



CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Pd-Cu SUPORTADOS. EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE E DO USO DO ÓXIDO DE NIÓBIO COMO SUPORTE.

Cramer V. Gomes^{1*}, David dos S. Cunha², Gilberto M. da Cruz³, Marivone N. S. C. Roma³

¹ Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena (Faqulor), Univ. Urbana de Lorena, Caixa Postal 128-000, Lorena-SP, Brasil, e-mail: cramer@maqulor.faqulor.br

² Laboratório de Catalisadores de Hidrocarbonetos e Hidrogênio - Instituto Nacional de Pesquisas de Física de Campinas (INP), Caixa Postal 13127-970, Campinas-SP, Brasil

³ Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Engenharia Química de Lorena (Faqulor), Univ. Urbana de Lorena, Caixa Postal 128-000, Lorena-SP, Brasil, e-mail: marivone@maqulor.faqulor.br

Palavras Chave Key words: catalisadores, paládio-cobre, nióbia, interação.

Resumen

Catalisadores bimetalícos Pd-Cu, com teor de paládio fixo de 3%, em massa, e razões atômicas entre 10/1 e 1/1,7, e monometalícos de Pd, com teores variáveis entre 0,5 e 5,0%, em massa, foram preparados tendo como suporte sílica e nióbia. Os precursores metálicos utilizados foram PdCl₂ e CuCl₂ e método de impregnação foi o incipiente. Os materiais, após caracterização, foram avaliados nas reações de desidrogenação do C₄H₁₂ e hidrogenação do C₄H₆. Os resultados obtidos com a desidrogenação do C₄H₁₂, comprovada como reação insensível à estrutura, indicaram a existência de interação metal-suporte entre o Pd e a Nb₂O₅, já que o uso deste suporte acarreta a um aumento na FR₀, de aproximadamente 80%, e um decréscimo na E_a desta reação, de 26%, quando comparados aos resultados obtidos com os catalisadores Pd/SiO₂. Já os resultados obtidos com os catalisadores bimetalícos mostraram que a adição de cobre causa a diluição do paládio na superfície das partículas metálicas, diminuindo a atividade destes sistemas bimetalícos. A inexistência de caráter eletrônico entre Pd e Cu pôde ser confirmado pelos resultados de frequência de rotação e energia de ativação, que permaneceram as mesmas tanto com Pd/SiO₂ como com Pd-Cu/SiO₂. Estas conclusões foram confirmadas na reação de hidrogenação do C₄H₆, reação sensível à estrutura do paládio, onde a presença do Cu favoreceu a hidrogenação parcial.

Abstract

Bimetallic catalysts Pd-Cu, with fixed content of 3% Pd (w/w), and atomic ratios between 10/1 and 1/1.7, and monometallic of Pd with weight contents between 0.5 e 5.0%, were prepared having as support silica and niobia. The metal precursors used were PdCl₂ and CuCl₂ and method of impregnation was incipient wetness. The materials, after characterization, were tested with C₄H₁₂ dehydrogenation and C₄H₆ hydrogenation reactions. The results in the C₄H₁₂ dehydrogenation, confirmed as insensitive to the Pd structure, showed the existence of metal-support interaction between Pd and Nb₂O₅, already that the use these support carried the increased of FR₀, approximately 80%, and an decreased the E_a of this reaction, of 26%, when compared at the results obtained with the Pd/SiO₂. Already the results obtained with the Pd-Cu catalysts showed that the addition of Cu carried the dilution of Pd in the surface the metal particles, decreasing the activity of these bimetallic systems. The absence of electronic character between Pd and Cu can to be confirmed for results of FR₀ and E_a, which remain the same conditions so much Pd/SiO₂ as with Pd-Cu/SiO₂. This conclusions were confirmed in the C₄H₆ hydrogenation reactions, sensitive to the Pd structure, where the presence of the Cu favored the partial hydrogenation.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores à base de paládio tem sido tradicionalmente empregados em uma gama de reações de alto interesse industrial, tais como hidrogenação, oxidação, reforma etc. [1-3]. Estes processos, entretanto, têm recentemente sido alvo dos estudos nos últimos anos, visando a otimização de sua eficiência econômica. Os avanços neste campo têm sido conseguidos através da utilização de catalisadores suportados, catalisadores bimetais e catalisadores com ligandos metálicos. Os estudos de catalisadores suportados têm sido realizados com o intuito de otimizar a atividade catalítica, a estabilidade e a vida útil dos catalisadores, além de possibilitar a recuperação e a reutilização dos metais preciosos [4-6].

Os estudos de catalisadores bimetais têm sido realizados com o intuito de otimizar o desempenho catalítico destes sistemas catalíticos, sendo a adição de um segundo metal nos catalisadores, o que pode resultar em um comportamento catalítico distinto daquele dos metais isolados em diversas reações industriais de interesse. Assim, o papel deste segundo metal poderia ser tanto o de um agente dispersante da fase ativa do catalisador como também o de um agente ativo na reação desejada. Muitos são os trabalhos que têm abordado a influência do cobre na atividade catalítica dos sistemas bimetais Pd-Cu, sendo atribuído ao Cu a diminuição da capacidade adsorptiva do paládio. Tais efeitos são explicados como sendo devido a existência de interação metal-metal por um efeito eletrônico entre Pd e Cu ou por um efeito de recobrimento do Pd pelo Cu ou, até, por ambos efeitos agindo conjuntamente [8-12].

Os objetivos deste trabalho são de aprofundar os estudos da existência de interação metal-suporte nos catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Nb₂O₅ e da existência de interação metal-metal nos sistemas Pd-Cu-SiO₂, mas, com altas razões atômicas Pd/Cu, em presença de uma reação sensível e de uma reação insensível à estrutura.

EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores: Catalisadores monometálicos de paládio e bimetais de paládio-cobre foram preparados tendo como suporte o óxido de silício, ou sílica, Aerosil 200 da Degussa, cuja área superficial específica é de 200 m²/g e o óxido de nióbio, ou nióbia, preparado a partir da calcinação do ácido nióbio H₃NbO₄ da CBMM em ar sintético a 873K por 3 horas, após o que a área superficial específica foi de 20 m²/g. Os catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Nb₂O₅, com teores metálicos entre 0,5 e 5,0%, em massa, e o catalisador 3,0%Cu-SiO₂ foram preparados por impregnação incipiente. Os catalisadores bimetais Pd-Cu-SiO₂ foram preparados por coimpregnação incipiente com teores de Pd iguais a 3,0%, em massa, e razões atômicas Pd/Cu entre 1/1,7 e 10/1. Os sais precursores utilizados foram PdCl₂ (Aldrich, 99% p.a.) e CuCl₂.2H₂O (Merck, 99% p.a.). A metodologia de preparação foi aquela descrita por Gomes et al. [15].

Caracterização dos Catalisadores: A quantidade de cloro residual foi determinada pela técnica de condutivimetria, realizada durante os tratamentos térmicos realizados na etapa de preparação dos catalisadores. Para esta técnica foi utilizado um condutivímetro de marca Micronal, modelo B330. Para a quantificação dos teores de paládio, análises por espectrometria de absorção atômica (EAA) foram realizadas em um espectrômetro de modelo Analyst 800 da Perkin Elmer. A quantidade de H₂ quimissorvida por unidade de massa de catalisador foi determinada pela técnica de volumetria de hidrogênio, realizada a 70°C e a pressões menores que 80 torr, a fim de evitar-se o fenômeno de formação de hidreto de paládio (β-PdH₂). Para esta técnica foi utilizado um aparelho volumétrico estático convencional pertencente ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). A distribuição dos tamanhos dos cristaltos metálicos e o seu tamanho médio foram determinados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A metodologia de preparação das amostras para esta análise foi realizada conforme protocolo já descrito por Roma et al. [7]. Esta técnica foi realizada em um espectrômetro eletrônico de transmissão de marca Philips, modelo CM200, de 160kV com filamento de tungstênio, pertencente ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP).

3.2.1.2. Desidrogenação: A reação de desidrogenação do cicloexano foi conduzida em fase gasosa, a temperatura de 573 K, em massa atmosférica, em um microreator dinâmico diferencial. A mistura reacional foi preparada com 5 vol.% de H_2 em H_2O e as condições de trabalho utilizadas foram: pressão de 1 bar, vazão de 10 mL/min, taxa de conversão de C_6H_{12} em até 10% de C_6H_{10} e tempo de residência de 1 s. Os produtos foram analisados por GC. A reação de desidrogenação do cicloexano foi conduzida a 573 K, com uma pressão de 1 bar, em massa atmosférica, com uma vazão de 10 mL/min, taxa de conversão de C_6H_{12} em até 10% de C_6H_{10} e tempo de residência de 1 s. Os produtos foram analisados por GC. A reação de desidrogenação do cicloexano foi conduzida a 573 K, com uma pressão de 1 bar, em massa atmosférica, com uma vazão de 10 mL/min, taxa de conversão de C_6H_{12} em até 10% de C_6H_{10} e tempo de residência de 1 s. Os produtos foram analisados por GC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados por descloração mostraram a inexistência de cloro residual nos catalisadores, qualquer que tenha sido o suporte utilizado. Análises por espectrometria de absorção atômica mostraram um desvio em torno de 10% entre os teores metálicos reais e nominais dos catalisadores, independente do suporte.

Os resultados obtidos por quimissorção de H_2 são apresentados na Tabela I, sendo eles a quantidade de H_2 quimissorvido por unidade de massa de catalisador (η_{ads}), o número específico de átomos expostos de Pd (Y), a fração exposta de Pd ou dispersão (D) e o diâmetro médio das partículas metálicas (d_p). Constata-se que o catalisador de Cu suportado não apresentou qualquer capacidade de quimissorção de H_2 , o que é concordante com a literatura [8, 13]. Observando os resultados dos catalisadores Pd/SiO₂ e Pd/Nb₂O₅, de mesmo teor metálico, pode-se perceber que os d_p nos catalisadores suportados sobre Nb₂O₅ são muito maiores do que aqueles suportados sobre SiO₂, o que pode ser imputado à baixa área específica daquele óxido (apenas 20 m²/g).

Tabela I: Quimissorção de hidrogênio dos catalisadores suportados em sílica e em nióbia.

Catalisador	Razão atômica Pd:Cu	η_{ads}	Y , (10^{18})	D (%)	d_p (nm)
0,5%Pd/SiO ₂	-	6,34	7,64	30	3
2,0%Pd/SiO ₂	-	16,19	19,50	19	5
3,0%Pd/SiO ₂	-	18,00	21,68	14	7
5,0%Pd/SiO ₂	-	26,73	32,2	12	8
0,5%Pd/Nb ₂ O ₅	-	6,28	7,56	25	4
3,0%Pd/Nb ₂ O ₅	-	6,79	8,18	5	20
5,0%Pd/Nb ₂ O ₅	-	7,34	8,84	3	32
3,0%Cu/SiO ₂	-	0	0	0	-
3,0%Pd-0,18%Cu/SiO ₂	10:1	7,48	9,01	6	-
3,0%Pd-0,22%Cu/SiO ₂	8:1	7,62	9,18	6	-
3,0%Pd-0,45%Cu/SiO ₂	4:1	7,79	6,97	5	-
3,0%Pd-3,0%Cu/SiO ₂	1:1	0	0	0	-

η_{ads} = átomos de H_2 quimissorvidos; Y = número de átomos de Pd expostos por grama de catalisador; D = fração exposta de Pd ou dispersão metálica; d_p = diâmetro médio das partículas metálicas.

Os resultados referentes aos catalisadores Pd-Cu mostram que a quantidade de H_2 quimissorvido diminui à medida que a razão atômica Pd/Cu se reduz, sendo que a hipótese de que o Pd e o Cu estejam segregados nos catalisadores pode ser eliminada já que o catalisador 3%Pd-3%Cu/SiO₂

não apresentam qualquer distribuição de tamanho. Segundo, com de Vannice [8] e Noronha & Schmitz [9], a estrutura cristalina é diferente da formação de partículas binéticas no catalisador.

Conforme a literatura, a distribuição das partículas de Pd obtida por ME-ETC foi constatado que a distribuição das partículas de Pd é diferente da obtenida nas partículas metálicas (82%) em média com distribuição de tamanho de 10-15 nm no catalisador.

Além disso, o catalisador apresenta apenas 24% das partículas metálicas com diâmetro de até 6 nm, fato que pode também ser devido aos efeitos de tamanho de partícula, tamanho de cristais e tamanho de aglomerados. Cada suporte suportado apresenta uma distribuição diferente de tamanho de partículas, quando comparado aos suportados sobre SiO_2 , que pode também ser imputado a baixa área da Nb_2O_5 . Os catalisadores binetales

apresentam uma grande heterogeneidade de dimensão de partículas, sendo observado, por exemplo, no catalisador 3%Pd-3%Cu SiO_2 partículas até o diâmetro de 85 nm coexistindo com 57% de partículas com diâmetros de até 6 nm. Pode-se imputar o aumento e maior heterogeneidade dos tamanhos de partícula nos catalisadores binetales a presença de cobre.

Os resultados da reação de desidrogenação do C_6H_{12} , a 573K, são apresentados na Tabela II. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial (V_0) e a frequência de rotação inicial (FR_0), calculada pela relação V_0/Y .

Tabela II: Desempenho dos catalisadores na reação de desidrogenação do cicloexano, a 573K.

Catalisador	Razão atômica Pd/Cu	$V_0 \times (10^{-18})$ (moléc. C_6H_{12} /s.g _{cat})	FR_0 (s ⁻¹)
0,5%Pd/SiO ₂	-	5,85	0,77
2,0%Pd/SiO ₂	-	14,49	0,74
3,0%Pd/SiO ₂	-	17,58	0,81
5,0%Pd/SiO ₂	-	26,44	0,82
0,5%Pd/Nb ₂ O ₅	-	10,62	1,40
3,0%Pd/Nb ₂ O ₅	-	11,40	1,39
3,0%Cu/SiO ₂	-	0	-
3,0%Pd-0,18%Cu/SiO ₂	10:1	9,81	1,09
3,0%Pd-0,22%Cu/SiO ₂	8:1	8,48	0,92
3,0%Pd-0,45%Cu/SiO ₂	4:1	6,37	0,91
3,0%Pd-3,0%Cu/SiO ₂	1:1,7	0	-

V_0 = velocidade específica inicial; FR_0 = frequência de rotação inicial

Os catalisadores Pd/SiO₂ apresentaram valores de FR_0 com um valor médio de 0,78 s⁻¹, o que permite constatar ser a reação de desidrogenação do C_6H_{12} efetivamente insensível à estrutura. Os catalisadores Pd/Nb₂O₅ apresentaram valores de FR_0 com um valor médio de 1,39 s⁻¹. Comparando os resultados da Tabela II pode-se verificar que existe um aumento do valor médio das frequências de rotação em torno de 80% quando da mudança dos suportes utilizados nos catalisadores, de sílica para nióbia; esta variação da FR_0 é um indicativo da existência de interação metal-suporte quando do emprego da Nb₂O₅. O fato da distribuição do d_p nos catalisadores suportados sobre

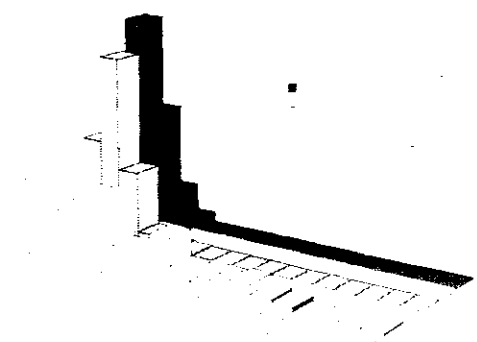


Figura 1: Distribuição do tamanho das partículas metálicas nos catalisadores

Nb₂O₅ ser bastante heterogênea poderia justificar a existência de interação metal-suporte nos catalisadores Pd-Nb-O, mesmo com valores de diâmetros médios das partículas altos. Experimentos realizados a 543K e 573K, para cálculo das energias de ativação (E_a) na reação de hidrogenação do C_4H_6 nos catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Nb₂O₅ foram realizados, sendo obtidos valores de E_a de 84 e 89 kJ/mol, respectivamente, o que confirma a discussão anterior.

Os resultados de hidrogenação do C_4H_6 sobre catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Cu-SiO₂ com partículas de 1000 Åm, obtidos a 543K e 573K, são apresentados na Tabela II. Os resultados mostram que a atividade catalítica dos catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Cu-SiO₂ não é influenciada pelo teor de Cu, o que indica que a atividade catalítica não é influenciada pela formação de partículas bimetalicas. Entretanto, a análise da FR₀ entre os catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Cu-SiO₂ permite evidenciar a existência de uma fraca existência de interação eletrônica entre Pd e Cu. Experimentos na faixa de 543K a 573K, para cálculo da E_a na reação de hidrogenação do C_4H_6 sobre catalisadores Pd-SiO₂ e Pd-Cu-SiO₂ foram realizados, sendo obtidos valores de 84 kJ/mol e de 89 kJ/mol, respectivamente, que indicariam a melhor justificativa da discussão anterior como sendo a da inexistência do efeito eletrônico.

A constatação de que a velocidade específica e o número de sítios de Pd diminuem com o aumento do teor de Cu, mantendo-se a FR₀ invariável, é um indicio da formação de partículas bimetalicas com enriquecimento superficial de Cu quando dos tratamentos térmicos, ou seja, com a diluição dos átomos de Pd superficiais pelo Cu. Tal hipótese é corroborada pelo comportamento do catalisador 3%Pd-3%Cu-SiO₂, cujas ausências de sítios de adsorção e de atividade catalítica podem ser justificadas pelo predomínio maciço do Cu na composição superficial, o que está de acordo com Renouprez et al. [9].

Os resultados da reação de hidrogenação do C_4H_6 , realizada a 278K, são apresentados na Tabela III. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial em termos de C_4H_6 , convertido (V_0), a frequência de rotação inicial (FR₀) calculada pela relação V_0/Y_0 , as seletividades para a hidrogenação parcial e produção de 1-buteno e a razão trans-2-buteno cis-2-buteno.

Tabela III: Desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, a 278K.

Catalisador	Razão atômica Pd:Cu	$V_0 \cdot 10^{18}$ (moléc. C_4H_6 /s.g _{cat})	FR ₀ (s ⁻¹)	S _{ap} (%)	S _{1-but} (%)	t.c
0,5%Pd/SiO ₂	-	0,20	0,03	100	50	1,56
2,0%Pd/SiO ₂	-	7,35	0,38	100	63	6,88
3,0%Pd/SiO ₂	-	28,10	1,30	84	39	3,14
5,0%Pd/SiO ₂	-	61,86	1,92	79	22	2,25
3,0%Pd/Nb ₂ O ₅	-	3,79	0,46	88	41	4,04
3,0%Pd-0,18%Cu-SiO ₂	10/1	10,08	1,12	100	64	7,13
3,0%Pd-0,22%Cu-SiO ₂	8/1	7,01	0,76	100	65	6,38
3,0%Pd-0,45%Cu-SiO ₂	4/1	2,54	0,36	100	66	6,82
3,0%Pd-3,0%Cu-SiO ₂	1/1,7	0	-	0	0	-

V_0 = velocidade específica inicial; FR₀ = frequência de rotação inicial; S_{ap} = seletividade para a hidrogenação parcial; S_{1-but} = seletividade de produção de 1-buteno; t.c = razão trans-2-buteno/cis-2-buteno

Assim como na reação de desidrogenação do C_4H_6 , o catalisador 3%Cu-SiO₂ não apresentou qualquer atividade na reação de hidrogenação do C_4H_6 . Os resultados de FR₀ dos catalisadores Pd-SiO₂ indicam ser esta reação sensível a estrutura. A atividade na reação de hidrogenação do C_4H_6 é influenciada pela dispersão da fase metálica dos catalisadores Pd-SiO₂, ao contrário do que ocorre na reação de desidrogenação do C_4H_6 . Este resultado está de acordo com a maioria dos trabalhos na literatura [11, 14]. Outro fato constatado é que, no caso dos catalisadores bimetalicos, à medida que a razão atômica Pd:Cu diminui, o valor de FR₀ também decresce, fato esse que pode ser atribuído novamente ao efeito diluente das partículas superficiais de Pd pelo Cu, já que este

