

Caracterização de catalisadores metálicos suportados pela reação de hidrogenação do benzeno

Beltrão Dias Beltrão Neto¹, Luiz Cláudio Antunes Bastos¹, Turibio Gomes Soares Neto², David dos Santos Cunha², Gilberto Marques da Cruz¹

¹FAENQUIL - Departamento de Engenharia de Materiais - Lorena/SP; ²INPE - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - Cachoeira Paulista/SP beltrao@lcp.inpe.br

Resumo

A reação de hidrogenação do benzeno, em fase gasosa, tem se mostrado uma excelente técnica de caracterização auxiliar no caso de catalisadores metálicos suportados. Foi evidenciado que esta técnica permite identificar por exemplo: interação metal-suporte (caso do sistema Ir/Al₂O₃), redução incompleta do metal (Ru/Al₂O₃) e interação metal-metal (Pt-Rh/Al₂O₃).

Introdução

Catalisadores metálicos do grupo VIII suportados têm um amplo emprego na indústria química(1), devido ao seu emprego em reações tais como: hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, reforma de frações de petróleo e controle da emissão de poluentes por motores a combustão. Tais materiais são, certamente, os mais estudados em catálise heterogênea, dada a sua grande importância industrial. No entanto, diversos aspectos relacionados a estes materiais carecem de uma melhor investigação, sobretudo no que se relaciona a possíveis interações da fase metálica com o suporte, as quais podem ser função da natureza do suporte e do metal, bem como da dimensão das partículas metálicas(2,3), do real estado de redução da fase metálica(4), já que um mesmo tratamento térmico de redução pode ser suficiente para um metal e insuficiente para outros, e, no caso de catalisadores bimetalícos, um possível sinergismo entre os dois metais(5,6).

Neste trabalho, demonstra-se de modo resumido que o emprego de uma reação insensível à estrutura é uma ferramenta valiosa para a correta avaliação das medidas de caracterização do número de sítios ativos, da interferência da interação do suporte sobre esse número, e da variação da atividade catalítica decorrente de uma interação metal-metal.

Experimental

Os catalisadores, com teores metálicos variando desde 1,0 a 30,0 % em massa, foram preparados pelo método de impregnação incipiente utilizando-se como suportes diversas aluminas gamas e sílica aerosil 200. Os precursores metálicos empregados foram soluções aquosas de H₂IrCl₆, RuCl₃, RhCl₃ e H₂PtCl₆. No caso de altos teores ou de catalisadores bimetalícos foram empregados tanto o método de impregnações sucessivas como o de co-impregnação. Os materiais impregnados sofreram secagem, seguida de redução ou de calcinação e redução.

Como técnicas de caracterização foram utilizadas a quimissorção de H₂ a 20 °C e microscopia eletrônica de transmissão. A reação de hidrogenação do benzeno foi utilizada como teste catalítico.

à pressão atmosférica e 60 °C, utilizando-se um micro reator dinâmico diferencial e pressões parciais de H₂ e C₆H₆ de 125,0 Torr e 38,8 Torr, respectivamente.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 resume as condições de preparação dos diferentes catalisadores.

Tabela 1. Condições de preparação dos catalisadores

Catalisadores	% Metal	Suporte	Número de Impregnações	Calcinação sob O ₂	Redução sob H ₂
01/AC	Ir (1,0)	Al ₂ O ₃	1	400 °C/4 h	400 °C/4 h
04/AR	Ir (4,8)	Al ₂ O ₃	1	—	400 °C/4 h
21/AR	Ir (21,0)	Al ₂ O ₃	2	—	400 °C/4 h
01/SR	Ir (1,0)	SiO ₂	1	—	400 °C/4 h
04/SR	Ir (4,0)	SiO ₂	1	—	400 °C/4 h
20Ir-10Ru	Ir (20,0) Ru (10,0)	Al ₂ O ₃	1	—	400 °C/4 h
10Ir-20Ru	Ir (10,0) Ru (20,0)	Al ₂ O ₃	2	—	400 °C/4 h
30Ru	Ru (30,0)	Al ₂ O ₃	3	—	400 °C/4 h
9Pt	Pt (9,0)	Al ₂ O ₃	1	—	400 °C/4 h
9Rh	Rh (9,0)	Al ₂ O ₃	1	—	400 °C/4 h
1Pt-0,5Rh	Pt (1,0) Rh (0,5)	Al ₂ O ₃	1	400 °C/4 h	400 °C/4 h
2Pt-1Rh	Pt (2,0) Rh (1,0)	Al ₂ O ₃	1	400 °C/4 h	400 °C/4 h

A Tabela 2 resume os principais resultados de caracterização e do teste catalítico com a reação de hidrogenação do benzeno. É possível verificar na Tabela 2 a ausência de resultados da frequência de rotação para os catalisadores constituídos de Ru, já que todos os experimentos efetuados levaram a resultados irreprodutíveis e extremamente elevados, o que permite supor que existam problemas de difusão de calor. Ao se examinar os resultados referentes a catalisadores de Ir suportados, constata-se que os materiais suportados sobre sílica apresentam um valor de frequência de rotação próximo a $100 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. No caso dos catalisadores de Ir/Al₂O₃, percebe-se uma diminuição acentuada do valor de frequência de rotação, à medida que o diâmetro das partículas metálicas diminui. Considerando-se que a reação de hidrogenação do benzeno é insensível à estrutura da fase metálica e não depende do diâmetro das partículas metálicas, pode-se concluir pela existência de uma interação do suporte alumina com os sítios de Ir, quando as partículas metálicas são extremamente pequenas (< 1,5 nm). Tal conclusão foi corroborada por Alexeev e Gates(3), com o emprego de outra reação insensível à estrutura, a hidrogenação do tolueno.

Tabela 2. Resultados de caracterização e de atividade catalítica na reação de hidrogenação do benzeno a 60 °C

Catalisadores	d_p^a (nm)	FE ^b	$10^3 \cdot FR^c$ (s ⁻¹)
01/AC	1,0	1,00	8,0
04/AR	1,3	0,73	47,0
21/AR	2,0	0,50	108,0
01/SR	1,4	0,78	104,0
04/SR	2,4	0,47	101,0
20Ir-10Ru	7,1	0,12	-
10Ir-20Ru	11,0	0,08	-
30Ru	16,0	0,06	-
9Pt	10,5	0,10	61,0
9Rh	17,2	0,06	61,0
1Pt-0,5Rh	1,3	0,77	107,0
2Pt-1Rh	1,5	0,67	116,0

^aDiâmetro Médio de Partículas Metálicas; ^bFração de Átomos Metálicos Expostos, determinado por quimissorção de H₂; ^cFrequência de Rotação - número de moléculas de produto formado por átomo metálico exposto e por segundo

No caso específico de catalisadores contendo Ru, os quais como foi citado não apresentaram resultados reprodutíveis e coerentes de frequência de rotação, decidiu-se refazer as medidas de velocidade de reação na hidrogenação do benzeno e de caracterização após submeter tais materiais às drásticas condições redutoras existentes durante a decomposição da hidrazina em sistema micropropulsivo de satélite(7). Foi possível constatar que após tal tratamento, a fração de átomos metálicos expostos foi duplicada, conseqüência de uma melhor redução do Ru, os problemas difusionais desapareceram e a frequência de rotação passou a apresentar um valor próximo a $110 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, semelhante àquele do próprio irídio.

Ainda observando-se a Tabela 2, pode-se observar que as frequências de rotação na reação de hidrogenação do benzeno a 60°C, para catalisadores com altos teores metálicos de Pt ou Rh, apresentam uma frequência de rotação aproximadamente igual a $60 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, valor este que pode ser considerado seja correto, seja pela comparação com os resultados constantes da literatura(8,9), seja pelo fato de que tal valor permanece o mesmo até teores metálicos de 1% nos respectivos catalisadores monometálicos. Fica evidenciado assim que não existem quaisquer efeitos que interfiram com essas medidas. No entanto, quando da realização da mesma reação sobre catalisadores bimetalicos, pode-se verificar que a frequência de rotação quase que dobra, passando para um valor próximo a $110 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Tal fenômeno, eliminada a possibilidade de problemas de difusão, dada a grande quantidade de catalisadores bimetalicos testados, pode ser atribuído a um sinergismo entre os dois metais, possivelmente como foi atribuído por Hlu et al.(6) a um fenômeno de spillover de H₂.

Cumpre citar que a reação de hidrogenação do benzeno, como técnica auxiliar de caracterização, não é de emprego irrestrito. Efetivamente, no caso de catalisadores Pt e/ou Rh suportados sobre alumina com teores metálicos inferiores a 1%, não é possível eliminar problemas oriundos do controle da reação pela difusão de massa, nas condições experimentais empregadas neste trabalho, razão pela qual foi sugerido que para tais materiais fosse utilizada a reação de desidrogenação do cicloexano, a 300°C, a qual é igualmente insensível à estrutura.

Conclusões

Pode-se concluir que o emprego de uma reação insensível à estrutura, tal como a hidrogenação do benzeno, é uma ferramenta extremamente útil no sentido de evidenciar fenômenos ligados aos catalisadores metálicos suportados, tais como: interação metal-suporte, real estado de redução da fase metálica e interação metal-metal, no caso de catalisadores bimetálicos. Tais fenômenos poderiam ser evidenciados por técnicas mais sofisticadas, as quais no entanto são extremamente dispendiosas e frequentemente indisponíveis no Brasil.

Agradecimentos

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado do aluno Beltrão Dias Beltrão Neto

Referências Bibliográficas

1. J. T. Miller; S. Shiyon, *App. Catal.* **1998**, *168*, 01.
2. D.S. Cunha; G.M. Cruz, in *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, Nova Friburgo, 1995, Vol. 02, 009.
3. O. Alexeev; B.C. Gates, *J. Catal.* **1998**, *176*, 310.
4. T. G. Soares Neto, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
5. L.C.A. Bastos; G.M. Cruz; D.S. Cunha, in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1999, Vol. 02, 324.
6. Z. Hu; F. M. Allen; C. Z. Wan; R. M. Heck; J. J. Steger; R. E. Lakis; C. E. Lyman, *J. Catal.* **1998**, *174*, 13.
7. T. G. Soares Neto; J. G. Ferreira; A. J. G. Cobo; G. M. Cruz, in *Proceedings XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering*, São Paulo, 2000.
8. F. Fejardie; J. Tempère; G. Djéga-Mariadassou; G. Blanchard, *J. Catal.* **1996**, *163*, 77.
9. J. M. Basset; G. Dahni-Imelik; M. Primet; R. Mutin, *J. Catal.* **1975**, *37*, 22.