



Reações de desidrogenação do cicloexano e hidrogenação do 1,3-butadieno sobre catalisadores Pd/SiO₂ e Pd-Cu/SiO₂.

Cramer V. Gomes¹, David dos S. Cunha², Marivone N. S. C. Roma¹ e Gilberto M. da Cruz¹

¹ Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena – SP, tel./fax: (12) 553-3224, e-mail: cramer@zipmail.com.br; marivone@dequi.fcenquil.br; gmarques@dequi.fcenquil.br

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório de Combustão e Propulsão, Cachoeira Paulista – SP, e-mail: david@lcp.inpe.br

Resumo-Abstract

Catalisadores Pd-Cu/SiO₂, com teor de paládio fixo em 3%, em massa, e razões atômicas entre 10/1 e 1/1,7, e Pd/SiO₂ com teores variáveis entre 0,5 e 5,0%, em massa, foram preparados a partir de cloretos de Pd e de Cu. O método de impregnação foi o incipiente. Os materiais, após caracterização, foram avaliados nas reações de desidrogenação do C₆H₁₂ e hidrogenação do C₄H₆. Os resultados obtidos com a reação de desidrogenação do C₆H₁₂ mostraram que a adição de cobre causa a diluição do paládio na superfície das partículas metálicas, diminuindo assim a capacidade catalítica dos sistemas bimetálicos por um efeito geométrico. A inexistência de caráter eletrônico entre Pd e Cu pôde ser confirmada pelos resultados de frequência de rotação e energia de ativação, que permaneceram as mesmas tanto com Pd/SiO₂ como com Pd-Cu/SiO₂. A hidrogenação do C₄H₆ mostrou-se sensível à estrutura do paládio e o efeito da adição de teores crescentes de Cu foi o de diminuir a atividade dos catalisadores bimetálicos, favorecendo no entanto a seletividade para a hidrogenação parcial, o que confirma a diluição do Pd pelo Cu na superfície das partículas.

Catalysts Pd-Cu/SiO₂, with fixed content of 3% Pd (w/w), and atomic ratios between 10/1 and 1/1,7, and Pd/SiO₂ with contents between 0,5 and 5,0% (w/w), were prepared with Pd and Cu chlorides by incipient wetness method. After characterization, the materials were tested with C₆H₁₂ dehydrogenation and C₄H₆ hydrogenation reactions. The results in the C₆H₁₂ dehydrogenation showed that the Cu addition cause the dilution of palladium on the surface of metal particles, with diminution of the catalytic capacity of these bimetallic systems by the geometric effect. The inexistence of interaction Pd-Cu by an electronic character can be confirmed for the results of turnover number and activation energy, which remained at the same with Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂. The C₄H₆ hydrogenation was sensitive to the Pd structure, and the effect of addition of higher Cu contents lead to the diminution of the bimetallic catalysts activity, favoring nevertheless the selectivity to partial hydrogenation, the that confirmed the dilution of the Pd by Cu on the surface of the metal particles.

Introdução

Catalisadores bimetálicos suportados formados com metais do Grupo VIII e Grupo IB têm sido freqüentemente objeto de estudo nos últimos anos. A associação destes dois metais proporciona um comportamento catalítico distinto daquele dos metais isolados em diversas reações industriais de interesse.

O paládio tem sido tradicionalmente utilizado em catalisadores empregados em uma gama de reações de alto interesse industrial, tais como hidrogenação⁽¹⁾, oxidação⁽²⁾, reforma. O papel do metal inativo nos catalisadores Pd-Cu suportados tem sido abordado em diversos trabalhos⁽³⁻¹⁴⁾.

Leon & Vannice^(3,4) estudaram a influência do Cu nos sistemas Pd-Cu/SiO₂. Os autores utilizaram razões atômicas Pd/Cu entre 0,73/1 e 2,94/1, para teor de paládio igual a 1,23%Pd e entre 0,36/1 e 1,38/1, para teor de paládio de 2,48%Pd. Análises de quimissorção de CO e H₂ mostraram que catalisadores monometálicos Cu/SiO₂, com teores de 0,5% e 4,32%, em massa, tiveram capacidade de adsorção nula e que nos sistemas bimetálicos o aumento do teor de Cu levou a uma diminuição da capacidade adsorptiva destes materiais. Os autores observaram uma grande diminuição na atividade catalítica na reação de hidrogenação do C₆H₆ quando o cobre foi adicionado aos catalisadores. Tal fenômeno também foi observado por Furlong et al.⁽⁵⁾, com

catalisadores Pd-Cu/Al₂O₃ apresentando razões atômicas Pd/Cu iguais a 1/2, 1/1 e 5/1.

Batista et al. ^(6, 7), ao caracterizarem por EXAFS catalisadores Pd-Cu/γ-Al₂O₃, com diferentes razões atômicas (2/1, 1/1, 1/2), observaram nos catalisadores ligações diretas Pd-Cu, o que indica a formação de partículas bimetálicas.

Béguin et al. ⁽⁸⁾ investigaram catalisadores Pd-Cu/MgAl₂O₄ com razões atômicas Pd/Cu entre 0,43/1 e 0,82/1, analisando-os por infravermelho de CO adsorvido e por quimissorção de H₂, e imputaram as grandes diferenças de atividade dos catalisadores na reação de combustão do CH₄ a um efeito de diluição do Pd causada pelo Cu, sendo que a composição das partículas bimetálicas seria heterogênea, com a superfície enriquecida em cobre. Tal hipótese é concordante com aquela formulada por Nosova et al. ⁽⁹⁾, os quais caracterizaram catalisadores Pd-Cu/Al₂O₃ com razão atômica Pd/Cu igual a 1/1 por espectrometria de infravermelho de CO adsorvido e por XPS.

Idêntica conclusão foi formulada por Renouprez et al. ⁽¹⁰⁾, que caracterizaram catalisadores Pd-Cu/SiO₂ com razões atômicas Pd/Cu iguais a 5/1, 0,85/1 e 1/2 por adsorção de CO acompanhada por espectroscopia no infravermelho.

Lianos et al. ⁽¹¹⁾ caracterizaram a estrutura superficial de uma liga Pd-Cu comercial, por espectrometria eletrônica Auger, e a empregaram na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, em fase gasosa. Cristais de paládio também foram avaliados para auxiliar no estudo da influência do cobre presente na liga. O aumento da atividade das ligas Pd-Cu na reação em estudo, quando relacionado à atividade do paládio, foi justificada por um efeito eletrônico entre os átomos de Pd e Cu, que mudaria as propriedades de adsorção do paládio e teria maior influência que um efeito geométrico, este também presente devido ao recobrimento parcial do paládio.

Noronha & Schmal ⁽¹²⁾ prepararam catalisadores bimetálicos Pd-Cu suportados sobre nióbia e sílica mantendo o teor metálico de Pd em torno de 2%, e razões atômicas Pd/Cu entre 6/1 e 1/6. Segundo os autores, a adição de um segundo metal ao catalisador monometálico leva a mudanças importantes nas propriedades catalíticas e adsorptivas. Análises por redução a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos sugeriram a existência de interação entre paládio e cobre. Esta hipótese foi confirmada pelas análises de espectroscopia no infravermelho do CO adsorvido e de quimissorção de hidrogênio, que indicaram a existência de interação metal-metal entre Pd e Cu causada por efeitos geométrico e eletrônico. Segundo os autores, a importância relativa a ambos os efeitos é difícil de ser quantificada.

Pereira et al. ⁽¹³⁾ estudaram catalisadores de Pd-Cu/Nb₂O₅ com teores de Pd em torno de 1% e razões atômicas Pd/Cu iguais a 1/2 e 1/5. Os materiais foram

testados na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno. Resultados de quimissorção mostraram uma diminuição drástica de H₂ quimissorvido evidenciando a formação de partículas bimetálicas. Foi observado uma diminuição da frequência de rotação (FR₀) com a adição de cobre e o aumento do teor deste metal, o que foi explicado pelos autores como sendo devido a existência de interação metal-metal causada por um efeito geométrico. Todavia, os aumentos da seletividade a 1-buteno e da razão t-2-buteno/c-2-buteno provocada pela adição do Cu não poderiam ser explicados apenas por um efeito geométrico, indicando uma modificação da estrutura eletrônica do paládio provocada pelo cobre.

Constata-se que a interação entre os metais nos catalisadores Pd-Cu ainda é muito discutida, ora sendo atribuída preferencialmente a um efeito de diluição (geométrico) ora a um efeito eletrônico ou a ambos sem que se quantifique a importância relativa a cada efeito. Esta incerteza, aliada ao fato de que a literatura apresenta razões Pd/Cu em sua maioria baixas, levam ao objetivo desde trabalho, que é aprofundar o estudo da existência de interação metal-metal nos sistemas Pd-Cu/SiO₂, mas com o emprego de altas razões atômicas Pd/Cu, em presença de uma reação sensível e de uma reação insensível à estrutura.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores bimetálicos 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. Catalisadores Pd/SiO₂, com teores entre 0,5 e 5,0%, e 3%Cu/SiO₂ também foram preparados pelo método de impregnação incipiente. O suporte utilizado foi a sílica Aerosil 200 da Degussa, cuja área superficial específica é de 200 m²/g. Os sais precursores foram PdCl₂ (Aldrich, 99% p.a.) e CuCl₂.2H₂O (Merck, 99% p.a.). Após impregnação, os materiais foram secados em fluxo de ar sintético a 373K por 2 horas e em seguida aquecidos até 573K sob fluxo de nitrogênio. Nesta temperatura, os materiais foram reduzidos em fluxo de hidrogênio por 2 etapas de 2 horas, a fim de evitar a heterogeneidade das partículas devida a uma redução irregular provocada por problemas de difusão do gás redutor. Após a primeira etapa de redução, os sólidos foram resfriados até a temperatura ambiente em fluxo de nitrogênio, apassivados em fluxo de uma mistura gasosa contendo 2% de oxigênio em nitrogênio por ½ hora, macerados e remisturados. Então foram aquecidos sob nitrogênio até a temperatura de 573K e reduzidos sob fluxo de hidrogênio por mais 2 horas. No final desta segunda etapa de redução, os catalisadores foram resfriados até a temperatura ambiente e sofreram novamente tratamento de passivação por ½ hora.

Caracterização dos Catalisadores

Análises de descloração realizadas por condutivimetria durante os tratamentos térmicos mostraram a inexistência de cloro residual. Análises por espectrometria de absorção atômica, realizadas em um espectrômetro de modelo Aanalyst 800 da PerkinElmer, mostraram que os teores reais dos catalisadores tiveram um desvio em torno de 10% dos teores nominais, como pode ser observado na Tabela 1.

A quantidade de H₂ quimissorvida por unidade de massa de catalisador foi determinada pela técnica de volumetria de hidrogênio. Os materiais receberam tratamentos de pré-ativação, sobre fluxo de hidrogênio a 573K por 3 horas, e limpeza, sobre vácuo a 573K por 1 hora, após o que as amostras foram analisadas a 70°C e a pressões menores que 80 torr, a fim de evitar-se o fenômeno de formação de hidreto de paládio. Para esta técnica foi utilizado um aparelho volumétrico estático convencional pertencente ao Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE.

A distribuição dos tamanhos dos cristallitos 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. (14). 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.

Avaliação Catalítica

A reação de desidrogenação do cicloexano, conhecida como insensível à estrutura, foi conduzida em fase gasosa, à temperatura de 573K e a pressão atmosférica em um microreator dinâmico diferencial. A mistura reacional gasosa foi constituída por 52,6 torr de C₆H₁₂ em H₂. A pressão parcial do C₆H₁₂ foi mantida constante por meio de um saturador mantido a 12°C. As condições de trabalho utilizadas foram aquelas que permitiram manter os resultados das conversões do C₆H₁₂ em até 10%, de forma que a reação fosse conduzida na ausência de problemas difusionais. Antes da reação, os catalisadores foram submetidos a ativação sob fluxo de H₂ a 573K durante duas horas. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa.

A reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, conhecida como sensível à estrutura, foi conduzida em fase gasosa, à temperatura de 278K mantida constante por meio da circulação de fluido refrigerante proveniente de um banho termostatizado. A reação foi efetuada a pressão atmosférica em um microreator dinâmico diferencial. A mistura reacional gasosa foi constituída por 5% de 1,3-butadieno + 5% de H₂ + 90% de N₂, em volume. A massa da amostra, entre 4 e 10mg, e o fluxo da mistura reacional, igual a 200 cm³/min, foram as condições de

trabalho utilizadas que permitiram manter os resultados das conversões do 1,3-butadieno em até 10%, visando anular os efeitos que poderiam ser causados por problemas difusionais. Antes da reação, os catalisadores foram submetidos a ativação sob fluxo de H₂ a 573K durante duas horas. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por quimissorção de hidrogênio e MET são apresentados na Tabela 1, sendo eles a quantidade de hidrogênio quimissorvido por unidade de massa de catalisador (η_{ads}), o número específico de átomos expostos de Pd (Y), a fração exposta de Pd e de Pd-Cu ou dispersão metálica (D) e o diâmetro médio das partículas metálicas (\bar{d}_p).

Tabela 1 – Caracterização dos catalisadores por quimissorção de hidrogênio e por MET.

Catalisador	R _{Pd/Cu}	%Pd/Cu reais	η_{ads}	Y. (10 ⁻¹⁸)	D (%)	\bar{d}_p (nm)
0,5%Pd	-	0,45 / -	6,34	7,64	33 ^(a)	3 ^(a)
2,0%Pd	-	1,92 / -	16,19	19,50	20 ^(a)	5 ^(a)
3,0%Pd	-	2,73 / -	18,00	21,68	14 ^(a)	7 ^(a)
5,0%Pd	-	4,66 / -	26,73	32,2	12 ^(a)	8 ^(a)
3,0%Cu	-	2,77 / -	0	0	0	-
3,0%Pd-0,18%Cu	10/1	2,79/0,17	7,48	9,01	5 ^(b)	20 ^(b)
3,0%Pd-0,22%Cu	8/1	2,75/0,22	7,62	9,18	6 ^(b)	17 ^(b)
3,0%Pd-0,45%Cu	4/1	2,60/0,45	5,79	6,97	4 ^(b)	24 ^(b)
3,0%Pd-3,0%Cu	1/1,7	2,79/3,06	0	0	3 ^(b)	30 ^(b)

R_{Pd/Cu} = razão atômica Pd/Cu; η_{ads} = $\mu\text{moles de H}_2$ quimissorvido por grama de catalisador; Y = número de átomos de Pd expostos por grama de catalisador; D = fração exposta de Pd^(a) e Pd-Cu^(b) ou dispersão metálica (D = 100/ \bar{d}_p); \bar{d}_p = diâmetro médio das partículas metálicas, obtido por quimissorção de H₂^(a) e MET^(b).

Constata-se que a dispersão do paládio diminui à medida que o teor metálico nos catalisadores Pd/SiO₂ aumenta. Pode-se observar, ainda, que o catalisador de Cu suportado não apresentou qualquer capacidade de quimissorção de hidrogênio, o que é concordante com a literatura^(3, 4, 15).

Os resultados referentes aos catalisadores bimetálicos mostram que a quantidade de hidrogênio quimissorvido diminui à medida que a razão atômica Pd/Cu se reduz. A Figura 1 mostra a diminuição da quantidade de hidrogênio quimissorvido com o aumento do teor de cobre nos sistemas bimetálicos, sendo que a hipótese de que o paládio e o cobre estejam segregados nos catalisadores pode ser eliminada já que o catalisador 3%Pd-3%Cu/SiO₂ não apresentou qualquer quimissorção de H₂. Segundo Noronha & Schmal⁽¹²⁾ e Leon & Vannice^(3, 4), o comportamento apresentado na Figura 1, o de diminuição da capacidade quimissorptiva com o

aumento do teor de cobre nos sistemas bimetálicos, evidencia a formação de partículas bimetálicas no catalisador.

Foi constatado por microscopia eletrônica de transmissão que os catalisadores Pd/SiO₂ apresentam a maioria das partículas (82% em média) com diâmetro de até 6 nm. Os catalisadores bimetálicos apresentam uma grande heterogeneidade de dimensão de partículas, sendo observado, por exemplo, no catalisador 3%Pd-3%Cu/SiO₂ partículas até o diâmetro de 85 nm coexistindo com 57% de partículas com diâmetros de até 6 nm. Assim, pode-se imputar o aumento e maior heterogeneidade dos tamanhos de partícula nos catalisadores bimetálicos à presença de cobre. O fato do catalisador 3%Pd-3%Cu/SiO₂ não apresentar qualquer capacidade de adsorver hidrogênio é um indício de que parte da superfície dos catalisadores bimetálicos esteja ocupada por Cu, sendo que no caso específico do catalisador citado tal recobrimento seria completo.

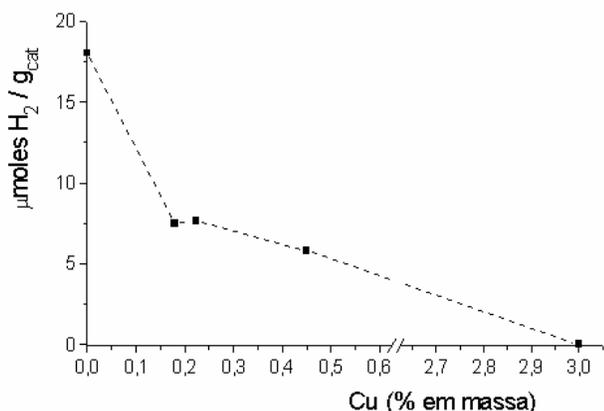


Figura 1 – Evolução da capacidade quimissorptiva de hidrogênio em função do teor de cobre em catalisadores 3%Pd-x%Cu/SiO₂.

Os resultados da reação de desidrogenação do cicloexano, a 573K, são apresentados na Tabela 2. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial (V_0) e a frequência de rotação inicial (FR_0), calculada pela relação V_0/Y .

Os catalisadores Pd/SiO₂ apresentaram valores de frequência de rotação entre 0,74 s⁻¹ e 0,82 s⁻¹, o que permite obter um valor médio de 0,78 s⁻¹. Estes resultados de FR_0 permitem constatar ser a reação de desidrogenação do cicloexano efetivamente insensível à estrutura, como pode ser observado na Figura 2.

A Figura 3 apresenta os resultados de velocidade específica inicial (V_0) em função do teor de cobre no catalisador. Comparando-se os valores de V_0 relativos aos catalisadores bimetálicos com aqueles correspondentes aos monometálicos constata-se uma interferência negativa do segundo metal, o Cu, que não apresenta qualquer atividade nesta reação. Estes resultados concordam com aqueles obtidos pela técnica de quimissorção de H₂,

mostrando que à medida que é diminuída a razão atômica Pd/Cu, a quantidade de hidrogênio quimissorvido decresce.

Tabela 2 – Desempenho dos catalisadores suportados na reação de desidrogenação do C₆H₁₂, a 573K.

Catalisador	R _{Pd/Cu}	V ₀ × (10 ⁻¹⁸) (moléc. C ₆ H ₆ /s.g _{cat})	FR ₀ (s ⁻¹)
0,5%Pd	-	5,85	0,77
2%Pd	-	14,49	0,74
3%Pd	-	17,58	0,81
5%Pd	-	26,44	0,82
3%Cu	-	0	-
3%Pd-0,18%Cu	10/1	9,81	1,09
3%Pd-0,22%Cu	8/1	8,48	0,92
3%Pd-0,45%Cu	4/1	6,37	0,91
3%Pd-3%Cu	1/1,7	0	-

R_{Pd/Cu} = razão atômica Pd/Cu; V₀ = velocidade específica inicial; FR₀ = frequência de rotação inicial.

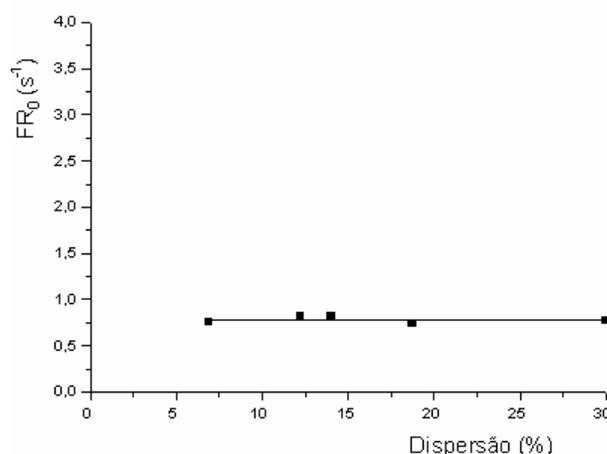


Figura 2 – Frequência de rotação da reação de desidrogenação do cicloexano, a 573K, em função da dispersão metálica nos catalisadores Pd/SiO₂.

Com os catalisadores bimetálicos foram obtidos valores de frequência de rotação entre 0,91 s⁻¹ e 1,09 s⁻¹ com um valor médio de 0,97 s⁻¹ (Tabela 2). A diferença do valor médio de FR_0 entre os catalisadores mono e bimetálicos permite evidenciar a inexistência ou muito fraca existência de interação de caráter eletrônico entre o paládio e o cobre. Experimentos na faixa de 543K a 573K, para cálculo das energias de ativação na desidrogenação do C₆H₁₂ 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.

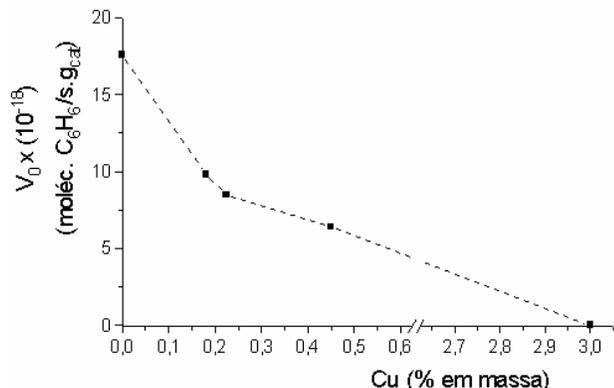


Figura 3 – Evolução da velocidade específica inicial, na reação de desidrogenação do cicloexano, em função do teor de cobre em catalisadores 3%Pd-x%Cu/SiO₂.

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 FR_0 invariável (Figuras 1 e 3), é um indício da formação de partículas bimetálicas com enriquecimento superficial de Cu quando dos tratamentos térmicos, ou seja, com a diluição dos átomos de Pd superficiais pelo Cu (interação metal-metal por efeito geométrico). 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. (10).

Os resultados da reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, a 278K, são apresentados na Tabela 3. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial em termos de 1,3-butadieno convertido (V_0) e a frequência de rotação inicial (FR_0), calculada pela relação V_0/Y .

Os resultados de frequência de rotação dos catalisadores monometálicos suportados sobre sílica indicam ser esta reação sensível à estrutura, o que está de acordo com a maioria dos trabalhos na literatura (13, 16). De fato, a Figura 4 demonstra claramente que a atividade nesta reação é influenciada pela dispersão da fase metálica dos catalisadores Pd/SiO₂, ao contrário do que ocorre na reação de desidrogenação do cicloexano.

Assim como na reação de desidrogenação do cicloexano, o catalisador 3%Cu/SiO₂ não apresentou qualquer atividade na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno.

Outro fato constatado é que, no caso dos catalisadores bimetálicos, à medida que a razão atômica Pd/Cu diminui, o valor de FR_0 também decresce, fato esse que pode ser atribuído tanto a própria sensibilidade à estrutura

quanto ao efeito diluente das partículas superficiais de Pd pelo Cu, já que este teve a tendência de migrar para a superfície das partículas bimetálicas quando do tratamento térmico na preparação, a ponto dos materiais 3%Pd-3%Cu apresentarem atividade nula. A diminuição de FR_0 com a diminuição da razão atômica Pd/Cu também foi observada por Pereira et al. (13), que estudaram essa reação sobre catalisadores Pd-Cu/Nb₂O₅ reduzidos a 573K.

Tabela 3 – Desempenho dos catalisadores suportados na reação de hidrogenação do C₄H₆, a 278K.

Catalisador	$R_{Pd/Cu}$	$V_0 \times 10^{18}$ (moléc. C ₄ H ₆ /s.g _{cat})	FR_0 (s ⁻¹)
0,5%Pd	-	0,20	0,03
2%Pd	-	7,35	0,38
3%Pd	-	28,10	1,30
5%Pd	-	61,86	1,92
3%Cu	-	0	-
3%Pd-0,18%Cu	10/1	10,08	1,12
3%Pd-0,22%Cu	8/1	7,01	0,76
3%Pd-0,45%Cu	4/1	2,54	0,36
3%Pd-3%Cu	1/1,7	0	-

$R_{Pd/Cu}$ = razão atômica Pd/Cu; V_0 = velocidade específica inicial; FR_0 = frequência de rotação inicial

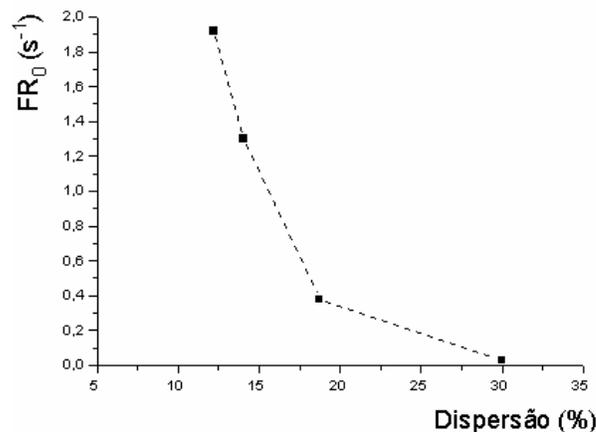


Figura 4 – Frequência de rotação da reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, a 278K, em função da dispersão metálica nos catalisadores Pd/SiO₂.

A Tabela 4 apresenta os resultados de seletividade na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, a 278K. Novamente os resultados referentes aos produtos de hidrogenação obtidos sobre os catalisadores monometálicos suportados sobre sílica indicam ser a

reação em estudo sensível à estrutura, já que tanto a seletividade para a hidrogenação parcial quanto a razão trans-2-buteno/cis-2-buteno (razão t/c) são alteradas com a mudança da dispersão metálica. A seletividade para hidrogenação total é favorecida pelo aumento do tamanho das partículas metálicas.

Tabela 4 – Seletividade na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno, a 278K.

Catalisador	R _{Pd/Cu}	S _{hp} (%)	S _{1-bute} (%)	t/c
0,5%Pd	-	100	50	1,56
2%Pd	-	100	63	6,88
3%Pd	-	84	39	3,14
5%Pd	-	79	22	2,25
3%Cu	-	0	0	-
3%Pd-0,18%Cu	10/1	100	64	7,13
3%Pd-0,22%Cu	8/1	100	65	6,38
3%Pd-0,45%Cu	4/1	100	66	6,82
3%Pd-3%Cu	1/1,7	0	0	-

R_{Pd/Cu} = razão atômica Pd/Cu; S_{hp} = seletividade para a hidrogenação parcial; S_{1-bute} = seletividade de produção de 1-buteno; t/c = razão trans-2-buteno/cis-2-buteno.

O catalisador 3%Pd apresentou seletividade para hidrogenação total de 16%, enquanto que tal hidrogenação total não foi observada sobre catalisadores bimetalicos. Tal comportamento poderia ser atribuído à presença do Cu, o qual estaria modificando o número de átomos contíguos de Pd na superfície dos materiais, chegando até a eliminar a existência de sítios ativos quando a razão atômica Pd/Cu é 1/1,7. Nestes sistemas bimetalicos, independentemente da razão atômica Pd/Cu entre 10/1 e 4/1, a seletividade para hidrogenação parcial foi de 100%, aquela para a produção de 1-buteno permaneceu constante em 65% e a razão média trans-2-buteno/cis-2-buteno foi igual a 6,5.

Pode-se supor, à luz destes resultados, que para razões atômicas Pd/Cu iguais ou superiores a 4/1 já ocorre a formação de partículas bimetalicas com composição superficial Pd/Cu diferenciada. Já para a razão atômica Pd/Cu 1/1,7, o teor de cobre é tão elevado que na superfície das partículas bimetalicas só há praticamente a presença de cobre, o que inativa o catalisador nas duas reações em estudo.

Conclusões

Constata-se que em sistemas Pd-Cu/SiO₂ ocorre a formação de partículas bimetalicas com o enriquecimento superficial de Cu e que o efeito da adição deste sobre as propriedades adsorptivas e catalíticas do paládio é devido a diluição e/ou recobrimento do paládio pelo cobre.

Além disso, o emprego de razões atômicas Pd/Cu baixas, tal como 1/1,7, mostra-se inadequado, já que ocorre um recobrimento maciço do metal ativo pelo metal inativo cobre, o que leva à inexistência de adsorção irreversível de hidrogênio e a uma desativação completa dos materiais bimetalicos.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro concedido para a execução deste trabalho.

Ao Dr. Pedro K. Kiyohara e a Eng^a. Simone Perche de Toledo (IF/USP), pelas análises por microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Hélcio José Izário Filho (Dequi/Faenquil), pelas análises por espectrometria de absorção atômica.

Referências Bibliográficas

1. Brayner, R.; Viau, G.; Cruz, G.M.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F.; Bozon-Verduraz, F.; *Cat. Today*, **57**, p. 187, 2000.
2. Reyes, P.; Figueroa, A.; Pecchi, G.; Fierro, J.L.G.; *Cat. Today*, **62**, p. 209, 2000.
3. Leon Y Leon, C.A.; Vannice, M.A.; *Appl. Catal. A*, **69**, p. 291, 1991.
4. Leon Y Leon, C. A.; Vannice, M.A.; *Appl. Catal. A*, **69**, p. 305, 1991.
5. Furlong, B.K.; Hightower, J.W.; Chan, T.Y.-L.; Sarkany, A.; Gucci, L.; *Appl. Catal. A*, **117**, p. 41, 1994.
6. Batista, J.; Pintar, A.; Gomilšek, J.P.; Kodre, A.; Bornette, F.; *Appl. Catal. A*, **217**, p. 55, 2001.
7. Batista, J.; Pintar, A.; Mandrino, D.; Jenko, M.; Martin, V.; *Appl. Catal. A*, **206**, p. 113, 2001.
8. Béguin, B.; Garbowski, E.; Peter, S.D.; Primet, M.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59(2)**, p. 253, 1996.
9. Nosova, L.V.; Kalinkin, A.V.; Paukshtis, E.A.; Talsi, E.P.; Ryndin, Yu. A.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **53(1)**, p. 139, 1994.
10. Renouprez, A.; Lebas, K.; Bergeret, G.; *J. of Molecular Catalysis A*, **120**, p. 217, 1997.
11. Lianos, L.; Debaugé, Y.; Massardier, J.; Jugnet, Y.; Bertolini, J. C.; *Cat. Letters*, **44**, p. 211, 1997.
12. Noronha, F.B.; Schmal, M.; *Appl. Catalysis*, **78**, p. 125, 1991.
13. Pereira, M.M.; Noronha, F.B.; Schmal, M.; *Cat. Today*, **16**, p. 407, 1993.
14. Roma, M.N.S.C.; Cunha, D.S.; Cruz, G.M.; Cobo, A.J.G.; *Braz. J. of Chem. Eng.*, **17**, p. 937, 2000.
15. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogênea*, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1^a ed., 1989.
16. Tardy, B.; Noupa, C.; Leclercq, C.; Bertolini, J.C.; Hoareau, A.; Treilleux, M.; Faure, J. P.; Nihoul, G.; *J. Catalysis*, **129**, p. 1, 1991.