

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química**

**HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE ACETILENO
SOBRE CATALISADORES DE PALÁDIO E
CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PALÁDIO E
PRATA**

Anderson Espirito Santos Bezerra

**Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Química**

Porto Alegre, 2002.

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação Química**

**HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE ACETILENO
SOBRE CATALISADORES DE PALÁDIO E
CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PALÁDIO E
PRATA**

**Anderson Espirito Santos Bezerra
Bacharel em Química**

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 1 de abril de 2002.

A persistência é o caminho do êxito.

Anderson Espirito Santos Bezerra

*“O sucesso é ter o que você deseja e
a felicidade é desejar o que você tem.”*

Warren Buffet

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em particular ao Instituto de Química pela valiosa formação acadêmica e pela oportunidade de fazer parte de um curso de pós-graduação tão competente.

Agradeço ao professor Renato Cataluña Veses pelo seu incansável trabalho para proporcionar constantemente a melhor infra-estrutura para a realização da pesquisa.

À professora Ione Maluf Baibich pela paciência e confiança. Além disso, pelos momentos de clareza e planejamento da pesquisa.

Ao amigo Sidimar pela importante ajuda no início do meu trabalho.

Ao amigo Victor Cesarino pela parceria no início do trabalho e pelo coleguismo.

À minha querida amiga Júlia Maria Días Cónsul pelos seus conselhos preciosos durante estes dois anos, pelo incentivo e amizade sempre presentes.

À minha querida família pelo apoio fundamental nos momentos de cansaço e desânimo e por sempre acreditarem em mim.

Aos colegas dos laboratórios K-104 e K-108, em especial a Daniel Tielle pela ajuda no final do trabalho.

À minha muito amada Sheila, em primeiro lugar pelos inúmeros momentos felizes, em segundo por reforçar constantemente os conceitos de organização e compromisso.

Agradeço novamente aos citados e também a todos aqueles que participaram da minha vida nestes últimos dois anos fazendo com que esta fosse rica e feliz.

À Companhia Petroquímica do Sul (COPESUL) pelo financiamento do projeto e da bolsa de mestrado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABELAS	IX
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Catalisadores Utilizados na Hidrogenação Seletiva de Acetileno	3
2.2. Aspectos Sobre a Seletividade do Paládio na Hidrogenação Parcial	7
2.3. Hidrogenação de Alquinos	8
2.4. Influência da Dispersão Metálica na Atividade e Seletividade	10
2.5. Efeitos do Suporte	13
2.6. Efeito de Promotores na Seletividade	16
2.6.1. Efeitos Eletrônicos na Catálise por Ligas	17
2.6.2. Efeitos Geométricos na Catálise por Ligas	20
2.6.3. A influência da Fase β -hidreto de Paládio (β -Pd-H) na Hidrogenação de Acetileno	21
2.7. Catalisadores Bimetálicos em Reações de Hidrogenação de Hidrocarbonetos Insaturados	21
2.8. Preparação de Catalisadores	25
2.8.1. Escolha do Suporte	25
2.8.2. Escolha do Precursor Catalítico	25
2.8.3 Método de Preparação	26
2.8.4. Secagem	26
2.8.5. Calcinação	27
2.8.6. Redução	27
2.9. Métodos de Preparação de Catalisadores Bimetálicos	28
2.9.1 Deposição Não-Seletiva (DNS)	28
2.9.1.2. Deposição não Seletiva por Impregnação (DNSI)	28

3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Preparação dos Catalisadores	30
3.2. Determinação da Densidade Aparente do Catalisador	33
3.3. Medida da Conversão Catalítica	34
3.3.1. Método de Cálculo para a Obtenção das Conversão de Acetileno, Velocidade Média de Reação e Seletividade na Formação do Etileno	36
3.4. Caracterização dos Catalisadores	41
3.4.1. Reação de Redução a Temperatura Programada (TPR)	41
3.4.1.1. Descrição do Método	41
3.4.2. Ensaio de Quimissorção de CO Por Pulsos	42
3.4.2.1 Descrição do Método	43
3.4.3. Medida da Área Superficial pelo Método “BET”	47
3.4.3.1 Descrição do Método	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Quimissorção de CO	49
4.2. Redução a Temperatura Programada	50
4.3 Medidas das Áreas Superficiais	57
4.4 Medidas de Atividade Catalítica	58
4.4.1 Estimativa da Velocidade Média de Hidrogenação do Acetileno e Escolha da Melhor Velocidade Espacial a Partir de Ensaio com o Catalisador Comercial G58H	58
4.4.2. Reprodutibilidade dos Ensaio Catalíticos	61
4.4.3. Medida de Atividade a 100000 h^{-1} para os catalisadores G58H, 0,03%PdNO ₃ , 0,03%PdAcac, 0,1% PdNO ₃ , 0,1%PdAcac, 0,2%Ag0,03%PdNO ₃ , 0,2%Ag0,03%PdAcac	63
4.4.3.1 Comportamento da Atividade com Relação a Dispersão	69
4.4.3.2. Avaliação da Seletividade a 100000 h^{-1} para os catalisadores G58H, 0,03%PdNO ₃ , 0,03%PdAcac, 0,1% PdNO ₃ , 0,1%PdAcac, 0,2%Ag0,03%PdNO ₃ , 0,2%Ag0,03%PdAcac	71
4.4.4. Medida da atividade a 10000 h^{-1} para os catalisadores, 0,1%PdNO ₃ , 0,03%PdNO ₃ , 0,2%Ag0,03%PdNO ₃ , 0,2%Ag0,03%PdAcac G58H	72
4.4.4.1 Avaliação da Seletividade ao Etileno a 10000 h^{-1} para os catalisadores 0,1%PdNO ₃ , 0,03%PdNO ₃ , 0,2%Ag0,03%PdNO ₃ , 0,2%Ag0,03%PdAcac e	75

G58H

5. CONCLUSÕES	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
7. ANEXOS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação simplificada dos sítios ativos criados sobre uma superfície de paládio pelos depósitos de carbono(C_xH_y).	15
Figura 2. Taxa de hidrogenação de C_2H_4 com relação a obtida para fios de Rh.	18
Figura 3. Taxa de hidrogenação relativa de alquenos, alcadienos e alquinos em função do calor de adsorção sobre catalisadores de Pd.	19
Figura 4. Representação do efeito do “tamanho do conjunto” requerido para a hidrogenólise do C_2H_6 e da hidrogenação do C_2H_4 .	20
Figura 5. Equipamento utilizado nas medidas de atividade e seletividade, ICP: indicador e controlador de pressão, ICF: indicador e controlador de fluxo, ICT: indicador e controlador de temperatura, IP: indicador de pressão, GC: cromatógrafo gasoso.	35
Figura 6. Equipamento utilizado na análise de TPR, ICP: indicador e controlador de pressão, IP: indicador de pressão, ICT: indicador e controlador de temperatura, IT: indicador de temperatura e PC: computador.	42
Figura 7. Equipamento empregado para a realização das análises de quimissorção de CO, ICP: indicador e controlador de pressão, IP: indicador de pressão, ICT: indicador e controlador de temperatura, IT: indicador de temperatura e PC: computador.	43
Figura 8. Sistema utilizado na determinação da área superficial.	48
Figura 9. Perfis de TPR dos catalisadores 0,03%PdNO ₃ e 0,03%Pdacac.	50
Figura 10. Perfis de TPR dos catalisadores 0,1%PdNO ₃ e 0,1%Pdacac.	52
Figura 11. Perfis de TPR dos catalisadores 0,2%Ag0,03%PdNO ₃ e 0,2%Ag0,03%Pdacac.	54
Figura 12. Perfil de TPR obtido para o catalisador comercial G58H	55
Figura 13. Velocidade de hidrogenação do acetileno com relação a	60

temperatura para diferentes velocidades espaciais.	
Figura 14. Conversão do acetileno com relação a temperatura para os ensaios realizados a 100000 h^{-1} , empregando o catalisador comercial G58H	62
Figura 15. Conversão de acetileno com relação a temperatura de reação para os catalisadores 0,03%Pdaca, 0,03%PdNO ₃ e para o catalisador comercial G58H.	64
Figura 16. Conversão de acetileno com relação a temperatura de reação para os catalisadores 0,1%Pdacac e 0,1%PdNO ₃	66
Figura 17. Conversão de acetileno com relação a temperatura de reação para os catalisadores 0,2%Ag0,03%Pdacac, 0,2%Ag0,03%PdNO ₃ e G58H.	68
Figura 18. Comportamento da atividade com relação a dispersão.	70
Figura 19. Curvas de seletividade contra a temperatura para os catalisadores 0,1%Pdacac, 0,1%PdNO ₃ .	72
Figura 20. Curvas de conversão contra temperatura para velocidade espacial de 10000 h^{-1} .	74
Figura 21. Curvas de seletividade contra temperatura para os ensaios a 10000 h^{-1} .	76
Figura 22. Perfil de TPR observado para os catalisadores 3%Pd/Al ₂ O ₃ , 5,5%Ag/Al ₂ O ₃ e 3%Pd-Ag/Al ₂ O ₃	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Conversão de acetileno dos vários catalisadores reduzidos a 300 ou 500°C.	6
Tabela 2. Seletividades ($S_{A,B}$) da hidrogenação competitiva, taxas de reação (k_a/k_b) e coeficientes de adsorção (K_A/K_B).	8
Tabela 3. Condições adotadas nos procedimentos de calcinação e redução para cada um dos precursores metálicos.	31
Tabela 4. Dispersões encontradas por quimissorção de CO para os catalisadores investigados	49
Tabela 5. Resumo das temperaturas de máximos e mínimos de redução obtidas para os catalisadores investigados e a que fase de óxido essas são atribuídas	56
Tabela 6. Valores obtidos para a área BET dos catalisadores preparados	57
Tabela 7. Apresenta os valores de temperatura de reação e conversão de acetileno, obtidos para cada uma das velocidades espaciais, utilizando-se o catalisador G58H.	59
Tabela 8. Apresenta os valores de temperatura de reação e velocidade média de hidrogenação do acetileno, obtidos para cada uma das velocidades espaciais, utilizando-se o catalisador G58H.	59
Tabela 9. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os dois ensaios a 100000 h ⁻¹ realizados com o catalisador G58H.	61
Tabela 10. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 100000 h ⁻¹ realizados com o catalisador G58H, 0,03%PdNO ₃ e 0,03%Pdacac.	63
Tabela 11. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 100000 h ⁻¹ realizados com os catalisadores, 0,1%PdNO ₃ e 0,1%Pdacac.	65
Tabela 12. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 100000 h ⁻¹ realizados com os catalisadores G58H, .	67

0,2%Ag0,03%PdNO₃ e 0,2%Ag0,03%Pdacac

Tabela 13. Valores de dispersão e conversão na temperatura de 150°C para os respectivos catalisadores. 69

Tabela 14. Valores de temperatura de reação e seletividade na formação do etileno para os ensaios a 100000 h⁻¹ realizados com os catalisadores 0,1%Pdacac e 0,1%PdNO₃. 71

Tabela 15. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 10000 h⁻¹ realizados com os catalisadores 0,03%Pdacac, 0,1%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdacac e 0,1%PdNO₃. 73

Tabela 16. Valores de temperatura de reação e seletividade na formação de etileno para os ensaios a 10000 h⁻¹ realizados com os catalisadores 0,1%PdNO₃, 0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdacac e G58H. 75

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

atm - atmosferas

A_g – Área da seção transversal de um átomo do metal ativo.

A_i – Área da curva.

A_m – Área de metal ativo.

A_{sm} – Área ativa por grama de metal puro.

A_T – Área total.

B.E.T. – Método para a determinação da área superficial.

CVD – Método de impregnação por deposição química de vapor.

(C₄-C₈)- Fração de hidrocarbonetos de quatro a oito carbonos.

CNTP – Condições normais de pressão e temperatura.

d – Diâmetro de partículas.

F_S – Fator estequiométrico.

γ – Grau de dispersão.

H/Pd – Dispersão determinada a partir da quimissorção de hidrogênio.

$M_{\%}$ – percentagem de metal

m/m – percentagem mássica

N – Número de sítios ocupados.

N_A – Número de Avogadro.

n^a – Quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente.

n_m^a – Capacidade da monocamada.

min - minutos

N_S – Número total de sítios ativos.

ppm – partes por milhão

p – Pressão.

p_0 – Pressão de saturação de vapor.

R – Constante Universal dos gases.

ρ – Densidade.

T – Temperatura.

TCD – Detector de Condutividade Térmica.

TPR – Reação de Redução a Temperatura Programada.

TOF – Moléculas convertidas. (tempo^{-1}). ($\text{número de sítios metálicos}$)⁻¹

V_a – Volume adsorvido.

V_{inj} – Volume injetado.

V_m – Volume da monocamada.

V_{mol} – Volume molar.

W_a – Massa atômica do metal.

RESUMO

Nesse estudo, prepararam-se catalisadores de paládio e catalisadores de paládio e prata que foram avaliados, juntamente com o catalisador comercial G58H para a reação de hidrogenação seletiva de acetileno. Foram preparados materiais com 0,03% e 0,1% de Pd depositados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada com 0,2% de Ag. A superfície dos catalisadores foi analisada por quimissorção de CO, TPR de H_2 e medidas de área superficial pelo método BET.

Os catalisadores de paládio e paládio/prata mostraram-se bastante ativos e seletivos para a reação de hidrogenação de acetileno. Os resultados dos ensaios de quimissorção de CO indicaram que os catalisadores monometálicos preparados a partir do precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ possuem maior dispersão e que esta diminui com o aumento do conteúdo metálico. A adição da prata diminui a dispersão do paládio nos catalisadores bimetálicos. As análises de redução a temperatura programada (TPR) indicaram que os catalisadores monometálicos de paládio preparados a partir do precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ apresentam um número maior de espécies redutíveis. No caso dos catalisadores bimetálicos, as análises de TPR permitiram a identificação de fases metálicas onde o paládio interage com a prata. As medidas de área superficial sugeriram que a adição da fase metálica reduz a área superficial dos catalisadores. Os ensaios de atividade catalítica mostraram que os catalisadores mono e bimetálicos preparados a partir do precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ são mais ativos que os preparados a partir do complexo $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$. A atividade aumenta com percentual de paládio, porém, as menores seletividades foram obtidas para os catalisadores com maior percentual de paládio. Os catalisadores bimetálicos de Pd/Ag mostraram-se menos ativos que os monometálicos de paládio, entretanto foram mais seletivos na formação de etileno.

ABSTRACT

In this study, we have prepared palladium based catalysts and palladium based catalysts promoted by silver together with commercial catalysts G58H and evaluated them for selective hydrogenation reaction of acetylene. Were prepared materials contained 0,03% and 0,1% of palladium deposited over α -Al₂O₃ e α -Al₂O₃ impregnate with 0,2% of Ag. The catalysts surfaces were analyzed by CO chemisorption, TPR and superficial area measurements by BET method.

The palladium based catalysts promoted by silver showed to be very actives and selectives to acetylene hydrogenation. The results of experiments of CO chemisorption indicated that palladium based catalysts prepared from Pd(NO₃)₂ precursor have higher dispersions and that decrease with the metal loading. The addition of silver decreases the palladium dispersion in the bimetallics catalysts. Temperature programmed reduction (TPR) results indicated that the monometallics catalysts prepared from Pd(NO₃)₂ presented a major number of reductives especies. In the case of bimetallics catalysts, TPR experiments allowed the identification of a metallic phase in which the palladium interacts with silver. The superficial area measurements by BET method suggest that the addition of a metallic phase decreases the surface area. The catalytic activity showed that the mono and bimetallics catalysts prepared from the precursor Pd(NO₃)₂ were more active than those prepared from complex [Pd(acac)₂]. The activity increases with the palladium metallic content, although, the lower selectivities were obtained for the catalyst with major palladium ratio. The bimetallics catalysts Pd/Ag showed lower activities but higher selectivities than monometallics ones.

1. INTRODUÇÃO

A hidrogenação seletiva de acetileno a etileno é um importante processo petroquímico utilizado para remover traços de acetileno de correntes de etileno empregadas na produção de polietileno de alta qualidade. Uma elevada seletividade é requerida, já que o conteúdo de acetileno a ser reduzido é da ordem de poucos ppm sem haver significativa hidrogenação de etileno a etano. Uma dificuldade adicional é que a razão etileno e acetileno na alimentação é muitas vezes superior a 100. Alguns aspectos importantes desse processo seriam: a) a seletividade ao etileno, isto é, a fração de etileno produzida a partir da conversão do acetileno; b) avaliar os níveis de perda de etileno da corrente reacional; c) e finalmente o tempo de vida útil do catalisador que é limitado pela formação de “green oil” (oligômeros de acetileno, aromáticos e coque).

O paládio é um metal ativo e seletivo para esta reação. Catalisadores com baixo conteúdo metálico são preferidos afim de evitar uma redução na seletividade de formação do etileno. O suporte ideal é a α - Al_2O_3 que possui baixa área superficial e possibilita uma supressão das reações de formação de “green oil” na superfície do catalisador. Atualmente, vários promotores como Ag, Cr, Cu, Co e metais alcalinos têm sido adicionados a estes catalisadores para melhorar sua seletividade. A função desses promotores pode ser considerada por dois aspectos: através de efeitos geométricos e eletrônicos. Os efeitos geométricos são considerados porque os átomos destes metais promotores bloqueiam fisicamente algumas porções da superfície do metal ativo paládio. Conseqüentemente diminui a quantidade dos múltiplos sítios de paládio, dentre os quais, estão, também, aqueles responsáveis pela queda na seletividade ao etileno. Além disso, a adição de um promotor modifica as características eletrônica do paládio, tal fato altera a intensidade das forças de adsorção entre o paládio e as moléculas dos reatantes resultando em modificações na atividade e seletividade.

Neste âmbito de pesquisa, o trabalho realizado consistiu-se em preparar catalisadores de paládio e paládio/prata suportados em α - Al_2O_3 e avaliar sua atividade para a hidrogenação seletiva de acetileno. Adicionalmente, investigou-se a influência dos precursores metálicos. A impregnação do paládio foi realizada a partir de dois precursores: o acetilacetato de paládio $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ e nitrato de paládio $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2)$. A impregnação da prata foi feita a partir do precursor AgNO_3 . Os resultados obtidos são comparados com aqueles observados para o catalisador

comercial “G58H” utilizado no reator industrial de hidrogenação seletiva da Companhia Petroquímica do Sul – Copesul.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores foram: análise de Redução a Temperatura Programada (TPR), Quimissorção de CO e área superficial calculada pelo método BET.

O trabalho faz parte do projeto “ Hidrogenação Seletiva de Acetileno” que é uma parceria entre o Instituto de Química da UFRGS e a Copesul. Este foi realizado inteiramente nos laboratórios de pesquisa do grupo de Catálise Heterogênea do Instituto de Química da UFRGS, contribuindo para o desenvolvimento da área pelo estabelecimento de infraestrutura e desenvolvimento de metodologias de caracterização de catalisadores heterogêneos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O etileno é uma das principais matérias-primas empregadas na indústria petroquímica. Um dos mais importantes derivados do etileno é o polietileno.

A polimerização do etileno via catalisadores do tipo Ziegler-Natta e especialmente metallocenos exige que a corrente de etileno seja de elevada pureza. A presença de acetilenos ou dienos causam a não especificidade e instabilidade dos produtos de polimerização.

Vários processos foram propostos para eliminação destes contaminantes. Para a remoção de acetileno da corrente de etileno, devido às limitações termodinâmicas do processo de destilação, propôs-se uma etapa de absorção por solventes, porém, o processo mais usado industrialmente é a hidrogenação seletiva catalítica do acetileno, preservando o etileno.

A seguir alguns dos diversos catalisadores, descritos na literatura, com emprego na hidrogenação seletiva de acetileno serão detalhados.

2.1. CATALISADORES UTILIZADOS NA HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE ACETILENO

Na Inglaterra, no final da década de 1950, sulfeto de molibdênio suportado em alumina ativada foi usado para a hidrogenação do acetileno existente no gás proveniente dos fornos de carvão, que continha compostos de enxofre. Na Alemanha, durante a segunda guerra mundial, etileno foi produzido por hidrogenação de acetileno, usando um catalisador de paládio suportado em sílica-gel, ou um catalisador de níquel-cromo.[1]

Nos E.U.A, nessa mesma época, três tipos de catalisadores eram usados na hidrogenação seletiva de acetileno na presença de grandes quantidades de hidrogênio, isto é, na corrente gasosa anterior ao fracionamento e concentração em etileno. O mais usado foi o cobalto-molibdato, bastante seletivo, podendo reduzir o teor de acetileno de 1-2% para 10 ppm, mas com 1-3% de etileno sendo hidrogenado. A vida destes catalisadores era de 1 a 2 anos. Fazia-se a injeção de vapor d'água (5-10%) para melhorar a seletividade e retardar a formação e deposição de polímeros na superfície dos catalisadores, principal motivo de sua desativação.[1]

Um outro catalisador, usado pela companhia DuPont, era a base de níquel operando com pressão superior a 4 atm e temperaturas na faixa de 125-350°C na

presença de enxofre. O acetileno era reduzido a concentrações menores que 100 ppm, com perda de etileno menor que 3%. Era necessária a injeção de vapor d'água para o aumento da seletividade. A cada dois meses o catalisador era regenerado, também usando vapor de d'água em altas temperaturas [2].

Um terceiro, que rapidamente substituiu os outros, foi o catalisador de níquel-cobalto-cromo, capaz de reduzir o acetileno de 1-2% para menos de 10 ppm com perda de etileno menor que 1%. [2]

Catalisadores a base de níquel são usados largamente na indústria química, principalmente em reações de hidrogenação seletiva, reforma e produção de gás de síntese. Um grande problema destes catalisadores é a tendência de formação de coque em condições usuais de reação. [3]

Alguns trabalhos têm sido realizados na tentativa de esclarecer o comportamento da formação e do tipo de coque na seletividade e atividade da hidrogenação de acetileno.

Peña e colaboradores [3] concluíram que catalisadores do tipo Ni/NiAl₂O₄ são capazes de hidrogenar acetileno a etileno e etano em condições moderadas de reação. Experimentos cinéticos mostraram que as taxas de hidrogenação e formação de coque têm comportamentos muito diferentes, onde seus valores máximos ocorrem em diferentes tempos de reação. Isto sugere que diferentes tipos de sítios estão envolvidos nestas reações. Os autores observaram um comportamento similar entre a taxa de formação de coque e o rendimento de CH₄ com relação ao tempo. O que leva à conclusão de que sobre um mesmo sítio ocorre a hidrogenação de acetileno a CH₄ e a formação de coque. Dessa forma, existiriam dois sítios, um responsável pela formação de coque e CH₄ e um outro diferente, pela formação de etileno e etano. Nas curvas do rendimento percentual de C₂H₄ com relação ao tempo verificou-se um aumento na produção de etileno, alcançando um máximo e então decrescendo levemente. Tal comportamento é justificado principalmente pela formação de coque. Quando a reação ocorre a temperaturas entre 140 e 220°C, observa-se que os níveis de produção de C₂H₄ são reduzidos com o aumento da temperatura. Tal fato é explicado pelo aumento da taxa de produção de coque com o aumento da temperatura.

Um outro trabalho com catalisadores a base de Ni foi realizado por Rodríguez *et al.* [4], no qual investigou-se o efeito da adição de Zn na atividade e seletividade da hidrogenação de acetileno. A preparação dos catalisadores foi feita através do método de co-precipitação. A alimentação constituía-se de uma mistura de H₂/C₂H₂/N₂ na

proporção 60:15:25 totalizando um fluxo de 700 mL/min. Como resultado encontraram que a adição de zinco altera drasticamente a hidrogenação seletiva de acetileno. A principal influência da adição de zinco é uma importante diminuição na formação de etano e deposição de coque. Foi mostrado que a deposição de coque tem um efeito positivo na seletividade ao etileno. Além disso, a seletividade ao etano diminui paralelamente com o aumento na deposição de coque.

Sabe-se que muitos metais de transição suportados exibem elevada atividade para a reação de hidrogenação de ligações C=C e C≡C. Entretanto, o paládio é o metal mais ativo para reações de hidrogenação parcial. [5] Catalisadores de Pd/Al₂O₃ apresentam ótimo desempenho para hidrogenação de acetileno. Gigola *et al.* [6] investigaram a atividade e seletividade de vários catalisadores de paládio suportados em alumina. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida da α-Al₂O₃ a partir de uma solução de [Pd(acac)₂] em benzeno. O catalisador Pd/α-Al₂O₃ contendo 0,058% Pd e dispersão H/Pd = 0,58, mostrou o melhor comportamento da seletividade ao etano com relação ao grau de conversão. O conteúdo de etano produzido até a conversão de 50% do acetileno foi inferior a 0,02%.

O emprego de promotores de seletividade em catalisadores de Pd é um campo que vem se desenvolvendo. A adição de um segundo metal ou óxido metálico à matriz de Pd é uma das alternativas.

Eun e colaboradores [7] investigaram a influência da deposição de Si sobre catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd/Al₂O₃, através do método de deposição química por vapor (CVD) na hidrogenação seletiva de acetileno. De forma simples, o catalisador Pd/SiO₂ é reduzido "in situ" num reator de CVD. A seguir é injetada uma mistura de 1% SiH₄/H₂ carregada por um fluxo de H₂. A temperatura do reator encontra-se a 250°C permitindo a decomposição do SiH₄ sobre a superfície do Pd. Depois da deposição, o catalisador é resfriado até a temperatura ambiente e exposto ao gás O₂ durante 2 horas. As reações de hidrogenação de acetileno foram realizadas empregando-se uma mistura contendo 0,61% de acetileno em etileno onde a relação H₂/C₂H₂ = 2 e na temperatura de 60°C. A seletividade ao etileno para os catalisadores modificados foi melhorada com relação aos catalisadores não modificados. Por exemplo, para uma conversão de 80% o catalisador Pd-Si/SiO₂ (catalisador Pd/SiO₂ modificado com silício) foi 7% mais seletivo do que o catalisador Pd/SiO₂. Nas condições de H₂/C₂H₂ = 3 e na temperatura de 100°C o catalisador Pd-

Si/Al₂O₃ (catalisador Pd/Al₂O₃ modificado com Si) foi cerca de 27% mais seletivo que o catalisador Pd/Al₂O₃ para uma conversão de 80%.

Baseados no trabalho inicial de Tauster *et al.* [8] que identificaram o fenômeno da “forte interação metal suporte” (SMSI) que ocorre entre partículas metálicas suportadas sobre óxidos de metais de transição quando reduzidos a temperaturas elevadas como 500°C, Jung H. Kang *et al.* [9] pesquisaram o emprego de óxidos metálicos de transição como promotores em catalisadores de Pd/SiO₂ para a reação de hidrogenação seletiva de acetileno, ao invés de empregá-los simplesmente como suporte. Os catalisadores modificados com óxidos de metais de transição, são designados por Pd-X/SiO₂ (X = Ti, Nb e Ce). Estes foram preparados a partir de soluções de Ti(OC₃H₆)₂(C₁₁H₁₉O₂)₂, Nb(C₁₁H₁₉O₂)₂ e Ce(C₁₁H₁₉O₂)₂, em hexano, respectivamente. A tabela 1 compara os resultados obtidos por esses autores. Após a redução a 300°C o catalisador Pd/SiO₂ mostra um valor de conversão levemente mais alto do que o obtido para catalisadores Pd-X/SiO₂. Tal fato se justifica, provavelmente, pela cobertura do Pd pelos óxidos metálicos nos catalisadores modificados. Quando os catalisadores são reduzidos a 500°C, a conversão sobre o Pd/SiO₂ decresce significativamente como consequência da sinterização das partículas de Pd durante a redução a altas temperaturas. As conversões sobre os catalisadores Pd-X/SiO₂ também foram reduzidas, porém, esta redução correspondeu a metade da redução encontrada para o catalisador Pd/SiO₂. Isto indica que a sinterização das partículas de Pd é retardada nos catalisadores Pd-X/SiO₂ pela adição dos óxidos metálicos.

Tabela 1. Conversão de acetileno dos vários catalisadores reduzidos a 300 ou 500°C. [9]

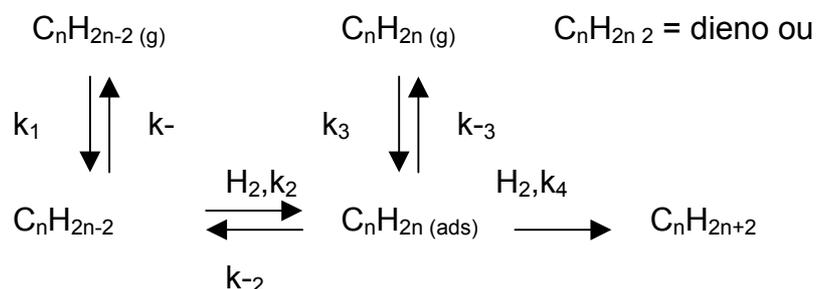
	Temperatura de Redução (°C)	Conversão
Pd/SiO ₂	300	0,89
	500	0,68
Pd-Ti/SiO ₂	300	0,85
	500	0,75
Pd-Nb/SiO ₂	300	0,83
	500	0,73

Pd-Ce/SiO ₂	300	0,81
	500	0,72

Quando comparou-se o comportamento da seletividade com a conversão entre o catalisador Pd/SiO₂ e os catalisadores modificados, todos reduzidos a 300°C, não foi observado nenhum benefício com relação à seletividade ao etileno. Entretanto, a seletividade é significativamente maior quando os catalisadores Pd-X/SiO₂ são reduzidos a 500°C. Para um grande intervalo de conversão os catalisadores modificados mostraram-se mais seletivos que o catalisador Pd/SiO₂. O melhor desempenho foi encontrado para o catalisador Pd-Ti/SiO₂.

2.2 ASPECTOS SOBRE A SELETIVIDADE DO PALÁDIO NA HIDROGENAÇÃO PARCIAL

Um esquema geral da hidrogenação de hidrocarbonetos com múltiplas insaturações, chamado de mecanismo “rake” é mostrado abaixo: [5]



Para o intermediário monoalqueno, dois tipos de seletividade podem ser definidos. A formação seletiva de um alqueno pode ser esperada quando $k_2 \gg k_4$ (seletividade mecanística), ou se $k_1/k_{-1} \gg k_3/k_{-3}$ (seletividade termodinâmica). No último caso considera-se que a molécula polinsaturada (alquino ou dieno) evitaria a adsorção do alqueno e, portanto, sua posterior hidrogenação.

Tabela 2. Seletividades ($S_{A,B}$) da hidrogenação competitiva ^a, taxas de reação (k_A/k_B) e coeficientes de adsorção (K_A/K_B). [5]

Substrato		$S_{A,B}$		k_A/k_B^b		K_A/K_B	
A	B	P	Pt	P	Pt	P	Pt
		d		d		d	
						1	
1- Hexino	1- Octeno	1 6	4, 7	0, 1 2	0, 1 3	3 3, 3	3 6, 2
1- Hexino	1- Hepteno	1 5	4, 7	0, 1 3	0, 1 5	1 5, 4	6 1, 3
1,7- Octadieno	1- Hepteno	2, 5	1, 4	0, 6 4	0, 4 9	3, 9	2, 8
1,7- Octadieno	1- Hepteno	2, 4	1, 8	0, 6 7	0, 5 3	3, 6	3, 4
1- Hexino	1,7- Octadieno	6, 5	3, 0	0, 1 9	0, 2 8	3 4, 2	1 0, 7

^a 3% Pd/C, 293 K.

^b k_A e k_B são as taxas iniciais de reação determinadas na hidrogenação individual dos substratos.

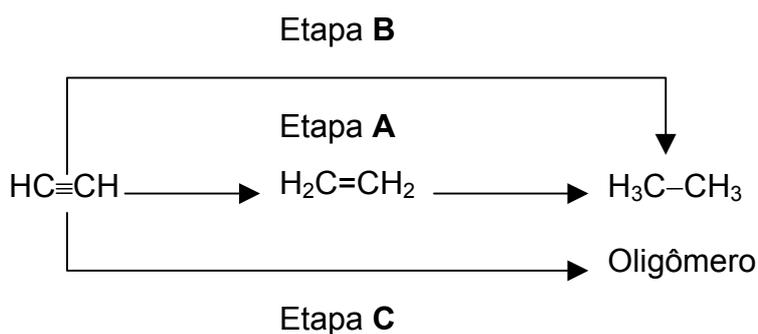
Os dados da tabela 2 mostram que o coeficiente de adsorção dos alquinos e dienos é sempre maior que o apresentado pelos alquenos, coluna K_A/K_B . Adicionalmente, as moléculas dos alquinos adsorvem mais facilmente sobre o paládio do que sobre a platina. Esse resultado ilustra a hidrogenação preferencial dos alquinos com relação aos alquenos, coluna $S_{A,B}$, embora a hidrogenação individual dos alquinos seja mais lenta que a dos alquenos como mostra a coluna k_A/k_B .

O modelo acima oferece uma base para a interpretação da seletividade intrínseca do paládio. Entretanto, a seletividade na formação do alqueno não pode ser considerada sem um detalhamento do mecanismo de reação e do estado presente da superfície do paládio. Conseqüentemente, atenção especial tem sido dada para a formação de vários intermediários superficiais e para a função de fatores controláveis como a dispersão, a adição de modificadores e promotores com o objetivo de aumentar a seletividade na formação do alqueno.

2.3 HIDROGENAÇÃO DE ALQUINOS

A hidrogenação dos alquinos sobre o paládio permite a formação seletiva da correspondente olefina. A explicação não é clara, mas segundo a interpretação clássica, a seletividade provém da interação singular dos sítios metálicos com a ligação tripla ($C\equiv C$). [5] A seletividade é atribuída a forte adsorção dos alquinos comparada aos alquenos. Devido a elevada entalpia de adsorção dos alquinos, mesmo em pequenas quantidades, eles recobrem preferencialmente a superfície metálica com relação aos alquenos até sua conversão completa. Isto significa que as moléculas dos alquinos deslocam as moléculas dos alquenos adsorvidas ou bloqueiam seus sítios de readsorção de forma que os alquenos praticamente não sofrem hidrogenação; na ausência dos alquinos as moléculas dos alquenos são imediatamente hidrogenadas. No entanto, quando uma mistura de C_2H_4 e elevadas pressões de C_2H_2 são submetidas à hidrogenação tem-se observado que ocorre a hidrogenação de etileno. Isto sugere que diferentes sítios metálicos estão envolvidos. Uma fração destes sítios converte acetileno a etileno e uma outra, etileno a etano. Já se provou que a hidrogenação direta de acetileno a etano também ocorre.

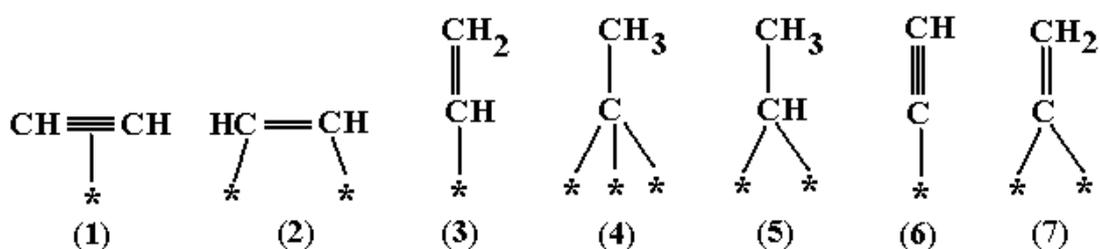
Um mecanismo que propõe a hidrogenação de acetileno a etileno e etano ocorrendo em duas etapas é o seguinte: [5]



A etapa A consiste na hidrogenação de acetileno a etileno seguida da dessorção e nova adsorção do etileno que sofre hidrogenação a etano. A etapa B corresponde a adsorção reativa do acetileno produzindo intermediários com múltiplas ligações com o metal, os quais são hidrogenados diretamente a etano. O controle dos parâmetros de reação e morfologia do catalisador conduzem a reação preferencialmente pelo caminho A ou B, podendo inibir ou favorecer a etapa C.

Uma reação paralela/consecutiva a A e B é a etapa C. Esta permite a formação de carbono ou oligômeros de acetileno sobre a superfície do paládio originando hidrocarbonetos (C₄-C₈).

Várias espécies de radicais alquil adsorvidos são observadas a partir da adsorção de acetileno, no esquema abaixo o símbolo “*” representa um sítio metálico:



O acetileno adsorvido na forma (1) (π -adsorvido) é transformado na forma (2) (di- σ -adsorvido) ou na forma vinílica (3), que são precursoras da formação do etileno. Intermediários multicoordenados como o etilidino (4) e etilideno (5) são hidrogenados a etano. O acetileno pode se adsorver de maneira dissociativa (6) ou na espécie vinilideno (7) que levarão à formação de oligômeros e benzeno.

2.4 INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO METÁLICA NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE

Gigola e colaboradores [10] investigaram a influência do tamanho de partícula na hidrogenação seletiva de acetileno em condições industriais. Foram empregados catalisadores comerciais e preparações laboratoriais ambos do tipo Pd/ α -Al₂O₃ com diferentes dispersões. Os resultados mostraram a tendência clara da diminuição da atividade específica com relação ao aumento da dispersão: a atividade específica foi reduzida cerca de dez vezes quando a dispersão foi aumentada de 10 para 76%. A

explicação para este resultado é dada em termos da mudança na força de adsorção do acetileno com relação ao tamanho de partícula. Elevadas dispersões produzem predominantemente partículas pequenas, eletrodeficientes, que interagem fortemente (auto envenenamento) com o acetileno diminuindo conseqüentemente a atividade específica [10,11]. Adicionalmente, foi mostrado que a hidrogenação do 1,3-butadieno em fase líquida sobre catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pd/SiO₂ é sensível a estrutura, já que o TOF decresce com o aumento da dispersão para os catalisadores estudados. [11]

Simultaneamente, Sárkány *et al.* [12] investigaram a relação entre a atividade dos catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pd/carbono e a dispersão, para a reação de hidrogenação parcial de acetileno. Os experimentos revelaram uma leve dependência entre a atividade específica (TOF) e a dispersão contrária a obtida na referência [10]. À medida que aumenta a dispersão ocorre um pequeno aumento da atividade específica. O catalisador 8,7% Pd/Al₂O₃ com 5,5% de dispersão apresentou TOF igual a $8,36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, já o catalisador com 0,07% Pd/Al₂O₃ com 66% de dispersão apresentou TOF igual a $2,62 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Tal fato sugere que em elevadas dispersões os pequenos cristais de paládio quimissorvem o acetileno de forma menos coordenada, permitindo um maior espaçamento entre as moléculas vizinhas de acetileno. Este espaço estaria disponível para adsorção dissociativa das moléculas de hidrogênio necessárias à reação. Esta mesma explicação é válida para a redução no TOF na presença de partículas grandes. Neste caso, a adsorção do acetileno ocuparia mais de um sítio metálico e a simultânea produção de oligômeros bloqueariam os sítios ativos.

Resultados diferentes dos descritos acima, foram obtidos por Duca *et al.* [13] que não encontraram relação entre o TOF e a dispersão ao investigar a viabilidade do emprego de catalisadores de Pd/Pumice (pedra-pomes) na hidrogenação em fase líquida de fenil-acetileno. Ao variar a dispersão metálica no intervalo de 14%-62% o TOF permaneceu constante.

O comportamento da atividade específica com relação a dispersão (tamanho de partícula) é controversal. Uma comparação direta entre estes resultados é difícil já que diferentes substratos são estudados em diferentes condições de reação. Porém, o comportamento mais aceito é o decréscimo da atividade específica com o aumento da dispersão. Elevadas dispersões são caracterizadas por pequenas partículas metálicas. Estas expõem faces metálicas de baixo número de coordenação que proporcionam uma forte interação C₂H₂-metal acarretando em uma queda na atividade.[5]

A seletividade na formação de etileno é favorecida por baixas dispersões metálicas. Gigola *et al.* [10] obtiveram para catalisadores de Pd/ α -Al₂O₃ seletividades elevadas para níveis de conversão de 95% com catalisadores de dispersões inferiores a 20%. Para catalisadores com dispersão superior a 20% a seletividade foi alta somente para conversões menores que 30% obtidas a baixas temperaturas.

Catalisadores com baixas dispersões metálicas produzem significativa quantidade de etano. Isso acontece porquê a hidrogenação do etileno ocorre mais facilmente sobre os planos metálicos grandes que constituem a superfície das partículas maiores de paládio. Além disso, existe a possibilidade do Pd formar a fase β -PdH, principalmente, nos catalisadores com baixa dispersão. Esta fase ocorre quando o catalisador é submetido a um fluxo de hidrogênio. O cristal de Pd retém no seu interior concentrações quase estequiométricas de hidrogênio, ou seja, passa a ter hidrogênio dissolvido dentro de sua estrutura cristalina. Este hidrogênio é ativo e reage prontamente com as espécies etilidino e etilideno produzindo etano.

Sárkany *et al.* [12] observaram que seletividade intrínseca (etano produzido diretamente a partir do acetileno) diminui quando a dispersão aumenta. A seletividade total à formação de etano, isto é, a quantidade de etano formada a partir do acetileno e do etileno contido na corrente reacional apresentou o mesmo comportamento. Em outras palavras, menores dispersões favorecem a seletividade na formação de etano e consequentemente desfavorecem a seletividade na formação de etileno, por fim resulta que maiores dispersões favorecem a seletividade na formação de etileno.

Carturan *et al.* [14] obtiveram um comportamento similar. Estudando a hidrogenação parcial de fenil-acetileno (PhC₂H) e empregando catalisadores de paládio suportados em material vítreo concluíram que a seletividade na formação da olefina é favorecida por elevadas dispersões metálicas e baixas pressões de hidrogênio.

Gigola e pesquisadores [6] hidrogenando uma mistura de acetileno em metano, livre de etileno, e empregando catalisadores Pd/Al₂O₃, encontraram que a seletividade para a formação de etileno é próxima a 100% mesmo em elevadas conversões. Portanto, a seletividade ao etileno não dependeria da dispersão, ou seja, do tamanho de partícula. Quando testou-se uma mistura contendo excesso de etileno, a formação do etano foi observada nos catalisadores com baixas dispersões e seria proveniente da hidrogenação do etileno da corrente gasosa. Como justificativa foi citada a possível presença de espécies multicoordenadas na superfície das largas partículas de paládio

que impediriam uma forte adsorção das moléculas de acetileno dando lugar à simultânea adsorção e reação do etileno formando etano.

Por outro lado Duca *et al.* [15] investigando o comportamento da reação de hidrogenação seletiva de acetileno com relação à composição da mistura reacional e empregando catalisadores de Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ e Pd/pumice, encontraram que a dispersão metálica não influencia a seletividade para as razões H₂/C₂H₂ de 130, 140 e 2.

Embora não seja clara a dependência do comportamento da seletividade com relação à dispersão metálica, uma recente publicação [5] cita um considerável número de trabalhos indicando que os catalisadores com baixa dispersão são mais seletivos para a formação de etileno.

2.5 EFEITOS DO SUPORTE

A desativação catalítica por coqueamento na reação de hidrogenação de acetileno é um problema comum e de considerável relevância industrial. [16]

Sabe-se que a atuação dos catalisadores de paládio pode ser afetada pela deposição ou interação de espécies de carbono com a fase metálica. [16,17,18,19]

Um estudo analítico da superfície de catalisadores Pd/SiO₂ desativados, após reações de hidrogenação de acetileno, mostrou que o grau de desativação não depende somente do grau de cobertura da superfície do catalisador pelos depósitos de carbono, mas também do nível de contaminação e do número de oxidação do metal. As características morfológicas, bem como a relação aromaticidade/grafiticidade, que dependem diretamente das condições de deposição do coque, controlam o grau de interação do carbono com os sítios catalíticos e o suporte. [17]

A formação de coque pode resultar tanto no aumento quanto na diminuição da atividade e seletividade, dependendo do catalisador (conteúdo metálico e propriedades do suporte), bem como das condições operacionais (pressão de hidrogênio, razão alquino/hidrogênio). [5]

Asplund e colaboradores [18] realizaram um estudo sobre a função do coque na hidrogenação de acetileno sobre α -Al₂O₃. Os autores encontraram que a quantidade total de coque foi irrelevante para justificar o aumento na seletividade da formação de etano. As análises de TPO não revelaram evidências de que as características do coque são importantes na seletividade ao etano. Em contrapartida, o grau de recobrimento da

superfície por hidrogênio teve uma função crucial no fenômeno da seletividade. Um baixo grau de cobertura da superfície permite um maior aumento da seletividade ao etileno do que aquele obtido para uma elevada cobertura de hidrogênio. Porém, a taxa de formação de coque é incrementada quando uma maior pressão de hidrogênio está presente na superfície. A função do monóxido de carbono (CO), empregado como aditivo, é reduzir o recobrimento da superfície pelo hidrogênio, permitindo uma alta seletividade para o etileno e diminuindo a velocidade de formação do coque. A adição de CO é responsável por uma queda na pressão de hidrogênio na superfície do suporte haja visto que o CO é conhecido como um bloqueador da adsorção do H₂ na superfície metálica e, portanto, produz um decréscimo na cobertura dos sítios de paládio pelo H₂. O CO pode ser pensado também como um retardador do efeito “spillover”, sofrido pelo hidrogênio absorvido pelas partículas de Pd, desse modo bloqueando a rota de hidrogenação do acetileno. Neste sentido o CO pode ser encarado como um desativador da reação de hidrogenação. O efeito “spillover”, corresponde à formação de hidretos sobre a superfície metálica, os quais possuem grande mobilidade tanto na superfície da partícula, quanto para dentro da mesma.

Segundo Asplund [1], catalisadores de paládio usados na hidrogenação seletiva de acetileno estão sujeitos ao envenenamento devido a deposição polimérica de hidrocarbonetos chamada de coque ou *green oil*. A deposição de tais espécies causa um significativo aumento na resistência a difusão intrapartículas, que tem efeito determinante na seletividade ao etileno. A escolha do suporte é crítica na atuação do catalisador: α -Al₂O₃ (20 m²/g) é preferida em comparação a γ -Al₂O₃ (200 m²/g) já que esta última aumenta a formação de coque e etano. A taxa de formação de etano também cresce com a desativação quando o suporte é γ -Al₂O₃.

Alguns autores como Ponec *et al.* [20] explicam a influência dos depósitos de carbono na modificação da seletividade pelo efeito do tamanho do conjunto. Extensos conjuntos de átomos de paládio permitem múltipla adsorção das moléculas de acetileno, que facilmente podem formar etano. No momento em que os depósitos de carbono reduzem a área metálica exposta, as adsorções dissociativas são desfavorecidas com conseqüente redução na formação de etano e aumento na seletividade ao etileno. Considerando que a densidade eletrônica do metal define as características de atividade e seletividade catalítica pode-se considerar o efeito doador dos depósitos de carbono que diminuiriam a densidade eletrônica do metal o que

enfraqueceria a ligação acetileno-paládio resultando num ganho em seletividade ao etileno [13].

Outra hipótese é a sugerida pelo modelo cinético de Borozinsk [21] o qual sugere que depósitos de carbono criam áreas metálicas acessíveis somente ao acetileno e hidrogênio, e outras que permitem uma adsorção competitiva entre o acetileno e o etileno. O fato de existirem áreas exclusivas para a adsorção de acetileno já produz um rendimento adicional na seletividade ao etileno.

Quando localizados sobre o suporte, os depósitos de carbono geram confirmadamente um efeito indesejável na seletividade, ou seja a formação de etano. Os oligômeros e depósitos de carbono agem como reservatório de hidrogênio. Estes depósitos migram da superfície do metal para o suporte facilitando o transporte de hidrogênio através da superfície até uma fração de sítios que não estão cobertos por acetileno [19].

A variação na seletividade da hidrogenação de acetileno, com relação a hidrogenação do etileno, é normalmente justificada pela geração de diferentes sítios catalíticos ao longo do processo de envenenamento. Estudos cinéticos realizados por Borodzinsk e Cybulski [21] usando catalisadores Pd/Al₂O₃ e catalisadores comerciais sugerem que os depósitos formados durante a hidrogenação de acetileno geram dois tipos de sítios ativos. Foi argumentado nesse trabalho que certos sítios representam pequenas superfícies de paládio entre depósitos de carbono (sítios A) que são estericamente inacessíveis ao etileno. Considera-se que a hidrogenação de etileno a etano ocorra sobre superfícies maiores de paládio onde o etileno e o acetileno adsorvem competitivamente (sítios E). Uma representação simplificada do modelo proposto é ilustrada pela figura 1. Foi suposto que a espécie vinilideno adsorvida sobre os sítios A seja o intermediário chave na hidrogenação do acetileno, enquanto que o etileno π -adsorvido sobre os sítios E seja o intermediário chave na hidrogenação do etileno.

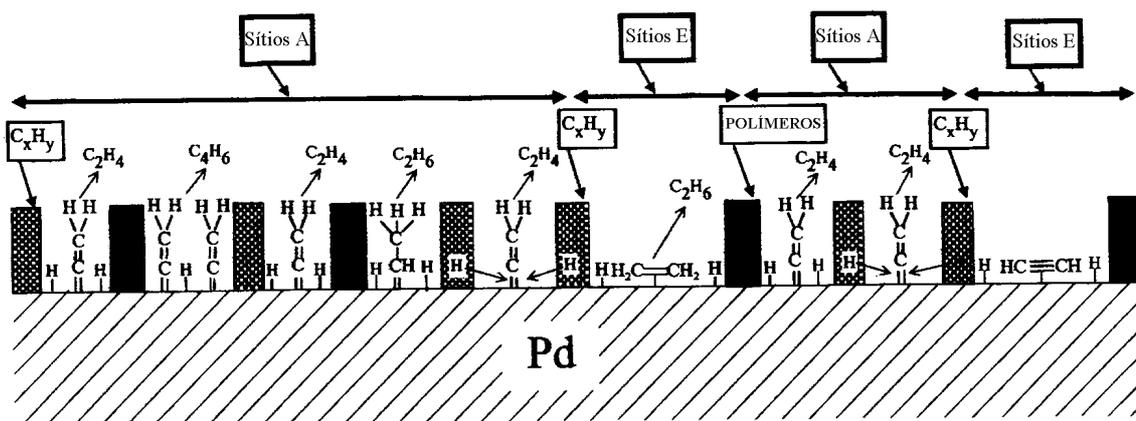


Figura 1. Representação simplificada dos sítios ativos criados sobre uma superfície de paládio pelos depósitos de carbono(C_xH_y).[21]

Existiria um grande impedimento estérico da adsorção do etileno quando comparada a adsorção do acetileno, devido a diferença na posição que as moléculas adsorvem: o etileno adsorve na forma π (deitado sobre a superfície metálica) que exige uma maior superfície disponível, já o acetileno se adsorve na forma vinilideno em posição perpendicular a superfície metálica, portanto, necessita de um espaço físico menor para sua adsorção.

A facilidade do paládio em absorver grandes quantidades de hidreto é bem conhecida. [22] Os prótons dissolvidos localizam-se nos sítios octaédricos do retículo do paládio. As propriedades mecânicas e eletrônicas dos metais nobres são amplamente afetadas pela expansão do retículo durante a formação do hidreto de paládio. Pressões baixas de hidrogênio geram a α -fase, e pressões elevadas de hidrogênio geram a β -fase. O paládio também é capaz de incorporar carbono, e além disso, é catalisador para a transformação de carbono amorfo em carbono aromático/grafítico. Contaminantes como Ni, Fe, etc contribuem para uma aumento na taxa de transformação de carbono em grandes quantidades de coque [23].

É fato que os metais Fe, Ni e Co, principalmente na forma reduzida, são catalisadores muito mais eficientes para a transformação de carbono amorfo em carbono grafítico ou filamentar que o paládio. Variações térmicas acopladas a presença dos contaminantes citados promovem mudanças estruturais, ou seja, na relação sp^2/sp^3 e por conseqüência no conteúdo de hidrogênio. [17]. Isto é relevante

porque a estrutura do carbono reflete sua capacidade adesiva aos sítios metálicos. Além disso, a capacidade do paládio incorporar espécies de carbono durante a hidrogenação de acetileno é conhecida. Revela-se a formação de uma fase metaestável Pd-C, como resultado direto ocorre a inibição da formação da β -fase.[23]

2.6. EFEITO DE PROMOTORES NA SELETIVIDADE

Apesar do ótimo desempenho dos catalisadores de paládio nas reações de hidrogenação parcial, o seu emprego industrial exigiu a adição de elementos promotores (modificadores) ou aditivos objetivando incrementar a seletividade ao monoalqueno.[2] O processo de melhora na seletividade através de promotores corresponde a uma mudança no catalisador, tanto da fase metálica quanto do suporte. Já o uso de aditivos corresponde a adição de uma substância química na corrente reacional que produza o mesmo efeito.

A mudança na fase metálica dos catalisadores de paládio pode ser feita pela adição de um segundo metal ou semi-metal, ou pela adição de metais como o sódio e o potássio no suporte. Como exemplos de aditivos encontram-se o monóxido de carbono (CO), as bases orgânicas e os compostos de enxofre.

Tem sido dado destaque para adição de um segundo metal como prata [11,24,25,26], cobre [26], ou chumbo [27] como promotores de seletividade em catalisadores de paládio. Catalisadores desta natureza são denominados catalisadores bimetálicos.

Atualmente muitos estudos tem sido realizados sobre catalisadores bimetálicos. Pesquisam-se as técnicas de preparação [25,27] e caracterização [28,29]; a atividade e a seletividade para reações como hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos alifáticos insaturados [11,24,25,26], hidrogenação de aromáticos ou dehidroaromatização, hidrogenação de compostos contendo nitrogênio, reações envolvendo CO e hidrodecloração;

Alguns aspectos importantes estão envolvidos na performance dos catalisadores bimetálicos. A adição de um segundo metal pode ou não gerar a formação de uma liga metálica que ocorrerá em menor ou maior extensão dependendo de todo procedimento de preparação do catalisador. Esta fase metálica

heterogênea pode aumentar a seletividade de uma reação devido à alteração das propriedades eletrônicas e geométricas do metal ativo paládio.

Mudanças na densidade eletrônica do paládio afetam a força de adsorção dos reagentes, intermediários e hidrogênio. Alternativamente, o segundo metal pode bloquear parte da superfície alterando a geometria dos sítios ativos. Ainda, um modificador pode alterar a seletividade por influência na formação da fase β -hidreto. Os principais efeitos da catálise por ligas estão descritos a seguir:

2.6.1 Efeitos Eletrônicos na Catálise por Ligas

O efeito eletrônico na catálise por ligas é explicado por um modelo que consiste na interação entre os orbitais d dos sítios superficiais do metal com os orbitais moleculares dos reagentes e produtos. [30] Historicamente esta teoria foi sugerida por Sabatier que supôs a formação de um composto intermediário entre os reagentes e a superfície metálica. Este deveria ser suficientemente estável para se formar, mas não tão estável para que possa se decompor e originar ao produtos.

Supõe-se que ocorram interações eletrônicas únicas para cada par reagente-sítio metálico. Esta idéia pode ser ilustrada pela figura 2.

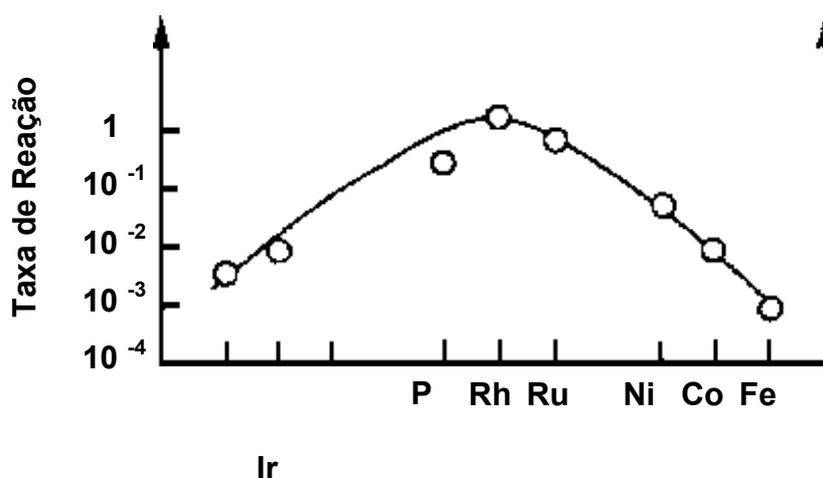


Figura 2. Taxa de hidrogenação de C_2H_4 com relação a obtida para fios de Rh.

[31]

A maior taxa relativa de hidrogenação do etileno é observada para o metal ródio. Portanto, as interações ímpares entre os elétrons do ródio e os orbitais moleculares do etileno regem o modelo acima no sentido de alcançar o maior grau de cobertura da superfície do ródio pelo etileno e hidrogênio.

Reforçando a idéia acima, a atividade catalítica máxima é esperada para um valor ótimo de força de adsorção governado pelos fatores eletrônicos. A grandeza termodinâmica vinculada a força de adsorção é a entalpia de adsorção. A entalpia ou calor de adsorção pode variar pela adição de um co-metal (promotor) a um metal ativo como o paládio. Esta situação pode ser acompanhada na figura 3, que mostra o perfil das curvas.

O calor de adsorção dos alquinos antes da adição do co-metal está acima do valor ótimo, no topo da gaussiana, favorecendo portanto a hidrogenação dos alquenos e alcadienos. Nesta condição as moléculas do alquino estão fortemente coordenadas ,consequentemente, não reagem, refletindo a baixa taxa de hidrogenação do alquino.

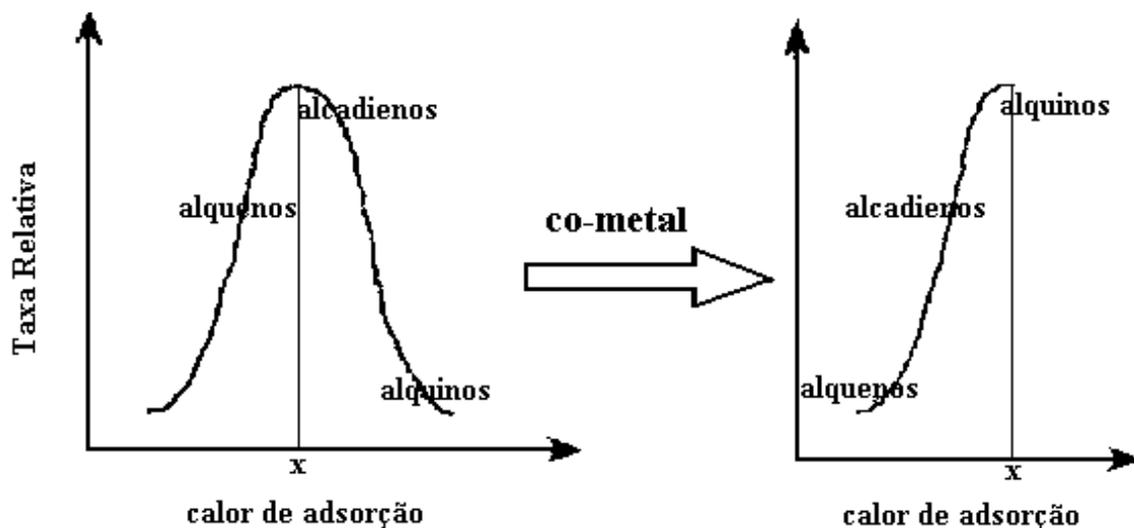


Figura 3. Taxa de hidrogenação relativa de alquenos, alcadienos e alquinos em função do calor de adsorção sobre catalisadores de Pd. [30]

Após a adição do co-metal o calor de adsorção de todos hidrocarbonetos se reduz. A taxa de reação dos alquinos é beneficiada pois o calor de adsorção se desloca para dentro da zona ótima de calor de adsorção (aquela que produz as maiores taxas de reação). Por outro lado, a seletividade da reação é favorecida pois o calor de adsorção do alqueno foi reduzido resultando em baixas taxas de hidrogenação.

Considerando a formação de uma liga metálica entre o metal e co-metal e o fato de que ocorrem mudanças eletrônicas, existe a dificuldade de especificar como estas se processam. Poderia haver o trânsito de elétrons do metal para o co-metal ou a transferência intra-atômica por distribuição de carga entre os orbitais do mesmo átomo (Pd) ou ainda pela capacidade de hibridização dos orbitais atômicos do paládio. Em vista disso muitos resultados obtidos a partir de catalisadores bimetálicos deixam de ser explicados por efeitos eletrônicos para serem explicados por efeitos geométricos, como os que serão discutidos adiante.

2.6.2 Efeitos Geométricos na Catálise por Ligas

O primeiro elemento deste modelo está no trabalho pioneiro de Kobozib, Poltorak e Boronin. Estes autores mostraram que algumas reações necessitam mais do que a superfície de um único átomo metálico para ocorrer. Além disso, um arranjo específico entre estes átomos é requerido para produzir os sítios ativos. Este mesmo modelo geométrico é denominado “modelo do tamanho do conjunto”. [30]

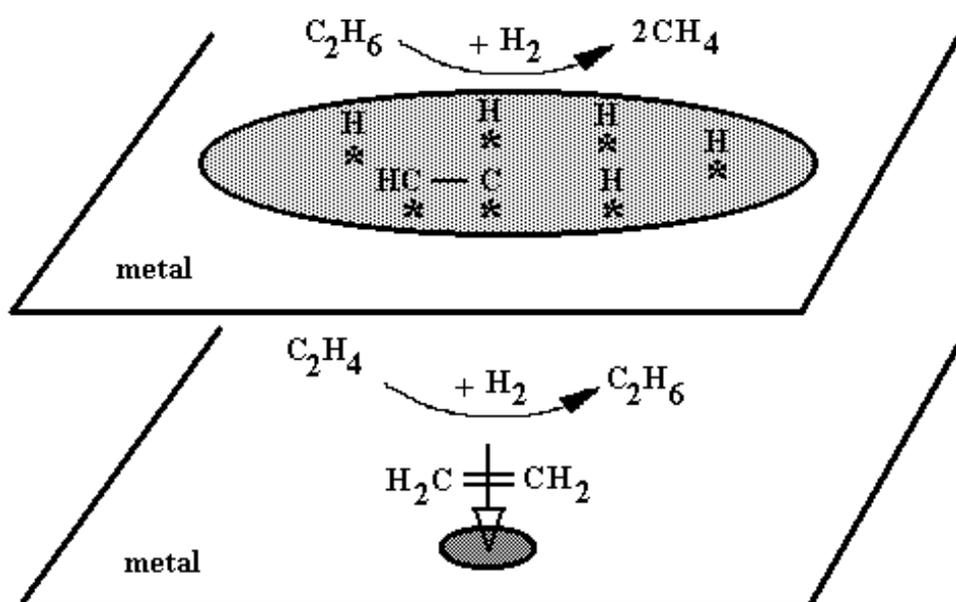


Figura 4. Representação esquemática do efeito do “tamanho do conjunto” requerido para a hidrogenólise do C_2H_6 e da hidrogenação do C_2H_4 .

A idéia básica é que a taxa de reação de uma molécula está em função da probabilidade de encontrar um conjunto de ‘n’ átomos livres e átomos vizinhos nos quais a adsorção dos reagentes e transformações posteriores possam ocorrer. Na ilustração da figura 4, a hidrogenólise do etano necessita de vários átomos metálicos vizinhos para acomodar o intermediário reativo multicoordenado “ HC^*C^* ” e os cinco “ H^* ” abstraídos”, no caso de catalisadores de Ni são 12 átomos de “ H^* ” de acordo com Dalmon e Martin [31], em contraste a adsorção reativa do etileno necessita apenas um único átomo de paládio.

O modelo do “tamanho-conjunto” se tornou muito útil para explicar o comportamento das ligas. Este modelo traz consigo um efeito chamado de “Efeito de Diluição”, no qual parte da superfície da partículas de paládio fica bloqueada por átomos do co-metal que é inativo para reação.

2.6.3 A Influência da fase β -hidreto de Paládio (β -Pd-H) na Hidrogenação de Acetileno

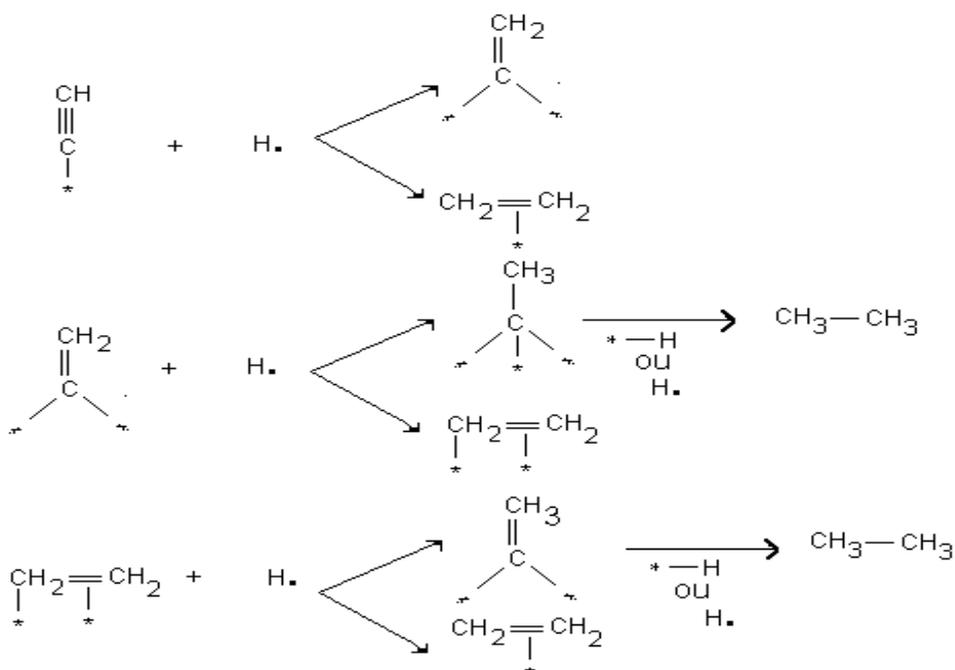
Um comportamento peculiar relativo ao paládio é sua capacidade para formar fases hidreto, que podem explicar com alguma extensão as propriedades catalíticas na reação de hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados. [23] Isotermas de solubilidade e resultados de difração de raios-X mostram claramente a existência de duas soluções sólidas chamadas de α e β , sob condições normais. A última tende a desaparecer quando o tamanho da partícula de paládio entra na escala nanométrica. A presença da fase β -PdH no catalisador aumenta consideravelmente a taxa de hidrogenação de acetileno a etano e é acompanhada por uma baixa seletividade ao etileno. A decomposição da fase β -PdH resulta em um aumento da seletividade ao etileno, e os efeitos eletrônicos foram principalmente levados em conta para a interpretação destes comportamentos. Após a incorporação de um segundo metal como o Cu, Sn e Pb, tratamentos térmicos apropriados permitem a difusão do co-metal para o interior das partículas de paládio, o que provoca a supressão da fase β -PdH para os catalisadores bimetálicos.[30] Em ambos os casos, paralelamente ao desaparecimento da fase β -PdH houve um decréscimo do TOF para a hidrogenação do 1-3 butadieno sobre PdCu e do isopreno sobre catalisadores de PdSn e PdPb [32]. Houve também um aumento concorrente para a seletividade aos alquenos.

2.7. CATALISADORES BIMETÁLICOS EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE HIDROCARBONETOS INSATURADOS

O primeiro catalisador bimetálico foi desenvolvido por Lindlar (1952) a partir Pd/CaCO₃ tratado com acetato de chumbo (promotor) e usado na presença de quinolina (aditivo), para a hidrogenação parcial de compostos acetilênicos em fase líquida. [21]

Zhang e colaboradores [24] pesquisaram o emprego de catalisadores bimetálicos Pd-Ag/Al₂O₃ na hidrogenação seletiva de acetileno. Etilideno, seção 2.3, é o intermediário responsável pela hidrogenação direta do acetileno a etano. O hidrogênio proveniente do interior das partículas de paládio (hidrogênio absorvido na forma de hidreto) é ativo. As espécies alquil adsorvidas na superfície do metal

reagem com este hidrogênio absorvido com baixa seletividade, e facilmente formam etano. Os mecanismos de formação de etano são ilustrados nas reações abaixo.



Pode-se dizer que um aumento na quantidade de hidrogênio absorvido produz um decréscimo na seletividade da hidrogenação de acetileno sobre catalisadores de paládio. Os autores concluíram que a adição de um metal promotor como a prata a um catalisador de paládio provoca a diminuição da quantidade de hidrogênio absorvido. Isto porque a adição da prata a catalisadores de paládio pode mudar a estrutura das partículas de paládio.

Sabe-se que os átomos de hidrogênio podem difundir no corpo da partícula metálica mesmo na presença de baixas pressões de hidrogênio. Estudou-se a difusão do hidrogênio em ligas de Pd-Ag-Cu e viu-se que a capacidade do hidrogênio difundir através de um filme constituído por Pd-Ag-Cu é muito maior do que através dos filmes constituídos apenas por Pd ou Ag, ou ainda, do que através de uma liga Pd-Cu. Resultados de TPR e TPD indicam que as partículas de Pd no catalisador de Pd-Ag combinam-se com o hidrogênio absorvido mais intensamente que as partículas de Pd existentes no catalisador de Pd puro. Então, o hidrogênio absorvido tem dificuldade de sair do interior das partículas de Pd. Neste sentido a seletividade dos catalisadores de Pd-Ag é superior a apresentada pelos catalisadores de Pd puro. Além disso, a adição de Ag aos catalisadores de Pd possibilita a formação de uma liga de Pd-Ag que diminui a quantidade de átomos de Pd na superfície das partículas de Pd. Portanto a

atividade dos catalisadores de Pd-Ag para a reação de hidrogenação de acetileno é diminuída.[24]

Bond e Rawle [11] investigaram a reação de hidrogenação de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) catalisada por Pd-Ag/Al₂O₃ e Pd-Au/Al₂O₃. Foi observada uma variação na proporção entre os isômeros formados. O mecanismo de reação passa por um radical π -adsorvido que é atacado pelos hidrogênios adsorvidos na superfície das supostas ligas metálicas. A adição de um segundo metal altera a carga negativa que se origina sobre o hidrogênio, que é responsável pela diferenciação entre os átomos de carbono da molécula suscetíveis a ligar-se com este. Além disso, os resultados indicaram um aumento do TOF pelo emprego de ambos catalisadores bimetálicos.

Sales e colaboradores [25] utilizaram catalisadores de Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ com razões Pd/Ag iguais a 1 e 4 na reação de hidrogenação do 1,5-hexadieno. A ordem de estabilidade dos produtos de hidrogenação é Z-2-hexeno > E-2-hexeno > E-3-hexeno > Z-3-hexeno > 1-hexeno. O produto de interesse é o 1-hexeno. Quando a reação ocorre sobre catalisadores com apenas Pd/ γ -Al₂O₃ obtém-se elevadas atividades e seletividade majoritária para E-2-hexeno. Os catalisadores preparados com a razão Pd/Ag igual a 1 apresentaram ótima seletividade para produção de 1-hexeno cerca de 60% porém com baixas atividades, no caso, um máximo de 60 % de conversão foi alcançado para 200min de reação. Já o catalisador com razão Pd/Ag igual a 4 atingiu cerca de 40% de seletividade para 1-hexeno enquanto a conversão chega a 80%, para apenas 40 minutos de reação. Os autores sugerem que o efeito da adição de prata nos catalisadores origina-se da diluição dos átomos de Pd pelos átomos de Ag. A mudança na seletividade pode ser interpretada em termos da mudança nas características de adsorção devido a diferença no número de átomos de paládio adjacentes requeridos pelas várias etapas de reação (efeito do tamanho do conjunto). É conhecida a capacidade do paládio de promover a migração de duplas ligações (isomerização), que requerem muitos centros de adsorção. Esta migração pode produzir intermediários como o 2,4-hexadieno e favorecer a formação de 2-hexenos. A presença da prata reduz esta capacidade inerente, devido à provável diluição dos átomos de paládio. De acordo com este ponto de vista, os catalisadores bimetálicos poderiam favorecer a formação de 1-hexeno, porque a hidrogenação ocorreria antes da migração da dupla.

Vanezia e colaboradores [28], preparam catalisadores bimetálicos do tipo Pd-Cu/Pumice através de impregnações úmidas sucessivas a partir de complexos organometálicos, iniciando pela impregnação do paládio. Parâmetros de retículo

provenientes de XRD confirmaram a presença da liga. Duas condições de redução foram empregadas na preparação: uma a 25°C na qual o cobre permaneceu sob a forma de óxido (Pd-CuO/Pumice), e outra na temperatura de 350°C na qual o cobre foi totalmente reduzido (Pd-Cu/Pumice). Em artigo posterior, Guzzi, Vanezia e equipe [26] empregaram tais catalisadores para reações de hidrogenação de fenil-acetileno e 1-buteno. A primeira reação com o catalisador Pd-CuO/Pumice mostrou-se igualmente ativa e mais seletiva ao estireno quando comparada àquela com o catalisador monometálico de paládio. Análises de XPS mostraram que o CuO retira densidade eletrônica do Pd. No entanto, tal fato não acarretou em alteração na seletividade. Comportamento diferente foi apresentado pelo catalisador Pd-Cu/Pumice. A conversão foi reduzida e a seletividade ao estireno bastante melhorada. A diminuição das conversões ocorreu devido ao efeito de diluição dos sítios ativos de Pd pelos átomos de Cu. O decréscimo na superfície constituída por átomos adjacentes de paládio necessários para formação de radicais alquilideno e a formação de oligômeros inibiu a hidrogenação do estireno em etilbenzeno melhorando a seletividade na obtenção da olefina. Na segunda reação o catalisador Pd-CuO/Pumice permitiu uma queda atividade e um aumento do produto de isomerização (2-buteno). Como, neste caso, a hidrogenação de 1-buteno é sensível a estrutura a perda de densidade eletrônica do paládio pelo CuO foi responsável pela queda na atividade. A presença do CuO produz o mesmo efeito eletrônico atribuído a diminuição do tamanho de partícula. Adicionalmente, o decréscimo na quantidade de hidrogênio dissociado sobre o Pd resultam em uma baixa atividade de hidrogênio. A combinação destes dois efeitos favorece a reação de isomerização para qual não são necessários átomos externos de hidrogênio.

2.8 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

A etapa de preparação dos catalisadores é fundamental para a sua atuação. Iniciando-se pela escolha do suporte, dos precursores metálicos, do método de

preparação, das condições de secagem, calcinação e redução, e de todas as demais operações necessárias para sua preparação.

2.8.1 Escolha do Suporte

Catalisadores de paládio para a hidrogenação de hidrocarbonetos podem ser suportados em α - Al_2O_3 [1,6,10,12,14,15,24,33,35,36], γ - Al_2O_3 [34], SiO_2 [7,9,15,13], pedra-pomes [10,15,26,28] e carbono [11,37].

Na classe das aluminas a mais adequada como suporte em reações de hidrogenação de acetileno é a α - Al_2O_3 (20 m^2/g) que tem uma baixa área superficial. Por outro lado, aluminas de alta área superficial, como a γ - Al_2O_3 (200 m^2/g), favorecem a formação de oligômeros na superfície do catalisador devido ao elevado número de grupos ácidos contidos em sua superfície.

Recentes investigações sobre catalisadores do tipo Pd/pedra-pomes mostraram um efeito benéfico deste tipo de suporte na hidrogenação seletiva de 1,3-ciclooctadieno e fenil-acetileno. A justificativa para tal comportamento seria a existência de íons de metais alcalinos na estrutura do suporte, que forneceriam densidade eletrônica para o paládio favorecendo os parâmetros de atividade e seletividade [38].

2.8.2 Escolha do Precursor Catalítico

Os precursores catalíticos utilizados normalmente são sais inorgânicos dos metais de interesse. Como por exemplo os precursores $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, e PdCl_2 investigados por Gaspar e Dieguez. [36] Os autores prepararam catalisadores do tipo Pd/ Al_2O_3 a partir de ambos precursores. O comportamento catalítico foi estudado para a reação de hidrogenólise do metil-ciclopentano. Para o mesmo percentual metálico de 1% o catalisador obtido pelo sal clorado apresentou 71% de dispersão enquanto o catalisador obtido a partir do precursor nitrato atingiu apenas 19%. O precursor PdCl_2 forneceu uma dispersão mais estável justificada pela formação de uma espécie do tipo $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ possivelmente responsável pela maior atividade deste catalisador com relação ao obtido com precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Tal fato evidencia a relação entre o desempenho do catalisador com relação ao precursor metálico dos átomos de paládio.

Também é possível sintetizar catalisadores a partir de compostos de coordenação e organometálicos. Um bom método de impregnação de alumina com paládio pode ser realizado utilizando-se uma solução de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$. [39]

2.8.3 Método de Preparação

Alguns métodos de preparação como troca-iônica, co-precipitação, sol-gel e deposição por vapor químico são encontrados na literatura. No entanto, a forma mais simples e comum de deposição da fase ativa é feita através do método de impregnação.

De acordo com a quantidade de solução empregada, dois tipos de impregnação podem ser diferenciados: um chamado de impregnação por umidade incipiente ou seca porque o volume de solução contendo o precursor metálico não excede o volume de poro do suporte. De forma simples, a solução impregnante é pulverizada sobre o suporte, distribuindo uniformemente o precursor metálico. O segundo tipo de impregnação é denominado via úmida ou molhada. Neste caso se utiliza-se um excesso de solução com relação ao volume de poro do suporte. A solução permanece algum tempo agindo sobre o suporte sob agitação. Na seqüência o catalisador é filtrado e depois seco. Esta técnica é aplicada especialmente quando deseja-se intensificar a interação precursor-suporte. [40]

2.8.4. Secagem

Após a impregnação do metal, o material sofre um tratamento de secagem, que é geralmente realizado a temperaturas entre 80 e 200°C com o objetivo de eliminar o solvente. Diferentes variáveis influenciam o processo de secagem: taxa de aquecimento, temperatura final atingida, tempo de secagem e tipo de atmosfera. A etapa de secagem pode afetar, severamente, a distribuição da fase ativa. Alguns fatores como a taxa de nucleação, a taxa de aquecimento, o grau de saturação da solução, o volume e forma dos poros e a distribuição dos tamanhos de poros influenciam na distribuição da fase ativa. Um modelo simples que considera um tipo uniforme de poros sugere que a fase ativa poderá concentrar-se no interior das partículas do suporte ou em sua superfície externa de acordo com a taxa de secagem. Se a taxa de secagem for lenta, o precursor terá tempo suficiente para difundir através do líquido em direção ao fundo dos poros. Após a sua precipitação,

o precursor metálico se localizará principalmente próximo da borda do poro. Ao contrário, se a taxa de secagem for elevada a solução tenderá a migrar para as camadas mais externas da partícula de suporte onde o precursor precipitará. Para alcançar uma distribuição uniforme a taxa de secagem deve ser muito superior a taxa de homogeneização da solução.[40]

2.8.5 Calcinação

Este tratamento consiste no aquecimento do catalisador em atmosfera oxidante a temperaturas usualmente elevadas ou levemente maiores do que aquelas atingidas durante a reação. O objetivo da calcinação é decompor o sal metálico originando o óxido metálico correspondente e remover os produtos gasosos (normalmente água e CO₂) e os cátions ou ânions que tenham sido previamente introduzidos [40].

2.8.5. Redução

O óxido metálico, ou algumas vezes o precursor metálico, é transformado no metal reduzido por tratamento com fluxo de hidrogênio (ou hidrogênio diluído). Em alguns catalisadores a redução é realizada em solução por reagentes químicos como formaldeído ou hidrazina. Da mesma forma que nos tratamentos térmicos vistos anteriormente, variáveis como, taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de redução, concentração e fluxo de hidrogênio devem ser cuidadosamente escolhidas de acordo com o tipo de metal, sistema catalítico e reação a ser realizada. A qualidade do gás ou mistura redutora é muito importante: a quantidade de vapor de água deve ser tão baixa quanto possível, já que pode comprometer a alta distribuição do metal. Pela mesma razão, o fluxo de hidrogênio deve ser alto para remover as moléculas de água formada. [40]

2.9. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS

A preparação de catalisadores bimetálicos pode ser dividida em duas etapas: a deposição dos precursores metálicos e a transformação dos precursores metálicos na sua forma ativa. Sabe-se que o tipo de ativação do precursor metálico influencia no estado químico e na interação entre os componentes da liga. De maneira geral, na aplicação de uma redução suave a baixa temperatura o metal se manterá no estado iônico com alguma extensão, enquanto que em uma redução a altas temperaturas com hidrogênio puro encontra-se, com maior probabilidade, a formação de ligas e compostos inter-metálicos. [30]

De acordo com o processo de deposição pode-se classificar três métodos gerais de:

(a) Deposição não-seletiva (DNS) no qual não há interação entre os precursores do paládio e do co-metal M, durante o processo de deposição;

(b) Deposição seletiva (DS) no qual um precursor, normalmente do co-metal M, será depositado sobre as partículas do paládio.

(c) Deposição de complexos heterobinucleares, do Pd e M (DCH).

Neste trabalho os catalisadores bimetálicos foram preparados pelo método de impregnação não seletiva descrito na seqüência:

2.9.1 Deposição Não-Seletiva (DNS)

O princípio do método é que os precursores de Pd e do co-metal, que podem ser depositados juntos ou separadamente, possuam maior interação com o suporte do que entre si. Então os precursores serão depositados separadamente sobre a superfície do suporte, o processo de ativação deverá ser suficiente para promover a difusão superficial das espécies para a formação dos agregados bimetálicos. Esse tipo de impregnação gera aglomerados de precursor que dão origem a largas partículas metálicas. [30]

2.9.1.2. Deposição não Seletiva por Impregnação (DNSI)

A DNS por impregnação, que é de uso mais freqüente, utiliza soluções aquosas de sais inorgânicos. A interação entre o íon metálico de transição com o suporte ocorre por simples perda de algumas moléculas de água da esfera de solvatação. Esse tipo de impregnação permite uma deposição que, após redução,

gera partículas grandes entre 4 e 5 nm. No caso particular da preparação de ligas por este método um fator importante é a ordem de deposição do paládio e do co-metal que influenciará: (i) a distribuição espacial de ambos precursores no espaço interno do poro e na vizinhança dos dois componentes; (ii) o estado químico de ambos componentes após redução. No caso de catalisadores do tipo PdCu/Al₂O₃ preparados a partir dos precursores [Pd(acac)₂] e Cu(NO₃)₂ de acordo com a ordem da introdução do Cu diferentes fases foram obtidas. Quando o Cu(NO₃)₂ foi depositado sobre Pd/Al₂O₃, encontrou-se um modelo de partícula do tipo “cherry” onde o paládio ocupa o interior da partícula e o Cu distribui-se na sua superfície como uma casca esférica. Por outro lado, quando [Pd(acac)₂] foi depositado sobre CuO/Al₂O₃, uma grande quantidade de partículas PdCu foi encontrada, ora Pd disperso em Cu ora Cu disperso em Pd. [30]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores preparados neste trabalho foram:

Pd/ α - Al_2O_3 , contendo 0,03% e 0,1% Pd depositado a partir dos precursores $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

Ag/ α - Al_2O_3 , contendo 0,2% Ag, depositada a partir do precursor $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$. Este material serviu de precursor para a preparação do catalisador bimetálico contendo Ag e Pd.

Ag/Pd/ α - Al_2O_3 , contendo 0,2% de Ag depositada a partir do precursor $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ e 0,03% de Pd depositado a partir dos precursores $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

A α - Al_2O_3 (de 20 m^2/g) utilizada foi obtida a partir da calcinação de uma γ - Al_2O_3 comercial (200 m^2/g) na temperatura de 1300°C durante 5 horas. O reagente $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ é da Johnson Matthey GmbH Alfa, o $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ é da marca Adrich, a água utilizada é do tipo Milli Q e o tolueno é da marca Adrich, usado após uma etapa de secagem.

3.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados de acordo com as seguintes etapas: impregnação, secagem, calcinação e redução.

A etapa de impregnação para o precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ é do tipo seca ou umidade incipiente.[40] De forma simples, determina-se a umidade incipiente da α - Al_2O_3 e então dissolve-se a massa do sal neste volume. A determinação da umidade incipiente é feita da seguinte forma: inicialmente a α - Al_2O_3 é seca durante 1 hora a 150°C e encaminhada para resfriar num dessecador. Pesa-se 1 g α - Al_2O_3 em seguida é gotejada água sobre o suporte até que se observe um pequeno excesso de água com relação à capacidade de absorção do suporte. Este excesso é retirado com o auxílio de um pedaço de papel filtro. A impregnação para o precursor $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ é do tipo seca, porém, foi utilizado mais solvente que no caso anterior. Ao final do tempo de impregnação a solução é evaporada sobre o suporte ou evapora totalmente durante o período de impregnação. Desta maneira, tem-se uma impregnação seca não convencional, pois a pesar do conteúdo de precursor adicionado ser exato para obtenção do percentual metálico desejado, a quantidade de solvente excede o volume correspondente à umidade incipiente. A etapa de impregnação será detalhada para cada um dos catalisadores na seqüência.

A preparação do catalisador bimetálico foi realizada pelo método de impregnação não seletiva. Primeiramente, fez-se a deposição da prata e logo após depositou-se o paládio sobre a superfície do óxido de prata.

O procedimento de secagem foi o mesmo para todos os catalisadores. Após a impregnação, o catalisador é colocado em uma estufa a 60°C, onde permanece por cerca de 12 horas.

Os procedimentos de calcinação e redução estão resumidos nas tabela 3 . Vale salientar que, quando o mesmo precursor foi empregado na preparação de diferentes catalisadores ambos procedimentos permanecem inalterados. Além disso, não foram realizados experimentos para a determinação da temperaturas mais adequadas de calcinação e redução. Porém, tomou-se o cuidado de utilizar temperaturas já mencionadas na literatura.[19, 24, 39]

Tabela 3. Condições adotadas nos procedimentos de calcinação e redução para cada um dos precursores metálicos.

<i>recurs or Catalít ico</i>	<i>Condições</i>					
	Temperatura (°C)		Tempo (h)		Fluxo (mL/min) ^{a, b}	
	Calcinaçã o	Redução	Calcinaçã o	Redução	Redução	
Pd(acac) ₂	300	300	2	1	300	20
Pd(NO ₃) ₂	450	250	3	3	300	25

$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	500	-----	3	-----	-----	-----
----------------------------	-----	-------	---	-------	-------	-------

^a: na etapa de calcinação empregou-se um fluxo de ar comprimido.

^b: para a etapa de redução empregou-se um fluxo de uma mistura de 5% de H_2 em argônio.

• Catalisador 0,1%Pdacac : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada com 0,1% (m/m) em Pd a partir do precursor de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$

Dissolveram-se no interior de um Becker de 50 mL, 6,6 mg de acetilacetato de paládio, $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, em 10 mL de tolueno sob agitação e sem aquecimento. Após cerca de 15 minutos de agitação foram adicionados 2,0 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A partir deste momento manteve-se uma agitação lenta durante 72 horas de impregnação. Após, a solução manteve uma marcante coloração amarela indicando a presença de uma quantidade considerável do metal em solução. A solução foi evaporada a cerca de 110°C para garantir a precipitação do metal sobre o suporte.

• Catalisador 0,03%Pdacac : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada com 0,03% (m/m) em Pd a partir do precursor de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$

Dissolveram-se 1 mg de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ em 5 mL de tolueno seco sob agitação e sem aquecimento, em um Becker de 50 mL que foi coberto com filme de polietileno. Após cerca de 15 minutos de agitação foi adicionado 1,0 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e a partir deste momento manteve-se uma agitação bem lenta durante as 72 horas de impregnação. Ao término deste período, a solução havia evaporado completamente fazendo-se desnecessária a etapa posterior de evaporação do tolueno.

• Catalisador 0,1%PdNO₃: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada com 0,1% (m/m) em Pd a partir do precursor de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Pesaram-se 36,6 mg de uma solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10% (p/p) e, no mesmo Becker, mais 0,8580 g de H_2O (umidade incipiente para 1,5 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A solução resultante foi gotejada sobre 1,5008 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob agitação manual lenta a fim de homogeneizar o sistema.

• Catalisador 0,03%PdNO₃: α -Al₂O₃ impregnada com 0,03% (m/m) em Pd a partir do precursor de Pd(NO₃)₂

Pesaram-se 7,2 mg de uma solução de Pd(NO₃)₂ 10% (m/m) e, no mesmo Becker, mais 0,5282 g de H₂O. A solução resultante foi gotejada sobre 1 g de α -Al₂O₃ adotando-se os mesmos cuidados.

• Catalisador 0,2%Ag: α -Al₂O₃ impregnada com 0,2% (m/m) em Ag a partir do precursor de Ag(NO₃)₂

Pesaram-se 19,4 mg de AgNO₃ que foram dissolvidos em 3,5262 g de H₂O. Após, pipetou-se a solução sobre 5,9817 g de α -Al₂O₃.

• Catalisador 0,2%Ag0,03%Pdacac: α -Al₂O₃ impregnada com 0,2% (m/m) em Ag a partir do precursor de Ag(NO₃)₂ e posteriormente impregnada com 0,03% (m/m) de Pd a partir do precursor de [Pd(acac)₂]

Dissolveram-se no interior de um Becker de 50 mL, 1,4 mg de acetilacetato de paládio, [Pd(acac)₂], em 6,5 mL de tolueno sob agitação e sem aquecimento. Após cerca de 15 minutos de agitação foram adicionados 1,2646 g de 0,2%Ag α -Al₂O₃, a partir deste momento manteve-se uma agitação lenta durante 72 horas de impregnação. Ao término deste período, a solução havia evaporado completamente fazendo-se desnecessária a etapa posterior de evaporação do tolueno.

• Catalisador 0,2%Ag0,03%PdNO₃: α -Al₂O₃ impregnada com 0,2% (m/m) em Ag a partir do precursor de Ag(NO₃)₂ e posteriormente impregnada com 0,03% (m/m) de Pd a partir do precursor de Pd(NO₃)₂.

Pesaram-se 14,7 mg de uma solução de Pd(NO₃)₂ 10% (m/m) e, no mesmo Becker, mais 0,8665 g de H₂O. A solução resultante foi gotejada sobre 1,5008 g de 0,2%Ag α -Al₂O₃ (α -Al₂O₃ impregnada com 0,2% de Ag).

3.2. DETERMINAÇÕES DA DENSIDADE APARENTE DO CATALISADOR E DA VELOCIDADE ESPACIAL

A medida da densidade aparente do catalisador é realizada de forma simples. Pesam-se algumas gramas de catalisador. O volume ocupado por esta massa é medido em uma proveta calibrada de 5 mL. Vários pontos [massa (g), volume (mL)] são determinados e representados em um gráfico da massa em função do volume. A inclinação da reta resultante fornece o valor da densidade em g/mL. A partir da densidade aparente do catalisador determinou-se a velocidade espacial pela equação 1:

$$V_E = \left[\frac{F}{\left(\frac{m}{\rho} \right)} \right] \quad (1)$$

Onde:

V_E = Velocidade Espacial em h^{-1}

F = Fluxo Total em mL/h

m = Massa de catalisador em g

ρ = densidade aparente do catalisador em g/mL

A velocidade espacial nos traz informação sobre o tempo de residência das moléculas gasosas dos reagentes no reator. Portanto, a comparação dos níveis de conversão obtidos para dois catalisadores diferentes deve ser feita na mesma velocidade espacial. Dessa forma, necessita-se dos valores de densidade aparente dos catalisadores.

3.3. MEDIDA DA CONVERSÃO CATALÍTICA

As reações foram realizadas em fluxo empregando-se um reator cilíndrico de vidro-boro-silicato (capacidade de 65 mL), o catalisador sob a forma de partículas com granulometria entre 0,50-0,84 mm foi depositado na região isotérmica do reator de tal forma a manter-se empacotado entre duas camadas de lã de vidro. O restante do reator foi preenchido com carvão de silício objetivando facilitar a transferência de calor através do reator produzindo uma frente homogênea de temperatura. A massa de catalisador empregada é da ordem de 0,2 g, adicionada ao reator de 6 mm de diâmetro interno. O reator, que possui um termopar junto ao leito catalítico, é inserido em um forno com controle de temperatura. Tal

fato, permite o aquecimento do reator segundo uma taxa pré definida, bem como, a manutenção de uma temperatura constante.

Conectado o reator à linha dos gases, procede-se a ativação do catalisador. Esta consiste na passagem de uma corrente de 45 mL/min de uma mistura de 15% (V/V) de hidrogênio em hélio através do leito catalítico. Simultaneamente, o forno é aquecido a uma taxa de 8 °C/min, até a temperatura de 250°C que é mantida constante por meia hora. O sistema é resfriado sob fluxo de He até atingir a temperatura ambiente. Então, admite-se uma corrente reacional contendo H₂, C₂H₂ e He de tal forma que a relação H₂/C₂H₂ seja 1:1. A percentagem de acetileno foi 0,5% (V/V). O fluxo dos reatantes é estabelecido por controladores de fluxo mássico (Bronkhost). Os fluxos são determinados segundo a densidade aparente do catalisador de forma a produzir uma velocidade espacial de 100000 h⁻¹ ou 10000 h⁻¹. Isto significa empregar fluxos no intervalo de 220 a 370 mL/min e 22 a 37 ml/min respectivamente. A análise da composição do efluente do reator é feita em linha e empregando-se um cromatógrafo gasoso, Shimadzu GC 17-A, provido de uma coluna Porapak N (3m x 1/8"). A cada incremento de 10°C na temperatura do leito catalítico realiza-se uma análise cromatográfica. Avaliando o intervalo de 20 até 150 °C, ou as vezes 200 °C. Como resultado obtém-se um gráfico de conversão e seletividade com relação a temperatura.

A seguir está representado um desenho esquemático do equipamento empregado nas medidas de atividade e seletividade da reação de hidrogenação de acetileno.

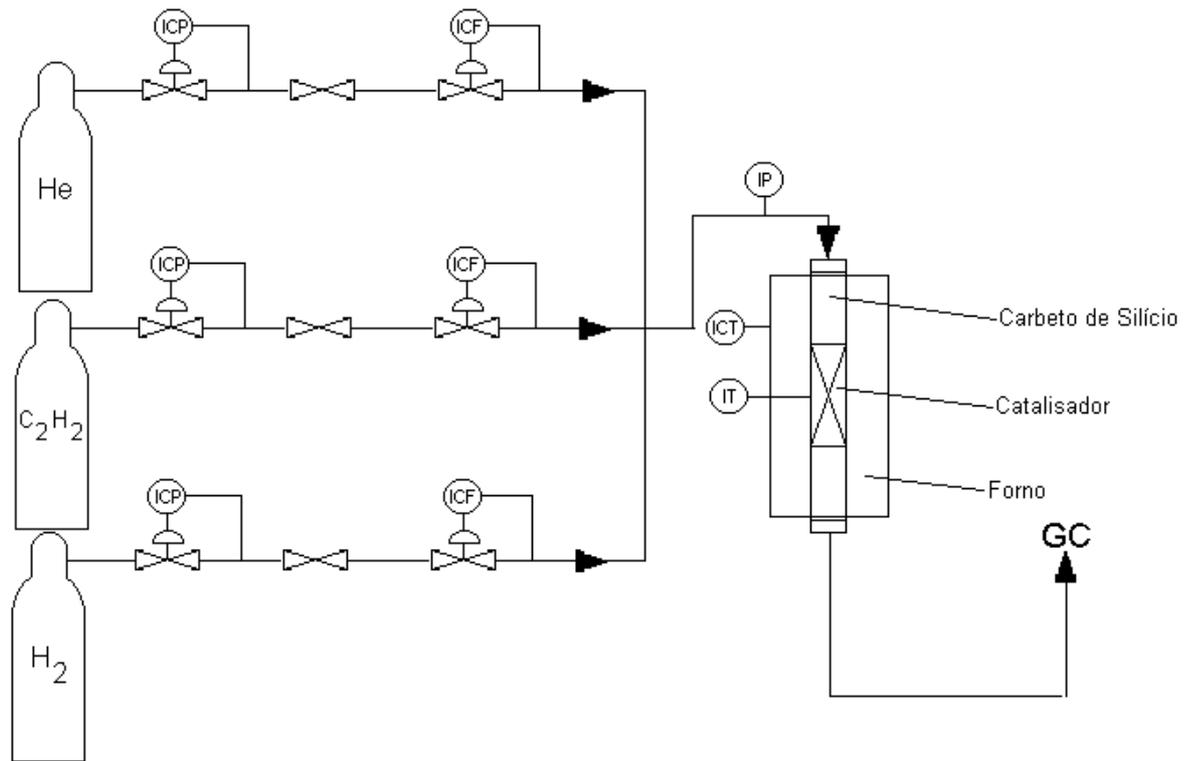
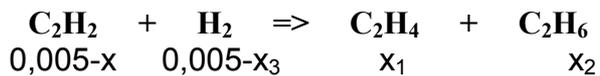


Figura 5. Equipamento utilizado nas medidas de atividade e seletividade, emprega-se um reator de leito fixo. ICP: indicador e controlador de pressão, ICF: indicador e controlador de fluxo, ICT: indicador e controlador de temperatura, IP: indicador de pressão, GC: cromatógrafo gasoso.

3.3.1. Método de Cálculo para a Obtenção das Conversão de Acetileno, Velocidade Média de Reação e Seletividade na Formação de Etileno

Considerando que a fração molar de acetileno na alimentação é de 0,5%, tem-se que:



Onde x_1 + x_2 = x

(2)

- x = Fração molar de acetileno reagida
- x_1 = Fração molar de etileno produzida
- x_2 = Fração molar de etano produzida
- x_3 = Fração molar de hidrogênio consumida

Empregando-se as áreas obtidas por cromatografia para cada um dos hidrocarbonetos, e normalizando-as com respeito aos seus respectivos fatores de respostas, tem-se que :

$$\frac{0,005 - x}{0,005 - x + x_1 + x_2} = \left(\frac{\frac{A_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\text{Fr}_{\text{C}_2\text{H}_2}}}{\frac{A_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\text{Fr}_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{A_{\text{C}_2\text{H}_4}}{\text{Fr}_{\text{C}_2\text{H}_4}} + \frac{A_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\text{Fr}_{\text{C}_2\text{H}_6}}} \right) \quad (3)$$

Onde:

- $A_{\text{C}_2\text{H}_2}$ = Área cromatográfica do acetileno
- $A_{\text{C}_2\text{H}_4}$ = Área cromatográfica do etileno
- $A_{\text{C}_2\text{H}_6}$ = Área cromatográfica etano

Fr C₂H₂ = Fator de Correção para o acetileno, onde *Fr C₂H₂* = 47.0

FrC₂H₄ = Fator de Correção para o etileno, onde Fr C₂H₄ = 48.0

FrC₂H₆ = Fator de Correção para o etano, onde Fr C₂H₆ = 51.2

Designando-se o lado direito da equação (3) como “Y”, onde “Y” corresponde a um valor obtido por cromatografia, tem-se:

$$\frac{0,005 - x}{0,005} = Y, \tag{4}$$

Isolando x

$$x = 0,005 (1 - Y) \tag{5}$$

Por analogia:

$$x_1 = 0,005 \cdot Y' \tag{6}$$

$$Y' = \frac{\frac{A_{C_2H_4}}{Fr_{C_2H_4}}}{\frac{A_{C_2H_2}}{Fr_{C_2H_2}} + \frac{A_{C_2H_4}}{Fr_{C_2H_4}} + \frac{A_{C_2H_6}}{Fr_{C_2H_6}}} \tag{7}$$

$$x_2 = 0,005 \cdot Y'' \tag{8}$$

$$Y'' = \left(\frac{\frac{A_{C_2H_6}}{Fr_{C_2H_6}}}{\frac{A_{C_2H_2}}{Fr_{C_2H_2}} + \frac{A_{C_2H_4}}{Fr_{C_2H_4}} + \frac{A_{C_2H_6}}{Fr_{C_2H_6}}} \right) \quad (9)$$

Descrição para o Cálculo da Conversão

$$X_{C_2H_2} = \left(\frac{\text{Fração Molar de } C_2H_2 \text{ na entrada} - \text{Fração Molar de } C_2H_2 \text{ na saída}}{\text{Fração Molar de } C_2H_2 \text{ na entrada}} \right) \times 100 \quad (10)$$

Onde:

$X_{C_2H_2}$ = Conversão de acetileno

De outra forma:

$$X_{C_2H_2} = \left(\frac{x_1 - x}{x_1} \right) \times 100 \quad (11)$$

A velocidade média de reação do acetileno pode ser definida como:

$$-r_A = \frac{x_A F_{A_0}}{W} \quad (12)$$

Onde:

$-r_A$ = velocidade de reação em $(\text{mol A}) \text{ h}^{-1} (\text{g cat})^{-1}$

X_A = conversão em %

F_{A_0} = vazão molar em mol h^{-1}

W = massa de catalisador em g

$$F_{A_0} = v_0 C_{A_0} \quad (13)$$

Onde:

F_{A_0} = vazão molar em mol h⁻¹

v_0 = vazão mL h⁻¹

C_{A_0} = concentração inicial de A em mol h⁻¹

Considerando que

$$P_{A_0} = y_{A_0} P_T \quad (14)$$

Onde:

$$P_{A_0} = y_{A_0} P_T$$

y_{A_0} = fração molar de A₀

P_T = pressão total

Pode-se relacionar a C_{A_0} com a P_T :

$$C_{A_0} = \frac{y_{A_0} P_T}{RT} \quad (15)$$

C_{A_0} = concentração inicial de A em mol h⁻¹

y_{A_0} = fração molar de A₀

P_T = pressão parcial inicial de A em atm

R = constante dos gases em atm L mol⁻¹ K⁻¹

T = temperatura em K

Substituindo a equação (15) na equação (13) tem-se que::

$$F_{A_0} = \frac{v_0 y_{A_0} P_T}{RT} \text{ portanto,} \quad (16)$$

Substituindo a equação (16) na equação (12) tem-se que:

$$-r_A = \frac{x_A v_O y_{A_0} P_T}{WRT} \quad (17)$$

Descrição para o cálculo da seletividade:

Onde:

$$S_{C_2H_4} = \left(\frac{\text{Fração Molar de } C_2H_4 \text{ produzida}}{\text{Fração Molar de } C_2H_4 \text{ produzida} + \text{Fração Molar de } C_2H_6 \text{ produzida}} \right) \times 100 \quad (18)$$

$S_{C_2H_4}$ = Seletividade na formação do Etileno

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

É interessante informar que as análises de TPR, quimissorção de CO e as áreas superficiais obtidas por isotermas de adsorção de N₂ foram realizadas em sistemas desenvolvidos integralmente em nosso laboratório, bem como, o procedimento experimental utilizado na execução de cada uma destas.

3.4.1. Reação de Redução a Temperatura Programada (TPR)

O fundamento desta técnica , bem como alguns resultados obtidos na literatura para catalisadores de paládio, prata e paládio/prata são apresentados no anexo 7.1.1.

3.4.1.1. Descrição do Método

Inicialmente carrega-se o reator com 0,5-1,0 g de catalisador. Este é submetido a uma oxidação a 500°C durante 1 hora sob um fluxo de 50 mL/min de uma mistura 5% O₂/Ar. Em seguida o reator é purgado com fluxo de argônio até a temperatura de cerca de 40°C. Neste momento a saída inferior do forno é fechada introduzindo-se nitrogênio líquido no sistema de aquecimento (forno). A temperatura é mantida próxima de -110°C. Admite-se então um fluxo de 25 mL/min de uma mistura 5% H₂/Ar. A corrente redutora passa pelo interior do detector, e é conduzida para o leito catalítico. Na superfície do catalisador ocorre a reação de redução dos óxidos metálicos com a formação de água. A seguir, o efluente do reator passa por uma peneira molecular onde é retida a água. Isto permite que a variação do sinal seja proporcional apenas ao consumo de hidrogênio. O efluente do reator direciona-se para o segundo ramo do detector e finalmente para a saída. Por um dos lados do detector de condutividade térmica passa uma corrente de composição 5% H₂/Ar e pelo outro a corrente da saída do reator cuja composição é diferente de 5%. A concentração é menor que 5% quando o hidrogênio é consumido na superfície do leito catalítico e superior a 5% quando ocorre a decomposição da fase β-hidreto. Considerando que a condutividade térmica de um gás varia com a composição, tem-se a produção de um sinal elétrico. Todo este ciclo ocorre com simultâneo aumento de temperatura. No caso, o forno é aquecido a uma taxa constante de 10 °C/min. O reator possui um termopar logo abaixo do leito catalítico para o monitoramento da temperatura na qual ocorre a reação. Simultaneamente, o sinal elétrico proveniente do detector é digitalizado empregando-se uma placa de aquisição onde o sinal é amplificado. Na seqüência, o sinal é acumulado no computador por meio do Software SAD (software gratuito disponível no site www.ufrgs.com.br na página do departamento de Engenharia Mecânica) . Como resultado tem-se um perfil do consumo de hidrogênio em função da temperatura.

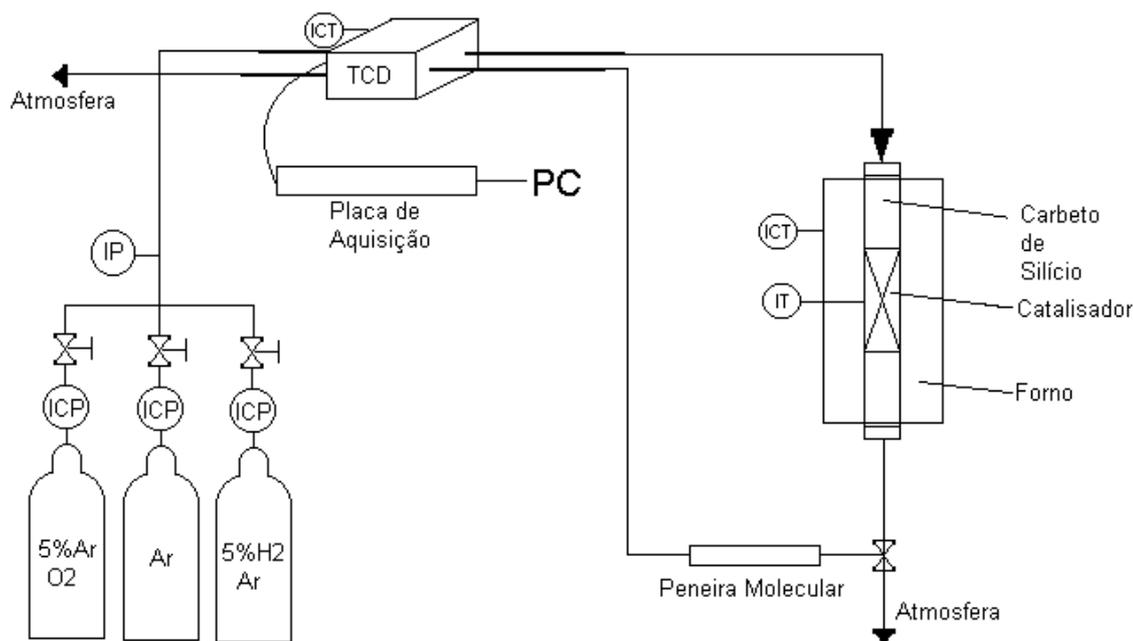


Figura 7. Equipamento utilizado na análise de TPR, ICP: indicador e controlador de pressão, IP: indicador de pressão, ICT: indicador e controlador de temperatura, IT: indicador de temperatura e PC: computador.

3.4.2. Ensaios de Quimissorção de CO por Pulsos

Neste trabalho a dispersão metálica do paládio foi determinada por quimissorção de CO por pulsos a temperatura e pressão ambientes, empregando-se a razão estequiométrica CO:paládio como sendo 1:1, ou seja, considerando que cada molécula de CO quimissorve sobre um único sítio de paládio (o CO se adsorveria de forma linear sobre o Pd). Adicionalmente, realizaram-se determinações do volume quimissorvido sobre as superfícies da α -Al₂O₃ e do pré-catalisador 0,2%Ag/ α -Al₂O₃ que foram subtraídos dos volumes encontrados para os catalisadores mono e bimetálicos respectivamente para que o volume de CO medido corresponda apenas ao quimissorvido sobre o paládio. Outros detalhes da técnica podem ser vistos no anexo 7.1.2.

3.4.2.1 Descrição do Método

Previamente aos ensaios de quimissorção de CO o catalisador passa por um estágio de oxidação e outro de redução. Primeiramente este é oxidado a 500°C por 1 hora sob um fluxo de 25 mL/min de uma mistura 5% O₂/Ar. A seguir é reduzido por

1 hora a 500°C sob fluxo de 25 mL/min de uma mistura 5% H₂/Ar. Tal procedimento é adotado para produzir uma condição padrão antes da análise de qualquer amostra.

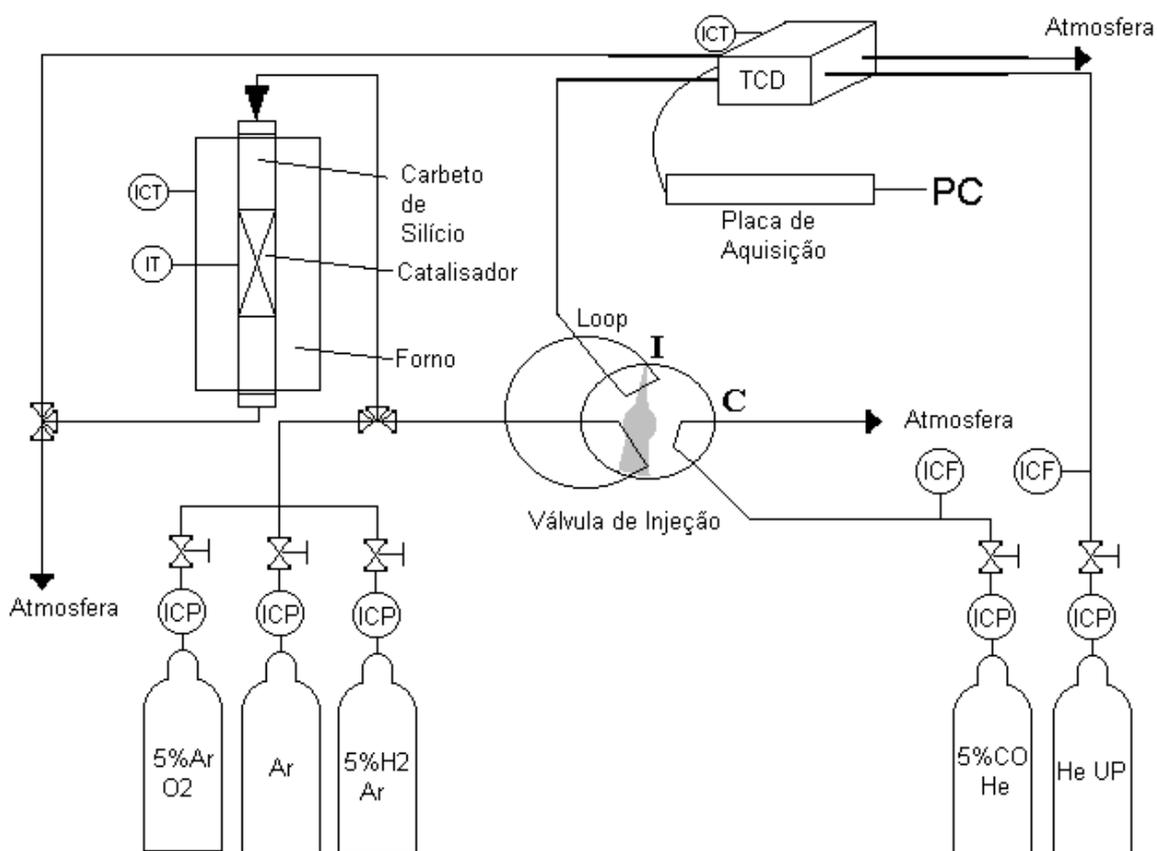


Figura 8. Equipamento empregado para a realização das análises de quimissorção de CO, ICP: indicador e controlador de pressão, ICF: indicador e controlador de fluxo, IP: indicador de pressão, ICT: indicador e controlador de temperatura, IT: indicador de temperatura e PC: computador.

No caso da técnica de quimissorção de CO por pulsos, o catalisador é colocado em um reator através do qual flui inicialmente 30 mL/min de He como gás de arraste. Após a passagem pelo reator este é conduzido novamente através do detector (TCD) durante o tempo necessário para a obtenção de um sinal estável. Paralelamente, existe um fluxo de 20 mL/min de uma mistura 5% CO/He que entra por uma válvula de injeção de 6 vias passando pelo interior de um “loop” com volume de 0,063 cm³ e é conduzido para fora do sistema quando a válvula de injeção está na posição “carrega” (posição na qual a válvula está representada na

figura 8). Mudando a posição da válvula para o estágio “injeta” (posição indicada pela letra I na figura 8) o gás carregador que entra na válvula passa pelo “loop” arrastando o volume de CO para o leito catalítico, onde parte do CO é quimissorvido e o restante é conduzido para o detector (TCD).

O CO é removido da corrente de acordo com o número de sítios não ocupados da superfície do catalisador. A partir da segunda injeção o número de sítios ocupados diminui e a quantidade de CO que chega ao detector aumenta. Portanto, injeções subsequentes produzem um aumento sucessivo do sinal que passa a ter intensidade constante quando a superfície está próxima da saturação. A superfície é considerada saturada quando duas ou mais dosagens sucessivas exibem a mesma área que tem valor máximo pois nesta circunstância toda a quantidade de CO injetada chega ao detector.

O volume adsorvido “ V_a ” é calculado pela seguinte fórmula:

$$V_a = \sum_{i=1}^n \left[V_{inj} - V_{inj} \left(\frac{A_i}{A_t} \right) \right] \quad (19)$$

Onde “ V_{inj} ” é o volume injetado (volume do loop), “ A_i ” é a área do sinal correspondente ao volume de CO que não quimissorveu sobre o leito catalítico, e “ A_T ” é a área do sinal correspondente ao volume injetado quando não ocorre adsorção (saturação). Este método permite o acesso ao volume de gás necessário para saturar os sítios ativos acessíveis na superfície do catalisador, ou seja, “ V_a ”, volume adsorvido, é igual ao volume quimissorvido de CO pela monocamada “ V_m ”. A medida do volume de gás adsorvido permite o cálculo de importantes parâmetros relativos a morfologia do catalisador. Alguns destes seriam o número de sítios acessíveis “ N_s ”, dispersão metálica “ $\gamma\%$ ”, área metálica ativa e diâmetro da partícula.

Número de Sítios Acessíveis (N_s)

A combinação do fator estequiométrico F_s com o volume da monocamada V_m permite estimar o número de sítios ativos da superfície N_s pela relação:

$$N_S = \frac{V_m N_A F_s}{V_{mol}} \quad (20)$$

Onde:

N_S : número de sítios ativos da superfície

V_m = volume da monocamada (cm^3)

N_A = número de Avogadro ($1/\text{mol}$)

F_s = fator estequiométrico (adimensional) e igual a 1

V_{mol} = volume molar de CO nas condições experimentais (cm^3/mol)

Área de Metal Ativa (A_m)

A área metálica ativa é a porção da área metálica total que está acessível as moléculas de gás. Ela pode ser calculada de acordo com a equação:

$$A_m = F_s n_a N_A A_g \quad (21)$$

Onde:

A_m : área metálica (cm^2 / g)

F_s = fator estequiométrico (adimensional)

n_a = número de moles de gás adsorvido ($\text{mol} / \text{g amostra}$)

N_A = número de Avogadro (átomos de Pd / mol)

A_g = seção transversal do metal ($\text{cm}^2 / \text{átomo de Pd}$)

$F_s = 1$

Dispersão (γ)

A dispersão é definida como a relação percentual entre o número de sítios metálicos acessíveis N_s e o número total de sítios ativos (quantidade de metal ativo adicionado no suporte) N_T .

$$\gamma \% = \left(\frac{N_s}{N_T} \right) (100) \quad (22)$$

Onde N_s é determinado usando a equação 19. É fato que N_T e N_s podem ser expressos na mesma unidade. Uma unidade de conversão pode ser adicionado, resultando em uma equação geral expressa por:

$$\gamma = \left[\frac{\left(\frac{V_m}{V_{mol}} \right)}{\left(\frac{M_{\%}}{W_a} \right)} \right] (F_s) (100)(100) \quad (23)$$

Onde:

V_m = volume da monocamada (cm^3/g amostra na CNTP)

V_{mol} = volume molar de CO nas condições experimentais (cm^3/mol na CNTP)

$M_{\%}$ = percentagem de metal ativo em massa (g metal/g amostra)

W_a = peso atômico do metal (g/mol)

F_s = fator estequiométrico (adimensional)

Utilizaram-se os valores teóricos de 0,03 e 0,1 para $M_{\%}$.

Tamanho da Partícula Ativa

O tamanho da partícula ativa pode ser estimado considerado que esta têm a forma de esfera, ou de alguma geometria regular. Neste caso d , o diâmetro de partícula, é calculado a partir da área ativa por grama de metal puro A_{S_m} , a densidade do metal ρ , e a relação área /volume, que para uma esfera é igual a $6/d$. A equação para determinar o diâmetro médio das partículas é:

$$d = \left[\frac{(6)}{(A_{S_m} \gamma \% \rho)} \right] 100 \quad (24)$$

Onde:

A_{sm} = área ativa por grama de metal puro (m^2 / g de Pd)

γ = dispersão

ρ = densidade do metal (g de Pd / m^3)

3.4.3. Medida da Área Superficial pelo Método “BET”

3.4.3.1. Descrição do Método

Antes de serem realizadas as medidas de adsorção de N_2 no catalisador, a amostra sofre uma secagem a $150^\circ C$ durante 1 hora para a diminuição da água adsorvida. A massa de catalisador empregada é de cerca de 1 g de catalisador.

Inicialmente conecta-se o recipiente contendo a amostra no medidor de área superficial. Liga-se o detector. A válvula 1 é aberta e a bomba de vácuo acionada durante 10 minutos. Mergulha-se então o recipiente contendo a amostra em um banho de nitrogênio líquido. As válvula 2 e 3, da figura 9, são abertas permitindo a entrada do N_2 gasoso. A partir deste momento o sinal elétrico é adquirido durante 10 minutos. Transcorrido este período de tempo o banho de nitrogênio líquido é retirado e o sinal adquirido por mais 10 minutos. Ao final do procedimento tem-se dois valores de tensão elétrica. A pressão no interior do sistema é proporcional ao sinal elétrico obtido.

A primeira medida corresponde a “p” pressão de equilíbrio a temperatura de 77,4 K e a segunda a “ p_0 ” correspondente a pressão de equilíbrio na temperatura ambiente. Assim tem-se acesso a pressão relativa “ p/p_0 ”, conforme o anexo 7.1.3.

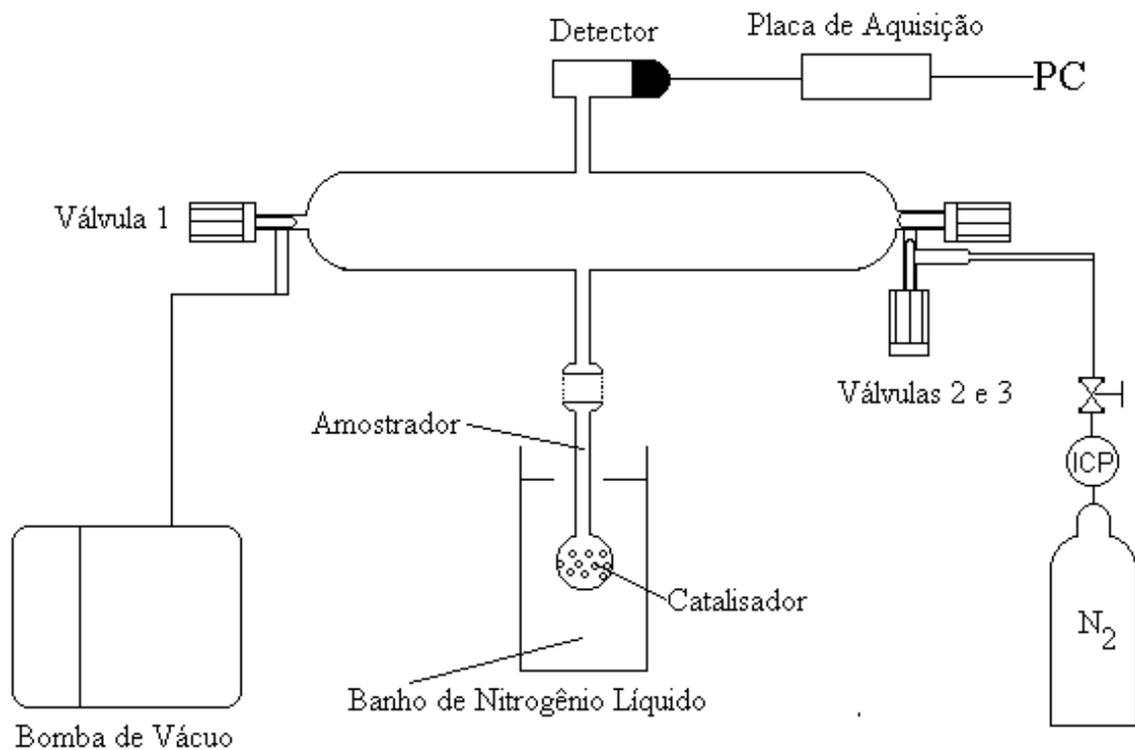


Figura 8. Sistema empregado para as análises de BET.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 QUIMISSORÇÃO DE CO

O resultado dos ensaios de quimissorção de CO realizados para determinar a dispersão metálica e o tamanho de partícula, de acordo com o procedimento

experimental e metodologia de cálculo descritos na seção 3.4.2.1., são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 4. Dispersões encontradas por quimissorção de CO para os catalisadores investigados.

Catalisador	Dispersão (%)	d (nm)
G58H	36	9
0,03%PdNO ₃	64	3
0,03%Pdacac	29	12
0,1%PdNO ₃	18	35
0,1%Pdacac	9	147
0,2%Ag0,03%PdNO ₃	44	6
3		
0,2%Ag0,03%Pdac	14	56
ac		

A partir dos valores de dispersão obtidos para o mesmo percentual de metal, os resultados indicam que os catalisadores impregnados com paládio a partir do precursor Pd(NO₃)₂ apresentaram maiores dispersões do que aqueles impregnados com [Pd(acac)₂]. Os catalisadores bimetálicos também apresentam tendência similar, uma vez que o conteúdo de prata é o mesmo. Esse resultado é contrário aos encontrados na literatura: o [Pd(acac)₂] produz dispersões da ordem de 50 a 60% [27,54] quando depositado por impregnação úmida. Essa diferença pode ser explicada pelo método de impregnação utilizado para o complexo [Pd(acac)₂]. Este diferiu do usado normalmente e foi um misto entre a impregnação seca, pois a massa de metal utilizada foi exata para obter-se o percentual de metal desejado, e úmida, pois o volume de solvente empregado foi superior ao volume de poro. Dessa forma, os catalisadores preparados apresentam menores dispersões que os obtidos a partir do precursor Pd(NO₃)₂, o que mostra que para que sejam obtidas altas dispersões com o precursor [Pd(acac)₂].é necessário utilizar o método de impregnação úmida convencional. Comparado-se os catalisadores mono e bimetálicos observa-se que a presença da prata produziu uma diminuição na dispersão devido a diminuição dos sítios de nucleação para a deposição do paládio.

De maneira geral, observa-se que a medida que o teor de metal aumenta a dispersão diminui e o diâmetro de partícula aumenta.

4.2. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Os perfis de TPR obtidos com os dois precursores utilizados para os catalisadores sintetizados com 0,03% de paládio são mostrados na figura 9.

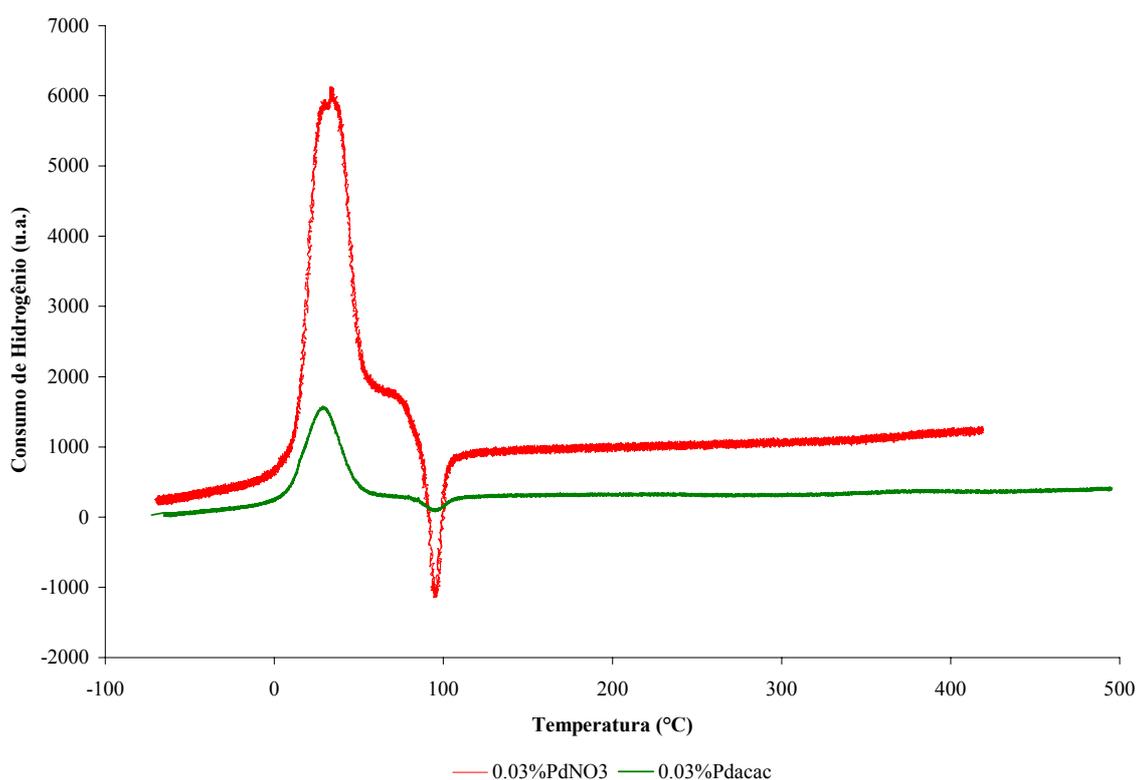


Figura 9. Perfis de TPR dos catalisadores 0,03%PdNO₃ e 0,03%Pdacac.

Observa-se claramente a diferença resultante da impregnação de paládio a partir de um precursor inorgânico e do complexo organometálico. O número de sítios redutíveis é nitidamente superior para o catalisador preparado com precursor inorgânico.

O perfil de TPR do catalisador 0,03%PdNO₃ apresenta um sinal bastante intenso com um máximo de redução em 35°C atribuído a redução do PdO, em razoável concordância com a temperatura de 41°C obtida por Zhang *et al.* [24]. Na temperatura de 97°C encontra-se um sinal negativo pronunciado característico da decomposição da fase β -hidreto. Zhang *et al.* [24] encontraram para esse mesmo

sinal a temperatura de 84°C. Isto indica que a fase β -hidreto é mais estável no catalisador 0,03%PdNO₃ preparado neste trabalho. Isso pode ser devido à fatores como: diferença no precursor da α -Al₂O₃, área da α -Al₂O₃, no caso, 120 m²/g, diferença nos percentuais metálicos, no caso, 3% de paládio e 5,5% de prata e a diferenças nas temperaturas de calcinação e redução. Os resultados dos perfis de TPR estão de acordo com os resultados de quimissorção: quanto maior a dispersão maior o número de sítios redutíveis. Como a formação da fase β -hidreto está relacionada com absorção de hidrogênio pelas partículas de paládio, estes resultados indicam que quanto menor o tamanho de partícula maior é a capacidade de absorção de hidrogênio. A análise por quimissorção de CO apresenta partículas de 3 nm para o catalisador 0,03%PdNO₃ e 12 nm para o catalisador 0,03%Pdacac.

O catalisador 0,03%Pdacac possui um máximo de redução da espécie PdO em 33°C e o sinal da fase β -hidreto também em 97°C. Porém, ambos sinais são de intensidade inferior aos apresentados pelo catalisador 0,03%PdNO₃. Uma possível justificativa é que o percentual metálico efetivo no catalisador 0,03%PdNO₃ seja superior ao impregnado no catalisador 0,03%Pdacac. Entretanto, o ensaio comparativo de conversão para os dois catalisadores mostra uma boa coincidência, o que constitui um indício de que o conteúdo metálico de ambos catalisadores é próximo, embora não tenham sido realizadas as medidas de absorção atômica.

Na figura 10 são apresentados os perfis de TPR dos catalisadores 0,1%PdNO₃ e 0,1%Pdacac.

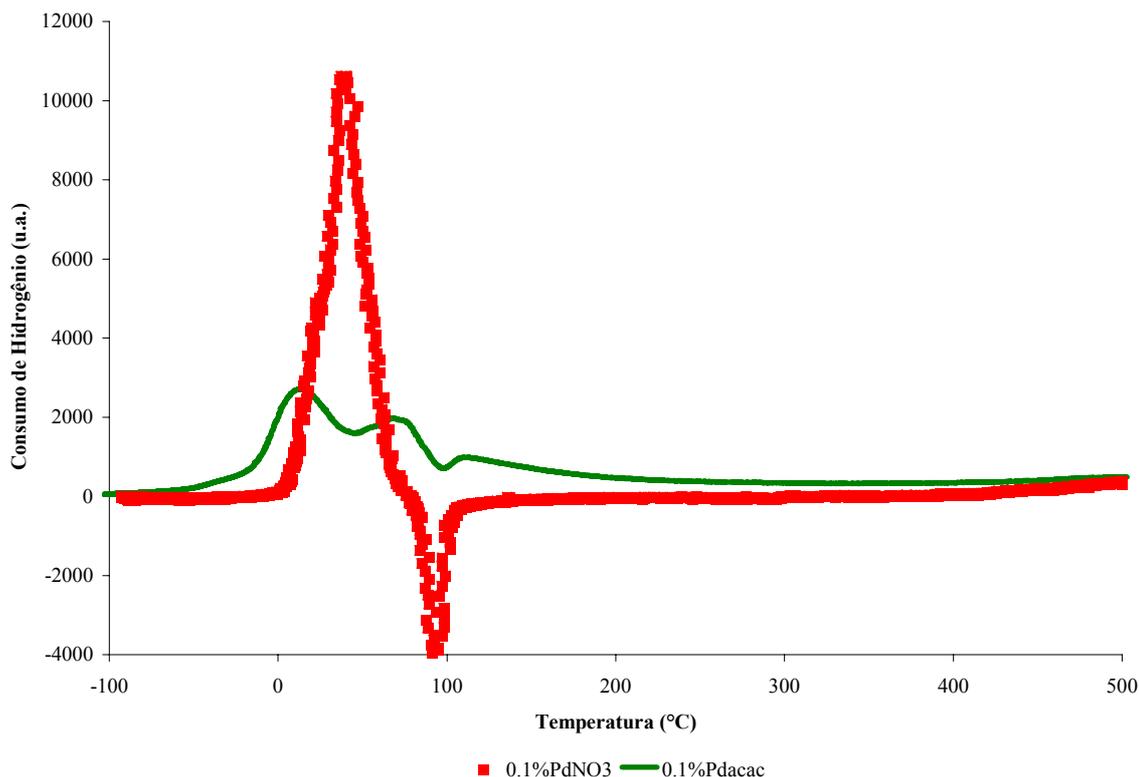


Figura 10. Perfis de TPR dos catalisadores 0,1%PdNO₃ e 0,1%Pdacac.

Os perfis de TPR para os catalisadores preparados a partir do precursor Pd(NO₃)₂ são muito similares aos perfis de TPR obtidos para os catalisadores preparados a partir do precursor [Pd(acac)]. As diferenças estão na maior intensidade do sinal obtido para o catalisador com maior conteúdo de metal e no deslocamento do sinal para menores temperaturas, à medida que o teor de metal diminui. As partículas metálicas pequenas com baixa interação com o suporte tendem a ser mais fáceis de reduzir do que as partículas grandes.

O catalisador 0,1%PdNO₃ possui um máximo de redução em 41°C correspondente à redução do PdO e um sinal negativo, em 92°C vinculado à decomposição da fase β-hidreto. No caso do catalisador 0,1%Pdacac nota-se a presença de um perfil de redução com dois máximos, significando a existência de duas fases distintas de óxido. Um pequeno sinal negativo, oriundo da decomposição da fase β-hidreto, é observado em 97°C. O primeiro máximo de redução aparece em 19°C correspondente a uma espécie de óxido facilmente redutível provavelmente de baixa interação com o suporte. Um outro máximo de redução em 78°C é atribuído a uma fase de óxido de maior interação com o suporte. A existência destas duas fases pode ser justificada pelo procedimento de preparação. A preparação do catalisador

0,1%Pdacac ocorreu em duas etapas. Na primeira permitiu-se a adsorção do precursor metálico em equilíbrio durante 72 horas e na segunda realizou-se a evaporação rápida do solvente sobre o suporte. No primeiro momento, os sítios de nucleação estão livres e os mais externos serviriam de germe para formação da partículas maiores durante a etapa de evaporação. Os mais internos permaneceriam como pequenas partículas. Dessa forma, o sinal em 19°C corresponderia a redução das partículas menores de PdO, que reduzem mais facilmente. Já as partículas maiores reduziriam a temperaturas mais altas, 78°C. Cabe salientar que o catalisador 0,03% Pdacac não apresenta partículas com dois tamanhos distintos. Isto porque todo volume de solução evaporou a temperatura ambiente durante o período de impregnação, o que não ocorreu no caso do catalisador 0,1%Pdacac que teve o restante de solução evaporada a 110°C.

A figura 11 compara os perfis de TPR obtidos para os catalisadores bimetálicos obtidos através da impregnação do pré-catalisador 0,2%Ag/ α -Al₂O₃ com paládio a partir dos precursores [Pd(acac)₂] e Pd(NO₃)₂.

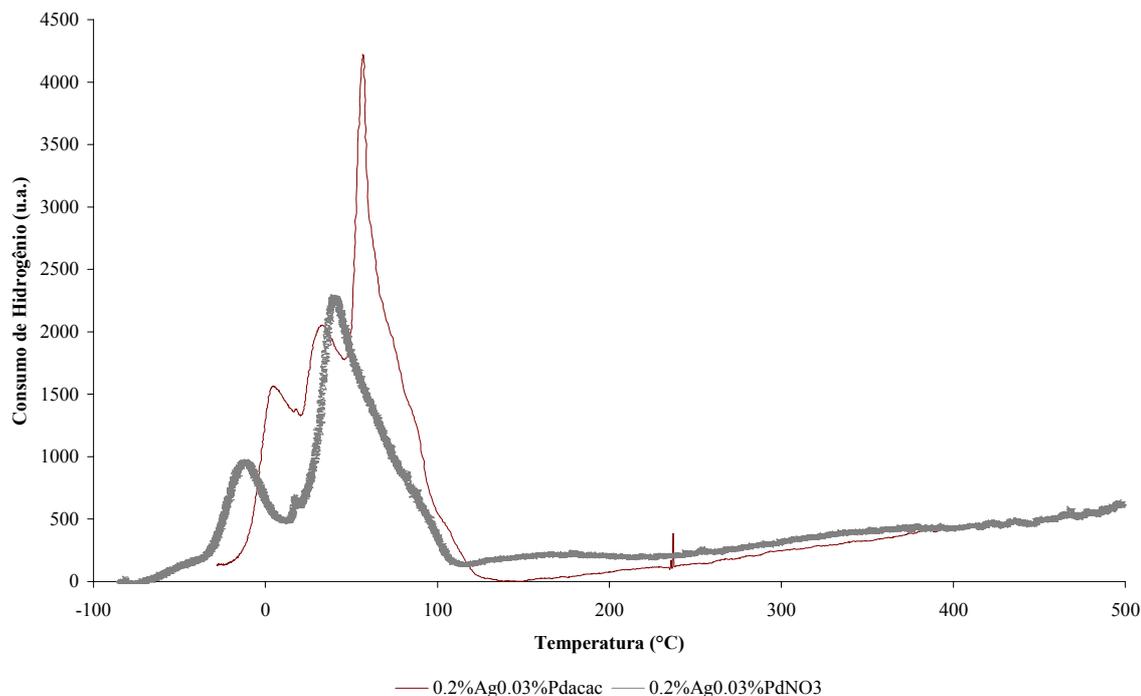


Figura 11. Perfis de TPR dos catalisadores 0,2%Ag0,03%PdNO₃ e 0,2%Ag0,03%PdAcac.

O perfil obtido para o catalisador 0,2%Ag0,03%PdNO₃ possui dois máximos de redução. Constata-se a ausência do sinal resultante da decomposição da fase β-hidreto. O máximo localizado em 40°C é atribuído a redução do PdO. Pode-se supor que esta espécie é a mesma que a encontrada no catalisador 0,1%PdNO₃, que reduz a 41°C. Um outro sinal aparece em cerca de -8°C que não pode ser atribuído às espécies individuais Ag₂O ou AgO, pois estas reduzem a 50°C e 230°C nem à espécie PdO que se reduz em aproximadamente 40°C. De acordo com a referência [3] a temperatura de redução dos óxidos formados a partir de uma liga metálica Pd-Ag é 95°C para partículas de composição superficial Pd:Ag 1:9. Portanto, supõe-se que o sinal a -8°C corresponda a partículas de paládio sobre a prata. Consequentemente, a temperatura máxima de redução estaria mais próxima da encontrada para o PdO do que para o Ag₂O.

O perfil de TPR para o catalisador 0,2%Ag0,03%PdAcac apresenta uma distribuição trimodal e novamente observa-se a ausência do sinal produzido pela decomposição da fase β-hidreto. O sinal em 8°C pode ser atribuído à redução da partícula Pd/Ag de maior tamanho do que as encontradas no catalisador 0,2%Ag0,03%PdNO₃. Nota-se um sinal em 35°C em boa concordância com o sinal a 33°C, atribuído à redução do PdO existente no catalisador 0,03%PdAcac.

Finalmente, o sinal em 57°C corresponderia a redução das grandes partículas de Pd/Ag. A adição de prata modifica a intensidade da evolução de hidrogênio para ambos os catalisadores: os sinais negativos desaparecem, sugerindo que a formação da fase β -hidreto é inibida.

O perfil de TPR obtido para o catalisador comercial G58H, também bimetálico, com 0,03% de paládio e 0,156% de prata é apresentado na figura 12.

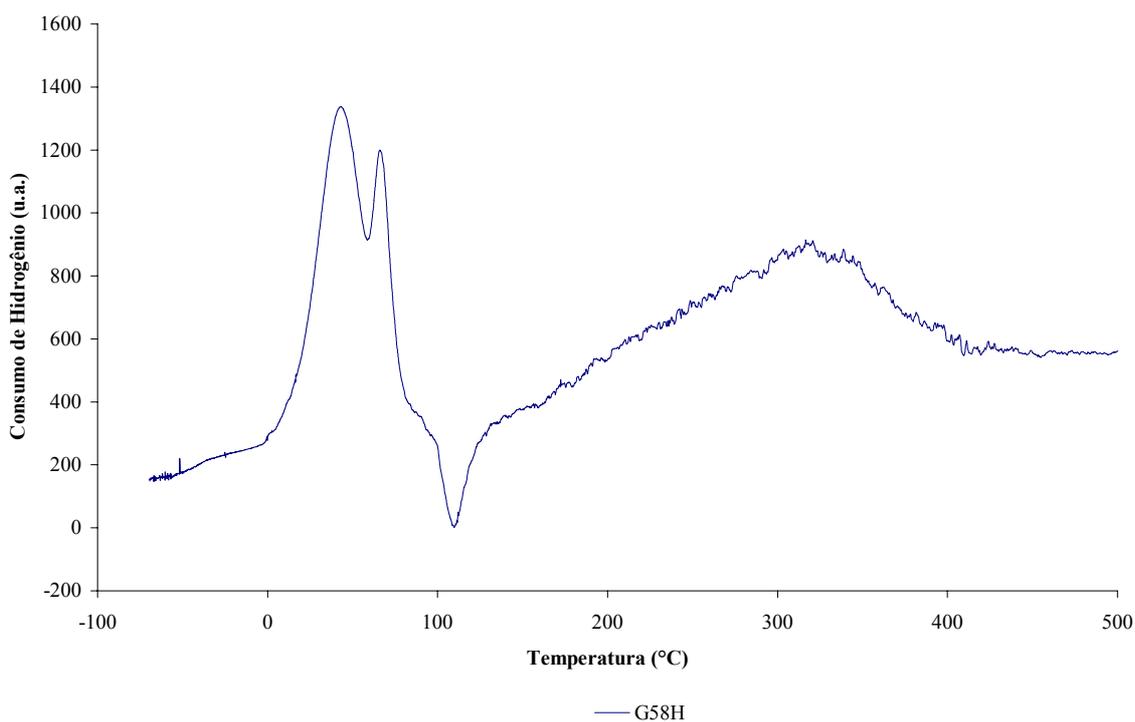


Figura 12. Perfil de TPR obtido para o catalisador comercial G58H.

O primeiro máximo localizado a cerca de 46°C é atribuído a redução do PdO e o segundo a cerca de 70°C pode ser atribuído a redução do Ag₂O. A sobreposição destes sinais pode indicar a formação de uma solução sólida entre os óxidos de paládio e prata o que, então, configuraria, com alguma extensão, a formação de uma liga metálica. Entretanto, pode-se considerar isoladamente o sinal a 70°C como correspondente à redução do óxido da liga. Um terceiro máximo em 327°C pode ser atribuído a uma fase metálica muito dispersa e de forte interação com o suporte, explicando a elevada temperatura de redução desta espécie. Contudo, este sinal largo pode corresponder ao consumo de hidrogênio pelos grupos superficiais da alumina. Como tal sinal não é observado nos catalisadores preparados neste

trabalho, supõe-se que as aluminas utilizadas aqui são diferentes e que a empregada para confecção do catalisador comercial possui uma maior área específica. Adicionalmente, observou-se a decomposição da fase β -hidreto em 112°C.

Pode-se ter uma idéia comparativa das temperaturas de máximo e mínimo consumo de hidrogênio e das espécies presentes através dos valores constantes na tabela 5.

Tabela 5. Resumo das temperaturas de máximos e mínimos de redução obtidas para os catalisadores investigados e a que fase de óxido estas são atribuídas.

Catalisador	Temperatura (°C)		
	PdO	β -hidreto	Pd-AgO
0,03%PdNO ₃	35	97	-
0,03%Pdacac	33	100	-
0,1%PdNO ₃	41	92	-
0,1%Pdacac	19 ; 78	95	-
0,2%Ag0,03%Pdaca c	35	-	8 ; 57
0,2%Ag0,03%PdNO ₃	40	-	-8
G58H	46 ; 69	112	69

4.3 MEDIDAS DAS ÁREAS SUPERFICIAIS

Os resultados das análises de BET obtidos conforme o descrito na seção 3.4.3.1, são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 6. Valores obtidos para a área BET dos catalisadores preparados.

Catalisador	Área (m ² /g)
G58H	21±1,0
α -Al ₂ O ₃	20±1,0
0,03%Pdacac	4,5±0,5
0,03%PdNO ₃	10±3,0
0,1%Pdacac	6,5±1,5
0,1%PdNO ₃	8,5±1,5
0,2%Ag0,03%Pdaca c	9,0±1,0
0,2%Ag0,03%PdNO 3	8,0±0,5

Inicialmente observa-se que a área determinada para os catalisadores preparados é inferior a área obtida para o catalisador comercial. A área específica da α -Al₂O₃ é maior que a área apresentada por qualquer um dos catalisadores impregnados com metal. Pode-se concluir que a adição da fase metálica reduz a área do suporte devido, provavelmente, ao bloqueio dos poros pelas partículas de metal.

Considerando os catalisadores monometálicos com mesmo conteúdo de paládio observa-se que os catalisadores preparados a partir do precursor [Pd(acac)₂] possuem menor área superficial. No caso dos catalisadores bimetálicos a influência do precursor foi pequena haja visto que obteve-se 9 e 8 m²/g para os precursores [Pd(acac)₂] e [Pd(NO₃)₂] respectivamente.

Observa-se que o aumento do conteúdo metálico não implica em redução apreciável da área específica do catalisador, já que o catalisador 0,03%PdNO₃ [0,03% metal (p/p)] apresentou 10 m²/g e o catalisador 0,2%Ag0,03%PdNO₃ 9 m²/g [0,23% metal (p/p)].

4.4 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

4.4.1 Estimativa da Velocidade Média de Hidrogenação do Acetileno e Escolha da Melhor Velocidade Espacial a Partir de Ensaio com o Catalisador Comercial G58H

A atividade da reação de hidrogenação do acetileno a etileno e etano empregando-se o catalisador comercial G58H foi avaliada para distintas velocidades espaciais com o objetivo de estimar a velocidade média de reação em um intervalo de concentração próximo ao encontrado na indústria. A concentração dos reagentes utilizada foi de 0,5% de C₂H₂ (V/V), 0,5% de H₂ (V/V) e balanço em hélio. Adicionalmente, além do acetileno uma corrente industrial possui etileno (normalmente 80%), etano (cerca de 19%) e impurezas tais como CO, S, CH₄.

Efetuarão-se sucessivas reações de hidrogenação empregando uma massa constante de catalisador e variando os fluxos dos gases. O reator foi carregado com uma massa aproximada de 0,170g e os fluxos utilizados para obter as velocidades espaciais de 30000, 60000, 80000 e 100000 h⁻¹ foram de 109, 218, 290 e 364 mL/min respectivamente. As conversões obtidas podem ser vistas na tabela 7.

A partir dos valores de conversão e dos parâmetros : massa de catalisador, vazão molar de gás total e fração molar de acetileno, pode-se calcular a velocidade média de reação, como consta na seção 3.3.1, que é apresentada na tabela 8 juntamente com os valores de temperatura de reação. A figura 13 mostra o comportamento da velocidade média de hidrogenação do acetileno em função da temperatura de reação.

Tabela 7. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno, obtidos para cada uma das velocidades espaciais, utilizando-se o catalisador G58H.

V. Espacial 100000 h ⁻¹		V. Espacial 80000 h ⁻¹		V. Espacial 60000 h ⁻¹		V. Espacial 30000 h ⁻¹	
T (°C)	Conversão	T (°C)	Conversão	T (°C)	Conversão	T (°C)	Conversão

	(%)		(%)		(%)		(°C)
34	0,0	28	0,0	40	0,0	31	0,0
33	0,0	29	0,0	36	0,0	31	0,0
32	0,0	29	0,0	33	0,0	30	0,0
35	0,0	43	0,0	41	0,0	30	0,0
40	0,0	51	1,2	51	1,3	43	0,0
51	0,0	60	2,0	61	2,0	53	2,0
62	0,0	69	2,7	75	4,3	60	3,5
70	0,0	79	3,8	80	5,3	71	5,7
82	2,5	90	5,7	93	9,3	81	9,3
90	4,3	99	7,9	99	10,9	90	13,9
100	6,4	110	11,6	109	15,7	99	20,0
110	8,6	119	16,1	119	22,6	109	28,7
136	12,8	127	20,3	130	31,3	120	39,9
153	17,4	140	30,3	141	42,9	131	49,8
167	23,5	149	35,5	149	48,6	140	62,6
150	30,1	158	41,3	162	57,7	150	59,5
160	37,6	168	46,3	169	62,3	160	76,4
170	41,1	180	49,5	180	62,3	170	77,8
180	43,8	189	50,0	-	-	-	-
190	42,5	-	-	-	-	-	-

Tabela 8. Valores de temperatura de reação e velocidade média de hidrogenação do acetileno, obtidos para cada uma das velocidades espaciais, utilizando-se o catalisador G58H.

30000 h ⁻¹		60000 h ⁻¹		80000 h ⁻¹		100000 h ⁻¹	
T (°C)	V média (mol.mL ⁻¹ .gcat ⁻¹)	T (°C)	V média (mol.mL ⁻¹ .gcat ⁻¹)	T (°C)	V média (mol.mL ⁻¹ .gcat ⁻¹)	T (°C)	V média (mol.mL ⁻¹ .gcat ⁻¹)

30	0,0000	33	0,0000	29	0,0000	33	0,0000
43	0,0000	41	0,0000	43	00000	40	0,0000
53	0,0002	51	0,0003	51	0,0004	49	0,0000
60	0,0004	61	0,0005	60	0,0006	62	0,0005
71	0,0006	75	0,0010	69	0,0008	72	0,0008
81	0,0010	80	0,0012	79	0,0011	78	0,0010
90	0,0015	93	0,0020	90	0,0016	87	0,0014
99	0,0021	99	0,0023	99	0,0022	94	0,0017
109	0,0029	109	0,0032	110	0,0032	110	0,0030
120	0,0040	119	0,0045	119	0,0043	123	0,0043
131	0,0048	130	0,0061	127	0,0053	136	0,0065
140	0,0059	141	0,0081	140	0,0077	153	0,0091
160	0,0069	149	0,0090	149	0,0088	167	0,0103
170	0,0069	162	0,0103	158	0,0100	180	0,0122
-	-	169	0,0110	168	0,0110	195	0,0117
-	-	180	0,0108	180	0,0114	-	-

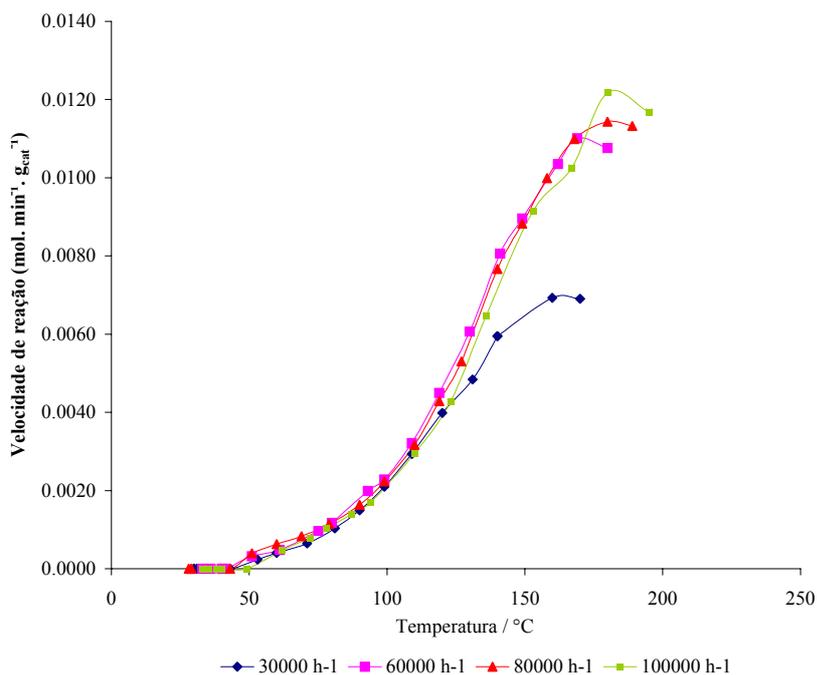


Figura 13. Velocidade de hidrogenação do acetileno com relação a temperatura para diferentes velocidades espaciais.

A partir dos resultados apresentados observa-se que para temperaturas inferiores a 120°C todas as curvas são coincidentes. Os valores da velocidade média de reação obtidos a 30000 h⁻¹ apresentam desvios das outras curvas para temperaturas superiores a 120°C. Isto se deve basicamente a elevada conversão de aproximadamente 50% para o qual a velocidade média de reação encontra-se limitada pela concentração dos reagentes. Sendo assim, como se deseja abranger um maior intervalo de temperatura para a avaliação da reação, seria possível escolher qualquer velocidade espacial no intervalo de 60 a 100 mil h⁻¹ haja visto que neste intervalo a velocidade média de reação não é afetada significativamente pela variação da concentração dos reagentes ao longo do leito catalítico. Adicionalmente, sabe-se que os efeitos de difusão externa podem ocorrer, embora possam ser amenizados pelo uso de velocidades espaciais elevadas. Por este motivo, decidiu-se adotar a velocidade espacial fixa de 100000 h⁻¹ nos ensaios de hidrogenação.

4.4.2. Reprodutibilidade dos Ensaios Catalíticos

Inicialmente, tendo em vista verificar a reprodutibilidade dos experimentos executaram-se dois ensaios de atividade para o catalisador G58H. Os resultados são observados na tabela 9 e representados de forma gráfica na figura 14.

Tabela 9. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os dois ensaios a 100000 h^{-1} realizados com o catalisador G58H.

V. Espacial 100000 h^{-1} (1)		V. Espacial 100000 h^{-1} (2)	
T (°C)	Conversão (%)	T (°C)	Conversão (%)
38	0,0	34	0,0
35	0,0	33	0,0
33	0,0	32	0,0
40	0,0	35	0,0
49	0,0	40	0,0
62	1,2	51	0,0
72	2,1	62	0,0
78	2,8	70	0,0
87	3,8	82	2,5
94	4,8	90	4,3
110	8,7	100	6,4
123	13,0	110	8,6
136	20,3	136	12,8
153	29,8	153	17,4
167	34,6	167	23,5
180	42,3	150	30,1
195	41,9	160	37,6
-	-	170	41,1
-	-	180	43,8
-	-	190	42,5

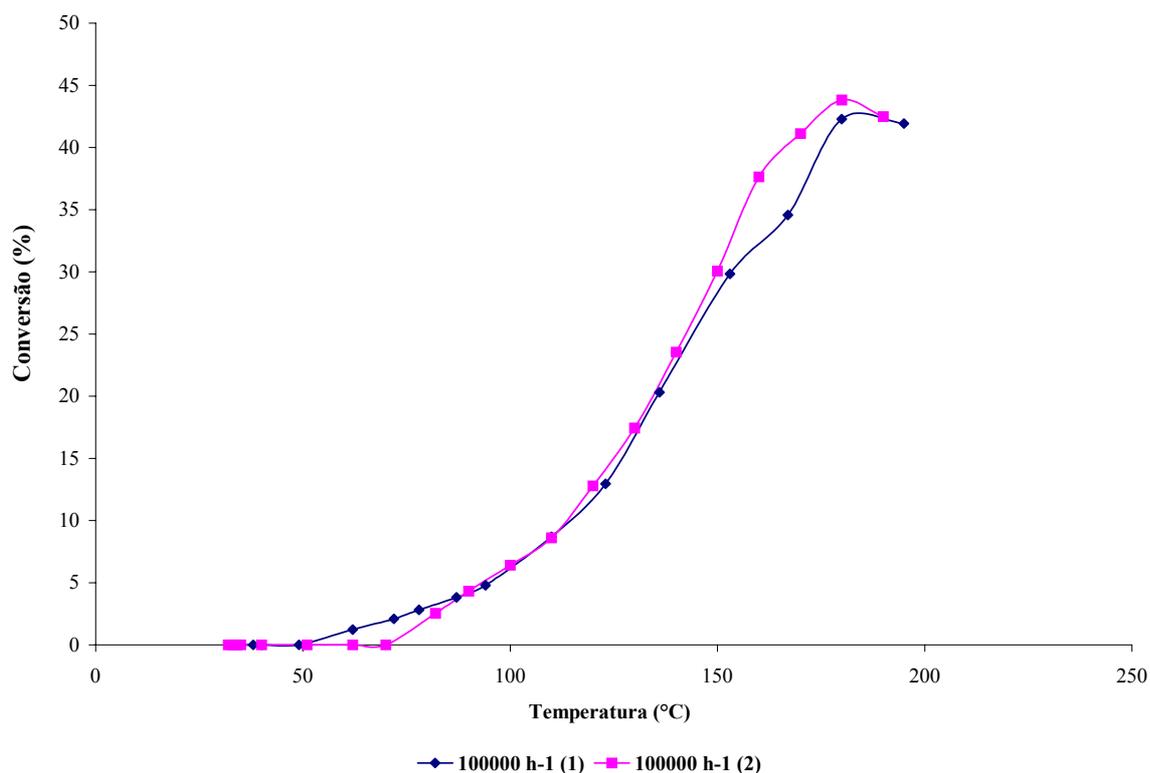


Figura 14. Conversão do acetileno com relação à temperatura para os ensaios realizados a 100000 h^{-1} , empregando o catalisador comercial G58H

Objetivando avaliar a reprodutibilidade do procedimento experimental e da resposta das análises cromatográficas realizou-se uma reação de hidrogenação em duplicata. Para tanto o reator foi carregado com o catalisador G58H, que foi ativado durante 1 hora, esfriado e finalmente executadas as injeções e monitorada a conversão a cada incremento de 10°C na temperatura de reação. Como resultado obteve-se a curva 1. Logo após, realizou-se um novo ensaio. O reator foi carregado com uma outra amostra do mesmo catalisador e todo o procedimento foi repetido novamente resultando na curva 2.

Avaliando as duas curvas de conversão obtidas para o catalisador G58H, fica clara a resposta confiável do equipamento e do procedimento experimental, pois existe uma considerável sobreposição das duas curvas.

4.4.3. Medida de Atividade a 100000 h^{-1} para os catalisadores G58H, $0,03\% \text{PdNO}_3$, $0,03\% \text{Pdacac}$, $0,1\% \text{PdNO}_3$, $0,1\% \text{Pdacac}$, $0,2\% \text{Ag}0,03\% \text{PdNO}_3$, $0,2\% \text{Ag}0,03\% \text{Pdacac}$

Inicialmente foram realizados os ensaios de atividade catalítica para os catalisadores monometálicos contendo $0,03\%$ de paládio preparados com diferentes precursores metálicos. Adicionalmente, acrescenta-se um dos ensaios realizados

com o catalisador G58H. Os resultados obtidos são expressos na tabela 10 e representados pelas curvas na figura 15.

Tabela 10. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 100000 h-1 realizados com os catalisadores G58H, 0,03%PdNO₃ e 0,03%Pdacac.

G58H		0,03%PdNO ₃		0,03%Pdacac	
T (°C)	Conversão (%)	T (°C)	Conversão (%)	T (°C)	Conversão (%)
32	0,0	25	0,0	31	0,0
40	0,0	31	0,8	44	1,0
51	0,0	41	1,2	50	1,2
62	0,0	50	2,1	60	2,1
70	0,0	60	3,5	70	3,4
82	2,5	70	5,2	80	5,3
90	4,3	80	10,5	91	8,6
100	6,4	91	13,4	102	14,0
110	8,6	100	18,8	110	18,4
126	12,8	110	27,5	120	28,2
133	17,4	120	36,0	130	43,3
147	23,5	130	47,8	140	56,8
150	30,1	140	59,4	150	68,6
160	37,6	151	73,0	-	-
170	41,1	160	73,5	-	-
180	43,8	170	75,0	-	-
190	42,5	180	73,6	-	-
-	-	190	67,8	-	-

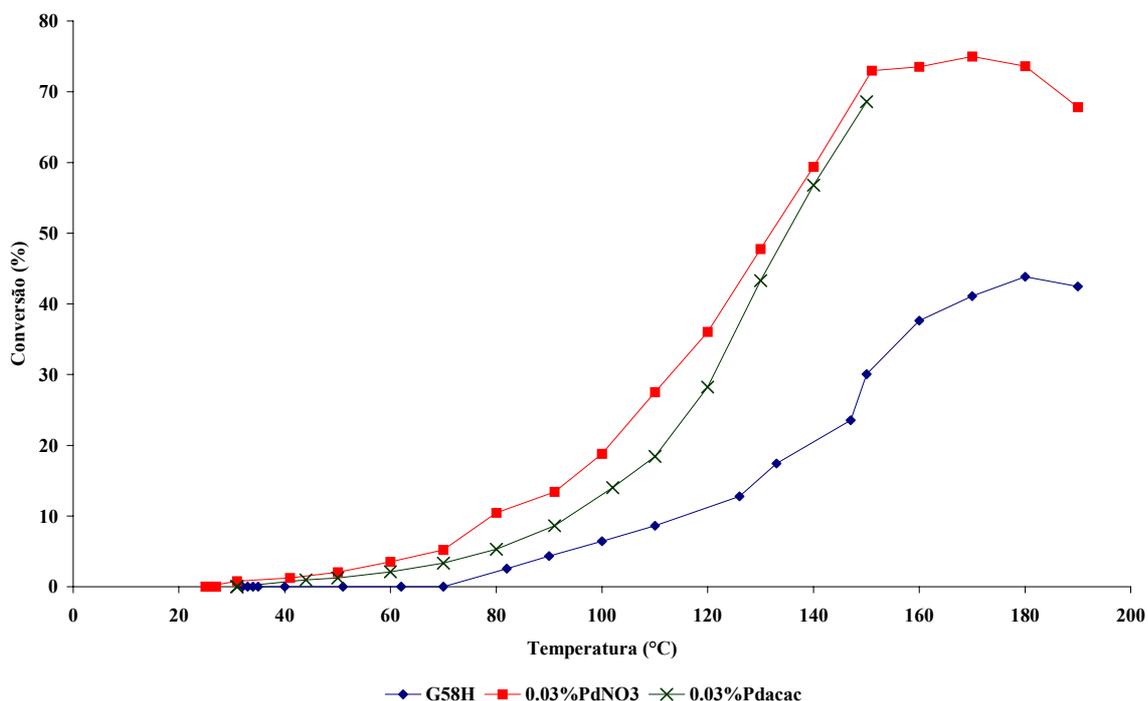


Figura 15. Conversão de acetileno com relação a temperatura de reação para os catalisadores 0,03%Pdacac, 0,03%PdNO₃ e para o catalisador comercial G58H.

A figura 15 apresenta a curva de conversão contra temperatura de reação para os catalisadores 0,03%Pdacac e 0,03%PdNO₃. Comparando estas curvas observa-se que os níveis de conversão são muito próximos embora o catalisador 0,03%PdNO₃ seja levemente mais ativo.

Por simples observação da figura 15 fica claro que os catalisadores contendo unicamente paládio são mais ativos que o catalisador bimetálico G58H, que apesar de conter 0,03% de paládio contém também 0,156% de prata. Fixando a temperatura de 150°C os catalisadores com paládio apresentam cerca de 70% de conversão ao passo que o catalisador G58H converte apenas 30% do acetileno.

Foram avaliados, também, os desempenhos dos catalisadores monometálicos de paládio contendo aproximadamente 0,1% de paládio. Os valores obtidos estão constantes na tabela 11 e são expressos graficamente na figura 16.

Tabela 11. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 100000 h⁻¹ realizados com os catalisadores, 0,1%PdNO₃ e 0,1%Pdacac.

0,1%Pdacac		0,1PdNO ₃	
T (°C)	Conversão (%)	T (°C)	Conversão (%)
31	0,0	32	0.0
40	0,0	39	6.2
50	0,0	40	8.9
60	1,2	45	11,6
70	3,0	52	16,2
80	6,6	63	19,6
90	10,2	70	32,3
100	19,7	81	47,5
110	32,8	90	60,8
120	62,8	100	75,1
130	80,8	110	83,4
140	90,6	120	88,3
150	92,1	131	90,6
160	90,5	139	90,1
170	91,8	151	92,2
180	87,5	161	91,8
190	85,3	169	89,1
200	85,3	181	86,4
-	-	191	82,5
-	-	200	71,0

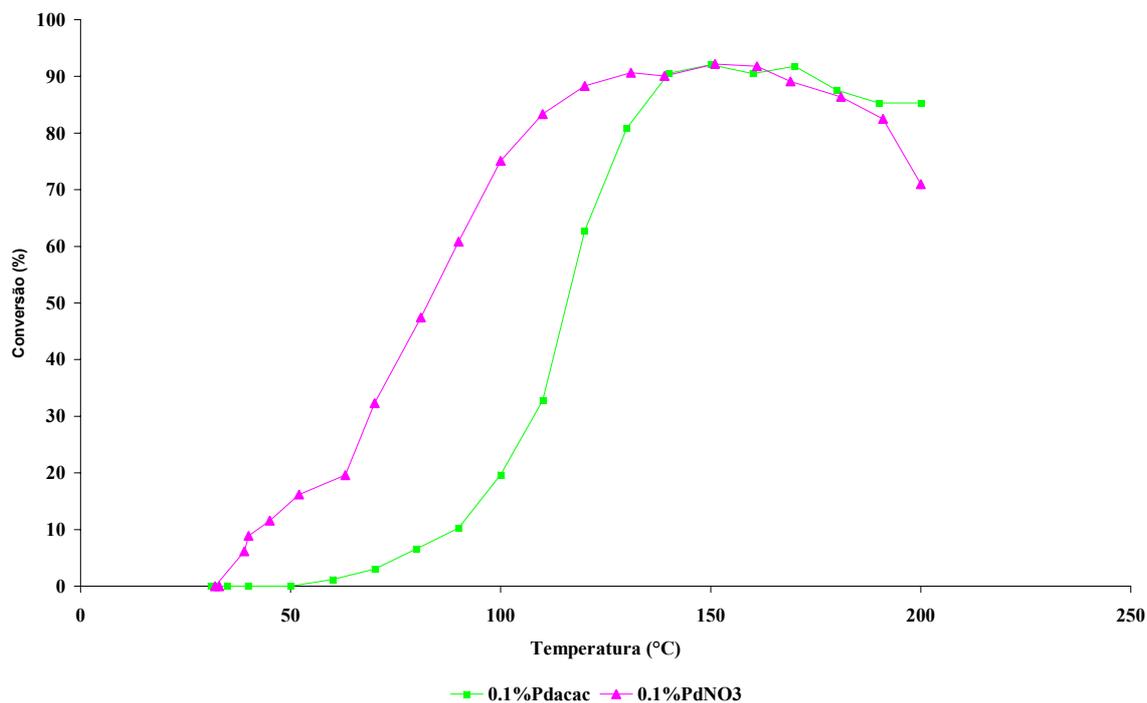


Figura 16. Conversão de acetileno com relação a temperatura de reação para os catalisadores 0,1%Pdacac e 0,1%PdNO₃

A figura 16 apresenta as curvas de conversão versus temperatura de reação para os catalisadores 0,1%Pdacac e 0,1%PdNO₃. Comparando as curvas observa-se que os níveis de conversão são bastante diferentes entre 30 a 150°C. O catalisador 0,1%PdNO₃ é mais ativo que o catalisador 0,1%Pdacac. Acima de 150°C ambos catalisadores apresentaram conversão máxima de cerca de 90%. Comparando com a figura 15, vê-se que os catalisadores com maior teor do metal atingiram conversões mais altas.

A partir de 160°C observa-se uma progressiva queda na conversão que pode ser atribuída a um aumento na taxa de formação de coque provocado pelas elevadas temperaturas. Dessa forma, uma menor porção da área ativa estaria disponível para hidrogenação, explicando as menores conversões observadas. Essa observação está de acordo com os resultados obtidos por Peña *et al.* [3] quando investigaram-se catalisadores de Ni/NiAl₂O₄.

A tabela 12 e a figura 17 mostram o comportamento dos ensaios de conversão para os dois catalisadores bimetálicos preparados a partir dos precursores [Pd(acac)₂] e Pd(NO₃)₂, comparando-os com o catalisador comercial G58H.

Tabela 12. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 100000 h⁻¹ realizados com os catalisadores G58H, . 0,2%Ag0,03%PdNO₃ e 0,2%Ag0,03%Pdacac

G58H		0,2%Ag0,03%PdNO ₃		0,2%Ag0,03%Pdacac	
T (°C)	Conversão (%)	T (°C)	Conversão (%)	T (°C)	Conversão (%)
32	0,0	25	0,0	33	0,0
40	0,0	30	0,0	43	0,0
51	0,0	36	0,0	50	0,0
62	0,0	42	0,0	61	0,0
70	0,0	49	0,0	71	0,0
82	2,5	60	0,0	80	0,0
90	4,3	71	0,0	92	0,0
100	6,4	82	1,0	101	0,0
110	8,6	92	1,9	113	0,8
126	12,8	100	2,9	120	1,3
133	17,4	110	4,4	130	1,6
147	23,5	120	6,4	140	2,4
150	30,1	131	8,6	148	3,0
160	37,6	140	10,7	159	3,5
170	41,1	150	12,9	168	4,4
180	43,8	161	16,0	179	4,9
190	42,5	170	17,9	189	5,3
-	-	180	19,2	199	5,4
-	-	190	19,6		
-	-	200	20,7		

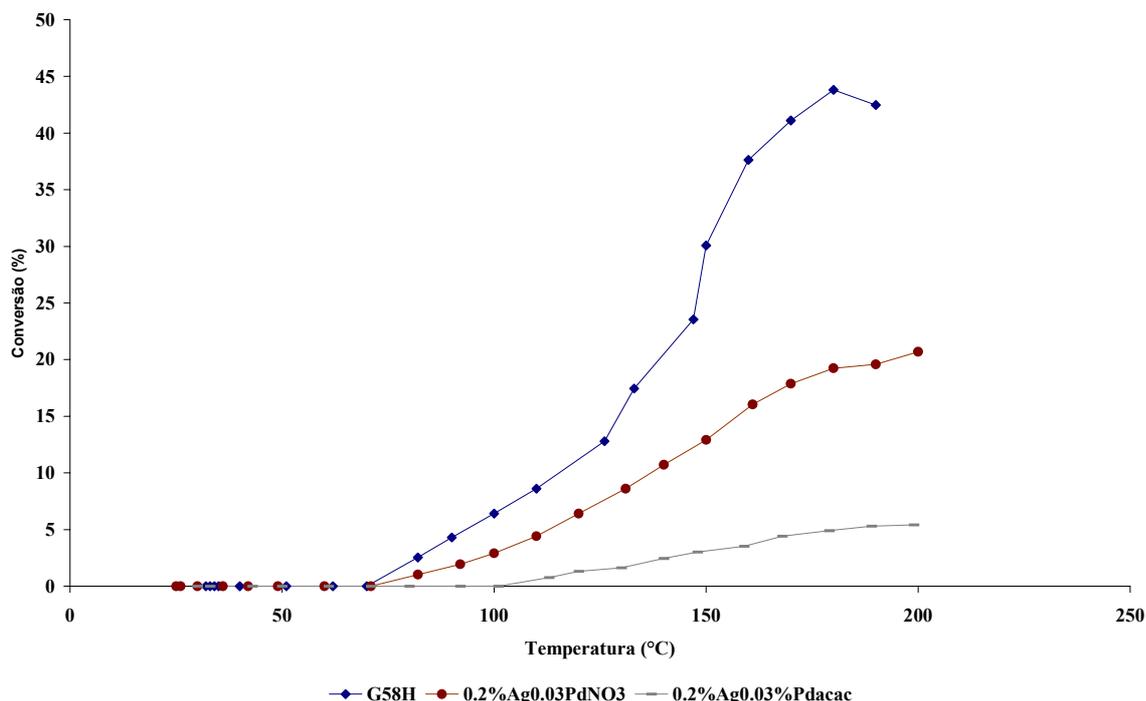


Figura 17. Conversão de acetileno com relação a temperatura de reação para os catalisadores 0,2%Ag0,03%Pdacac, 0,2%Ag0,03%PdNO₃ e G58H.

Analisando a figura 17 observa-se que o catalisador G58H é o mais ativo, seguido pelo catalisador 0,2%Ag0,03%PdNO₃ e por fim do catalisador 0,2%Ag0,03%Pdacac. A maior atividade do catalisador G58H diante dos catalisadores bimetálicos preparados em laboratório pode ser resultado do método de preparação e, também, do fato de que a quantidade de prata no catalisador bimetálico preparado é cerca de 22% maior do que a existente no catalisador comercial. Provavelmente, maiores teores de prata distanciam os sítios ativos de paládio, provocando essa diminuição na atividade.

De maneira geral, os catalisadores monometálicos de paládio são mais eficientes para a hidrogenação de acetileno do que os catalisadores bimetálicos. Os catalisadores mais ativos são os que contém maior percentual de paládio, ou seja, em primeiro lugar o 0,1%Pd (m/m), depois o 0,03%Pd (m/m). Todavia o catalisador 0,03%PdNO₃ é mais ativo que o catalisador 0,1%Pdacac no intervalo de 70-100°C. Logo após, na ordem decrescente de atividade, aparece o catalisador bimetálico comercial G58H e na seqüência os dois bimetálicos de preparação laboratorial.

O fato dos catalisadores bimetálicos serem menos ativos que os monometálicos é justificado pelos efeitos de diluição e eletrônicos promovidos pela adição da prata.

Também observa-se que, para catalisadores com mesmo conteúdo de paládio, as maiores conversões são observadas quando o precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ é utilizado.

4.4.3.1 Comportamento da Atividade com Relação a Dispersão

A partir dos resultados de atividade catalítica observa-se a dependência entre a atividade catalítica e os valores da dispersão, encontrados por quimissorção de CO e expressos na tabela 13. Para tanto traçou-se um gráfico entre a conversão observada na temperatura de 150°C , para cada catalisador, com relação à sua respectiva dispersão do paládio, resultando na figura 18 que é mostrada abaixo.

Tabela 13. Valores de dispersão e conversão na temperatura de 150°C para os respectivos catalisadores.

Catalisadores	Dispersão (%)	Conversão (%) T : 150°C
0,03%PdNO ₃	64	73
0,03%Pdacac	29	68
0,1%PdNO ₃	18	92
0,1%Pdacac	9	92

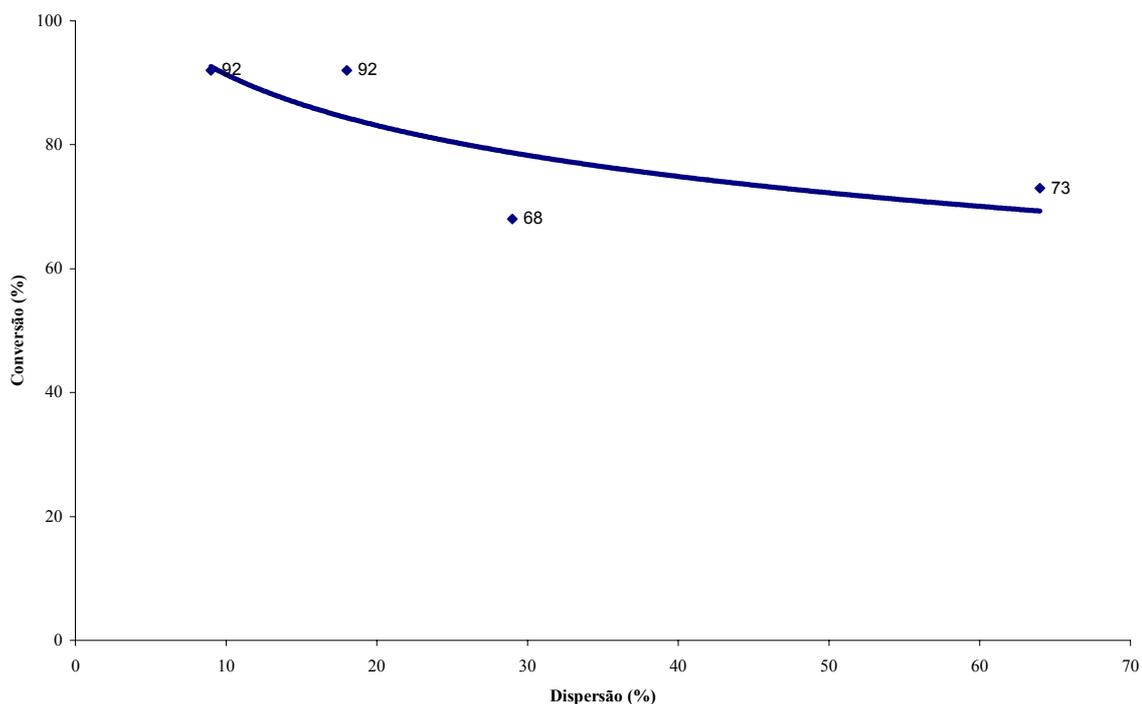


Figura 18. Comportamento da atividade com relação a dispersão.

A figura 18 mostra o comportamento geral da conversão com a dispersão do paládio, excluindo os catalisadores bimetálicos pois, neste caso, a presença da prata altera a atividade. Observa-se uma tendência da diminuição da conversão com o aumento da dispersão. Este resultado é consistente com o obtido por Molnar *et al* [5] e Gigola *et al* [10]. Com relação aos catalisadores bimetálicos a adição de prata exerce algum efeito sobre a atividade do catalisador. Normalmente no sentido de reduzi-la através do efeito de diluição da superfície das partículas de paládio pelos átomos de prata. A diversidade das estruturas formadas na superfície do catalisador, ou seja, diferentes composição de liga, diferentes arranjos de partículas de prata com relação as de paládio e vice-versa, modificam as interações eletrônicas entre os hidrocarbonetos e a superfície metálica. Como as interações eletrônicas estão intimamente relacionadas com a capacidade de reação das moléculas sobre a superfície distintos mecanismos causam variações na atividade do catalisador.

4.4.3.2. Avaliação da Seletividade a 100000 h^{-1} para os catalisadores G58H, 0,03%PdNO₃, 0,03%Pdacac, 0,1% PdNO₃, 0,1%Pdacac, 0,2%Ag0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdacac

Todos os catalisadores investigados mostraram elevados níveis de seletividade durante o intervalo de temperatura estudado. A seletividade mínima observada foi de 87% e a máxima de 100%. Os catalisadores 0,03%Pdacac, 0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdacac, 0,2%Ag0,03%PdNO₃ e G58H apresentaram 100% de seletividade na formação de etileno. As seletividades menores, observadas para os catalisadores 0,1%Pdacac e 0,1%PdNO₃, estão mostradas na tabela 14 e figura 19.

Tabela 14. Valores de temperatura de reação e seletividade na formação do etileno para os ensaios a 100000 h⁻¹ realizados com os catalisadores 0,1%Pdacac e 0,1%PdNO₃.

0,1%Pdacac		0,1%PdNO ₃	
T (°C)	Seletividade (%)	T (°C)	Seletividade (%)
32	0,0	33	0,0
32	0,0	32	0,0
31	0,0	39	90,0
35	0,0	40	89,9
40	0,0	45	92,7
50	0,0	52	94,2
60	100,0	63	95,0
70	100,0	70	96,3
80	100,0	81	97,1
90	100,0	90	97,5
100	100,0	100	97,0
110	100,0	110	96,6
120	100,0	120	96,6
130	100,0	131	96,7
140	98,2	139	96,9
150	97,7	151	97,3
160	97,7	161	97,7
170	97,9	169	97,8
180	97,4	181	98,2
190	100,0	191	98,1
200	100,0	200	98,4

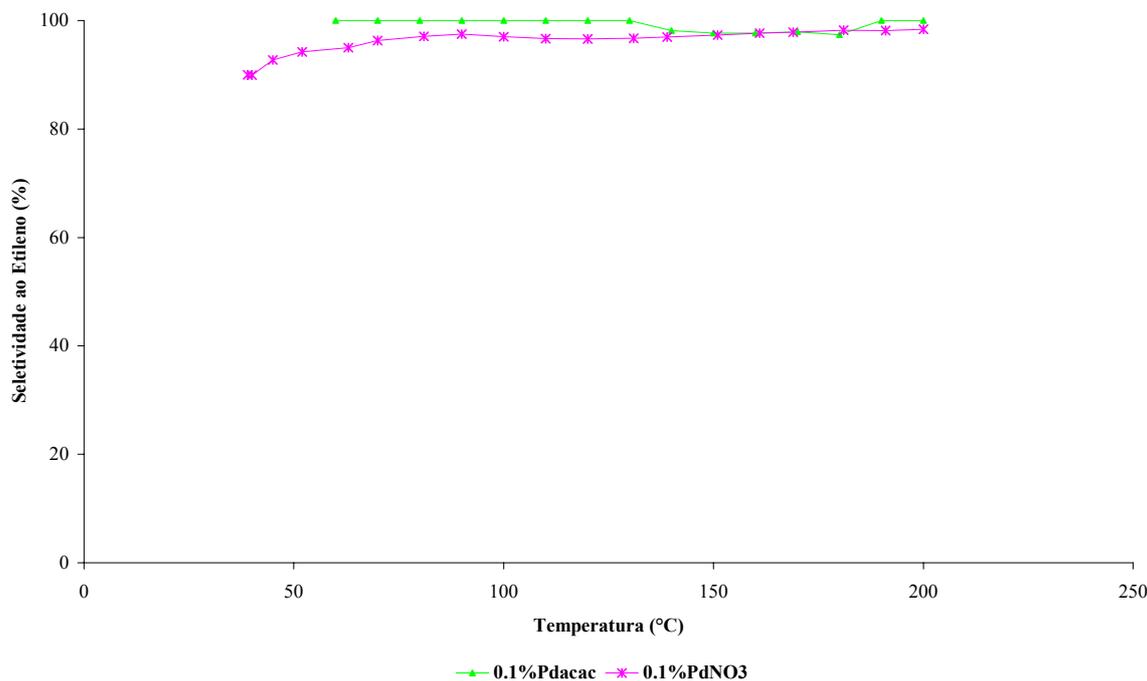


Figura 19. Curvas de seletividade contra a temperatura para os catalisadores 0,1%Pdacac, 0,1%PdNO₃.

Pode-se ver na figura 19, que as seletividades apresentadas para os dois catalisadores, a partir de aproximadamente 60°C esta dentro do erro experimental de 3%. Abaixo dessa temperatura, vê-se que o catalisador PdNO₃ foi menos seletivo.

4.4.4. Medida da atividade a 10.000 h⁻¹ para os catalisadores, 0,1%PdNO₃, 0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdacac G58H

Como a conversão catalítica observada para as catalisadores bimetálicos preparados mostrou-se bastante baixa embora 100% seletiva para a formação de etileno, decidiu-se realizar alguns ensaios de conversão empregando velocidades espaciais mais baixas da ordem de 10.000 h⁻¹. A exceção dos ensaios com catalisador G58H para o qual empregou-se uma velocidade espacial de 8000 h⁻¹. Além disso, industrialmente se utilizam velocidades espaciais da ordem de 5000 h⁻¹.

Tabela 15. Valores de temperatura de reação e conversão de acetileno para os ensaios a 10000 h^{-1} realizados com os catalisadores 0,03%Pdacac, 0,1%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdacac e 0,1%PdNO₃.

0,03%Pdacac		0,1%PdNO ₃		0,2%Ag0,03%PdNO ₃		0,2%Ag0,03%Pdacac		G58H	
T	Conversão	T	Conversão	T	Conversão	T	Conversão	T	Conversão
(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
26	2,5	29	20,3	51	1,3	70	1,3	35	1,1
32	3,2	34	32,1	61	2,6	82	2,4	41	2,0
40	6,0	42	45,2	70	5,2	94	3,9	50	5,4
53	10,8	45	51,8	81	10,2	100	5,4	62	7,7
62	17,8	50	64,0	90	17,7	113	8,6	71	10,5
70	29,2	62	97,5	99	25,8	120	11,3	80	18,8
83	52,5	71	100,0	112	41,6	130	14,8	90	24,8
93	96,0	82	100,0	120	54,4	141	19,9	100	31,2
101	100,0	91	100,0	130	67,0	150	24,4	110	44,1
113	100,0	100	100,0	139	76,4	161	29,1	120	55,7
122	100,0	113	100,0	149	85,9	169	34,2	130	60,1
132	100,0	119	100,0	161	92,6	180	41,0	140	73,1
140	100,0	-	-	169	95,7	188	42,6	150	77,3
153	100,0	-	-	181	97,3	199	50,2	160	75,2
161	100,0	-	-	190	97,8	-	-	169	80,0
170	100,0	-	-	201	98,3	-	-	-	-
180	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-
191	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-
202	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-

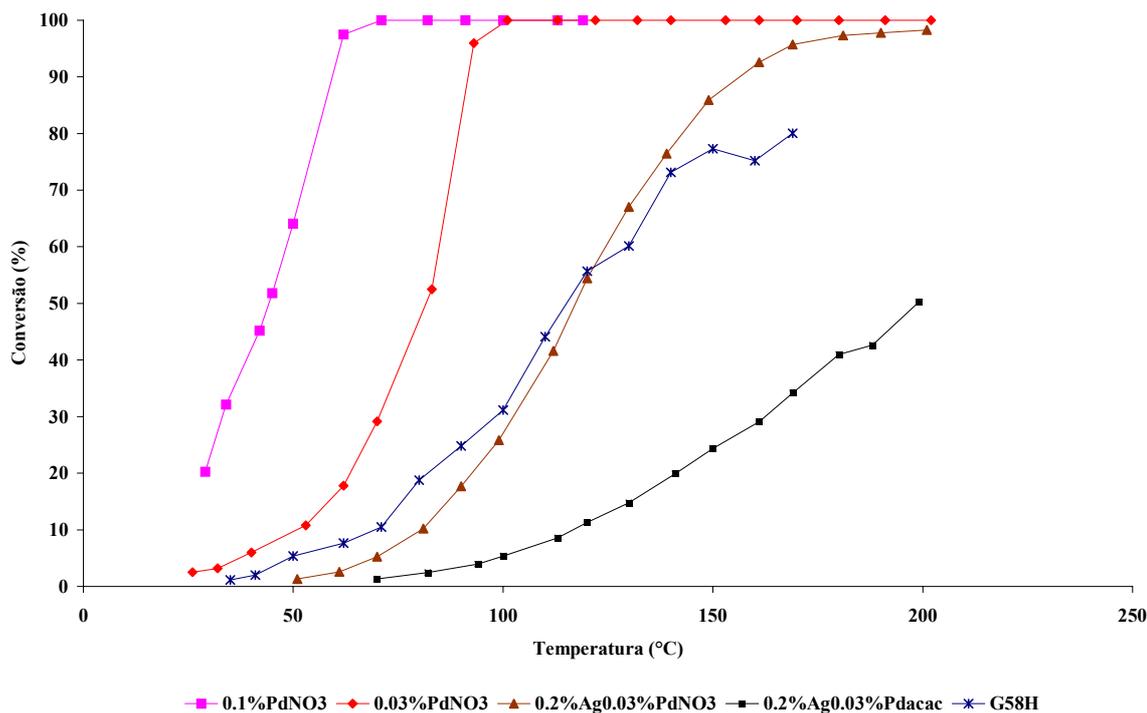


Figura 20. Curvas de conversão contra temperatura para velocidade espacial de 10000 h^{-1} .

Como esperado a conversão catalítica aumenta à medida que a velocidade espacial diminui. A ordem de atividade entre os catalisadores manteve-se inalterada. É interessante notar que aparentemente obteve-se uma melhora mais significativa com relação ao catalisador $0,2\%Ag0,03\%PdNO_3$ do que com o catalisador $0,2\%Ag0,03\%Pdacac$. Pode-se chegar a confirmação deste fato, quando compara-se a curva de conversão relativa a temperatura do $0,2\%Ag0,03\%PdNO_3$ com a obtida a 8000 h^{-1} para o catalisador G58H. Fica evidente o desempenho semelhante destes catalisadores nas condições de reação empregadas. Novamente, a maior atividade dos catalisadores monometálicos é comprovada. O catalisador $0,1\%PdNO_3$ já em 60°C produz 100% de conversão, enquanto o catalisador $0,03\%PdNO_3$ apresenta 100% de conversão em 100°C . O catalisador bimetálico preparado, de melhor desempenho, aproxima-se de 100% de conversão de forma assintótica, porém, em temperaturas ao redor de 200°C .

4.4.4.1 Avaliação da Seletividade ao Etileno a 10000 h⁻¹ para os catalisadores 0,1%PdNO₃, 0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%Pdaca e G58H

Os valores de seletividade obtidos a 10000 h⁻¹ são apresentados na tabela 16 e figura 20.

Tabela 16. Valores de temperatura de reação e seletividade na formação de etileno para os ensaios a 10000 h⁻¹ realizados com os catalisadores 0,1%PdNO₃, 0,03%PdNO₃, 0,2%Ag0,03%PdNO₃ 0,2%Ag0,03%Pdaca e G58H.

0,03%Pdaca		0,1%PdNO ₃		0,2%Ag0,03%PdNO ₃		0,2%Ag0,03%Pdaca		G58H	
T	S	T	S	T	S	T	S	T	S
(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
26	100,0	29	93,3	51	100,0	70	100,0	35	100,0
32	100,0	34	94,3	61	100,0	82	100,0	41	100,0
40	100,0	42	95,0	70	100,0	94	100,0	50	100,0
53	100,0	45	95,1	81	100,0	100	100,0	62	100,0
62	100,0	50	95,6	90	100,0	113	100,0	71	100,0
70	100,0	62	86,8	99	100,0	120	100,0	80	100,0
83	100,0	71	77,9	112	100,0	130	100,0	90	97,9
93	97,8	82	72,7	120	100,0	141	100,0	100	98,2
101	94,8	91	74,1	130	100,0	150	100,0	110	98,3
113	90,7	100	77,7	139	100,0	161	100,0	120	98,5
122	91,6	113	77,3	149	100,0	169	100,0	130	98,5
132	92,2	119	79,2	161	100,0	180	100,0	140	98,8
140	93,3	-	-	169	100,0	188	100,0	150	98,9
153	94,3	-	-	181	100,0	199	100,0	160	98,7
161	94,7	-	-	190	100,0	-	-	169	99,3
170	95,1	-	-	201	100,0	-	-	-	-
180	96,1	-	-	-	-	-	-	-	-
191	96,9	-	-	-	-	-	-	-	-
202	97,6	-	-	-	-	-	-	-	-

S : Seletividade na formação do etileno

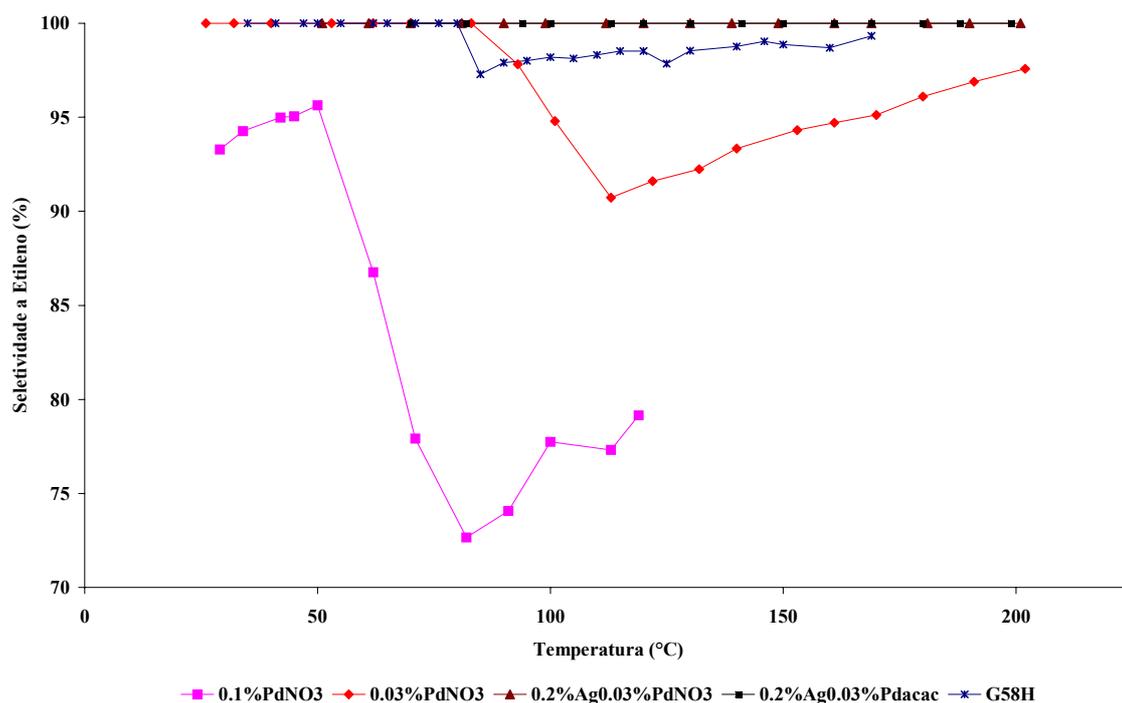


Figura 21. Curvas de seletividade contra temperatura para os ensaios a 10000 h⁻¹.

Os catalisadores bimetálicos 0,2%Ag0,03%PdNO₃ e 0,2%Ag0,03%Pdacac mantiveram 100% de seletividade ao etileno. Já o catalisador G58H apresentou uma pequena redução na seletividade. Na temperatura de 80°C ocorreu uma leve queda na seletividade de 100 para aproximadamente 97% mantendo-se constante para o restante do intervalo de temperatura investigado. Já o catalisador 0,03%PdNO₃ apresentou 100% de seletividade até cerca de 80°C a partir daí a seletividade começa a cair até a temperatura de 110°C atingindo um valor de 92% de seletividade ao etileno. A partir de 110°C a seletividade aumenta alcançando cerca de 96% na temperatura de 200°C. A seletividade encontrada para o catalisador 0,1%PdNO₃ inicia próxima a 93%, porém entre 50 e 60°C esta sofre uma queda chegando ao mínimo de 73%. Na seqüência, entre 80 e 120°C a seletividade tem um pequeno aumento chegando a 78%.

5. CONCLUSÕES

1. Todos os catalisadores preparados mostraram-se ativos na reação de hidrogenação do acetileno nas duas velocidades espaciais estudadas (10000 e 100000 h⁻¹) e em temperaturas superiores a 80°C.

2. Os catalisadores preparados a partir do precursor Pd(NO₃)₂ apresentam maiores atividades, que podem ser relacionadas com o maior número de sítios redutíveis encontrados em relação ao precursor [Pd(acac)]₂.

3. O aumento do teor de paládio de 0,03% para 0,1% levou a uma diminuição da dispersão e conseqüentemente um aumento na atividade, mas provocou uma diminuição na seletividade ao etileno.

4. Ao adicionar a prata, os catalisadores bimetálicos formados apresentam nos resultados de TPR fases metálicas, que comprovam a interação entre os dois metais. Esses catalisadores apresentam uma atividade menor que os catalisadores monometálicos, mas uma seletividade maior.

5. Os catalisadores bimetálicos preparados mostram-se menos ativos do que o comercial G58H, na velocidade de 10000 h⁻¹ o catalisador 0,2%Ag0,03%PdNO₃ mostrou-se mais seletivo do que este na faixa de temperatura estudada.

5.1 SUGESTÕES

1. Realizar as análises químicas dos catalisadores.

2. Realizar análises de difração de Raios-X e XPS para confirmar a presença da liga metálica e determinar sua composição nos catalisadores bimetálicos.

3. Selecionar os catalisadores de melhor desempenho e avaliá-los para reação de hidrogenação catalítica seletiva de acetileno empregando uma corrente industrial.

4. Investigar a influência da ordem de impregnação do paládio e da prata, iniciando pela impregnação com paládio

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Retmeirer R. E., Fleming H. W. , *Chem. Eng. Prog.* , 54 (1958) 48.
- [2] Sales E. A., Santos R. C. , Oliveira S. B. ;Santos L. B. ;Na. *Assoc.Bras.Quim.*, 46 (2); (1997) 65.
- [3] Penã J. A. ,Herguido J. , Guimon C. , Monzón A. , Santamaráia J. ; *J.Catal.* 159 (1996) 313.
- [4] Rodriguez J. C. , Marchi A. J. , Borgna A. , Manzón A. ; *J. Catal.* 171 (1997) 268.
- [5] Molnar A. , Sárkány A. , Varga M.; *J. Mol. Catal.* 173 (2001) 185.
- [6] Adúriz H. R. , Bondnariuk P. ;Dennehy M., Gigola C. E.; *Appl. Catal.* 58 (1990) 227.
- [7] Shin E. W. ,Choi C. H. , Chang K. S., Na Y. H. , Moon S. H. ;*Catal. Today* 44 (1998) 137.
- [8] Tauster S. J. , Fung S. C. , Garten R. L. , *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170.
- [9] Kang J. H. , Shin E. W. , Kim W. J. , Park J. D. Moon S. H.; *Catal. Today* 63 (2000) 183.
- [10] Gigola C. E. , Aduriz H. R. , Bodnariuk P. ; *Appl. Catal.* 27 (1986) 133.
- [11] Bond G. C. , Rawle A. F. , *J. Mol. Catal* 109 (1996) 261.
- [12] Sárkany A. , Weiss A. H. , Gukzi L. ; *J. Catal.* 98 (1986) 550.
- [13] Duca D. , Liotta L. F. , Deganello G. , *Catal. Today* 24 (1995) 15.
- [14] Carturan G. , Facchin G. , Cocco G. , Enzo S. , Navazio G. ; *J. Catal.* 76 (1982) 405.
- [15] Duca D. , Frusteri F. , Parmaliana A., Deganello G. , *Appl. Catal.* 146 (1996) 269.
- [16] Lampert J. K. ;Shahjahan M. K. , Farrauto R. J. , *Appl. Catal.* B 14 (1997) 211.
- [17] Albers P. , Seibold K. ; Prescher G. , Müller H. , *Appl. Catal.* A 176 (1999) 135.
- [18] Larsson , M. , Janson J. , Asplund S. , *J. Catal.* 178 (49) 1998.
- [19] Asplund S. , *J. Catal.* 158 (1996) 267.
- [20] Hartog A. J. , Deng M. , Jongerius F. , Ponec V. , *J Mol. Catal.* 60 (1990) 99.
- [21] Borodzinski A. , Cybulsky A. , *Appl. Catal.* A 198 (2000) 51.
- [22] Nandi R. K. , Pitchai R. , Wong S. S. , Cohen J. B. , Burwell R. L. , Butt J. B. , *J. Catal.* 70 (1981) 298.

- [23] Albers P. , Pietsch J. , Parker S. F. , *J. Mol. Catal A* 173 **(2001)** 275.
- [24] Zhang Q. , Li J. , Liu X. , Zhu Q. , *Appl. Catal. A* 197 **(2000)** 221.
- [25] Sales E. A.; Benhamida B.; Caizergues V.; Lagier J.; Fiéver F.; Bozon-Verduraz F.; *Appl. Catal. A* 178 **(1998)** 273.
- [26] Guzzi L , Schay Z , Stefler G , Liotta L. F. , Deganello G , Venezia A. M. , *J. Catal.* 182 **(1999)** 456.
- [27] Gígola C. E.; Sandoval V. H.; *Appl. Catal. A* 148 **(1996)** 81.
- [28] Venezia A. M. , Liotta L. F. , Deganello G. , Schay Z. , Guzzi L. , *J. Catal.* 182 **(1999)** 449.
- [29] Batista J.; Pintar A.; Mandrino D.; Jenko M.; Martin V.; *Appl. Catal. A* 206 **(2001)** 113.
- [30] Coq B. , Figueras F. , *J. Mol. Catal A* 173 **(2001)** 117.
- [31] Dalmom J. A. , Martin G. A. , *J. Catal.* 66 **(1980)** 214.
- [32] Aduriz H. R., Bodnariuk P. , Coq B. , Figueras F. , *J. Catal.* 129 **(1991)** 47.
- [33] Chang Jakson S. D. , Shaw L. A. , *Appl. Catal. A* 134 **(1996)** 91.
- [34] Praserttham P.; Phatanasri S.; Meksikarin J.; *Catal. Today* 63 **(2000)** 209.
- [35] Bond G. C.; Dowden D. A.; Mackenzie.; *Trans. Faraday. Soc.* 54 **(1958)** 1537.
- [36] Gaspar A. B.; Dieguez L. C.; *Appl. Catal. A* 201 **(2000)** 241.
- [37] Jakson S. D. , Shaw L. A. , *Appl. Catal. A* 134 **(1996)** 91.
- [38] Duca D. , Arena F., Parmaliana A., Deganello G.; *Appl. Catal. A* 172 **(1998)** 207.
- [39] Toebes N. L.; van Dillen J. A.; de Jong K. P.; *J. Mol. Catal. A* **(2001)** 173.
- [40] Pinna F.; *Catal. Today* 41 **(1998)** 137.
- [41] Moulijn J. A.; van Leeuwen P. W. N. M.; van Santen R. A.; *Studies in Surface Science and Catalysis-Catalysis*, vol. 79, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [42] Webb P.; Orr C.; *Analytical Method in Fine Particle Technology*. Micro-Meritics, USA, **1998**.
- [43] Characterization of Heterogeneous Catalysts , vol. 15, Bélgica
- [44] Anderson R. B.; Dawson P. T.; *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, USA, **1976**.
- [45] Monnier J. R.; Medlin J. W.; Kuo Y. J., *Appl. Catal. A* 194-195 **(2000)** 463.

- [46] Mao C. F.; Vannice M. A.; *Appl. Catal. A* 122 (1995) 41.
- [47] Menon P. G.; Sieders J.; Streefkerk F. J.; Kenlen G. J. M.; *J. Catal.* 29 (1973) 188.
- [48] Van der Plank P; Sachtler W. M. H.; *J. Catal.* 12 (1968) 35.
- [49] Anderson, J. L. G.; Cono P. J.; Branderberg S. G.; *J. Catal.* 16 (1970) 326.
- [50] Bond G. C.; Wells P.B.; *J. Catal.* 5 (1966) 65.
- [51] Monzón A.; Romeo E.; Royo C.; Trujillano R.; Labajos F.; M.; Rives V.; *Appl. Catal. A* 185 (1999) 53.
- [52] Sellers H.; Gislason J.; *Surf. Sci.* 426 (1999) 147.
- [53] Vos B.; Poels E.; Bliet A.; *J. Catal.* 198 (2001) 77.
- [54] Goetz J.; Volp M. A.; Sica A. M.; Gigola C. E.; Touroude R.; *J. Catal.* 153 (1995) 93.
- [55] Molero H.; Bartlett.; Tysoe W. T.; *J. Catal.* 181 (1999) 49
- [56] Schibib N. S.; Gasrcía A. M.; Gígola C. E.; Errazu A. F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1496.
- [57] Wimmers O. J.; Arnoldy P.; Moulijn J.A.; *J. Phys. Chem.* (1986)1331.
- [58] Malet P.; Cabaallero A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84(7) (1988) 2369.
- [59] Derrien M. L.; Selective Hydrogenation Appiled to the *Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking-* Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 27,1986.
- [60] Chang J.; Chou T.; *Appl. Catal. A* 156 (1997) 193.
- [61] Lyubovesky M.; PfefferleL.; *Appl. Catal. A* 173 (1998) 107.
- [62] Sautet P.; Paul J.; *Catal. Lett.* (1991) 245.
- [63] Furukawa Y.; Yokogawa A.; Yokomizo T.; Komatzu Y.; *Bulletin of the Japan Petroleum Institute* 15 (1973) 64.
- [64] Lam W. K.;Lloyd L.; *The Oil and Gas Journal* 27 (1972) 66.
- [65] Ouchaib, T.; Masardier, J.; Renouprez, A.; *J. Catal.* 119 (1989) 517.
- [66] Massadier J.; Bertolini J. C.; Renouprez A.; *Comparison between Palladium Single Crystal Faces and Supported Catalysts in the Hydrogenation of Butadieno*, Proceedings 9th International Congress on Cataly sis, Vol. 3, (1998) 1222.
- [67] Hao Z., Wei Z.; Wang L.; Li X.; Li C.; Min E.; Xin Q.; *Appl. Catal. A* 192 (2000) 107.
- [68] Abbet S.; Sanchez A.; Heiz U.; Schneider W.; *J. Catal.* 198 (2001) 122.
- [69] Bond G. C.; Webb G.; Wells P. B.; *J. Chem. Soc.*;(1965) 3218.

- [70] Hansen E. W.; Neurock M.; *J. Catal.* 199 (**2000**) 241.
- [71] Daí, H. X.; Ng, C. F.; Au C. T.; *J. Catal.* **2001**, 199, 177.
- [72] Beebe, T. P. J.; Yates, J. P. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108,663.
- [73] Centi, G.; *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2001**, 173, 287.
- [74] Vincent, M. J.; Gonzalez, R. D.; *Appl. Catal. A: General.* **2001**, 217, 143.
- [75] Kiperman, S. L.; Gaidai, N. A.; Nekrasov, N. V.; Botavina, M. A.; Duisenbaev, Sh. E.; *Chemical Engineering Science.* **1999**, 54, 4305.
- [76] Shreve, R. N.; Brink J. A. J.; *Indústrias de Processos Químicos*; Guanabara : Rio de Janeiro, **1995**.
- [77] Monnier, J. R.; Medlin, J. W.; Kuo, Y. J.; *Appl. Catal. A: General.* **2000**, 194, 463.
- [78] Wu, H.; Liu, L.; Yang, S.; *Appl. Catal. A: General.* **2000**, 211, 159.
- [79] Moses, J. M.; Weiss, A. H.; Matuzek, K.; Guzzi, L.; *J. Catal.* **1984**, 86, 417.
- [80] Bethke, K. A.; Kung, H. H.; *J. Catal.* **1997**, 172, 93.

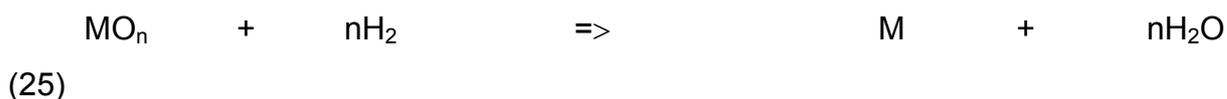
7. ANEXO

7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

7.1.1. Reação de Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica consiste na reação de redução de compostos sólidos, como óxidos e sulfetos metálicos, ou ainda coque, por gás hidrogênio. [41]

Durante o experimento de TPR, o catalisador é colocado sobre um leito fixo no interior de um reator e exposto a uma mistura redutora, que difunde continuamente através do leito catalítico, enquanto a temperatura é aumentada de acordo com um programa linear. Um detector de condutividade térmica (TCD) mede a diferença no conteúdo de hidrogênio antes e depois da reação:



O resultado de um perfil de TPR possui informações qualitativas sobre o estado de oxidação das espécies redutíveis. Uma das aplicações diretas do TPR é o estudo e otimização dos pré-tratamentos (ativação e regeneração) de catalisadores. Na prática industrial os catalisadores são freqüentemente pré-tratados usando-se técnicas de temperatura programada. Como exemplo, existem os processos de redução e sulfuração aplicados aos catalisadores utilizados no hidrocraqueamento de frações de óleos na refinaria. [41]

O TPR pode ser uma boa ferramenta para indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos. De forma simples, a formação da liga ocorreria quando houvesse um colapso entre os sinais de redução de cada um dos dois óxidos metálicos [42,43].

O resultado de um de uma análise de TPR para catalisadores de paládio, prata, e paládio-prata (bimetálicos) todos suportados em Al_2O_3 é apresentado na figura 22 a seguir:

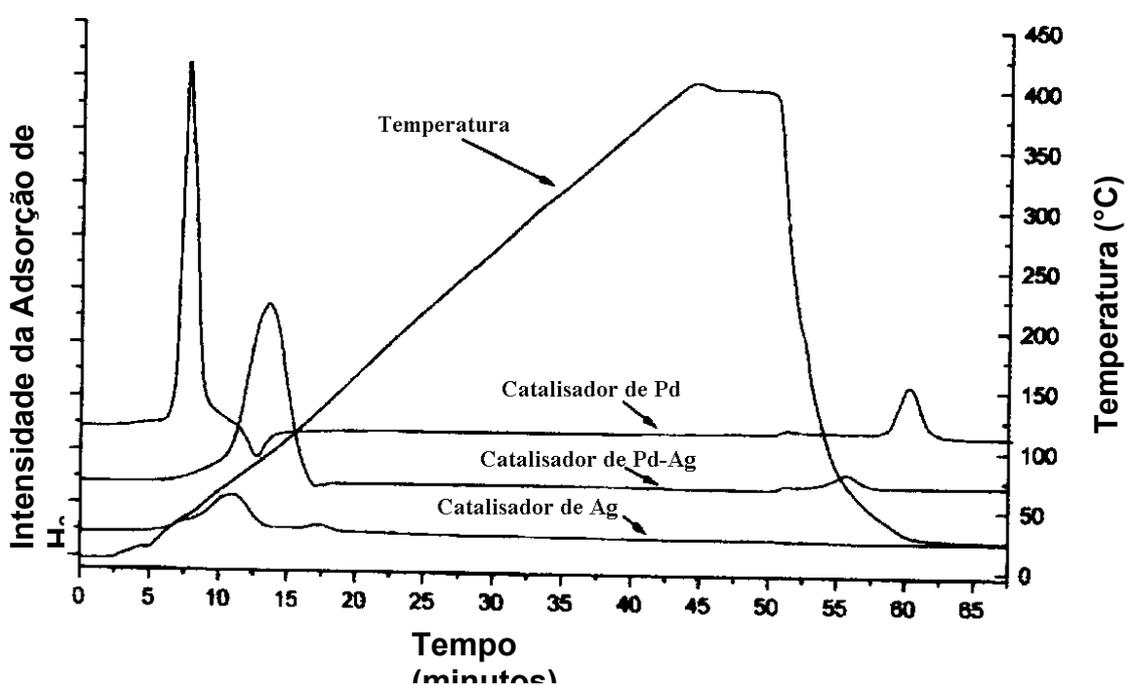


Figura 22. Perfis de TPR observado para catalisadores $3\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,5\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\% \text{Pd}-5,5\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. [24]

Como mostra a figura 22, o catalisador de Ag apresenta dois sinais quando é reduzido a temperatura programada. Isto indica a existência de dois tipos de óxidos na superfície do catalisador, um o AgO e outro o Ag_2O . O primeiro com temperatura máxima de redução em 75°C e o segundo em 125°C . Neste caso, os sinais correspondentes a redução do óxido de prata são pouco intensos, provavelmente pela decomposição destes durante a etapa de calcinação. O óxido de paládio PdO pode ser reduzido a temperatura ambiente. A temperatura máxima de redução do óxido PdO ocorre em 41°C e o sinal reverso que corresponde a decomposição da fase β -hidreto

em 84°C. O terceiro pico, observado no resfriamento, em 40°C constitui a reconstituição da fase β -hidreto. Durante a redução do catalisador Pd-Ag a temperatura máxima de redução, do primeiro sinal, ocorre em 95°C, bem acima àquela obtida para o catalisador contendo unicamente paládio. Embora de difícil identificação um pequeno sinal de decomposição da fase β -hidreto se manifesta em 125°C. A reconstituição da fase β -hidreto é observada durante o resfriamento em 75°C. [24]

7.1.2. Ensaio de Quimissorção de CO

Enquanto o conhecimento da área superficial total de um catalisador suportado é um procedimento comum, a área metálica é geralmente uma informação vital. Um método amplamente usado na determinação das áreas metálicas é a quimissorção seletiva de um gás. A técnica depende fundamentalmente das condições de temperatura e pressão. Estas devem permitir a quimissorção do gás sobre a superfície metálica de modo a formar uma monocamada e evitar um consumo relevante deste gás pelo suporte [44].

Uma das principais moléculas sonda empregadas na quimissorção sobre paládio é o CO. Um fator importante na determinação da quantidade de sítios ativos do catalisador é a estequiometria da adsorção. No caso, a molécula de CO apresenta alguma complexidade neste sentido, pois tem a capacidade de quimissorver em diferentes arranjos sobre a superfície de metais como Pd. [28] Existem publicações que consideram a estequiometria CO:paládio como sendo 1:1 [26,34], outra considera a razão CO:paládio 1:2 [37]. A temperatura na qual o CO quimissorve sobre a superfície do paládio fica próxima da ambiente.[26,33,47]

Os catalisadores bimetálicos têm um comportamento mais complexo frente a quimissorção do que o apresentado pelos metais separados. Em alguns casos, o que se obtém é uma área metálica total. Entretanto, Bond e colaboradores [11] realizaram a quimissorção de CO sobre catalisadores Pd-Ag e Pd-Au para a determinação da dispersão metálica do paládio sem mencionar qualquer restrição com relação a estequiometria de adsorção que foi considerada de 1:1. Adicionalmente, Vaniice e equipe [46] observaram que não ocorre quimissorção de CO, a temperatura ambiente, sobre catalisadores de prata na forma reduzida.

Para alguns catalisadores bimetálicos é possível determinar a dispersão para os dois componentes do catalisador bimetálico. Um procedimento satisfatório foi

obtido por Menon *et al.* [47] para o sistema Pt-Re suportado. Inicialmente, realiza-se uma quimissorção de H₂ a temperatura ambiente, que ocorre somente sobre a superfície da Pt. Em segundo lugar, quimissorve-se O₂ a temperatura ambiente. Neste caso, a adsorção ocorre sobre a superfície de ambos metais. Porém, apenas o O₂ quimissorvido sobre a superfície da Pt pode ser reduzido por H₂ a temperatura ambiente. Isto significa que combinado processos de quimissorção com o de titulação O₂-H₂ pode-se obter as áreas metálicas e as dispersões individuais de ambos os componentes metálicos.

Outros sistemas como Ni-Cu [48] e Pd-Cu [49] têm um comportamento muito mais complexo, pois a adsorção das moléculas sonda são afetadas pela composição da fase. Deve-se enfatizar que nos sistemas bimetálicos as partículas dos metais podem estar segregadas, interagindo formando um composto intermetálico ou formando soluções sólidas. Nestas últimas duas situações, existe uma grande possibilidade de que a capacidade de adsorção seja modificada devido a interação intermetálica.

7.1.3. Medida da Área Superficial pelo Método “BET” [43]

A partir da monocamada adsorvida de um gás sobre um sólido pode ser usada para calcular sua área superficial específica, A, em m²/g. A monocamada é definida como a quantidade de adsorbato que pode ser acomodada como uma simples camada de moléculas, uma ao lado da outra, de forma a recobrir toda a superfície disponível de 1g de sólido. Esta monocamada está relacionada com a área específica do sólido através da seguinte equação:

$$A = n_m \cdot a_m \cdot N \quad (26)$$

Onde:

n_m = é o número de átomos constituintes da monocamada, a qual é expressa em moles de adsorbato por g de adsorvente.

a_m = é a área média ocupada por uma molécula de adsorvente em uma monocamada completa. Para o N₂, $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$.

N = é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ átomos.mol}^{-1}$)

Usualmente as áreas superficiais dos sólidos são estimadas através de isotermas de adsorção de nitrogênio. O N₂ tem a vantagem de não reagir com o adsorbato na temperatura de 77 K, temperatura na qual ocorre formação de um filme líquido a pressão atmosférica. A temperatura de 77 K é de fácil obtenção e controle já que corresponde a temperatura de ebulição do N₂ líquido para 1 atmosfera.

A determinação de n_m é realizada, freqüentemente, por um modelo de adsorção em múltiplas camadas como o proposto por Brunauer, Emmet e Teller que é representado pela equação BET:

$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c-1}{v_m c} \right) \frac{p}{p^0} \quad (27)$$

Onde

v = é o volume de gás (na condição de pressão e temperatura padrão).

v_m = é o volume de adsorvido na monocamada (na condição de pressão e temperatura padrão).

c = [exp(Q-L)/RT] onde “Q” é o calor de adsorção das moléculas da monocamada é “L” é o calor latente de condensação do gás que é igual ao calor latente de adsorção das moléculas que formam as camadas subsequentes à monocamada, “R”: é a constante dos gases e “T”: a temperatura em K.

p = pressão do gás na temperatura ambiente.

p° = pressão de equilíbrio na temperatura de 77 K.

A aplicação prática do método BET consiste em se traçar o gráfico “p/v(p₀-p)” contra “p/p₀”. Este gráfico resulta em uma reta onde o coeficiente linear “1/v_m.c” (v_m: volume da monocamada; e o coeficiente angular [(c-1)/v_m.c] permitem o cálculo de “v_m” e “c”. O valor de “v_m” origina o valor de “n_m” que é o número de moles adsorvidos na monocamada por grama de adsorvente.