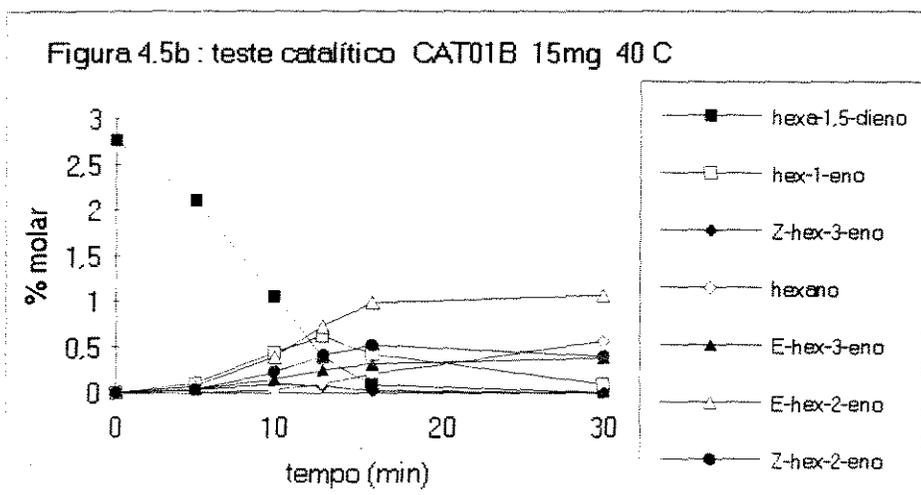
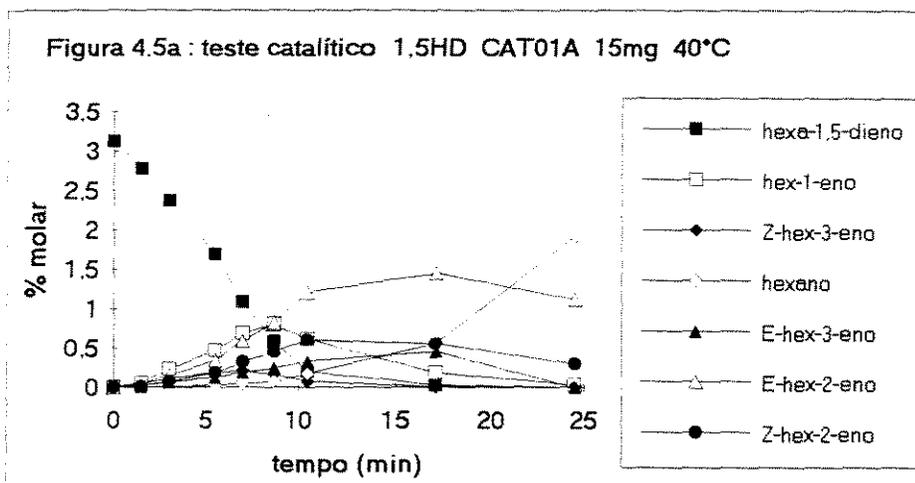
Os valores calculados para a atividade inicial para esses catalisadores por grama de paládio, V_S^o , mostram que a mesma é inversamente proporcional ao tamanho médio das partículas metálicas, medido por microscopia eletrônica, conforme mostra a tabela 4.2 abaixo. Um cálculo posterior da frequência de reação para estes mesmos catalisadores mostrou que a mesma também varia com o tamanho das partículas, ou seja, com a fração metálica exposta, o que sugere a sensibilidade à estrutura exibida por esta reação

Tabela 4.2 - Efeito do tamanho de partículas na taxa de reação

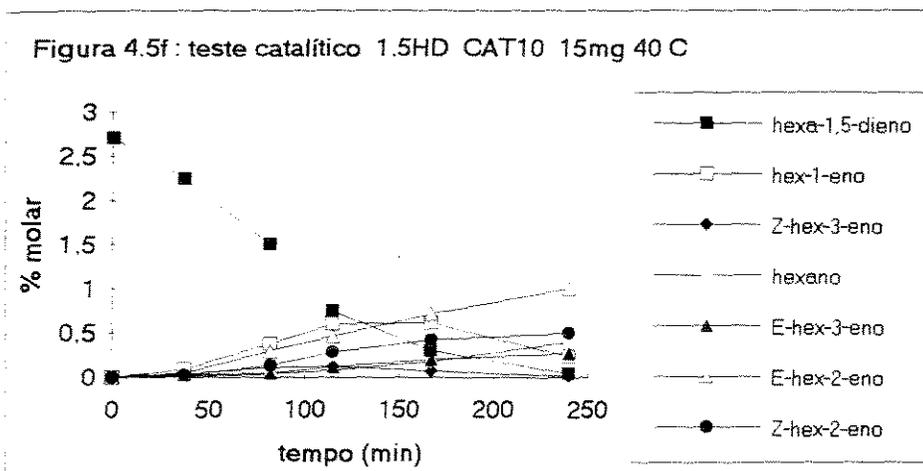
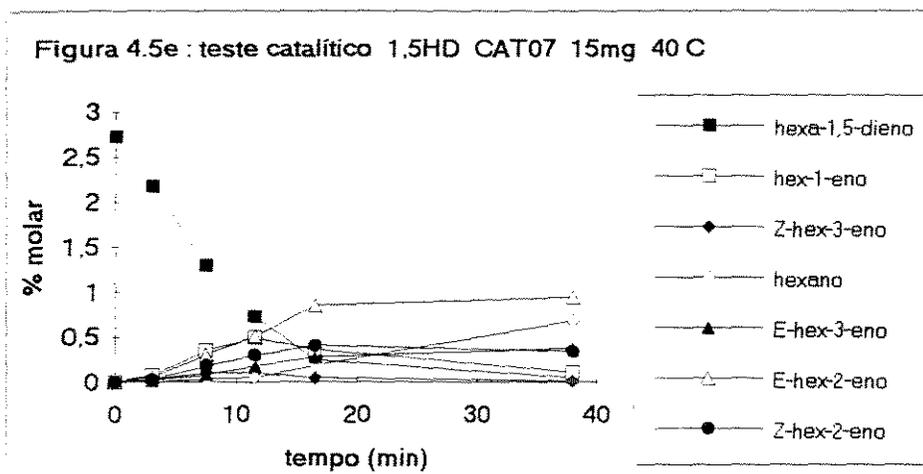
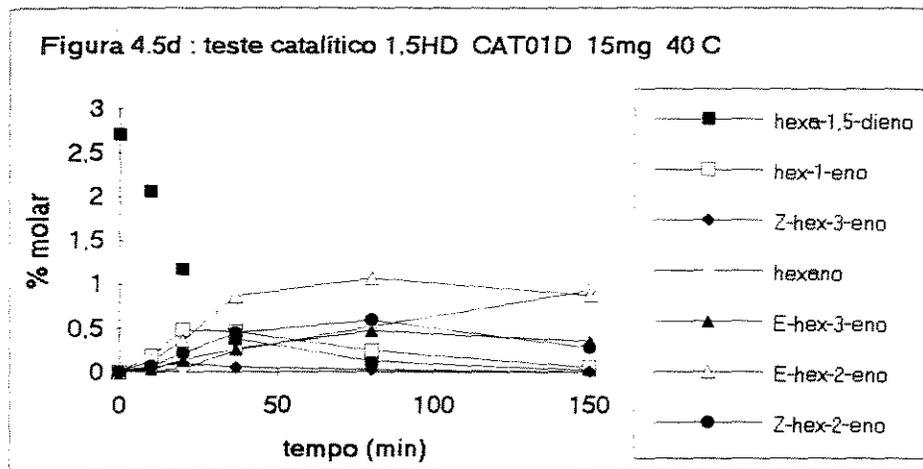
Catalisador	diâmetro médio (nm)	V_S^o (mol.s ⁻¹ .gPd ⁻¹)	FME*	V_R^o (s ⁻¹)
CAT01A	2,9	$2,222 \cdot 10^{-2}$	0,386	6,12
CAT07	5,0	$1,442 \cdot 10^{-2}$	0,224	6,85
CAT01B	8,4	$1,430 \cdot 10^{-2}$	0,133	11,44
CAT01C	10,8	$9,238 \cdot 10^{-3}$	0,103	9,54
CAT01D	12,5	$5,669 \cdot 10^{-3}$	0,090	6,70
CAT10	13,7	$1,303 \cdot 10^{-3}$	0,082	1,69

*estimado pela relação $FME = D = 1,12 / d$ (nm).

A figura 4.6 mostra essa relação, que está coerente com os fatos observados por Che e Bennett (1989), na revisão que fizeram sobre o tema. O sistema apresentado pertence a categoria de reações nas quais partículas pequenas exibem um efeito negativo e as maiores um efeito positivo sobre a frequência de reação, apresentando um tamanho intermediário de máxima atividade específica.



Figuras 4.5 a, b e c - Testes catalíticos de hidrogenação do hexa-1,5-dieno, dos catalisadores monometálicos



Figuras 4.5 d, e e f - Testes catalíticos de hidrogenação do hexa-1,5-dieno, dos catalisadores monometálicos

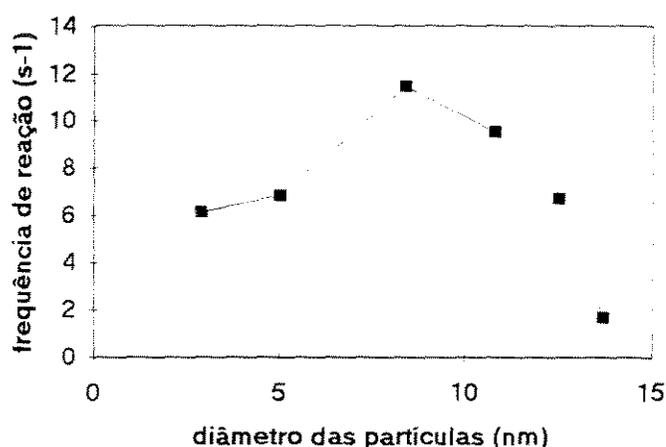


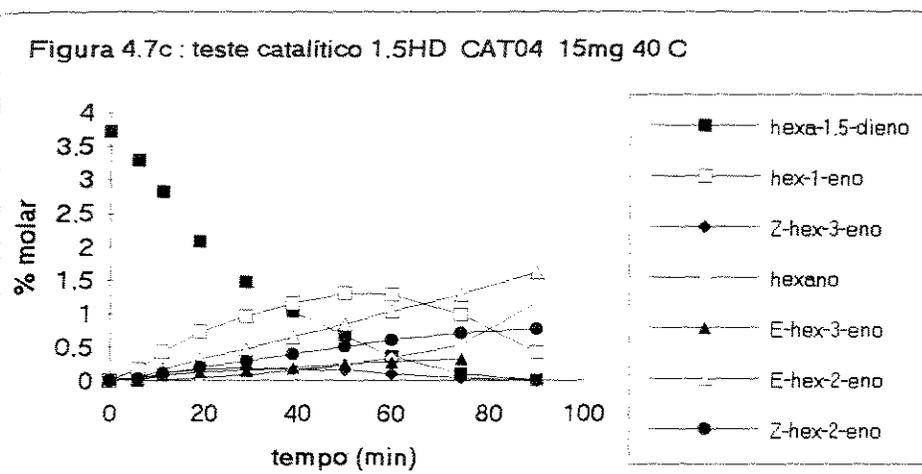
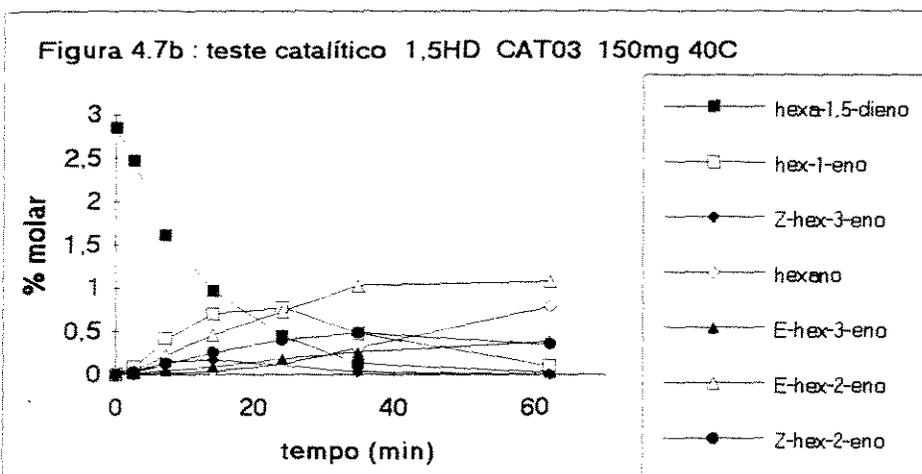
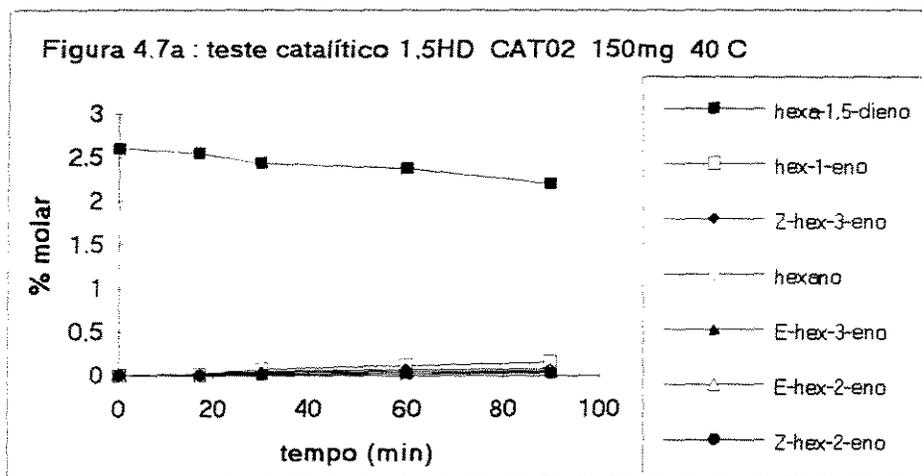
Figura 4.6 - Efeito do tamanho das partículas na frequência da reação de hidrogenação do hexa.1,5.dieno , para os catalisadores monometálicos

Para o caso apresentado, a explicação mais provável para os efeitos do tamanho das partículas seria de origem geométrica, pois ocorrem mudanças nos arranjos cristalinos dos átomos com o tamanho dos seus aglomerados, alterando a distribuição dos vários tipos de átomos superficiais, como foi muito bem demonstrado por van Hardeveld e Hartog (1969), que realizaram cálculos das frações superficiais de átomos com coordenações distintas, para pequenos cristais metálicos exibindo várias estruturas.

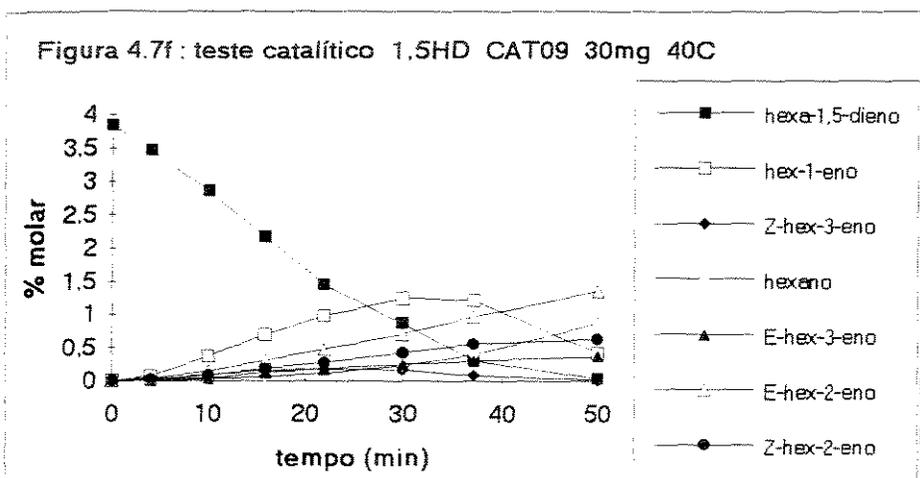
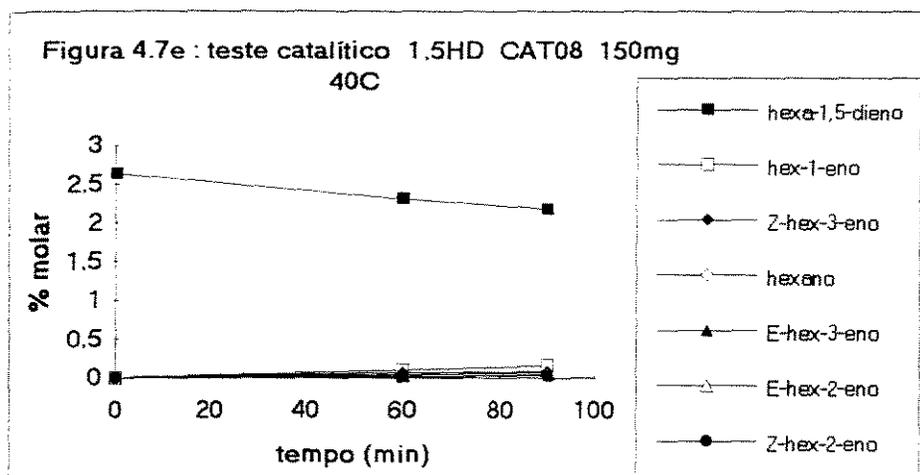
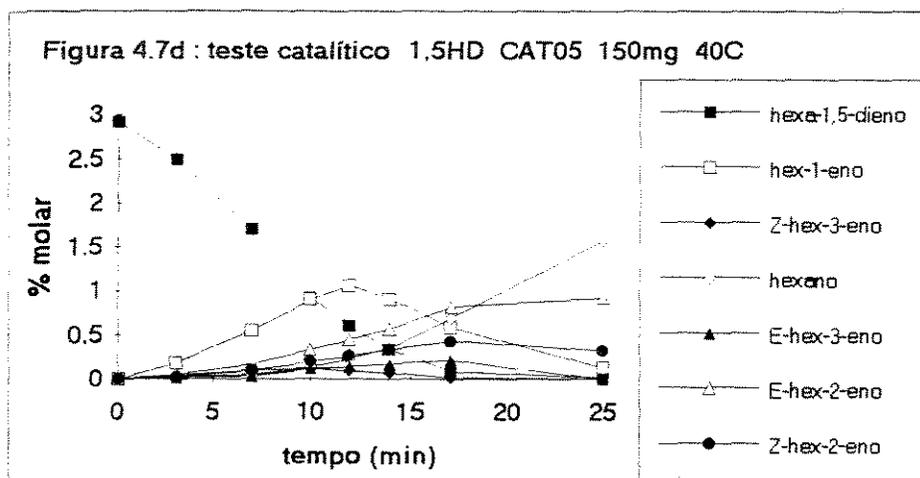
Por exemplo, partículas maiores apresentam uma maior proporção de átomos nas faces, de alta coordenação, que em quinas ou vértices (átomos com baixa coordenação), em relação as menores, o que pode gerar grandes diferenças de atividades para reações sensíveis. Acredita-se que os efeitos eletrônicos não estejam interferindo, porque eles só são importantes para partículas muito pequenas, quando o número reduzido de átomos das partículas faz com que as diferenças nos níveis energéticos dos elétrons de valência se aproximem dos valores discretos do átomo isolado.

As figuras 4.7 a até f mostram os resultados dos testes efetuados com os catalisadores bimetálicos CAT02, 03, 04, 05, 08 e 09 respectivamente.

Uma qualidade comum observada em todos eles foi a produção destacada do produto mais desejado, o hex-1-eno, ou seja, uma boa seletividade fracional, que não foi observada para os catalisadores monometálicos. Isso pode ser observado mesmo nos dois catalisadores que apresentaram uma péssima atividade, CAT02 e CAT08.



Figuras 4.7 a, b e c - Testes catalíticos de hidrogenação do hexa-1,5-dieno, dos catalisadores bimetálicos



Figuras 4.7 d, e e f - Testes catalíticos de hidrogenação do hexa-1,5-dieno, dos catalisadores bimetalícos

Porém, como apresentaram uma atividade bastante reduzida, foi necessário o uso de uma quantidade maior de catalisador para a realização da reação num tempo razoável. Como exceção, o catalisador CAT04 apresentou, além de uma ótima seletividade, uma atividade comparável a dos catalisadores monometálicos.

Este comportamento pode estar relacionado com a menor quantidade do segundo metal adicionado, pois este catalisador foi preparado com uma relação atômica Pd /Sn de 5:1, enquanto que nos demais usou-se uma relação 1:1 entre Pd e Sn (ou Pd e Ag para o CAT05 e CAT09), mas a relação atômica não é o único fator importante. Por exemplo, dois catalisadores preparados de modo diferente, no que diz respeito a impregnação do segundo metal, Sn (CAT02, via ácida e CAT03, via alcoólica) apresentaram desempenhos completamente diferentes, pois o primeiro praticamente não realizou a reação, como mostra a figura 4.7 a , enquanto que o segundo apresentou um bom desempenho, tanto em termos de atividade como de seletividade (figura 4.7 b).

O catalisador preparado de maneira análoga ao CAT02, mas usando a segunda alumina como suporte, CAT08, apresentou também um péssimo desempenho no tocante a atividade, como o primeiro, conforme mostra a figura 4.7 e. Por isso, esta falta de atividade catalítica foi associada a formação da liga Pd_2Sn , detectada apenas nestes dois catalisadores, pelas técnicas de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer, como foi visto no capítulo anterior.

Também na seção 3.2.3 foi mostrado que sobre esse catalisador, CAT02, existe apenas a adsorção linear do monóxido de carbono, indicando que essa liga impede a formação de espécies ponte de CO. Portanto, pode-se pensar que a formação desta liga impediu a formação de centros múltiplos de adsorção, necessários a adsorção dos compostos envolvidos, dificultando, ou mesmo impedindo deste modo a realização da presente reação.

Por outro lado, os catalisadores que contêm prata, CAT05 e CAT09, cujos testes são apresentados nas figuras 4.7d e 4.7f , apresentaram excelentes seletividades fracionais para essa reação, e também uma boa seletividade global, no mesmo nível de todos os demais. Porém, em termos de atividade, o catalisador CAT04 citado acima superou ambos, talvez, como foi dito, por uma questão do teor do segundo metal, o que merece estudos complementares.

A figura 4.8 mostra os valores das seletividades para a formação do isômero hex-1-eno, em função do tempo (e da conversão) para um teste do catalisador CAT04. Observa-se uma boa seletividade fracional até elevados níveis de conversão.

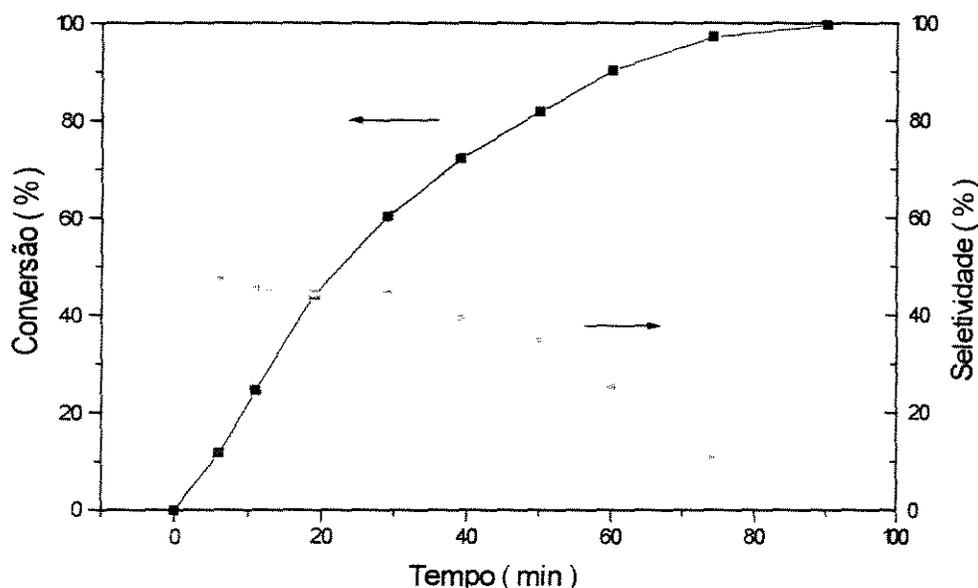


Figura 4.8 - Seletividade fracional para hex-1-eno, na hidrogenação do hexa-1,5-dieno com o catalisador CAT04

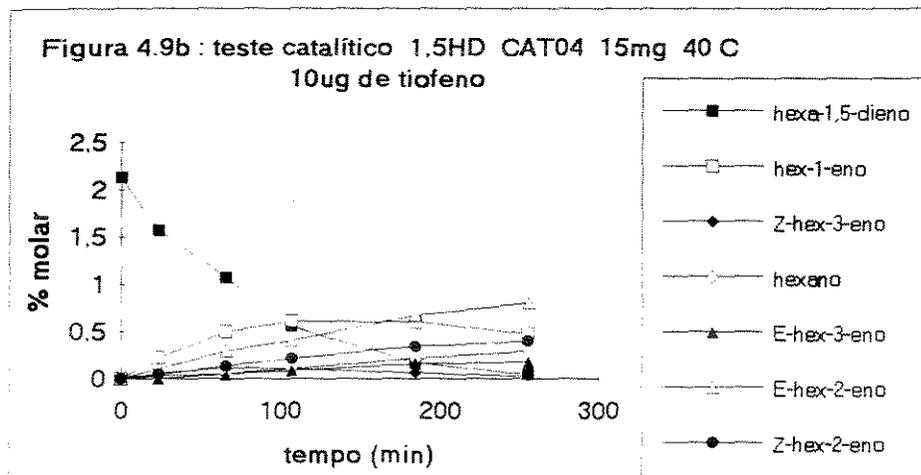
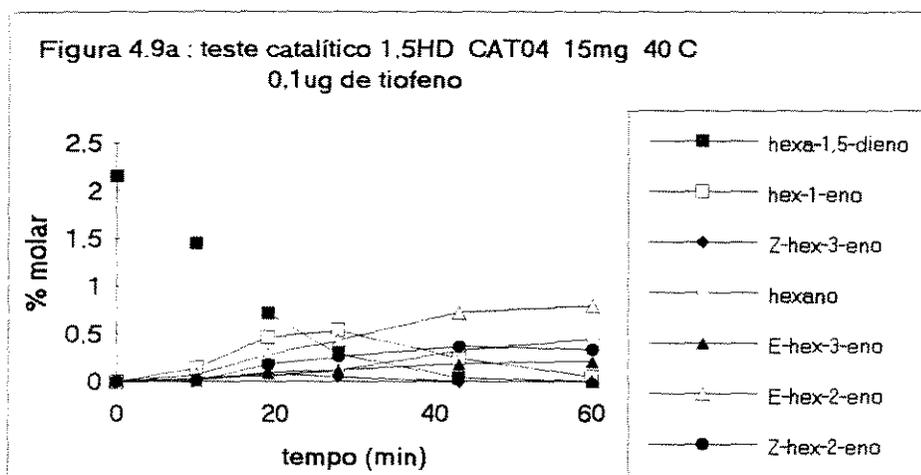
Assim, este catalisador, CAT04, 5%Pd-1%Sn / Al_2O_3 , foi o escolhido para a realização de alguns estudos complementares, que serão descritos a seguir.

Primeiro, foi verificada a influência da adição de compostos de enxôfre, os quais, segundo estudos citados no primeiro capítulo, podem alterar em muito o curso da reação, seja por dopagem dos sítios mais ácidos do suporte ou por efeitos eletrônicos sobre o metal.

Foram realizados dois ensaios na condição padrão de teste, 40°C e 15mg de catalisador, com a adição de $0,1\mu\text{g}$ e $10\mu\text{g}$ de tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), no meio reacional, o que significa uma relação molar tiofeno/paládio de 0,017% e 1,7% respectivamente.

Não foi observada nenhuma melhoria na seletividade global nem na fracional com a adição do mesmo, mas na atividade o efeito foi impressionante, pois em pequena quantidade o mesmo acelerou a reação, exibindo uma taxa inicial de $V_S^0 = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gPd}^{-1}$, enquanto que para essa concentração de dieno na carga o valor normal é de

aproximadamente $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gPd}^{-1}$. Em maior quantidade, o efeito foi contrário, pois a mesma reação nas mesmas condições necessitou de um tempo quatro vezes maior para ser realizada, conforme mostram as figuras 4.9 a e 4.9 b, apresentando um valor de $V_S^o = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gPd}^{-1}$.



Figuras 4.9a e b - Efeito da adição de tiofeno (C_4H_4S) no meio reacional

Acredita-se que neste último caso tenha ocorrido a adsorção irreversível do composto, desativando o metal, mas no primeiro não foi visualizada uma possível explicação para o fenômeno observado. Não continuou-se o estudo nessa direção, porque não foram observados ganhos na seletividade.

Num outro estudo realizado com este catalisador, foi efetuado um teste com re-injeções do reagente ao final da reação, com a finalidade de verificar se existe ou não um

período inicial de indução, e de obter dados sobre o mecanismo da reação e a desativação do catalisador.

O resultado é mostrado na figura 4.10 a seguir, onde vê-se claramente as três fases da reação. A primeira exhibe o mesmo comportamento visto em outros testes similares, onde há uma ótima seletividade para a formação do hex-1-eno. Quando há a reinjeção do reagente,

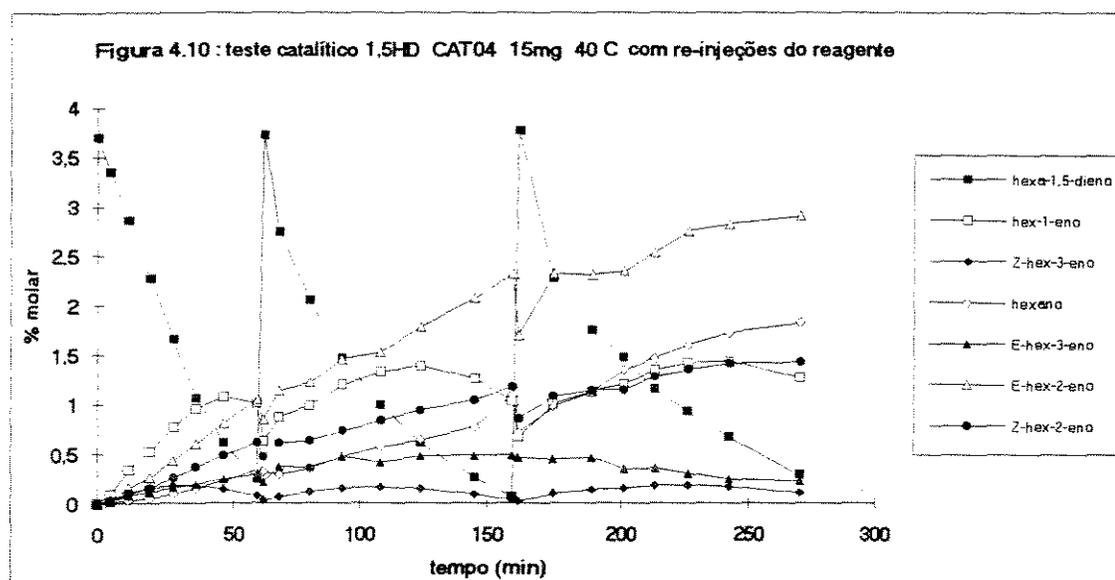


Figura 4.10 - Efeito da re-adição do reagente hexa-1,5-dieno ao meio

nota-se primeiro uma queda na concentração de todos os demais produtos, pelo efeito da diluição, e nota-se a tendência de aumento contínuo da formação dos isômeros E-hex-2-eno e Z-hex-2-eno, que só começa a estabilizar ao final da terceira fase, e um aumento também na formação do hexano.

É interessante notar que os isômeros hex-1-eno e Z-hex-3-eno, que são os dois mais desfavorecidos termodinamicamente, realizam ciclos em cada fase, sempre aumentando sua produção quando há bastante dieno no meio, e caindo quando este começa a desaparecer.

Vários pesquisadores já estudaram a velocidade de hidrogenação em função dos coeficientes de adsorção dos hidrocarbonetos insaturados. Foi constatado que os alcinos se adsorvem mais fortemente que as diolefinas e olefinas correspondentes, e estas mais fortemente que os aromáticos, mas a velocidade de hidrogenação atinge um máximo entre

as olefinas e diolefinas, ou seja, uma curva da constante da taxa de hidrogenação versus coeficiente de adsorção tem o formato de um vulcão, como pode ser visto em Cosyns (1984).

Isto significa que, numa mistura de olefinas e diolefinas correspondentes, a hidrogenação das últimas é favorecida, devido ao maior grau de recobrimento da superfície, mas se a hidrogenação é efetuada separadamente, a adsorção muito forte das mesmas conduz a uma menor atividade hidrogenante.

Por isso, no presente caso acredita-se que enquanto há uma quantidade suficiente do hexa-1,5-dieno, este recobre a maior parte da superfície e é hidrogenado preferencialmente. Neste estágio, estão em jogo os fatores mecanísticos e o catalisador pode demonstrar sua ação seletiva, ocorrendo a produção do hex-1-eno, principalmente. Quando o dieno começa a desaparecer, a reação principal é a hidrogenação das olefinas, e neste momento pode-se dizer que prevalecem os fatores termodinâmicos entre os diversos isômeros, o que naturalmente força o desaparecimento prioritário do hex-1-eno e do Z-hex-3-eno, e a manutenção dos isômeros mais favorecidos, como foi observado.

A terceira informação obtida deste teste foi a queda da taxa de reação em cada fase, que não é claramente percebida no instante inicial da reação, mas pode ser vista pela conversão mais lenta a cada etapa, e também pela queda na taxa medida através das curvas de consumo de hidrogênio.

O motivo para tal comportamento pode ser a desativação do catalisador, mas também esta queda na taxa de hidrogenação do hexa-1,5-dieno pode ser devida a alteração no recobrimento da superfície, pois, apesar de possuir um maior coeficiente de adsorção, o mesmo encontra, ao ser adicionado na segunda e terceira fases, um meio diferente, e certamente uma superfície já recoberta com os diversos isômeros, o que deve custar um maior tempo para reverter a situação, onde tenderia ao equilíbrio ditado pelos coeficientes relativos de adsorção.

4.4.2 Hidrogenação do composto hexa-1,3-dieno

A mudança da molécula a hidrogenar, possuindo agora as duas ligações duplas conjugadas, alterou completamente o quadro estudado, como mostram as figuras 4.11 a a 4.11 c , que apresentam testes realizados com dois dos melhores catalisadores da fase anterior, CAT04 e CAT09.

Nota-se que há o favorecimento de ao menos três isômeros, entre os quais o E-hex-3-eno, que é termodinamicamente desfavorecido, e figurava entre os menos produzidos na fase anterior. Não há mais a produção destacada do produto de interesse, o hex-1-eno, e a elevação da temperatura acelera a reação mas torna ainda mais igual a formação dos três isômeros favorecidos.

Em compensação, estes catalisadores exibiram uma excelente seletividade global, pois realmente não foi detectada nas análises a presença do produto da hidrogenação total, hexano, até o desaparecimento praticamente completo do hexa-1,3-dieno.

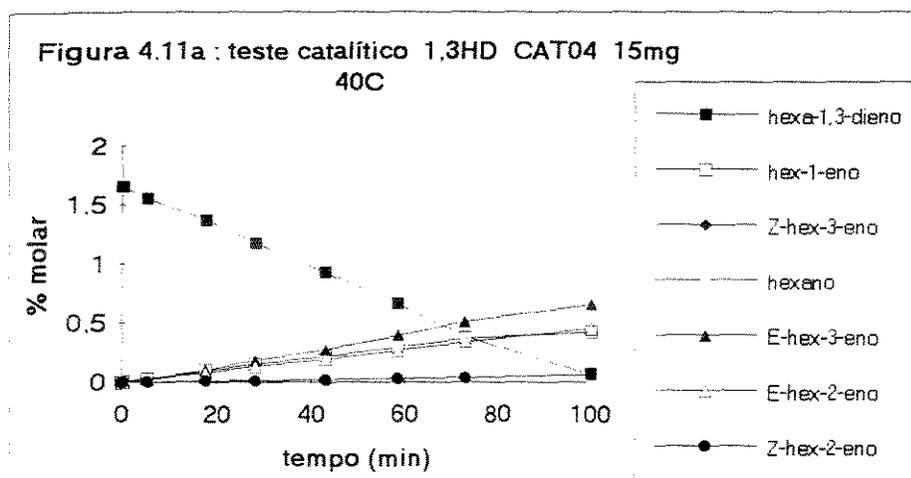
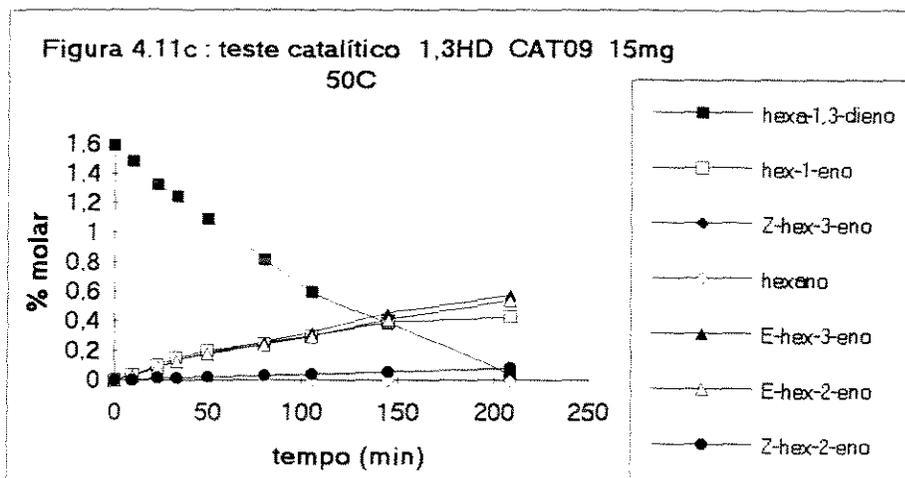
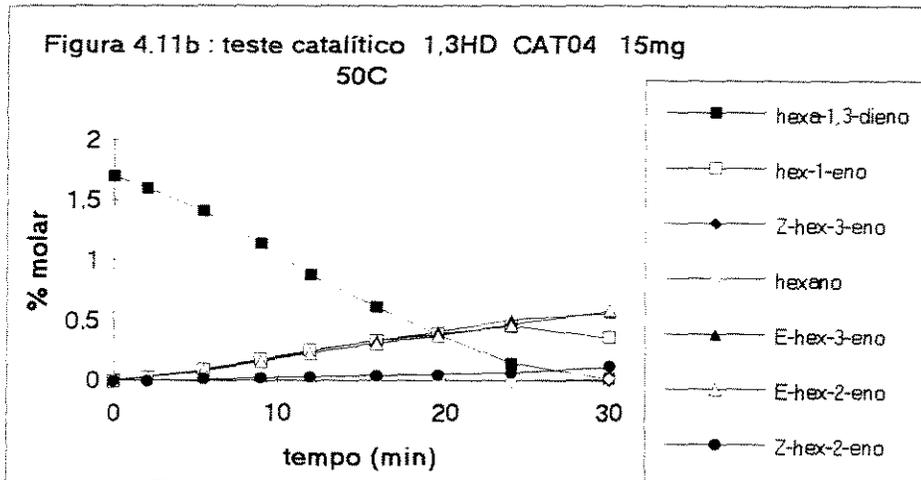


Figura 4.11a - Teste catalítico de hidrogenação do hexa-1,3-dieno, do catalisador bimetálico CAT04 (Pd-Sn) , a 40°C

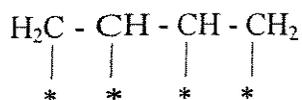


Figuras 4.11 b e c - Testes catalíticos de hidrogenação do hexa-1,3-dieno, dos catalisadores bimetalicos CAT04 (Pd-Sn) e CAT09 (Pd-Ag), a 50°C

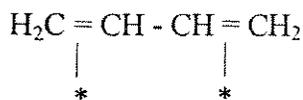
Porém, o uso de um catalisador monometálico, CAT01C, cujo teste completo é mostrado na figura 4.12 a e em detalhe a fase inicial na figura 4.12 b, mostrou um ótimo resultado, pois além de uma ótima seletividade global, pois o hexano só se forma após o desaparecimento do dieno, vê-se também que o mesmo apresentou uma ótima seletividade fracional, pois o hex-1-eno volta a ser o produto favorecido no início.

A melhor seletividade global verificada, por todos os catalisadores, em relação a fase anterior, pode ser explicada pela adsorção mais forte do hexa-1,3-dieno em relação ao hexa-1,5-dieno, pois a possibilidade de conjugação confere uma maior estabilidade a forma adsorvida.

Segundo Bond e Wells (1964), uma molécula de diolefina pode teoricamente adsorver com ruptura das ligações duplas, formando quatro ligações metal-carbono (estrutura I abaixo), ou através de duas interações metal-elétrons π das duplas olefinicas (estrutura II) :



Estrutura I

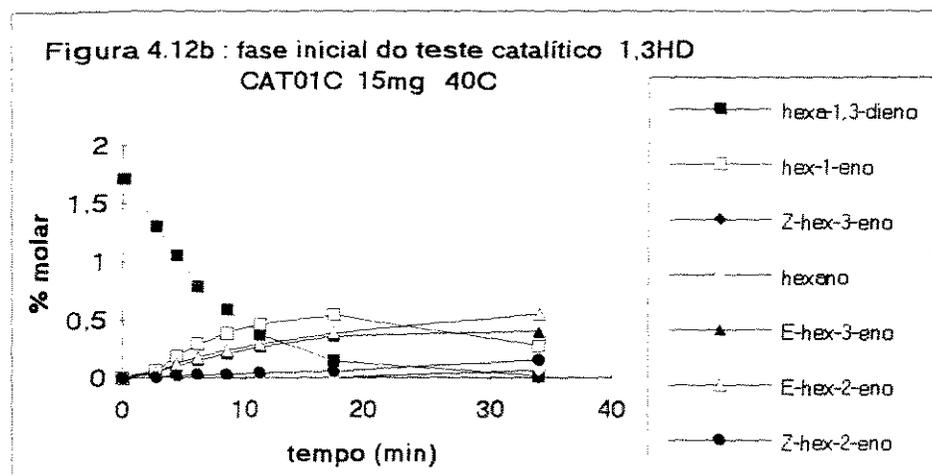
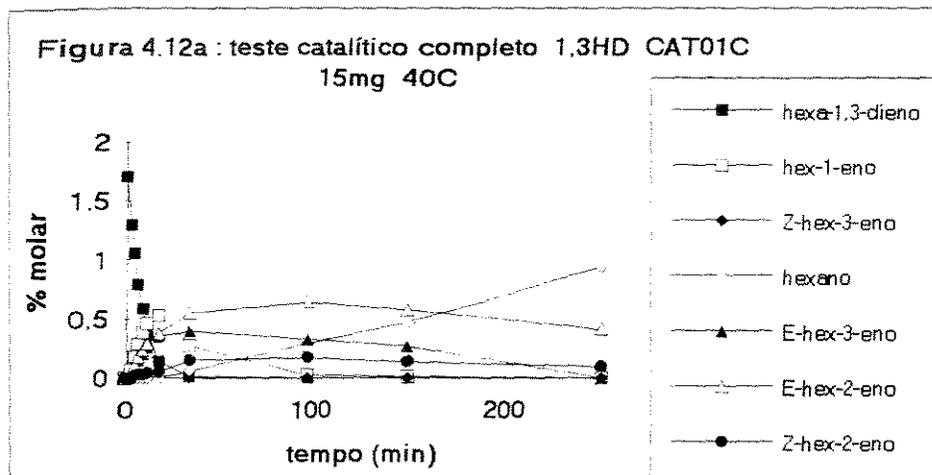


Estrutura II

Conforme estes autores, existe uma maior probabilidade que a forma predominante seja a segunda, primeiro porque na primeira o nível de tensão das ligações é maior, devido a hibridização sp^3 de todos os átomos de carbono, enquanto que a estrutura II apresenta a hibridização sp^2 da molécula livre. Além disso, estudos mostraram que sobre a maioria dos metais as duplas ligações são hidrogenadas independentemente, no caso do butadieno mostrado acima, formando 1-buteno adsorvido. Ou seja, a adição 1,2 é preferida em relação a 1,4, e isso é melhor explicado assumindo-se a estrutura II como correta. Porém, outros autores como Ciola (1981) e Karpinski (1990) admitem que as duas formas devem existir em equilíbrio.

Em todo caso, um ponto importante das reações de hidrogenação é que elas são reversíveis, e as espécies podem sofrer mudanças de configuração antes da adição do segundo átomo de hidrogênio, causando isomerização cis/trans, ou ainda a estrutura monoadsorvida pode mudar de posição na molécula a ligação com o metal, resultando na migração da ligação dupla.

Freifelder (1971) cita exemplos de reduções parciais de di e poli-enos, com ligações conjugadas ou não, mostrando que sobre o paládio existe uma tendência, contrariamente a platina, a ocorrência de isomerizações e sobretudo migração das ligações duplas, durante o processo de hidrogenação.



Figuras 4.12a e b - Teste catalítico de hidrogenação do hexa-1,3-dieno, do catalisador monometálico CAT01C

Por isso, analisando o presente caso, vê-se que para a hidrogenação da molécula hexa-1,5-dieno, não é interessante que ocorra a migração das ligações duplas, pois a hidrogenação independente de qualquer uma das duas, que são simétricas, fornece diretamente o produto desejado, hex-1-eno.

Quanto ao hex-1,3-dieno, no entanto, os produtos diretos da hidrogenação parcial seriam o hex-1-eno e o Z,E-hex-3-eno. Certamente devido a isso é que foi observada uma elevada formação do isômero E-hex-3-eno nos testes mostrados, bem como em todos os demais desta fase. Assim, o uso de um catalisador que promova a migração da ligação dupla diminuirá a formação deste último, podendo favorecer uma maior produção do isômero desejado.

Diante destas informações, pode-se portanto supor que o segundo metal adicionado ao paládio cumpre também uma função de reduzir a sua capacidade de isomerização, pois esses catalisadores mostraram-se eficientes na hidrogenação do hexa-1,5-dieno, mas não na hidrogenação do hexa-1,3-dieno, quando o metal puro mostrou-se mais adequado.

Este efeito provavelmente deve ser de natureza geométrica, quando o segundo metal impede, por diluição, a formação de sítios com vários átomos de Pd vizinhos, teoricamente necessários a reação de migração de duplas ligações.

Vale ressaltar que também podem ocorrer reações de isomerização via mecanismo iônico, catalisadas pelos centros ácidos do suporte, mas neste caso dificilmente podem ocorrer migrações das ligações duplas. Contudo, a adição do segundo metal pode alterar as características do suporte, por dopagem dos seus sítios ácidos mais fortes, por exemplo.

Seguindo portanto as indicações obtidas acima, resolveu-se realizar testes dos demais catalisadores monometálicos, nas mesmas condições, ou seja, 40°C e usando 15mg de cada. Os resultados são apresentados nas figuras 4.13 a até 4.13 e a seguir, para os catalisadores CAT01A, CAT01B, CAT01D, CAT07 e CAT10 respectivamente.

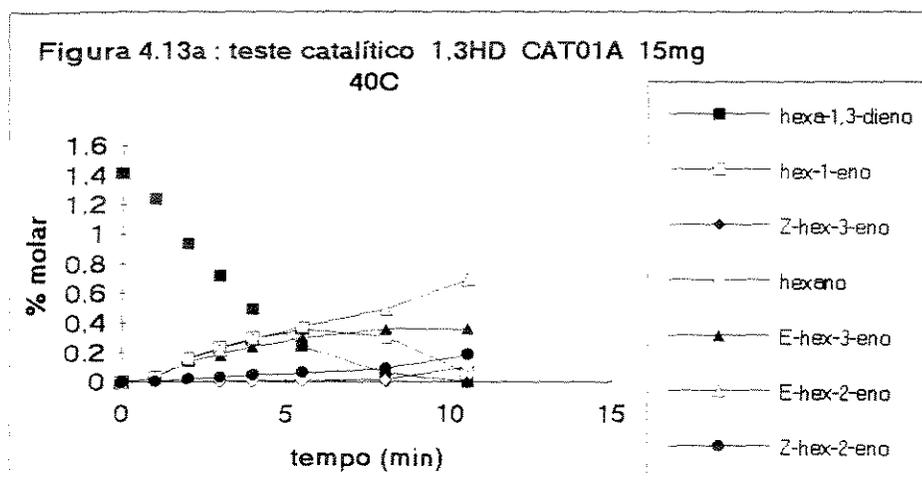
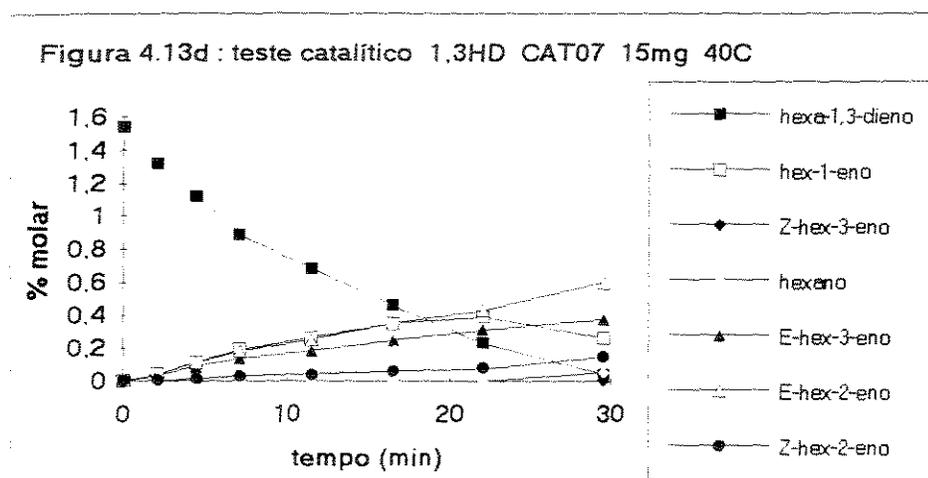
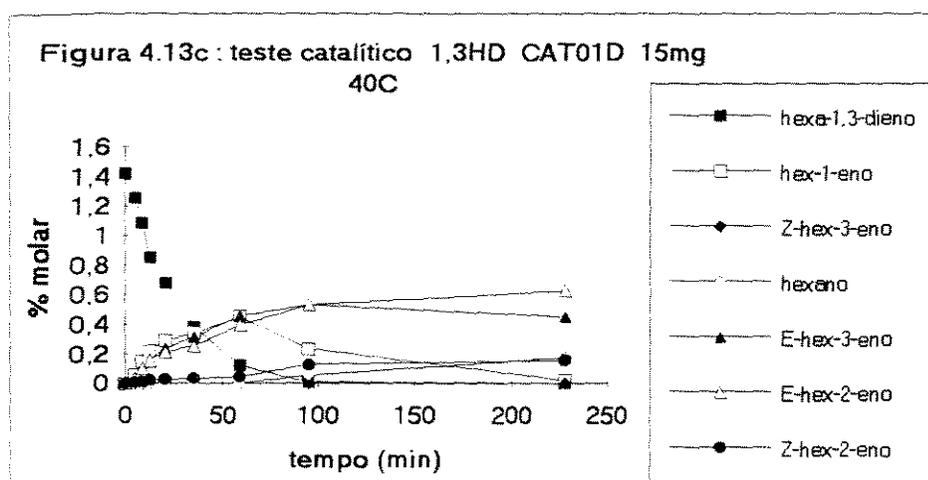
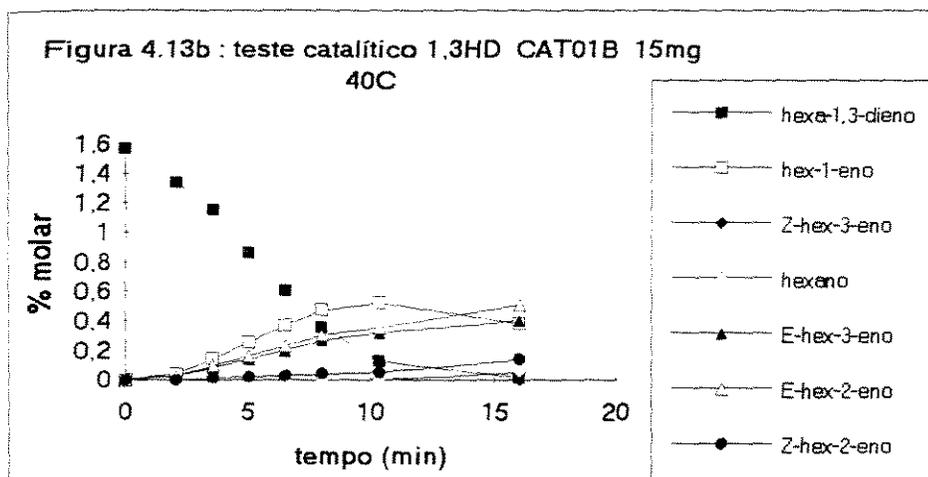


Figura 4.13a - Teste catalítico de hidrogenação do hexa-1,3-dieno, do catalisador monometálico
CAT01A



Figuras 4.13 b, c e d - Testes catalíticos de hidrogenação do hexa-1,3-dieno, dos catalisadores monometálicos CAT01B, CAT01D e CAT07

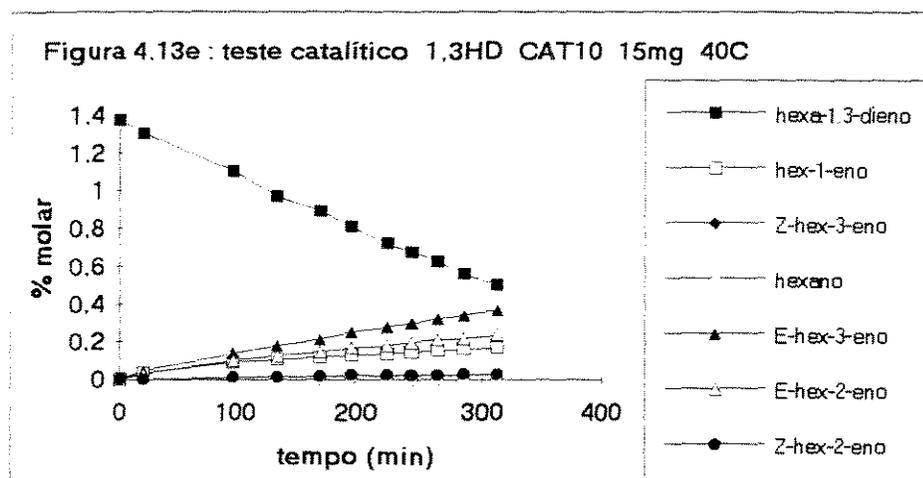


Figura 4.13e - Teste catalítico de hidrogenação do hexa-1,3-dieno, do catalisador monometálico CAT10 (Pd / TiO₂)

Estes resultados trazem uma informação nova : o tamanho das partículas metálicas tem um grande efeito sobre a seletividade fracional, pois os catalisadores com partículas muito pequenas, como o CAT01A, 2,9nm e o CAT07 , 5,0nm , ou muito grandes, como o CAT01D, 12,5nm , e o CAT10, 13,7nm , não apresentaram um bom resultado, pois favorecem igualmente a produção do hex-1-eno, E-hex-2-eno e E-hex-3-eno.

Apenas os catalisadores que apresentaram partículas numa certa faixa de tamanho, CAT01B, com 8,4nm e o CAT01C, com 10,8nm , realizaram adequadamente a reação, em termos de seletividade para o hex-1-eno.

A figura 4.14 a seguir mostra os valores das seletividades para a formação do isômero hex-1-eno, em função do tempo (e da conversão) para um deles, o catalisador CAT01B, cujo teste foi mostrado na figura 4.13 anterior.

O comportamento observado é semelhante ao exibido pelos catalisadores bimetalícos de melhor desempenho na fase anterior, de hidrogenação do hexa-1,5-dieno, ou seja, são observados bons valores de seletividade fracional, considerando que existem cinco isômeros concorrentes, até altos níveis de conversão.

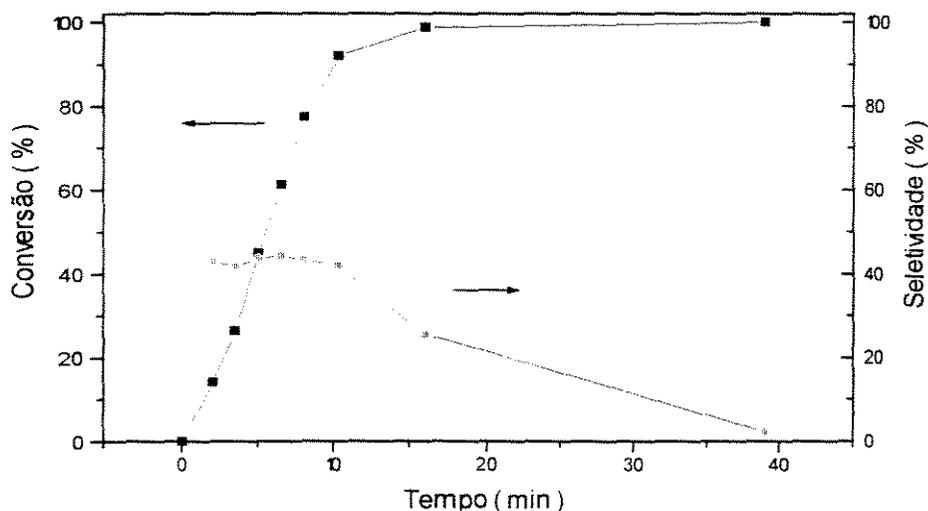


Figura 4.14 - Seletividade fracional para hex-1-eno, na hidrogenação do hexa-1,3-dieno com o catalisador CAT01B

Isso remete a discussão de volta ao começo, quando foi notada a sensibilidade a estrutura para o mesmo catalisador monometálico CAT01, nas suas quatro versões de tamanho de partículas. Naquele momento, foi visto que a atividade, ou melhor, a frequência de reação, era sensível a dispersão, exibindo um máximo para tamanhos de partículas em torno de 8,4nm. Para os catalisadores testados, no entanto, não foram vistas alterações na seletividade global ou fracional, pois apresentaram praticamente o mesmo comportamento no tocante a seletividade, mesmo exibindo grandes variações na atividade.

Vale lembrar que a molécula hidrogenada era do hexa-1,5-dieno, e que o paládio sozinho deve favorecer reações de isomerização, indesejáveis, no caso, sobretudo a migração de ligações duplas, como foi citado acima. As diferenças de atividade foram atribuídas a um efeito geométrico do tamanho dos cristais, o qual não teve influência sobre a seletividade, como citado, mesmo porque o catalisador que apresentou melhor desempenho nesta reação, CAT04, possui partículas pequenas, da ordem de 2,2nm, evidenciando o efeito da adição do segundo metal.

Na hidrogenação do hexa-1,3-dieno, no entanto, o efeito da adição de um segundo metal não foi importante, talvez porque seja importante a tendência a isomerização do paládio puro, mas foi observado um efeito geométrico, também do tamanho dos cristais,

sobre a frequência de rotação, como no caso anterior, e sobre a seletividade fracional, o que não ocorreu antes.

A variação da frequência de reação com o tamanho das partículas é apresentada na figura 4.15 a seguir, para os quatro catalisadores CAT01A, B, C e D, mostrando uma tendência similar a exibida na reação anterior, o que confirma a sensibilidade à estrutura destas reações.

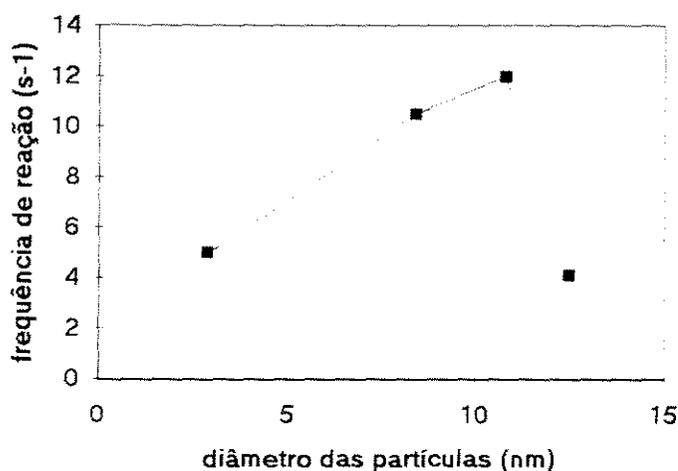


Figura 4.15 - Efeito do tamanho das partículas na frequência da reação de hidrogenação do hexa.1,3.dieno, para os catalisadores CAT01A, B, C e D

Estes fatos lembram as especulações feitas por Ledoux (1978) e Ledoux e colaboradores (1978) sobre a isomerização, hidrogenação e troca isotópica hidrogênio/deutério em butenos. Os autores definiram tres tipos de sítios ativos distintos na superfície do paládio, identificados como (a) átomos em planos de baixo índice de Miller, com apenas uma valência disponível, que são responsáveis por reações de isomerização direta cis-trans sem incorporação de hidrogênio, e por mudanças na posição da ligação dupla; (b) átomos entre duas faces, que podem realizar as mesmas reações, mas podem trocar hidrogênio, pois possuem duas valências, e (c) átomos em vértices ou isolados acima de uma face, que podem catalisar isomerizações ou hidrogenação via espécies π .

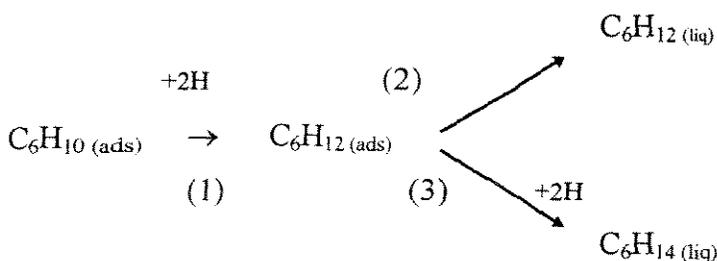
Adotando este raciocínio, qualquer alteração da superfície, como por exemplo a mudança do tamanho dos cristais, deve alterar as quantidades relativas dos três tipos de

sítios, alterando conseqüentemente o curso da reação, o que pode explicar as diferenças observadas nas seletividades fracionais.

Assim, de acordo com as observações experimentais, vê-se que o controle do tamanho das partículas metálicas assume uma grande importância nestas reações, sobretudo na hidrogenação de duplas conjugadas, pois influencia não só a frequência de reação, como também a seletividade do processo, uma vez que o mesmo define a proporção entre os vários tipos de sítios ativos, que são propícios a adsorção das diolefinas e a sua reação na direção desejada.

4.5 Provável mecanismo da reação

O sistema em estudo pode, simplifcadamente, ser representado por :



onde o termo C_6H_{12} representa os vários isômeros mono-olefinicos possíveis. A parafina, hexano, é formada a partir do dieno, dependendo se a olefina adsorvida sofre hidrogenação ou se desorve, permanecendo na fase líquida. A formação dos produtos é aparentemente independente, onde o conhecimento das constantes da taxa das etapas 2 e 3 acima, e da ordem de reação em relação ao hidrogênio e as olefinas para a etapa 3 define o fator mecanístico.

Porém, assim que as mono-olefinas começam a ser produzidas o sistema contém outros adsorbatos em potencial, e um fator termodinâmico determinará essa influência no curso da reação, pois, chamando a diolefina de X e as monoolefinas genericamente de Y, pode-se dizer que o grau de recobrimento da superfície por estas espécies seria :

$$\theta_X = K_X \cdot C_X / (1 + K_X \cdot C_X + K_Y \cdot C_Y) \text{ e}$$

$$\theta_Y = K_Y \cdot C_Y / (1 + K_X \cdot C_X + K_Y \cdot C_Y)$$

onde C_X e C_Y representam as concentrações na fase fluida e K_X e K_Y são as respectivas constantes de adsorção. Assumindo que X e Y adsorvem em competição, o recobrimento superficial relativo destas espécies pode ser deduzido em função das suas energias livres de adsorção, por :

$$\delta \Delta G = \Delta G_X - \Delta G_Y = -RT \ln (K_X / K_Y)$$

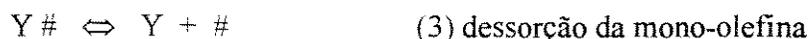
$$\theta_X / \theta_Y = C_X / C_Y \cdot \exp (- \delta \Delta G / RT)$$

ou seja, uma diferença nas energias livres de adsorção de X e Y de apenas algumas kilocalorias por mol resulta num alto grau de recobrimento do hidrocarboneto adsorvido mais fortemente, quando a readsorção das monoolefinas na presença da diolefina, para sua subsequente hidrogenação formando hexano, não é significativa, ou mesmo ausente.

Isso foi observado em ambas as reações estudadas, em ainda maior grau para o hexa-1,3-dieno, quando a formação do hexano é iniciada apenas quando o hexadieno não existe mais no meio reacional. Isto está de acordo com observações de outros autores, onde alcinos e diolefinas adsorvem mais fortemente que monoolefinas, e também indica que a molécula com duplas ligações conjugadas, hexa-1,3-dieno, adsorve ainda mais fortemente que a com duplas isoladas, hexa-1,5-dieno, o que também era esperado.

Analisando agora esta primeira etapa da reação, ou seja, a hidrogenação parcial do hexadieno para formar as monoolefinas, os dados experimentais mostram que a taxa inicial de reação varia numa proporção direta com a composição molar do dieno na solução inicial, sugerindo uma cinética de primeira ordem. Porém, logo após o início da reação, as curvas obtidas de fração molar versus tempo exibem um valor praticamente constante da taxa de reação, até um alto nível de conversão, indicando uma cinética de ordem zero, ou seja, a curva do desaparecimento do dieno em função do tempo mostra-se como uma reta perfeita. Após um certo ponto, quando a concentração do dieno está baixa, a taxa observada diminui rapidamente com o tempo, até tornar-se nula, obviamente, com o desaparecimento do dieno.

Isso pode ser explicado admitindo-se um mecanismo simples de adsorção do dieno e sua reação com o hidrogênio dissolvido na fase fluida, conforme propôs Rideal (1968) :



Admitindo-se que a reação superficial controla a velocidade global do processo, pode-se supor que as etapas de adsorção e dessorção atingirão o equilíbrio.

A taxa de adsorção do dieno, conforme a teoria de Langmuir-Hinshelwood, escrita para a equação 1 acima, é proporcional a sua concentração na fase fluida, C_X e a concentração dos sítios vagos na superfície, $C_{\#}$, e deve ser subtraída da possível dessorção

do mesmo, que é proporcional a sua concentração superficial, ou seja, moléculas que já estão adsorvidas, $C_{X\#}$:

$$r_{A,X} = k_X \cdot C_X \cdot C_{\#} - k'_X \cdot C_{X\#}$$

atingindo o equilíbrio, $r_{A,X} = 0$ e portanto $C_{X\#,eq} = K_X \cdot C_X \cdot C_{\#}$ (5), onde $K_X = k_X / k'_X$ é a constante de equilíbrio de adsorção.

De maneira análoga, para a dessorção das olefinas, equação 3,

$$r_{D,Y} = k'_Y \cdot C_{Y\#} - k_Y \cdot C_Y \cdot C_{\#}$$

de onde obtém-se $C_{Y\#,eq} = K_Y \cdot C_Y \cdot C_{\#}$ (6).

A velocidade da reação superficial, equação 3 acima, pode ser representada por:

$$r_S = k_S \cdot C_{X\#} \cdot C_{H_2} - k'_S \cdot C_{Y\#} \quad (7),$$

Substituindo os valores das concentrações superficiais dados pelas equações 5 e 6 na equação 7 acima, tem-se :

$$r_S = k_S \cdot C_{\#} [K_X \cdot C_X \cdot C_{H_2} - (K_Y / K_S) \cdot C_Y] \quad (8),$$

onde $K_S = k_S / k'_S$ é a constante de equilíbrio da reação superficial, que pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio termodinâmico da reação global, K , pois, conforme a equação 4 :

$$K = [C_Y / (C_X \cdot C_{H_2})]_{eq}$$

substituindo os valores das concentrações da fase fluida dados pelas equações 5 e 6, que são relações de equilíbrio, chega-se a :

$K = (K_X / K_Y) \cdot (C_{Y\#} / C_{X\#} \cdot C_{H_2})$, que pode ser simplificada, pois o segundo termo entre parêntesis é a constante de equilíbrio da reação superficial, K_S . Assim,

$$K = K_X \cdot K_S / K_Y \quad (9)$$

Também o termo representando a concentração de sítios vazios na equação 8 pode ser eliminado a partir da definição da concentração de sítios totais,

$$C_m = C_{\#} + C_{X\#} + C_{Y\#} + C_I,$$

onde C_I refere-se a compostos inertes que possam adsorver. Substituindo os valores das concentrações superficiais fornecidos pelas equações 5 e 6, e assumindo que os possíveis inertes, como o solvente, por exemplo, tenham comportamento análogo, tem-se :

$$C_{\#} = C_m / (1 + K_X \cdot C_X + K_Y \cdot C_Y + K_I \cdot C_I) \quad (10)$$

Substituindo agora as equações 9 e 10 na equação 8, encontra-se uma equação que pode representar a taxa observada para a reação :

$$r_S = k_S \cdot K_X \cdot C_m [C_X \cdot C_{H_2} - (1/K) \cdot C_Y] / (1 + K_X \cdot C_X + K_Y \cdot C_Y + K_I \cdot C_I) \quad (11)$$

Porém, algumas simplificações podem ser feitas. Primeiro, o valor da constante de equilíbrio termodinâmico da reação global, K , nas condições de reação utilizadas, é muito elevado, conforme citado no início deste trabalho e verificado no item 4.3, onde foram calculados valores da ordem de $3,0 \cdot 10^5$. Isso significa que a reação é bastante favorecida termodinamicamente, podendo-se considerá-la como irreversível. Assim, a formação do produto (mono-olefinas) não deve influenciar a taxa, podendo ser desprezado o termo que está sendo subtraído na equação 11 acima, ou seja,

$$r_s = k_s \cdot K_X \cdot C_m (C_X \cdot C_{H_2}) / (1 + K_X \cdot C_X + K_Y \cdot C_Y + K_I \cdot C_I) \quad (12)$$

Segundo, como sabe-se que o dieno adsorve mais fortemente em relação aos demais compostos presentes, pode-se supor que $K_X \cdot C_X \gg 1 + K_Y \cdot C_Y + K_I \cdot C_I$, ou seja,

$$r_s = k_s \cdot K_X \cdot C_m (C_X \cdot C_{H_2}) / K_X \cdot C_X = k_s \cdot C_m (C_{H_2}) \quad (13)$$

mostrando que a taxa da reação independe da concentração de dieno, ou seja, é de ordem zero em relação ao mesmo. Isso é válido por um certo período, que, como foi observado nos testes, se estende até praticamente o final da primeira etapa da reação, quando a concentração do mesmo no meio tende a zero, sendo possível assim a readsorção dos produtos semi-hidrogenados para subsequente hidrogenação a hexano. Ou seja, como a constante K_X é elevada, só quando a concentração C_X tende a zero é que o termo $K_X \cdot C_X$ deixa de ser dominante, prevalecendo uma cinética descrita pela equação 12 acima, ou seja, de ordem variável.

Uma observação aparentemente contraditória a essa hipótese foi obtida da análise dos testes realizados com este mesmo catalisador, variando a concentração inicial do hexa-1,5-dieno, onde viu-se que o valor **inicial** da taxa era diretamente proporcional a esta última, mas mantinha-se constante durante a reação, conforme dito acima.

Isso também pode ser explicado sem descartar o modelo proposto, pois da maneira como foram realizados os testes, no instante inicial da reação o meio, e a superfície, estão saturados com hidrogênio, e portanto pode-se assumir que a cobertura da mesma pelo dieno é baixa. Assim, matematicamente, pode-se dizer que o denominador da equação 12 acima tende a unidade, porque o valor numérico da concentração de hidrogênio é baixo.

Terceiro, para reações em fase líquida usando um excesso de solvente, com temperatura e pressão constantes, como foi o caso, admitindo-se que a taxa de fornecimento de hidrogênio a superfície seja suficientemente elevada, é possível que a concentração do mesmo na fase fluida mantenha-se inalterada durante todo o processo, igual a sua solubilidade, podendo ser incorporada as demais constantes.

Isso implicaria na observação de uma cinética aparente de ordem nula também em relação ao hidrogênio, o que foi verificado, para alguns catalisadores, através das curvas de consumo de H_2 em função do tempo, registradas a partir do captor de pressão, que se mostraram retas perfeitas.

Para outros, como por exemplo o CAT04, 5%Pd-1%Sn / Al_2O_3 , que exibiu o melhor comportamento na hidrogenação do hexa-1,5-dieno, as curvas de consumo de hidrogênio não apresentaram-se como retas, e sim como exponenciais, típicas de uma cinética de primeira ordem em relação ao mesmo. Porém, o estudo aprofundado da cinética em relação ao hidrogênio exige a realização de testes variando a pressão do mesmo no sistema, que foram programados para uma etapa posterior do trabalho.

O comportamento cinético observado, de ordem nula em relação ao composto insaturado e de ordem entre zero e um em relação ao hidrogênio, foi também observado por diversos autores que estudaram reações de hidrogenação, inclusive em fase líquida, conforme mostra o resumo abrangente da literatura, realizado por Kiperman (1986).

Porém, a adequação dos dados experimentais ao modelo apresentado não confirma sua validade, pois a adoção de outros modelos, como por exemplo a adsorção do dieno e do hidrogênio em sítios diferentes, resultaria numa expressão do tipo :

$$r_s = k \cdot K_X \cdot C_X / (1 + K_X \cdot C_X) \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2} / (1 + K_{H_2} \cdot C_{H_2}) \quad (14)$$

a qual pode ser convertida numa equação similar a de número 13 anterior, caso se considere $K_X \cdot C_X \gg 1$ e $K_{H_2} \cdot C_{H_2} \ll 1$, o que é bastante provável.

Voltando a equação 13, e admitindo que a concentração de hidrogênio no meio mantem-se constante, o modelo pode ser reduzido a :

$$r_s = k_s \cdot C_m (C_{H_2}) = k' \quad (15)$$

ou seja, uma cinética de ordem zero, onde a taxa de reação seria constante.

Considerando esta simplificação, e usando os dados das velocidades iniciais dos testes realizados com o mesmo catalisador em tres temperaturas diferentes, 313,15K, 323,15K e 333,15K, foi construído o gráfico de Arrhenius apresentado na figura 4.16 a seguir :

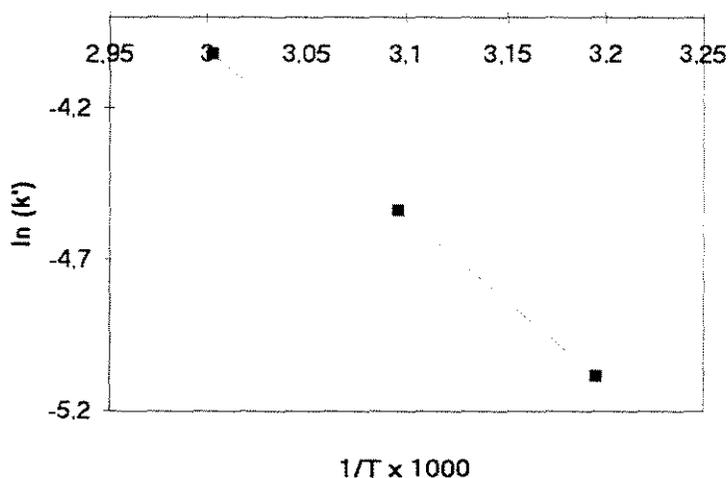


Figura 4.16 - Gráfico de Arrhenius para o CAT04, na hidrogenação do hexa-1,5-dieno

Por regressão linear, foram obtidos os valores dos coeficientes linear e angular da reta acima, permitindo expressar a constante da taxa em função da temperatura, como :

$$r_s = k' = 98715,8 \exp(-5167,7/T) \quad (16)$$

em $\text{mols.s}^{-1}.\text{gPd}^{-1}$, e T em K, válida para a hidrogenação do hexa-1,5-dieno com o catalisador CAT04, usando uma fração molar inicial do dieno em torno de 3,7%.

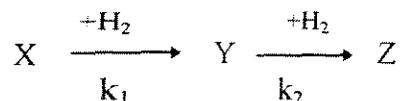
A partir do coeficiente angular ($-E_a/R$), estimou-se a energia de ativação aparente para esta reação, sobre este catalisador, em $E_a = 11,07 \text{ Kcal/mol}$, valor bastante próximo ao encontrado na literatura, para hidrogenação de compostos olefínicos, como citado por Kiperman (1986).

O mesmo cálculo realizado para o catalisador monometálico CAT01C, mas infelizmente usando apenas dois pontos, forneceu um valor da energia de ativação aparente de $E_a = 13,37 \text{ Kcal/mol}$.

Apesar de não ser tão significativa a diferença observada, ela pode indicar que o segundo metal esteja causando um efeito ligante sobre o paládio, reduzindo conseqüentemente a energia de ativação necessária a realização da reação citada.

No tocante a afirmação de que a diolefina adsorve mais fortemente que as mono-olefinas, que serviu de base para explicar o comportamento do sistema, não foi possível a determinação dos valores das respectivas constantes de adsorção, mas foi feita uma estimativa da razão entre as mesmas, com base numa simplificação do processo reacional, e usando resultados experimentais, como mostrado a seguir :

Considerando o modelo genérico adotado no início, onde os isômeros mono-olefínicos são considerados como se fossem um só produto, chamado de Y, a diolefina de X e o alceno de Z, o modelo resume-se a um sistema de reações consecutivas, com um reagente comum, o hidrogênio:



Admitindo-se as hipóteses anteriores, a velocidade de formação de Y será :

$$r_1 = -dX/dt = k_1 \cdot K_X \cdot C_X \cdot f_{(H_2)} / (1 + \sum K_i \cdot C_i) \quad (17)$$

que é uma outra forma de apresentar a equação 12 deduzida. Admitindo que a conversão das mono-olefinas em hexano siga um modelo cinético semelhante, a velocidade de formação do alceno será :

$$r_2 = dZ/dt = k_2 \cdot K_Y \cdot C_Y \cdot f_{(H_2)} / (1 + \sum K_i \cdot C_i) \quad (18)$$

assim, a velocidade de acumulação do produto intermediário será :

$$dY/dt = -dX/dt - dZ/dt = (k_1 \cdot K_X \cdot C_X - k_2 \cdot K_Y \cdot C_Y) \cdot f_{(H_2)} / (1 + \sum K_i \cdot C_i) \quad (19)$$

admitindo que a influência do reagente comum é a mesma para as duas etapas, tem-se, dividindo a equação 19 pela 17 :

$$dY/dX = -1 + (k_2 \cdot K_Y \cdot C_Y / k_1 \cdot K_X \cdot C_X) = -1 + K' \cdot C_Y / C_X \quad (20)$$

onde $K' = k_2 \cdot K_Y / k_1 \cdot K_X$ exprime a relação das reatividades.

A solução da equação 20 é:

$$C_Y = [1 / (K' - 1)] \cdot (C_X - C_X^{K'}) \quad (21)$$

e essa concentração passa por um máximo quando :

$$C_Y = K' \cdot C_X^{K' / (1 - K')} \quad (22)$$

Usando os resultados experimentais do teste realizado com o CAT04 na hidrogenação do hexa-1,5-dieno a 40°C, foi visto que a soma das frações molares dos isômeros mono-olefínicos atinge um máximo em 82%. Usando este valor na equação 22, encontrou-se um valor de $K' = 0,06915$ como solução da mesma.

Também a partir dos mesmos dados, admitindo um comportamento cinético análogo ao exprimido pela equação 15 anterior para as duas fases da reação, foram determinados os valores de $k_1 = 8,98 \text{ mols.s}^{-1}.\text{gPd}^{-1}$, e $k_2 = 5,64 \text{ mols.s}^{-1}.\text{gPd}^{-1}$. Com estes valores e o de K' calculado acima, obteve-se, da própria definição de K' ,

$$\frac{K_X}{K_Y} = \frac{1}{K'} \cdot \frac{k_2}{k_1} = 5,64 / (0,06915 \cdot 8,98) = 9,08$$

Isto significa que, apesar das constantes de velocidade k_1 e k_2 não serem muito diferentes, a diolefina é adsorvida cerca de nove vezes mais fortemente, tendo, portanto, uma reatividade muito maior, explicando portanto o comportamento observado.

4.6 Resumo do capítulo

Foi feita uma descrição do método e dispositivo experimental utilizados na avaliação cinética dos catalisadores preparados, bem como das condições de reação e análise dos produtos obtidos. Em resumo, foram realizadas reações de hidrogenação de hexa-1,5-dieno e hexa-1,3-dieno em fase líquida, usando soluções diluídas destes compostos em heptano, num reator trifásico do tipo leito 'lama', sendo os produtos analisados por cromatografia em fase gasosa. Foi realizado um estudo termodinâmico do processo em questão, e também teve-se o cuidado de verificar o regime cinético para o sistema usado, na faixa de condições de reação empregadas.

Os testes catalíticos realizados com os catalisadores de paládio, para os dois compostos, mostraram a sensibilidade destas reações à estrutura da superfície catalítica, pois em ambos os casos verificou-se uma dependência da frequência de reação (s^{-1}) com o diâmetro das partículas. Foi visto que a presença de um segundo metal modifica o comportamento do paládio, alterando sobretudo a seletividade da reação, de maneira distinta para cada um dos dois compostos a hidrogenar.

Foi sugerido um provável mecanismo de reação, onde o dieno fortemente adsorvido reage com o hidrogênio dissolvido no meio, seguindo uma cinética de ordem zero, até elevados níveis de conversão.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho gerou muitas informações sobre o sistema escolhido para estudo, mas, como é normal em trabalhos de pesquisa, muito ainda deve ser feito para compreender melhor a ação dos catalisadores, para então desenvolver um catalisador mais adequado.

Na hidrogenação do hexa-1,5-dieno, que possui as duplas ligações isoladas, foi visto que a presença de um segundo metal, notadamente o estanho em baixos teores, modifica o comportamento do paládio, gerando uma nova fase metálica catalítica que mantém uma alta atividade com boa seletividade para a formação do isômero semi-hidrogenado desejado, o 1-hexeno.

A primeira hipótese levantada para explicar tal fenômeno foi a redução da atividade isomerizante de migração das ligações duplas, observadas no paládio puro, por um efeito de natureza geométrica. Supõe-se que o segundo metal altera, por diluição, a distância entre os vários átomos de Pd vizinhos, de tal modo que dificulta a reação de migração, indesejável neste caso, pois leva a formação de outros isômeros.

O aumento da intensidade da razão entre as formas linear e ponte do monóxido de carbono adsorvido com a adição de estanho, reforça a existência deste efeito, chamado efeito do tamanho do conjunto.

Porém, foi visto no capítulo anterior que ocorre uma certa redução na energia aparente de ativação com a adição do segundo metal, indicando que pode existir também um efeito ligante, onde o estanho age como modificador eletrônico, cedendo em parte a densidade dos seus orbitais *d* ao paládio, ou mesmo compartilhando completamente os elétrons, no caso das ligas detectadas, o que alteraria suas propriedades adsorptivas.

Como este último efeito teria uma influência maior na seletividade global, pois influenciaria de uma maneira geral a produção de todos os isômeros semi-hidrogenados, e como não foram observadas alterações significativas na mesma comparando-se catalisadores monometálicos e bimetálicos, acredita-se que o efeito principal da adição do estanho é o de natureza geométrica citado, influenciando sobretudo a distribuição dos vários isômeros.

Assim, devem existir interações eletrônicas entre os metais, como sugerem algumas técnicas de caracterização que mostraram a formação de ligas entre os mesmos, com mudanças de várias propriedades atômicas individuais, mas, de acordo com a interpretação

realizada dos dados cinéticos obtidos, estas não tem uma influência tão marcante no curso da reação, quanto os efeitos geométricos citados.

Na hidrogenação do hexa-1,3-dieno, que possui duplas ligações conjugadas, foi visto que a adição de um segundo metal não é benéfica, pois os melhores desempenhos foram obtidos usando catalisadores monometálicos.

A explicação para tal fato foi coerente com as observações anteriores, ou seja, a atividade isomerizante de migração das ligações duplas, inerente ao paládio, foi importante na hidrogenação deste produto, pois a promoção da migração diminui a formação dos isômeros Z e E-hex-3-eno, podendo favorecer a maior produção do isômero desejado.

Porém, foi visto que nem todos os catalisadores monometálicos realizam adequadamente a reação, pois apenas os que apresentaram um tamanho médio de partículas de 8,4nm e 10,8nm exibiram uma boa seletividade fracional para o 1-hexeno. Catalisadores com partículas menores ou maiores não foram adequados.

Isso evidencia um outro efeito geométrico, onde a mudança do tamanho dos cristais altera as proporções dos vários tipos de sítios catalíticos, nas faces, de alta coordenação, e emquinas ou vértices, de baixa coordenação, que são responsáveis por reações distintas, o que resulta portanto numa alteração do curso observado da reação global.

Quanto a seletividade global, todos os catalisadores exibiram um comportamento ainda melhor que no caso anterior, pois a produção do produto completamente hidrogenado, hexano, só se inicia quando realmente não há mais o hexa-1,3-dieno no meio. Isso foi explicado pela adsorção levemente mais forte deste produto, em relação ao hexa-1,5-dieno.

Em ambos os casos, foi visto que esta adsorção, estimada em cerca de nove vezes mais forte que os isômeros semi-hidrogenados, para o caso do hexa-1,5-dieno, dificulta, ou impede, a re-adsorção dos mesmos para serem hidrogenados a hexano.

Foi sugerido um mecanismo provável da reação, que ocorreria entre os produtos adsorvidos na superfície e o hidrogênio dissolvido no meio, obtendo-se ao final a expressão simplificada:

$$r_s = k_s \cdot C_m (C_{H_2}) = k'$$

ou seja, uma cinética de ordem zero, onde a taxa de reação seria constante, até elevados níveis de conversão.

Para o caso específico da hidrogenação do hexa-1,5-dieno usando o catalisador CAT04 (5%Pd-1%Sn), foi estabelecida a seguinte relação de dependência com a temperatura :

$$r_s = k' = 98715,8 \exp(-5167,7/T) \quad , \text{ em } \text{mols.s}^{-1}.\text{gPd}^{-1}.$$

Quanto a influência dos suportes utilizados, foi atribuída ao sódio presente na alumina a redutibilidade diferente do paládio, observada por redução termo-programada. A maior densidade eletrônica do oxigênio no grupo Al-O-Na que no grupo Al-O-H é transferida parcialmente a fase metálica, tornando mais difícil sua redução.

Isso implica numa maior interação fase metálica-suporte, que resulta na obtenção de partículas suportadas com menor diâmetro, conforme foi verificado, o que pode alterar completamente o desempenho do catalisador, devido a sensibilidade à estrutura demonstrada por estas reações.

Contrariamente ao esperado, o suporte óxido de titânio (IV) não exibiu interações com a fase metálica. Isso ocorreu provavelmente porque o mesmo sofreu tratamentos térmicos antes de ser usado. Na verdade foi preparado apenas um catalisador com o mesmo, a título exploratório, e a conclusão obtida neste caso é que deve-se programar um estudo mais abrangente sobre a influência do suporte, inclusive usando suportes mistos, abordando a acidez dos mesmos, e a formação de interações com a fase metálica, assunto abordado por Stadler e colaboradores (1984).

Ainda em relação as interações com o suporte, também foi mostrado que a natureza das espécies obtidas durante a impregnação influencia o grau de sua interação com o suporte, o qual por sua vez determina o tamanho das partículas da fase metálica ativada.

Assim, catalisadores que exibiram interações de natureza iônica durante a fase de impregnação, ou seja, a presença da espécie PdCl_4^{2-} ligada a 2Al^+ , especialmente os catalisadores CAT04, CAT07 e CAT08, apresentaram partículas menores que os catalisadores que exibiram espécies mais fracamente ligadas ao suporte, como $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$.

Quanto aos métodos utilizados na preparação dos catalisadores, conclui-se que a forma final dos catalisadores ativados é extremamente sensível aos tratamentos sofridos nas etapas anteriores. As diversas técnicas de caracterização físico-química utilizadas mostraram que diferentes precursores e fases metálicas suportadas são obtidas em função

dos teores dos metais empregados e da forma como os mesmos são introduzidos ao suporte.

Assim, por exemplo, dois catalisadores preparados de modo análogo, sobre o mesmo suporte, alterando apenas o meio usado na impregnação do segundo metal (ácido, CAT02 e alcoólico, CAT03) mostraram-se completamente diferentes, pois no primeiro foi detectada a formação de ligas Pd_2Sn e PdSn , inexistentes no segundo, as quais foi atribuída a responsabilidade por sua péssima atividade nos testes catalíticos.

No catalisador CAT08, que foi preparado de modo análogo ao CAT02, mas usando a alumina S02 como suporte, também foram identificadas as ligas acima, e o mesmo apresentou igualmente um péssimo desempenho, em termos de atividade, nas duas reações citadas.

O efeito da proporção entre os metais presentes foi verificado através do catalisador CAT04, que contém cinco vezes menos estanho que os dois acima. Apesar do mesmo ter sido preparado de maneira exatamente igual ao CAT02, não exibiu a formação das ligas citadas, e foi o catalisador que apresentou o melhor desempenho na hidrogenação do hexa-1,5-dieno.

Porém, neste último catalisador, bem como no CAT03, foi detectada a liga Pd_3Sn , tanto por espectroscopia Mössbauer como por difração de raios-x, o que faz-se concluir que a razão atômica entre os metais constituintes das ligas citadas tem uma grande influência no desempenho catalítico :

Para uma razão atômica Sn / Pd de 1:3 (25%at Sn), o efeito de diluição citado é benéfico pois os catalisadores que exibem esta liga apresentaram um bom desempenho catalítico.

Proporções maiores de estanho, como as existentes nas ligas Pd_2Sn , 1:2 (33%at Sn), e PdSn , 1:1 (50%at Sn), implicam numa diluição exagerada, que impede ou dificulta a própria adsorção do produto a ser hidrogenado, o que pode explicar o péssimo desempenho dos catalisadores que apresentaram tais ligas, o CAT02 e o CAT08.

A prata mostrou-se também como um bom elemento promotor da seletividade fracional para o 1-hexeno, na hidrogenação do hexa-1,5-dieno, mas como foram preparados apenas dois catalisadores com este metal, não foi possível o estudo da influência das proporções relativas Pd/Ag, nem dos métodos de preparação, o que pode ser feito posteriormente.

Apesar da não identificação de ligas entre estes elementos por difração de raios-x, os dados de redução termo-programada mostraram que há uma forte interação entre os mesmos, com formação de uma fase metálica que se comporta como uma liga ou composto, pois se reduz numa temperatura bem definida, praticamente independente do suporte utilizado.

Como conclusão final, vê-se que o trabalho realizado indicou caminhos que devem ser explorados para atingir-se o desejado, ou seja, a capacitação na área de hidrogenação seletiva em fase líquida.

De acordo com os dados obtidos, há um conflito na hidrogenação de duplas conjugadas e isoladas, onde aparentemente fica difícil a escolha de um só sistema que realize a contento as duas reações. Isso pode levar inclusive a escolha de um outro metal para o desenvolvimento de um catalisador adequado, mas antes disso deve-se estudar as proporções entre os metais principais, e o uso de outros suportes, ou mesmo suportes compostos, como foi citado.

O uso de diversos catalisadores, com composições variadas, permitiu uma boa compreensão da relação entre a estrutura e reatividade, sobretudo do sistema Pd-Sn / Al_2O_3 , mas seria conveniente estender este trabalho numa faixa mais abrangente de composições, ou, como dito acima, alterando as características do mesmo.

Independentemente do resultado prático finalmente obtido, o trabalho permitiu a absorção de uma grande experiência, seja no controle da preparação dos catalisadores, caracterizando desde as soluções dos precursores até as fases finais ativadas, por técnicas variadas, ou na execução dos ensaios catalíticos, onde foi visto que a escolha correta de vários parâmetros permitiu o estudo da cinética química superficial, isenta de limitações.

A postura firme e correta diante do objetivo inicial, o planejamento paciente de todas as etapas que foram realizadas no país e no exterior, e a superação dos problemas surgidos nos deu hoje a segurança essencial para a realização seja da continuidade desta pesquisa ou de novos desafios.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aduriz, H. R., Bodnariuk, P., Coq, B., Figueras, F. : Supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead or antimony from organometallic precursors. I. Preparation and characterization, **J. Catal.**, **119**, 97-107 (1989).
- Aduriz, H. R., Bodnariuk, P., Coq, B., Figueras, F. : Supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead or antimony from organometallic precursors. II. Gas phase hydrogenation of 2-methyl-1-buten-3-yne (valylene) and 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene), **J. Catal.**, **129**, 47-57 (1991).
- Allison, E. G., Bond, G. C.: The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys, **Catalysis Reviews**, **7(2)**, 233-289 (1972).
- Anderson, J. R., Boudart, M. (Editors), **Catalysis-Science and Technology**, vol.2, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Sempere, M. E., Urbano, F.J.: Optimization of the selective semi-hydrogenation of phenylacetylene with supported palladium systems, **Applied Catalysis**, **63**, 375-389 (1990).
- Ayres, G. H., Alsop, J. H., Spectrophotometric determination of palladium(II) with tin(II), **Analytical Chemistry**, **31**, nº 7, 1135-1138 (1959).
- Bacaud, R., Bussière, P., Figueras, F.: Mössbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts, **J. Catal.**, **69**, 399-409 (1981).
- Baes, C. F., Messmer, R. E. : **The Hydrolysis of Cations**, J. Wiley Ed., New York (1976).
- Barbier, J., Lamy-Pitara, E., Marécot, P., Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Verna, F.: Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions, **Advances in Catalysis**, **37**, 279-318 (1990).
- Baronetti, G. T., Miguel, S. R., Scelza, O. A., Fritzler, M. A., Castro, A. A.: Pt-Sn / Al₂O₃ catalysts : studies of the impregnation step, **Applied Catalysis**, **19**, 77-85 (1985).
- Benhamida, B.: Préparation par précipitation en milieu polyol et caractérisation de catalyseurs mono et bimétalliques à l'argent et au palladium supportés, **Rapport de stage de D.E.A. de Cinétique Appliqué, option Catalyse**, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1995).
- Bertolini, J. C., Massardier, J., Ruiz, Ph., Tardy, B.: Pt₅₀Ni₅₀(110) alloy - Chemical surface reactivity with respect to the pure components, **Surface Science**, **211/212**, 1053-1060 (1989).

- Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Martino, G.: Additives effects in the selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, in : B. Imelik et al. (Editors), **Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis**, 355-368 (1982), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Vasudevan, S.: Preparation and characterization of highly dispersed palladium catalysts on low surface alumina. Their notable effects in hydrogenation, in : G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs (Editors), **Preparation of Catalysts III**, 123-134 (1983), Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam.
- Bond, G. C., Dowden, D.A., Mackenzie, N.: The selective hydrogenation of acetylene, **Trans. of Faraday Soc.**, **54**, 1537-1546 (1958).
- Bond, G. C., Webb, G., Wells, P. B., Winterbottom, J. M.: Patterns of behavior in catalysis by metals, **J. Catal.**, **1**, 74-84 (1962).
- Bond, G. C., Wells, P. B.: The mechanism of the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on transition metal catalysts, **Advances in Catalysis**, **15**, 91-226 (1964).
- Borgna, A., Moraweck, J., Massardier, J., Renouprez, J.: New supported palladium-chromium catalysts : characterization and catalytic properties, **J. Catal.**, **128**, 99-112 (1991).
- Boudart, M. : Catalysis by supported metals, **Advances in Catalysis**, **20**, 153-166 (1969).
- Boudart, M., Djéga-Mariadassou, G.: **Cinétique des Réactions en Catalyse Hétérogène**, Masson Ed. (1982).
- Bouwman, R., Biloen, P.: Surface analysis of platinum/tin alloys by x-ray photo-electron spectroscopy, **Anal. Chem.**, **46**, n° 1, 136 (1974).
- Bozon-Verduraz, F., Tardy, M., Bugli, G., Pannetier, G.: Application of electronic spectroscopy to the chemical characterization of iridium and palladium catalysts, in: B. Delmon, P. A. Jacobs and G. Poncelet (Editors), **Preparation of Catalysts** , Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976), pgs. 265-274.
- Bozon-Verduraz, F., Omar, A., Escard, J., Pontvianne, B.: Chemical state and reactivity of supported palladium. I. Characterization by XPS and UV-Visible spectroscopy, **J. Catal.**, **53**, 126-134 (1978).
- Cervený, L., Ruzicka, V. : Solvent and structure effects in hydrogenation of unsaturated substances on solid catalysts, **Advances in Catalysis**, **30**, 335-377 (1981).

- Chaudari, R. V., Shah, Y. T., Foster, N. R.: Novel gas-liquid-solid reactors, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, **28(4)**, 431-518 (1986).
- Che, M., Bennett, C. O.: The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals, **Advances in Catalysis**, **36**, 55-171 (1989).
- Ciola, R., **Fundamentos da Catálise**, Editora da Universidade de São Paulo (1981).
- Clarke, J. K. A., Creaner, A. C. M.: Advances in catalysis by alloys, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **20**, 574-593, (1981).
- Contescu, Cr., Sivaraj, Ch., Schwarz, J. A.: Selective ion exchange of palladium on alumina-silica composites oxides, **Applied Catalysis**, **74**, 95-108 (1991).
- Cordey Hayes, M., Harris, I. R.: The magnetic susceptibilities and ^{119}Sn isomer shifts of some Pd-Sn alloys, **Phys. Lett.**, vol. **24A**, n° 2, 80-81 (1967).
- Cotton, F. A., Wilkinson, G.: **Advanced Inorganic Chemistry**, Interscience Publishers, New York (1972), pg.331.
- Del Angel, G., Coq, B., Figueras, F.: Conversion of methylcyclopentane, hydrogenation of benzene and deactivation by thiophene on supported Pd-Rh metallic catalysts, **J. Catal.**, **95**, 167-180 (1985).
- Delannay, F. : Transmission Electron Microscopy and related microanalytical techniques, Chap.2, in: **Characterization of Heterogeneous Catalysts**, F. Delannay (Editor), Marcel Dekker Inc., New York (1984).
- Della Gatta, G., Fubini, B., Ghiotti, G., Morterra, C., **J. Catal.**, **43**, 90 (1976).
- Dumesic, J. A., Topsoe, H. : Mössbauer spectroscopy applications to heterogeneous catalysis, **Advances in Catalysis**, **26**, 121-246 (1977).
- Eischens, R. P., Pliskin, W. A., Francis, S. A.: **J. Chem. Phys.**, **22**, 1786 (1954).
- Elliot, R. P.: **Constitution of Binary Alloys**, Mc Graw-Hill Book Company (1985).
- Emmett, P. H., Brunauer, S., **J. Amer. Chem. Soc.**, **59**, 1553 (1937).
- Fragale, C., Gargano, M., Ravazio, N., Rossi, M., Santo, I.: Selective hydrogenation of penta-1,3-diene and cyclooctadienes catalysed by silver-modified palladium catalysts, **J. of Mol. Catal.**, **24**, 211-216 (1984).
- Freifelder, M. : **Practical Catalytic Hydrogenation - Techniques and Applications**, Willey-Interscience Publishers, New York (1971).
- Fréty, R., Benaichouba, B., Bussiére, P., Santos Cunha, D., Lam, Y. L.: The role of tin in bimetallic Ir-Sn / Al_2O_3 catalysts, **J. of Mol. Catal.**, **25**, 173-182 (1984).
- Gelin, P., Siedle, A. R., Yates Jr., J. T., **J. Phys. Chem.**, **88**, 2978-2985 (1984).

- Haber, J. : Crystallography of catalyst types, chapter 2 in : J. R. Anderson and M. Boudart (Editors), **Catalysis-Science and Technology**, vol. 2, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- Haller, G. L., Resasco, D. E.: Metal-support interaction : group VIII metals and reducible oxides, **Advances in Catalysis**, **36**, 173-235 (1989).
- Horner, L., Grohmann, I.: Zeitliche folge von einfach - und zweifach - hydrierung an α,ω - bis- olefinen, **Justus Liebigs Ann. Chem.**, **Bd. 670**, 1-7 (1963).
- Ichikawa, S., Poppa, H., Boudart, M.: Disproportionation of CO on small particles of silica-supported palladium, **J. Catal.**, **91**, 1-10 (1985).
- Jones, W. : Use of Mössbauer spectroscopy for catalyst characterization, in: J. M. Thomas and R. M. Lambert (Editors), **Characterization of Catalysts**, John Wiley & Sons Ltd., London (1980), pgs.114-134.
- Karpinski, Z. : Catalysis by supported, unsupported and eletron-deficient palladium, **Advances in Catalysis**, **37**, 45-100 (1990).
- Khattak, M. A., Magee, R. J.: Tin(II) chloride complexes of platinum metals : the palladium(II)-tin(II) system, **Journal of the Chemical Society / Chemical Communications**, **17**, 400 (1965).
- Kiperman, S. L.: Some problems of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysts, chapter I in : **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 27, **Catalytic Hydrogenation**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1986).
- Koros, R. M., Nowak, E. J.: **Chem. Eng. Sci.**, **22**, 470 (1967).
- Latimer, W. M.: **The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions**, 2nd edition, Prentice-Hall inc., New York (1952), pg. 400.
- Ledoux, M. J., **Nouv. J. Chim.**, **2**, 9 (1978).
- Ledoux, M. J., Gault, F. G., Bouchy, A., Roussy, G., **J. C. S. Faraday I**, **74**, 2652 (1978).
- Leon y Leon, C. A., Vanice, M. A.: Adsorption and catalytic properties of Pd / SiO₂ , Cu/SiO₂ and Pd-Cu / SiO₂ systems. II. Hydrogen, carbon monoxide and oxygen adsorption on Pd-Cu / SiO₂ catalysts, **Applied Catalysis**, **69**, 291-304 (1991).
- Le Page, J. F.: **Applied Heterogeneous Catalysis**, Éditions Technip (1987), IFP Publ., Paris, Chapt.: Selective hydrogenation of pyrolysis gasoline, pgs. 344-345.
- Leviness, S., Nair, V., Weiss, A. H.: Acetylene hydrogenation selectivity control on Pd-Cu / Al₂O₃ catalysts, **J. of Mol. Catal.**, **25**, 131-140 (1984).

- Lindlar, H. : Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen, **Helv. Chim. Acta**, **35**, 446-450 (1952).
- Madon, R. J., Boudart, M. : Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, **21**, 438-447 (1982).
- Masai, M., Honda, K., Kubota, A., Ohnaka, S., Nishikawa, Y., Nakahara, K., Kishi, K., Ikeda, S. : Dehydrogenation and hydrogenation activity of palladium-tin-silica and nickel-tin-silica, **J. Catal.**, **50**, 419-428 (1977).
- Massardier, J., Bertolini, J. C., Ruiz, P., Delichère, P. : Platinum single crystals : The effect of surface structure and the influence of K and Na on the activity and the selectivity for 1,3-butadiene hydrogenation, **J. Catal.**, **112**, 21-33 (1988).
- Nicholas, J. T.: **An Atlas of Models of Crystal Surfaces**, Gordon and Breach, New York (1965).
- Noh, J. S., Schwarz, J. A.: Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, **Journal of Colloid and Interface Science**, **30**, n° 1, 157-164 (1989).
- Park, Y. H., Price, G. L.: Promotional effects of potassium on Pd / Al₂O₃ selective hydrogenation catalysts, **Ind. Eng. Chem. Res.**, **31**, 469-474 (1992).
- Ponec, V. : Catalysis by alloys in hydrocarbon reactions, **Advances in Catalysis**, **32**, 149-214 (1983).
- Pradier, C., Margot, E., Berthier, Y., Oudar, J.: Hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt(100), **Applied Catalysis**, **43**, 177-192 (1988).
- Ragaini, V., Giannantonio, R., Magni, P., Lucarelli, L., Leofanti, G. : Dispersion measurement by the single introduction method coupled with the back-sorption procedure: a chemisorption and TPD study of the different chemisorbed hydrogen species. II. Pd on Alumina, **J. Catal.**, **146**, 116-125 (1994).
- Rakai, A.: Caractérisation et Réactivité de Catalyseurs Palladium-Alumine : Influence de la nature du précurseur sur l'état électronique et la dispersion du palladium aux différents stades de l'élaboration du catalyseur, **Thèse de Doctorat**, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1989).
- Rakai, A., Tessier, D., Bozon-Verduraz, F.: Palladium-alumina catalysts: a diffuse reflectance study, **New J. Chem.**, **16**, 869-875 (1992).
- Rakai, A., Bensalem, A., Muller, J. C., Tessier, D., Bozon-Verduraz, F.: Revisiting diffuse reflectance spectroscopy for the characterization of metal and semiconducting oxide

- catalysts, **Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis**, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary, Elsevier Science Publishers B. V. (1993).
- Ramachandran, P. A., Chaudhari, R. V.: **Three-Phase Catalytic Reactors**, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., London (1983).
- Raney, , **US Patents 1,563,587 e 1,628,190** (1927).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. : **The Properties of Gases and Liquids**, Mc Graw-Hill International Editions (1988).
- Renouprez, A., Ouchaib, T., Moraweck, B., Borgna, A., Massardier, J.: Palladium and palladium chromium supported catalysts. I. Preparation and characterization; II. Activity and selectivity in the hydrogenation of 1,3-butadiene and in the n-hexane conversion, in: **Anais do 12º Simpósio Íbero-Americano de Catálise**, Publicações IBP, Rio de Janeiro (1990), pgs. 519-538.
- Rideal, E. K.: **Concepts in Catalysis**, Academic Press, London (1968).
- Rylander, P. : **Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis**, Academic Press, New York (1979).
- Scherrer, P. , **Goett. Nachr.**, 2, 98 (1918).
- Sheppard, N., Nguyen, T. T.: The vibrational spectra of carbon monoxide chemisorbed on the surfaces of metal catalysts-a suggested scheme of interpretation, **Advances in IR and Raman Spectroscopy**, 5, 67-148 (1978).
- Stadler, K. H., Schneider, M., Kochloefl : Selective alkadiene hydrogenation over Titania-supported palladium, in: **Proceedings of the 8th Int. Congr. Catal.**, 5, V229-V238 (Eng.), Verlag Chemie (1984).
- Van Hardeveld, R., Hartog, F.: The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, **Surface Science**, 15, 189-230 (1969).
- Vogel, A. I. : **Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis**, fifth edition, Longman, London (1979).
- Zhorov, Yu. M. : **Thermodynamics of Chemical Processes**, Mir Publishers, Moscow (1987).



Abstract

Ten palladium, palladium-tin and palladium-silver based catalysts, supported on alumina and titania, were prepared by diffusional impregnation for using in the selective hydrogenation of hexa-1,3-diene and hexa-1,5-diene, in liquid phase. Both the starting solutions and the solids obtained during all stages of the preparation step were characterized by several physical-chemical techniques. The identified species showed that precursor-support interactions take place during impregnation and drying. The nature of $\text{PdCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ species was related to the acid-base properties of the carriers and of the solutions used for impregnation. The metal particle size, after reduction, was related to the interaction between these species and the support. The chemical environment influence was also evident in the acid and alcoholic solutions with tin excess, when the formation of different Pd-Sn complexes was observed. Small particles of supported PdO, SnO_2 and Ag_2O were identified after calcination at 500°C . After reduction, it was identified the Pd and Ag metallic phases, and also the PdSn, Pd_2Sn and Pd_3Sn alloys. The alloy atomic ratio was related to the performance of the catalysts, in the selective hydrogenation of hexadienes, where the dilution effect was observed to be advantageous only in the case of the lowest Sn/Pd ratio alloy. Both the reactions of hydrogenation of hexa-1,5-diene and hexa-1,3-diene showed a high catalyst structure sensitivity, not only in the activity, but also in the fractional selectivity to 1-hexene. In the first case, the addition of a second metal, both Sn and Ag, improved the selectivity to the 1-hexene formation, but in the second one, the catalysts with palladium alone, with metal particles sizes between 8.4 and 10.8 nm, proved to be the best ones. These results were explained by the palladium double bond isomerizing capacity, but it was also suggested that a geometric effect, related to the different metal particle crystallographic planes distribution, takes place. It was suggested a reaction mechanism where the strongly adsorbed diene reacts with the hydrogen dissolved in the solvent, following a zero order kinetics.

Résumé

Thèse : Catalyseurs au palladium : préparation, caractérisation et réactivité en phase liquide dans l'hydrogénation sélective des hexadiènes. Influence des ajouts Sn et Ag.

1. Introduction

L'hydrogénation catalytique sélective joue un rôle important dans l'industrie chimique et l'industrie pétrochimique. Ainsi, il est indispensable d'éliminer les alcynes et les diènes présents à titre d'impuretés dans les charges de monooléfines; pour ce type de réactions, le palladium s'est révélé comme le métal le plus actif et le plus sélectif. Cependant, la plupart des études fondamentales ont été effectuées en phase gazeuse, et négligent souvent l'influence des additifs.

La fabrication industrielle des alkylbenzènes linéaires entrant dans la fabrication des détergents biodégradables est effectué par réaction entre le benzène et des monooléfines linéaires à longue chaîne (C_{11} - C_{13}); cette opération requiert l'élimination préalable des diènes présents dans la charge. Le but de notre travail est d'examiner l'hydrogénation sélective de l'hexa-1,3-diène et de l'hexa-1,5-diène, considérés comme molécules modèles, en présence de palladium, en mettant l'accent sur l'influence de la nature du support, du mode de préparation et des ajouts.

Cette étude a été mis en oeuvre en phase liquide en présence de palladium, palladium-étain et palladium-argent supportés sur alumine ainsi que de palladium supporté sur dioxyde de titane.

Cet objectif a impliqué la préparation et la caractérisation d'une dizaine de catalyseurs aux différents stades de leur préparation, afin d'améliorer la qualité des corrélations structure-activité-sélectivité.

2. Préparation des Catalyseurs

Les catalyseurs ont été préparés suivant la méthode d'imprégnation diffusionnelle, à partir des solutions fraîches de: 1) $PdCl_2$ dans l'eau (celui-ci a été solubilisé avant dans l'eau régale et séché); 2) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans l'éthanol, pour le catalyseur CAT03, et dans l'eau pour tous les autres, et 3) $AgCl$ solubilisé dans l'ammoniaque diluée pour les catalyseurs CAT05 et CAT09.

Après imprégnation et séchage, les catalyseurs ont subi une calcination sous air synthétique jusqu'à 500°C, à 10° /min, plus trois heures à 500°C, et finalement une activation par réduction contrôlée, sous un mélange H₂ /He, de -20°C jusqu'à 500°C.

Le tableau 1 ci dessous identifie les catalyseurs préparés, et montre les résultats d'analyse des pourcentages en masse de Pd, Sn, Ag et Cl, par émission en plasma d'argon.

Tableau 1 - Analyse quantitative des catalyseurs préparés

Identification	%Pd	%Sn	%Ag	%Cl
CAT 01 Pd/Al ₂ O ₃ ^a	5.05	-	-	2.31
CAT 02 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^a	5.14	3.79	-	2.31
CAT 03 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^a	4.89	2.78	-	1.87
CAT 04 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^a	5.17	0.77	-	1.56
CAT 05 Pd-Ag/Al ₂ O ₃ ^a	4.93	-	5.13	-
CAT 06 Sn/Al ₂ O ₃ ^a	-	4.93	-	1.17
CAT 07 Pd/Al ₂ O ₃ ^b	4.55	-	-	3.90
CAT 08 Pd-Sn/Al ₂ O ₃ ^b	4.12	5.57	-	4.37
CAT 09 Pd-Ag/Al ₂ O ₃ ^b	3.42	-	5.24	-
CAT 10 Pd/TiO ₂	5.0	-	-	3.75

Obs: a) Al₂O₃^a = alumine sans Na

b) Al₂O₃^b = alumine avec 0,4% Na.

Les solutions et les solides issus de l'étape du séchage ont été caractérisés par spectroscopie électronique. L'entité PdCl₄²⁻ identifiée sur les solides a montré l'existence d'interactions entre les précurseurs et les supports pendant l'imprégnation et le séchage. La nature des espèces PdCl_x(OH)_y(H₂O)_z identifiées a été liée aux propriétés acido-basiques des supports et des solutions utilisés.

L'état électronique de l'étain s'est montré sensible au solvant utilisé. Différents complexes Pd-Sn ont été identifiés dans les solutions acide et alcoolique, montrant ainsi l'effet réducteur de l'éthanol.

3. Caractérisation des catalyseurs

Les solides, après calcination et réduction, ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques.

La diffraction des rayons-x a montré les phases oxyde de palladium(II), oxyde d'étain(IV), oxyde d'argent(I) et aussi argent métallique, après calcination. Après la réduction, on a identifié le palladium métallique, sur presque tous les catalyseurs, l'alliage Pd₂Sn sur les catalyseurs CAT02 et CAT08 et probablement l'alliage Pd₃Sn sur les catalyseurs CAT03 et CAT04. Des alliages entre Pd et Ag n'ont pas été identifiés par cette technique.

La réduction thermo-programmée a dénoncé une forte interaction entre l'argent et le palladium, indépendamment du support. Cette technique a mis en évidence l'existence de types différents de la phase oxyde sur les supports, qui peuvent créer différents sites catalytiques, surtout au niveau de la taille des particules.

Certains catalyseurs Pd-Sn ont montré une forte consommation d'hydrogène, au-dessus de la température ambiante, ce qui peut confirmer la présence des alliages identifiés.

La comparaison entre les résultats des catalyseurs CAT02 et CAT03 montre qu'au-dessus de la température ambiante, il y a une consommation d'hydrogène plus élevée dans le premier cas. Cela s'explique par l'effet réducteur du solvant éthanol qui a été utilisé dans la préparation du CAT03.

La comparaison des résultats pour les catalyseurs semblables, sur les deux types d'alumine, a montré que la présence du sodium augmente la force d'interaction entre la phase métallique et le support, ce qui peut engendrer des particules métalliques plus petites.

L'utilisation du support oxyde de titane n'a pas produit d'interactions avec la phase métallique. Cela a été confirmé par la présence sur celui-ci de particules plus grosses que celles trouvées sur les autres catalyseurs mono-métalliques.

La spectroscopie Mössbauer a montré que, sur tous les catalyseurs qui contiennent l'étain, il y a, après calcination, deux types de SnO₂ : l'un semblable au SnO₂ massif, et l'autre, moins symétrique, qui est peut-être en interaction avec le support, sous forme d'aluminate.

D'après cette technique, ces mêmes espèces existent encore après la réduction mais à peu près 60% du total d'étain est réduit, et participe à la formation d'alliages PdSn et Pd₃Sn.

La spectroscopie infrarouge de CO adsorbé a montré que la présence d'étain réduit, ou fait même disparaître, la forme pontée du CO adsorbé. Cela indique l'existence d'un effet géométrique de dilution du palladium par les atomes d'étain.

La taille des particules métalliques a été mesurée par trois techniques : la chimisorption sélective de CO et de l'hydrogène, l'élargissement des raies de diffraction-x et la microscopie électronique en transmission. Les résultats se sont montrés en bon accord pour les catalyseurs mono-métalliques en Pd et pour le catalyseur bimétallique à basse teneur d'étain (CAT04). Les résultats de microscopie électronique ont été considérés comme les plus fiables pour les calculs d'activité intrinsèque.

Ces résultats ont montré d'abord que la taille moyenne des particules est très sensible aux conditions de réduction pour les catalyseurs au palladium et qu'elle est liée au niveau d'interaction entre le support et les différentes espèces existantes pendant l'imprégnation.

4. Évaluation cinétique des catalyseurs

Tous les catalyseurs préparés ont été testés vis-à-vis des réactions d'hydrogénation de l'hexa-1,5-diène et l'hexa-1,3-diène, solubilisés dans heptane.

Les deux réactions se sont montrées sensibles à la structure des catalyseurs, tant en activité qu'en sélectivité pour la formation du 1-hexène.

Le système réactionnel triphasique a été conçu pour éviter le contrôle cinétique par des phénomènes physiques de transfert de masse et chaleur. Leur absence a été vérifiée par plusieurs tests.

Dans l'hydrogénation de l'hexa-1,5-diène, la présence d'un deuxième métal, tant l'étain que l'argent, a amélioré la sélectivité fractionnelle pour le 1-hexène. Ceci a été expliqué par un effet géométrique de dilution, où le deuxième métal modifie la distance entre les atomes de Pd voisins de telle façon qu'il empêche la réaction de migration des doubles liaisons, indésirable dans ce procédé.

Par rapport aux alliages identifiés sur les catalyseurs, il semble que l'effet bénéfique de la dilution existe seulement pour l'alliage avec le plus faible rapport atomique Sn / Pd (Pd₃Sn). Des proportions plus fortes de Sn (Pd₂Sn et PdSn) peuvent empêcher l'adsorption du diène, entraînant les mauvaises performances des catalyseurs CAT02 et CAT08, qui ont ces alliages.

L'existence d'un effet électronique n'a pas été écartée, mais ce dernier n'a pas eu d'influence mesurable sur la sélectivité globale, par rapport aux catalyseurs mono-métalliques.

Dans l'hydrogénation de l'hexa-1,3-diène, la présence d'un deuxième métal n'a pas apporté d'avantage. La sélectivité globale, en utilisant les catalyseurs mono ou bi-métalliques, s'est montrée encore que dans le premier cas. Cela s'explique par l'adsorption légèrement plus forte de l'hexa-1,3-diène par rapport à l'hexa-1,5-diène. Quant à sélectivité fractionnelle pour la formation du 1-hexène, les catalyseurs mono-métalliques, avec des particules entre 8,4 et 10,8 nm se sont montrés les meilleures.

Ces résultats ont été expliqués en fonction de la capacité inhérente du palladium à isomériser des doubles liaisons, ce qui est désirable dans ce cas. Les résultats ont suggéré aussi l'existence d'un effet géométrique, lié à la distribution des différents plans cristallographiques des particules métalliques en fonction de leurs tailles.

Il a été proposé un mécanisme de réaction entre le diène fortement adsorbé (neuf fois plus fortement adsorbé que les isomères hexènes) et l'hydrogène solubilisé dans le milieu, selon une cinétique d'ordre zéro, jusqu'à des niveaux élevés de conversion.

5. Conclusions

D'après les résultats, les sites catalytiques obtenus, au niveau de composition et aussi de taille, se sont montrés très sensibles aux méthodes et conditions utilisées pendant les étapes de préparation des catalyseurs.

Le contrôle de la préparation est donc très important, car l'une et l'autre des réactions d'hydrogénation de l'hexa-1,5-diène et de l'hexa-1,3-diène se sont montrées sensibles à la structure des catalyseurs, tant en activité qu'en sélectivité pour la formation du 1-hexène.

Selon les résultats, il y a des différences entre l'hydrogénation des doubles liaisons voisines et isolées. Il est difficile ainsi trouver un seul catalyseur qui fasse bien les deux réactions. Ce travail a indiqué quelques chemins, qui doivent être explorés pour atteindre ce but.