



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO E QUÍMICA**

**FRANCISCO XAVIER JULIÃO DE JESUS**

**INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS NA  
TIOTOLERÂNCIA DE CATALISADORES Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
MODIFICADOS COM Pr, USADOS NA REAÇÃO DE  
HIDROGENAÇÃO DA TETRALINA.**

**Salvador-BA  
2011**

**FRANCISCO XAVIER JULIÃO DE JESUS**

**INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS NA  
TOLERÂNCIA DE CATALISADORES Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
MODIFICADOS COM Pr, USADOS NA REAÇÃO DE  
HIDROGENAÇÃO DA TETRALINA.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal Bahia (IQ-UFBA), como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

**Salvador-BA  
2011**

Sistema de Bibliotecas da IQ/UFBA

Jesus, Francisco Xavier Julião de.

Influência das propriedades eletrônicas na tiotolerância de catalisadores Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modificados com Pr, usados na reação de hidrogenação da tetralina / Francisco Xavier Julião de Jesus. - 2011.

120 f. : il.

Orientadora: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2011.

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Catalisadores de platina. 4. Catalisadores de paládio. I. Sales, Emerson Andrade. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 544.47  
CDU – 541.395

## MENSAGEM

### Quase

*Ainda pior que a convicção do não e a incerteza do talvez é a desilusão de um quase. É o quase que me incomoda, que me entristece, que me mata trazendo tudo que poderia ter sido e não foi. Quem quase ganhou ainda joga, quem quase passou ainda estuda, quem quase morreu está vivo, quem quase amou não amou. Basta pensar nas oportunidades que escaparam pelos dedos, nas chances que se perdem por medo, nas idéias que nunca sairão do papel por essa maldita mania de viver no outono. Pergunto-me, às vezes, o que nos leva a escolher uma vida morna; ou melhor não me pergunto, contesto. A resposta eu sei de cór, está estampada na distância e frieza dos sorrisos, na frouxidão dos abraços, na indiferença do "Bom dia", quase que sussurrados. Sobra covardia e falta coragem até pra ser feliz. A paixão queima, o amor enlouquece, o desejo trai. Talvez esses fossem bons motivos para decidir entre a alegria e a dor, sentir o nada, mas não são. Se a virtude estivesse mesmo no meio termo, o mar não teria ondas, os dias seriam nublados e o arco-íris em tons de cinza. O nada não ilumina, não inspira, não aflige nem acalma, apenas amplia o vazio que cada um traz dentro de si. Não é que fé mova montanhas, nem que todas as estrelas estejam ao alcance, para as coisas que não podem ser mudadas resta-nos somente paciência, porém, preferir a derrota prévia à dúvida da vitória é desperdiçar a oportunidade de merecer. Pros erros há perdão; pros fracassos, chance; pros amores impossíveis, tempo. De nada adianta cercar um coração vazio ou economizar alma. Um romance cujo fim é instantâneo ou indolor não é romance. Não deixe que a saudade sufoque que a rotina acomode que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.*

**Luís Fernando Veríssimo.**

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha mãe, Hilda Julião de Jesus, exemplo vivo de força, coragem e amor ao próximo. Meu eterno espelho.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por minha existência, e todas as experiências a mim concedidas.

A minha esposa Adriana pelo amor, carinho, compreensão e apoio incondicional.

A minha família por minha formação, competências pessoais e por todo incentivo na busca do crescimento.

Ao meu orientador Dr. Emerson Andrade Sales por seu prazer em ensinar, e pelo seu companheirismo contribuindo significativamente para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus queridos amigos do laboratório Fabiano, Denise e Rosana, pela troca de informações e os bons momentos desfrutados em suas companhias, além de todo apoio e incentivo.

Aos professores da UFBA, que contribuíram com seus ensinamentos, abrindo caminhos para o meu sucesso profissional e capacitação para o mercado de trabalho.

Ao Programa da Pós-Graduação em Química da UFBA pela oportunidade e apoio para a realização e desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que de alguma forma contribuíram para direta ou indiretamente realização de trabalho, com incentivo e muito carinho.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

O presente trabalho investigou os efeitos das propriedades eletrônicas em catalisadores a base de Pd e Pt suportados em alumina modificada com o terra rara praseodímio, avaliando sua atividade e tolerância a compostos de enxofre na reação de hidrogenação de aromáticos. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação difusional, caracterizados por FRX, DRX, DRS-UV-Vis, XPS e TPD de aminas e testados na reação de hidrogenação da tetralina, na presença de tiofeno, além da realização de um estudo termodinâmico da reação. Os testes catalíticos foram realizados em um sistema micro-catalítico pulsado. Os resultados mostraram que o catalisador Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr apresentou uma elevada tolerância ao tiofeno, devido a combinação dos seguintes efeitos: (i) a modificação do suporte com praseodímio, que favoreceu uma interação metal-suporte capaz de diminuir a força de ligação metal-adsorvato e favorecer as interações eletrônicas intermetálicas; (ii) o efeito sinérgico a adição de um segundo metal, paládio, em conjunto com a adição do modificador promovendo transferências eletrônicas do tipo Pt→Pd, Pt→Pr e Pd→Pr; (iii) a migração do paládio para superfície catalítica, considerando que o paládio apresenta uma maior resistência ao envenenamento por compostos sulfurados. Através do estudo da seletividade também foi verificado que as propriedades do paládio foram mais efetivas para os catalisadores bimetalicos, o qual favoreceu a formação do isômero trans-decalina. Também pode-se observar, através da relação trans/cis-decalina (estável), que o sistema bimetalico Pt-Pd sofreu pouca influência nas suas propriedades eletrônicas com a adição contínua do veneno. O sistema em estudo mostrou um efeito de conjunto, pois o catalisador Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr apresentou pouca sensibilidade ao envenenamento por enxofre e uma atividade moderada, para concentrações do veneno até 2500 ppm de tiofeno, mostrando-se um catalisador robusto para aplicação em processos de hidrotratamento .

**Palavras-chave:** Tiotolerância, propriedades eletrônicas, catalisadores bimetalicos (Pt-Pd).

## ABSTRACT

This study investigated the effects of the electronic properties of catalysts based on Pd and Pt supported on alumina modified with rare earth praseodymium, assessing their activity and tolerance to sulfur compounds in catalytic hydrogenation of aromatics. The catalysts were prepared by diffusion impregnation method, characterized by XRF, XRD, DRS-UV-Vis, XPS and TPD of amines and tested in the hydrogenation reaction of tetralin in the presence of thiophene, in addition to holding a thermodynamic study of the reaction. The catalytic tests were carried out in a pulsed micro-catalytic. The results showed that the catalyst Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr had a high tolerance to thiophene, due to the combination of the following purposes: (i) modification of support with praseodymium, which favored a metal-support interaction can decrease the force metal-adsorbate interaction and encourage electronic intermetallic; (ii) the synergistic effect of adding a second metal, palladium, together with the addition of the modifier promoting electronic transfers of the type Pt → Pd, Pt and Pd → Pr → Pr; (iii) the migration of palladium for the catalytic surface, whereas the palladium has a greater resistance to poisoning by sulfur compounds. Through the study of selectivity was also verified that the properties of palladium were more effective for the bimetallic catalysts, which favored the formation of the isomer trans-decalin. It can also be observed through the ratio trans / cis-decalin (stable), the bimetallic Pt-Pd has little influence on their electronic properties with the continuous addition of poison. The system under study showed an overall effect, as the catalyst Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr showed little sensitivity to sulfur poisoning and a moderate activity at concentrations of poison up to 2500 ppm of thiophene, proving to be a robust catalyst for application in hydrotreating processes.

**Keywords:** Tiotolerance, electronic properties, bimetallic catalysts (Pt-Pd).



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Compostos aromáticos encontrados no óleo diesel.....	27
<b>Figura 2:</b> Limitações termodinâmicas na redução simultânea de enxofre e aromáticos, HDA: hidrodesaromatização; HDS: hidrodessulfurização; HYD: hidrogenação; DHYD: desidrogenação.....	28
<b>Figura 3:</b> Mecanismo para hidrogenação do benzeno sobre metais do Grupo V2I, onde: (*) espécie adsorvida; (g) fase gasosa.....	31
<b>Figura 4:</b> Produtos da hidrogenação da tetralina.....	33
<b>Figura 5:</b> Configurações dos isômeros da decalina.....	34
<b>Figura 6:</b> Intermediários da reação de hidrogenação da tetralina.....	35
<b>Figura 7:</b> Seletividade dos isômeros da decalina x temperatura para a reação de hidrogenação da tetralina.....	35
<b>Figura 8:</b> Mecanismo de adição direta de hidrogênio na hidrogenação da tetralina para formação da trans-decalina (onde S: sítio ativo).....	36
<b>Figura 9:</b> Esquema de formação da trans-decalina.....	36
<b>Figura 10:</b> Seletividade para a trans-decalina como função da conversão na hidrogenação do naftaleno ou tetralina a $P_{H_2} = 1000$ psig sobre diversos catalisadores à base de metais de transição (0,6% de metal em alumina ou 5% de metal em carvão). [▽naftaleno, Pd/C, 100°C; □ tetralina, Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 25°C; ○ naftaleno, Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 25°C; △ naftaleno, Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 200°C; ♦ tetralina, Rh/C, 25°C; ● naftaleno, Ir/C, 25°C; ■ tetralina, Ir/C, 25°C].....	38
<b>Figura 11:</b> Efeito de nitrogênio e enxofre na matéria-prima e acidez do suporte na seletividade da hidrogenação tetralina para catalisadores monometálico Pd e Pt e bimetálicos Pd-Pt (Pd:Pt = 04:01) Os catalisadores suportados em zeólita ácida USY(48) (a) e zeólita não-ácida USY (310) (b): hidrotratamento de tetralina (30 wt.%) / N-hexadecano /dibenzotiofeno (S = 500 ppm) e com / sem n-butilamina (N = 20 ppm), nas condições de reação de T = 280 8C, P = 3,9 MPa, WHSV = 16 h <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figura 12:</b> Influência do composto de enxofre na adsorção dos reagentes.....	41
<b>Figura 13:</b> Diagrama de fase de Pt-Pd para formação de soluções sólidas.....	46
<b>Figura 14:</b> Termodinâmica de equilíbrio entre os metais e sulfetos metálicos.....	47
<b>Figura 15:</b> Representação do diagrama molecular da ligação Pt-H em função das propriedades do suporte.....	59
<b>Figura 16:</b> Esquema de determinação de sítios ácidos por TPD de aminas segundo Gorte.....	68
<b>Figura 17:</b> Difractogramas de Raios – X do suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a), e do catalisador 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reduzido (b); em que (●PtO) e (■ Pt).....	75
<b>Figura 18:</b> Difractogramas de Raios – X das amostras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1% Pr (b), 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1% Pr (c) e 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1% Pr (d); em que (○ Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (△ Pr), (■ Pt) e (□ Pd).....	76

<b>Figura 19:</b> Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a), 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) e 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c).....	77
<b>Figura 20:</b> Espectro de reflectância difusa UV-Vis das amostras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr (b), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4%Pr (c), 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr (d), 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4%Pr (e), 1%Pd - 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr (f).....	78
<b>Figura 21:</b> Cromatograma do TPD de amina das amostras, (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr, (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) 1% Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (d) 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (e) 1% Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1% Pr, (f) 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1% Pr.....	79
<b>Figura 22:</b> Espectro de energia de ligação dos orbitais Pr3d <sub>5/2</sub> , no catalisador 1% Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr, com a proposta de deconvolução dos picos, (1) Pr <sup>0</sup> , (2) Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (3) PrO <sub>2</sub> .....	85
<b>Figura 23:</b> Efeito da concentração de tiofeno, na hidrogenação da tetralina, para os demais catalisadores na temperatura de 220°C, pressão de 30psi sob fluxo de H <sub>2</sub> puro.....	87
<b>Figura 24:</b> Efeito do número de injeções na estabilidade dos catalisadores 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr e 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para reação de hidrogenação da tetralina nas condições de 220°C, pressão de 30psi, sob fluxo de H <sub>2</sub> puro.....	90
<b>Figura 25:</b> Cromatograma dos produtos da hidrogenação da tetralina com o catalisador 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr, (a) sem tiofeno, (b) 500ppm, (c) 1500ppm e (d) 2500ppm de tiofeno, para uma temperatura de 220°C, pressão de 30psi sob fluxo de H <sub>2</sub> puro.....	91
<b>Figura 26:</b> Mecanismo de conversão de tiofeno a butano.....	92
<b>Figura 27:</b> Relação teórica e experimental entre a concentração injetada de tiofeno e número de mols gerado de butano para o catalisador 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr em um teste a 220°C e pressão de 30psi.....	93
<b>Figura 28:</b> Efeito da temperatura e da concentração de tiofeno na hidrogenação da tetralina, para o catalisador 1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr, na pressão de 30 psi, sob fluxo de H <sub>2</sub> puro.....	94
<b>Figura 29:</b> Efeito do enxofre e da acidez do suporte na relação entre os isômeros na hidrogenação da tetralina (trans/cis-decalina) para catalisadores monometálicos Pd e Pt e bimetálico Pd-Pt suportados em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	95
<b>Figura 30:</b> Efeito da pressão no modelo de conversão de equilíbrio para a hidrogenação da tetralina em função da temperatura.....	118
<b>Figura 31:</b> Curva de calibração de uma amostra padrão de propeno.....	120
<b>Figura 32:</b> Curva de calibração de uma amostra de n-propilamina.....	120
<b>Figura 33:</b> Curva de calibração de uma amostra padrão de buteno.....	121

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades termodinâmicas de Pt e Pd metais e seus sulfetos.....	48
<b>Tabela 2:</b> Composição química dos metais na superfície dos suportes.....	74
<b>Tabela 3:</b> Acidez de Brønsted e Lewis dos catalisadores e suportes estudados.....	80
<b>Tabela 4:</b> Energias de ligação pelo método de XPS e razão atômica em catalisadores de Pt-Pd.....	83
<b>Tabela 5:</b> Espécies possivelmente presentes na superfície dos catalisadores 1% Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr e 1% Pt – 1%Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr com suas energias de ligação do orbital Pr 3d <sub>5/2</sub> , e suas concentrações.....	86

## LISTAS DE SIGLAS E ABREVIações

ASA	Sílica-Alumina Amorfa Comercial
BPED	Benzo(a)pirenoepoxidíol
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DM-DBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV/Vis
DRX	Difração de Raios X
EPA	Agência de Proteção Ambiental, EUA
EXAFS	Espectroscopia de Absorção de Raios-X em estrutura fina prolongada
FRX	Fluorescência de Raios – X
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HDA	Hidrodessaromatização
HDN	Hidrodesnitrificação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HM	Mordenitas
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de alta performance
HY	Zeólita Y
ICP- MS	Espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado
LCO	Gasóleo Leve de reciclo
LGO	Gasóleo leve
LCO/SRLGO	<i>Light cycle oil e Straight-run light gas oil</i>
LMTO	<i>Linear muffin tin orbital</i>
M	Metal
MCM - 41	Peneira Molecular Mesoporosa
MOR	Mordenita
MP	Material Particulado
MSA	Sílica-Alumina Mesoporosa
M-S	Ligação metal enxofre
NP	Naftaleno

PHE	Fenantreno
RMN	Ressonância magnética nuclear
S <sub>ads</sub>	Enxofre adsorvido
SA	Sílica-alumina
SRLGO	Nafta de Gás óleo Leve
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TOF	Turnover Frequency
TL	Tetralina
TPD	Dessorção Termoprogramada
TPO	Oxidação Termoprogramada
TPR	Redução Termoprogramada
USY	Zeólita Y Ultra-estabilizada
XANES	Espectroscopia de Absorção de Raios-X próxima da Borda
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios- X
WHSV	Velocidade Espacial
ZPC	Ponto de Carga Nula
ZT	Zeólita

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1-ASPECTOS RELACIONADOS A POLUIÇÃO AMBIENTAL.....	22
2.1.1-Emissões diesel.....	23
2.2-OS PROCESSOS DE HIDRODESAROMATIZAÇÃO.....	24
2.3-HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS.....	26
2.3.1-Termodinâmica.....	28
2.3.2-Cinética e Mecanismo de Reação.....	29
2.3.3-Hidrogenação da Tetralina.....	33
2.3.4-Seletividade dos isômeros.....	34
2.4-ENVENENAMENTO DE CATALISADORES METÁLICOS.....	40
2.5-ASPECTOS RELACIONADOS A TOLERÂNCIA DA CATALISADORES METÁLICOS.....	44
2.5.1-Abordagem termodinâmica para aumentar tolerância de metais nobres ao teor de enxofre.....	45
2.5.2-Efeitos da liga.....	48
2.5.3-Acidez.....	50
2.5.4-Interação metal suporte.....	56
2.5.5-Tamanho da partícula.....	60
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	64
3.1-PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	64
3.1.1-Modificação do suporte.....	64
3.1.2-Impregnação da Fase Ativa.....	65

3.1.3- Preparação dos Catalisadores Bimetálicos.....	65
3.2-CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	66
3.2.1-Análise Química - Fluorescência de Raios – X (FRX).....	66
3.2.2-Identificação das fases cristalinas - Difração de Raios – X.....	66
3.2.3-Identificação da natureza química da amostra - Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e do Visível.....	67
3.2.4-Determinação da acidez - Dessorção Termoprogramada de Aminas.....	67
3.2.5-Determinação das espécies químicas na superfície - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios – X.....	68
3.3-ESTUDO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DA TETRALINA.....	69
3.4-TESTES CATALÍTICOS.....	70
3.4.1-Descrição da Unidade.....	70
3.4.2-Testes de Tolerância a Enxofre.....	71
3.4.3-Cálculos de Conversão de Tetralina.....	71
3.4.4-Estudo da seletividade trans-decalina/cis-decalina.....	72
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
4.1-CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	74
4.1.1-Fluorescência de Raios – X.....	74
4.1.2-Difratometria de Raios – X.....	75
4.1.3-Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV/Vis.....	76

4.1.4-Dessorção Termoprogramada de Aminas.....	78
4.1.5-Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios – X.....	83
4.2-TESTES CATALÍTICOS.....	86
4.2.1-Testes catalíticos utilizando um cromatógrafo a gás (CG).....	87
4.3-ESTUDO DA SELETIVIDADE.....	95
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
Perspectivas Futuras.....	101
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>103</b>
<b>Apêndice A</b> -Estudo Termodinâmico da Reação de Hidrogenação da Tetralina.....	<b>116</b>
<b>Apêndice B</b> -Curvas de calibração das amostras padrão (propeno, n-propilamina e buteno).....	<b>120</b>



Capítulo 1

# Introdução

---

## 1 INTRODUÇÃO

Em resposta à crescente restrição dos níveis de emissão de material particulado pela legislação de muitos países, os fabricantes de veículos à diesel, tanto de cargas leves quanto de médias e pesadas, estão continuamente desenvolvendo métodos para reduzir a emissão de particulados, bem como dos outros poluentes provenientes da combustão diesel, os quais podem ser divididos em três tipos: a) os que buscam a redução do material particulado pelo aperfeiçoamento do processo que ocorre na máquina de combustão, b) os que buscam a remoção do material particulado dos compostos da exaustão após formados e antes que sejam liberados para a atmosfera e c) os que visam não geração do material particulado através da modificação no diesel.

No primeiro tipo estão inclusas as melhorias efetuadas nos óleos diesel e lubrificante, a utilização de aditivos ou de combustíveis mistos, e ainda, o desenvolvimento dos motores, dentre os quais, podem ser citados o uso da injeção eletrônica, o controle do tempo de permanência do combustível na câmara, a recirculação dos gases de exaustão e, ainda, as melhorias na distribuição do combustível, ou seja, a maneira como o combustível é introduzido na câmara de combustão.

No segundo tipo estão inclusos os filtros para particulados, a utilização conjunta desses filtros com aditivos do diesel, os catalisadores de oxidação, e o conversor catalítico para particulados.

O terceiro tipo trata da modificação da composição do diesel considerando os compostos que impactam diretamente na geração de material particulado e emissões de poluentes atmosféricos como; teor de enxofre (redução) e a quantidade de aromáticos (BRAUN et al., 2004).

Aromáticos no diesel, não só diminuem a qualidade do combustível (diminui o número de cetana) como produzem emissões indesejáveis nos gases de escape. A remoção destes compostos tem recebido considerável atenção nos últimos anos, pois a crescente conscientização dos perigos para a saúde associados com essas emissões é a principal motivação para redução do teor de aromáticos no diesel tanto na Europa como nos Estados Unidos. Mesmo havendo uma série de diferenças

entre as especificações de cada país, tem sido uma tendência geral a redução de compostos aromáticos neste combustível.

No entanto, estudos têm mostrado que até o momento não existem processos de hidrotreamento que possam reduzir os compostos aromáticos para a margem de especificação. A necessidade de atender gradualmente normas mais rigorosas referentes à qualidade do combustível diesel, têm motivado o investimento no desenvolvimento de novos sistemas de catalisadores e processos de hidrotreamento (CHANG R. & CHANG S., 1998).

A remoção de compostos de enxofre, nitrogênio e de aromáticos por hidrogenação são processos industriais importantes, que devem se adaptar às mudanças na demanda por produtos petrolíferos de melhor desempenho ambiental e também é regido por legislação ambiental. Este cenário é a força motriz para o desenvolvimento de novos processos de hidrotreamento e catalisadores nas últimas duas décadas, com o objetivo de atingir um novo combustível, que apresente as especificações exigidas, com custos de produção razoáveis. (DEVERS et al., 2007)

A hidrogenação dos compostos aromáticos é uma reação reversível para compostos aromáticos polinucleares em que primeiro são convertidas em dinucleares, então a mononucleares, que por sua vez são convertidos em naftenos. Catalisadores que são normalmente utilizados na indústria para esta reação são catalisadores a base de sulfetos de CoMo ou NiMo e, que tem moderada tolerância a enxofre e custo relativamente baixo.

No entanto, estes catalisadores não são muito ativos devido às altas pressões e temperaturas requeridas pelo processo. A literatura mostra que para tais processos, temperaturas mais elevadas resultam em menor conversão de equilíbrio. Durante as últimas décadas, os estudos têm incidido sobre catalisadores de metal nobre para estes processos, os quais apresentam alta atividade em condições mais brandas. Porém, uma das desvantagens apresentadas por estes catalisadores é a sua baixa tolerância a compostos de enxofre e nitrogênio presentes nas correntes de alimentação. Muitos estudos apontam como promissores os catalisadores à base de platina empregando um segundo metal como um promotor (Pd, Ge, Cu, Ru) sobre diferentes suportes (alumina, sílica-alumina, zeólita) (JONGPATWUT et al., 2008).

O objetivo da maioria desses estudos tem sido aumentar a tolerância e a resistência dos catalisadores. Muitos trabalhos demonstraram uma tolerância superior ao enxofre por catalisadores bimetálicos Pt-Pd, em comparação com um

catalisador monometálico de Pt, particularmente quando dispostos em suportes ácidos. A explicação para essa tolerância está geralmente associada à deficiência de elétrons gerada no metal com o suporte ácido, inibindo a formação de sulfeto de metal (NAVARRO et al., 2000; AUGUSTO et al., 2001).

Catalisadores bimetálicos Pd-Pt são estudados na hidrogenação de aromáticos, pois, apesar de apresentarem menor atividade, apresentam propriedades eletrônicas que favorecem a tolerância. Uma quantidade considerável de esforço de investigação tem incidido sobre a elucidação das propriedades estruturais e eletrônicas de partículas bimetálicas Pd-Pt, geralmente apoiada em suportes ácidos, relacionando sua influência com o aumento da tolerância a compostos sulfurados, bem como com a sua atividade catalítica e seletividade (YOSHIMURA et al., 2007).

Muitas pesquisas têm sido focadas na elucidação da estrutura geométrica e nas propriedades eletrônicas de catalisadores bimetálicos, na tentativa de correlacionar essas propriedades com a atividade de hidrogenação e tolerância a enxofre. No entanto, a tolerância aos compostos de enxofre por catalisadores bimetálicos Pd-Pt é influenciada por inúmeros fatores, tais como detalhes da preparação, o grau de formação de soluções sólidas, tamanhos de partículas e interações entre as partículas de Pd-Pt e o suporte (COOPER e DONNIS, 1996).

As diferenças nas propriedades de sistemas bimetálicos Pd-Pt, e monometálicos Pt ou Pd têm sido atribuídas aos efeitos eletrônicos e do conjunto. Uma possível explicação para o efeito eletrônico é a formação de Pt ou Pd elétron deficiente resultante das interações bimetálicas Pd-Pt e de interações metal suporte. No entanto, não é claro se estas interações ocorrem localmente na superfície das partículas, ou no núcleo das estruturas, onde os átomos da superfície Pd ou Pt estão se tornando elétrons deficientes (YOSHIMURA et al., 2007).

Portanto, o desenvolvimento de sistemas catalíticos ativos, seletivos e resistentes a contaminantes sulfurados e nitrogenados, para a remoção dos compostos aromáticos e poliaromáticos dentre outros contaminantes presentes no diesel, tem se tornado o principal objetivo de muitas pesquisas nessa área.

No presente trabalho, catalisadores a base de Pt e Pd suportados em alumina modificada com óxido de terra rara (Pr) foram preparados, caracterizados e testados na reação de hidrogenação da tetralina, na presença de diferentes concentrações de tiofeno (veneno). A tetralina foi o composto escolhido pelo fato de ser intermediário

na hidrogenação do naftaleno (molécula representativa dos compostos aromáticos presentes no diesel) e o tiofeno como representativo dos compostos de enxofre. Os catalisadores foram dopados e avaliados quanto a influência das propriedades eletrônicas na tolerância na reação em estudo relacionando com a presença do modificador do suporte o praseodímio.

Capítulo 2

# **Revisão Bibliográfica**

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ASPECTOS RELACIONADOS À POLUIÇÃO AMBIENTAL

Com relação à composição química da atmosfera, sabe-se que existem partículas em suspensão que desempenham um importante papel no balanço de energia da Terra (BRASSEUR et al., 1999; WAYNE,1999). Partículas de poeira, material particulado gerado na exaustão de máquinas movidas a diesel e, também, os aerossóis formados durante a queima de biomassa funcionam como absorventes da radiação solar incidente e como suporte adsorvente para compostos químicos, como por exemplo, gotículas de vapor d'água condensado, ou mesmo como catalisadores, podendo levar o SO<sub>2</sub> disperso na atmosfera a sulfato.

Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) formados durante a combustão incompleta de materiais contendo carbono, em especial carvão e derivados do petróleo, mesmo na baixa concentração em que geralmente se apresentam, afetam incisivamente o equilíbrio atmosférico (DEGOBERT,1995; AKIMOTO,1995; DUGLI,1989; NOVAKOV,1974; BRITTON, 1980).

Os efeitos tóxicos agudos dos gases de exaustão automotiva são conhecidos desde o advento das máquinas de combustão interna. Essas máquinas libertam quantidade suficiente de monóxido de carbono para causar a morte por intoxicação quando funcionando em ambientes fechados, tais como garagens. Por esse motivo, a emissão de CO foi uma das primeiras a ser alvo das regulamentações. Além dos efeitos tóxicos agudos, a poluição automotiva pode causar, a longo prazo, doenças respiratórias como o câncer do trato respiratório e a fibrose pulmonar, devido à presença de outros compostos químicos além do CO nos gases de emissão, sendo esses tanto orgânicos quanto inorgânicos (SAINT MARC,1979; DEGOBERT, 1995).

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) originados da queima de combustíveis fósseis, em particular do diesel, ligam-se ao DNA, formando os adutos HPA-DNA, especialmente aquele formado pelo benzo(a)pirenoepoxidíol (BPED), o qual está relacionado a um aumento da incidência de câncer do pulmão. Esse composto também atua como um estrógeno ambiental, sendo apontado como um dos causadores da diminuição da fertilidade em machos de várias espécies de aves

e mamíferos (CHEVRIER, 1996; PERERA, 1997; SCHEEPERS, 1992; MAUDERLY,1992; HILL, 1997).

A epidemiologia molecular tem contribuído para a consciência dos riscos dos carcinogênicos ambientais, levando as sociedades a desenvolverem estratégias de saúde pública, geralmente através de regulamentação, de maneira a reduzir a exposição involuntária dos indivíduos aos carcinogênicos químicos, em especial, o material particulado oriundo da queima do diesel (ZELENKA,1996; PERERA, 1997; SCHEEPERS,1992; MAUDERLY,1992).

### **2.1.1 Emissões diesel**

Os compostos de emissão, tanto dos motores a diesel quanto a gasolina ou de combustíveis mistos, podem ser classificados em dois tipos: os que não causam danos à saúde, ou seja, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>; e os que apresentam perigos à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada, que são: CO, os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e material particulado (MP); e aqueles que ainda não estão sob regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) (NEEFT,1996).

Segundo a EPA (“Environmental Protection Agency”, EUA), material particulado, ou simplesmente particulado, é definido como qualquer massa que é coletada em um filtro de exaustão de veículo ou máquina específica, após um determinado ciclo de operação, colocado a uma temperatura de exaustão mantida constante a 52 °C (NEEFT,1996; SUMMERS, 1996).

Os três principais poluentes sob regulamentação, presentes na exaustão dos motores à gasolina, são o CO, os HC e os NO<sub>x</sub>; existe também a emissão de material particulado (MP), mas em quantidades muito pequenas. A exaustão diesel, entretanto, é muito mais complexa, sendo composta por três fases: sólidos, líquidos e gases. A operação em condições oxidantes das máquinas diesel, que contribui para uma boa economia de combustível, resulta, comparativamente com motores à gasolina, em menor produção de CO<sub>2</sub>, num processo de combustão operando em



temperaturas mais baixas, com formação e, conseqüentemente, emissão, de menor quantidade de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarbonetos (HC).

Entretanto, esse processo também resulta em elevados níveis de emissão de material particulado (MP) e de compostos responsáveis pelo odor característico da emissão diesel, sendo a emissão desses últimos, altamente crítica durante condições de operação em baixo nível de temperatura (ZELENKA,1996; DEGOBERT, 1995; NEEFT,1996).

Os compostos aromáticos presentes no diesel são os precursores de partículas de escape de motores diesel, que são fontes de danos ambientais e à saúde, e são, portanto, o foco para o desenvolvimento de novos processos de hidrotratamento e de catalisadores, como observado nas duas ultimas décadas. Assim, o desenvolvimento de tecnologia de processos e de catalisadores para a hidrogenação profunda de aromáticos é urgentemente necessária, com objetivo de desenvolver um novo combustível, que apresente as especificações exigidas e custo de produção razoáveis.

## 2.2 OS PROCESSOS DE HIDRODESAROMATIZAÇÃO

Até algum tempo atrás, a tecnologia convencional de Hidrotratamento (HDT), que utiliza como fases ativas, sulfetos mistos de metais dos Grupos VI-B e VIII da Tabela Periódica, suportados em aluminas, vinha sendo adaptada para a saturação de aromáticos. Porém, sabe-se que a Hidrodesaromatização (HDA) é mais difícil de ser atingida do que a Hidrodessulfurização (HDS) e a Hidrodenitrogenação (HDN), sob as condições normalmente empregadas neste processo de tratamento.

Os compostos sulfurados podem ser removidos sob condições médias de operação, porém, sob estas condições e com os catalisadores atualmente empregados, o conteúdo de aromáticos é reduzido apenas marginalmente (PARKINSON,1989). Além disto, existem limitações impostas pelo equilíbrio termodinâmico sobre a hidrogenação de aromáticos conduzida na faixa normal de operação para Hidrorrefino. Como resultado, a Hidrodesaromatização profunda de frações de petróleo, com os catalisadores convencionais de HDT, exige condições

extremamente severas, principalmente no que se refere à pressão de hidrogênio, o que torna o processo economicamente problemático.

Para atender às regulamentações ambientais restritivas ao teor de hidrocarbonetos aromáticos nos combustíveis, tornou-se necessário o desenvolvimento da tecnologia de catalisadores de hidrotratamento, visando à saturação profunda de aromáticos, dentro de um processo economicamente viável (COOPER et al., 1993).

Processos de um único estágio, os quais combinam hidrotratamento severo com hidrogenação, usando um catalisador comercial de HDT, somente atingiriam o nível de saturação de aromáticos desejado, a pressões substancialmente mais altas (acima de 85 bar) do que aquelas normalmente empregadas nas unidades de HDT. Um sistema de dois estágios, o qual usaria um catalisador de hidrotratamento no primeiro reator e um catalisador de hidrogenação no segundo, poderia produzir óleo diesel com baixo teor de aromáticos a pressões parciais de hidrogênio moderadas (cerca de 48 bar) (COOPER et al., 1993).

No primeiro estágio, seria realizado um pré-tratamento severo para reduzir os teores de enxofre e de nitrogênio contidos na carga a concentrações compatíveis com as tolerâncias dos catalisadores a serem utilizados no estágio seguinte. No segundo estágio, seria então realizada a HDA profunda da carga sob pressões parciais de hidrogênio relativamente baixas, com catalisadores de metais nobres que tolerassem pequenas quantidades de enxofre residual (COOPER et al., 1993).

Catalisadores à base de metais nobres têm alta atividade para hidrogenação de aromáticos a pressões moderadas, porém são extremamente sensíveis ao envenenamento por enxofre. Informações contidas na literatura apontam, para estes catalisadores, níveis de tolerância que variam de 50 a 1000 ppm para enxofre e de 1 a 200 ppm para nitrogênio (COOPER et al., 1993; VAN DEN BERG, 1993).

Nos últimos anos, os seguintes sistemas catalíticos têm sido os mais estudados com a finalidade de serem empregados nos processos de HDT que visam a HDA de destilados médios (COOPER et al., 1993):

- Catalisadores a base de NiMo/NiW em processos de dois estágios;
- Catalisadores de metal-nobre, tolerantes a enxofre (geralmente, à base de Pt e Pd com suportes ácidos), em processos de dois estágios.

Cada um destes sistemas é aplicado em um caso específico. Geralmente, os sistemas que utilizam catalisadores de NiMo+NiW são os escolhidos quando níveis

moderados de saturação de aromáticos são desejados, enquanto que os sistemas com catalisadores de metais nobres tolerantes a enxofre são utilizados quando se deseja realizar HDA profunda.

Processos de três estágios também têm sido propostos na literatura. Este tipo de processo empregaria um catalisador de CoMo no primeiro estágio, um catalisador de NiMo no segundo estágio e um catalisador de Pd no último estágio. Usando este processo, o conteúdo de enxofre no óleo diesel é reduzido a menos de 500 ppm nos primeiros dois estágios, enquanto que o último estágio remove efetivamente os hidrocarbonetos aromáticos, a baixas temperaturas.

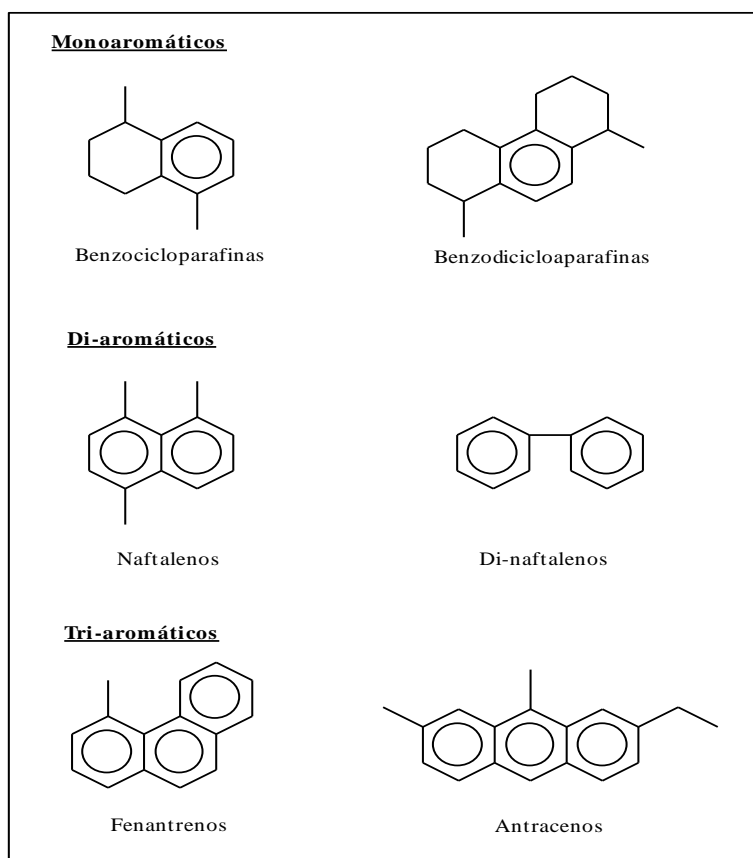
Um entendimento claro dos efeitos das variáveis do processo, dos tipos de catalisadores e das interações destas variáveis com a química e o equilíbrio termodinâmico dos diferentes tipos de compostos aromáticos presentes na carga é necessário para a determinação do tipo de processo a ser empregado e das condições ótimas de operação para a HDA profunda.

### 2.3 HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS

Estudos cinéticos com compostos aromáticos modelo têm resultado em valioso entendimento dos mecanismos de adsorção e reação sobre os diversos catalisadores propostos para os processos de HDA. Nas cargas industriais, entretanto, vários tipos de compostos aromáticos estão presentes, sendo que a reatividade para hidrogenação difere consideravelmente entre eles.

Os componentes do óleo diesel são, em sua maioria, hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa de 493K – 673K, aproximadamente. Os compostos englobam, principalmente, parafinas, naftênicos e aromáticos, além de alguns compostos contendo enxofre e nitrogênio. A quantidade e o tipo dos compostos aromáticos presentes nos destilados médios varia muito, dependendo da origem da carga. O teor médio de hidrocarbonetos aromáticos normalmente encontrados no gasóleo leve (LGO) é de 30% (v), enquanto que no gasóleo leve de reciclo (LCO), sub-produto do processo de craqueamento catalítico, pode chegar a 70% (v) (REINHOUDT, 1999).

Técnicas de análise química, como cromatografia líquida a alta performance (HPLC) e ressonância magnética nuclear (RMN), entre outras, mostram que os compostos aromáticos encontrados no petróleo e nos destilados médios sintéticos compreendem, principalmente, os seguintes grupos: (i) monoaromáticos, (ii) diaromáticos, (iii) triaromáticos e (iv) aromáticos policíclicos. Os aromáticos policíclicos, com quatro ou mais anéis condensados, estão presentes, principalmente, em frações de alto ponto de ebulição (>623 K). Estruturas típicas de compostos mono, di e triaromáticos mais comumente encontrados em frações de destilados médios do petróleo são apresentadas na **Figura 1** (STANISLAUS E COOPER, 1994).

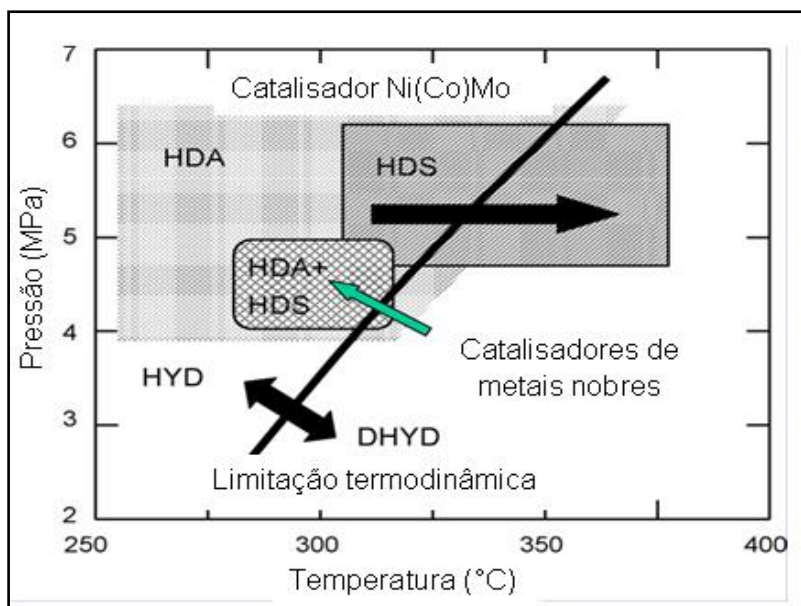


**Figura 1:** Compostos aromáticos encontrados no óleo diesel

Fonte: STANISLAUS E COOPER, 1994

### 2.3.1 Termodinâmica

A reação de hidrogenação de compostos aromáticos é uma reação reversível, sob as condições reacionais normalmente empregadas nos processos industriais de HDT, e a conversão completa dos aromáticos e de compostos de enxofre simultaneamente é muito difícil devido às limitações no equilíbrio da reação, e as perdas da atividade em HDS são normalmente compensadas por um aumento da temperatura de reação, como na **Figura 2**.



**Figura 2:** Limitações termodinâmicas na redução simultânea de enxofre e aromáticos, HDA: hidrodesaromatização; HDS: hidrodessulfurização; HYD: hidrogenação; DHYD: desidrogenação.

Fonte: YOSHIMURA, 2007

Altas pressões de hidrogênio favorecem uma baixa concentração de aromáticos no equilíbrio, particularmente nas reações onde o número de moles de hidrogênio necessário para a completa saturação do composto é alto. As reações de hidrogenação de compostos aromáticos são fortemente exotérmicas, com calores de reação na faixa de 63 a 71 KJ/mol H<sub>2</sub>. Logo, a constante de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura, o que leva a concluir que a concentração de aromáticos no equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura (STANISLAUS e COOPER, 1994). Sabe-se que a concentração de aromáticos nos produtos da reação passa

por um mínimo ao se elevar a temperatura do meio reacional (mantendo-se a pressão constante), devido a limitações termodinâmicas.

Na hidrogenação de compostos aromáticos homólogos, o valor da constante de equilíbrio diminui com o aumento do número de cadeias laterais e também com o aumento do número de átomos de carbono em cada uma destas cadeias. A explicação para esta diminuição seria o efeito provocado por estas cadeias na ressonância eletrônica do anel, favorecendo a estabilização por efeito indutivo (WILSON et al., 1987).

Para hidrocarbonetos aromáticos contendo mais de um anel, a hidrogenação ocorre em etapas sucessivas, sendo reversível em cada uma delas. A hidrogenação do primeiro anel é termodinamicamente menos favorecida do que a hidrogenação do segundo anel, sob as condições típicas de hidrotreatamento.

### **2.3.2 Cinética e Mecanismo de Reação**

Pouco foi publicado a respeito da cinética de hidrogenação de aromáticos nas cargas industriais, provavelmente devido à complexidade destas reações. Em geral, um composto modelo é utilizado nos estudos cinéticos dos processos de HDA.

Para o estudo da hidrogenação de aromáticos em destilados médios, os compostos di-aromáticos e tri-aromáticos são os mais importantes, considerando os seus pontos de ebulição. Entretanto, devido à hidrogenação do primeiro e do segundo anéis serem relativamente rápidas, os mono-aromáticos são os compostos mais significativos a serem investigados quanto à cinética de hidrogenação (STANISLAUS & COOPER, 1994).

A hidrogenação dos mono-aromáticos é a etapa principal na produção de óleo diesel com baixos teores de aromáticos. Com os catalisadores convencionais de hidrotreatamento, esta etapa somente ocorre sob altas pressões de hidrogênio e baixas velocidades espaciais, geralmente aumentando muito o custo do processo.

Para entender a atuação dos catalisadores sobre a atividade e seletividade na hidrogenação de aromáticos, é necessário ter conhecimento do mecanismo pelo qual esta reação se processa.

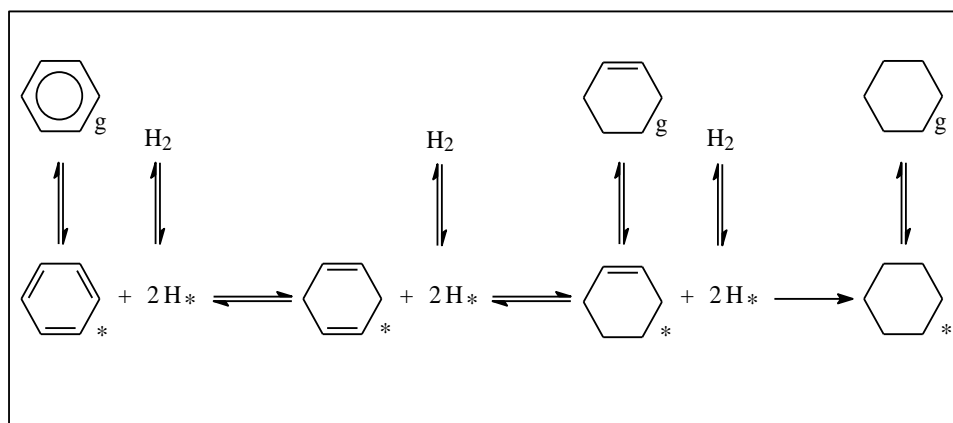
A cinética de hidrogenação do benzeno tem sido amplamente estudada sobre catalisadores suportados de metais do Grupo VIII (Ni, Pd, Pt) e de sulfetos metálicos (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-W-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Van Meerten et al. (1976) estudando a hidrogenação do benzeno sobre catalisadores de Ni-SiO<sub>2</sub>, evidenciaram espécies adsorvidas, encontrando o ciclohexeno como intermediário da reação. A partir desses resultados, Van der Steen e Scholten et al. (1990) desenvolveram um mecanismo de hidrogenação do benzeno (**Figura 3**) onde não haveria dessorção de ciclo-hexadieno, provavelmente por este estar fortemente adsorvido à superfície do catalisador.

Também estudando a hidrogenação do benzeno, Aben et al. (1970) propuseram a seguinte equação cinética do tipo Langmuir (**Equação 1**) para a reação conduzida sobre os catalisadores suportados de Pt, Pd e Ni:

$$\gamma = K_0 \theta = \frac{K_0 b P_{H_2}}{1 + b P_{H_2}} \quad (1)$$

onde  $b$  é o coeficiente de adsorção do hidrogênio molecular,  $\theta$  é o grau de cobertura da superfície e  $K_0$  é a velocidade específica de reação. A equação acima foi a que melhor se ajustou às evidências reacionais, que mostravam ser a reação de ordem zero em relação ao benzeno e que o hidrogênio era adsorvido molecularmente na superfície do catalisador. A energia de ativação encontrada para três dos catalisadores foi praticamente a mesma, em torno de  $59 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Figura 3:** Mecanismo para hidrogenação do benzeno sobre metais do Grupo VIII, onde: (\*) espécie adsorvida; (g) fase gasosa.

Fonte: VAN DER STEEN E SCHOLTEN *et al.*, 1990.

Muitos estudos confirmaram que a ordem de reação é zero em relação ao benzeno, e outros que a ordem de reação aumenta de menos de 0,5 a 298 K para 2-3 a 573 K. Choup e Vannice (1987) estudando a cinética de hidrogenação do benzeno sobre catalisadores de Pd, em uma larga faixa de condições reacionais, observaram que esta aumentava de 0 a 0,8 quando a temperatura era elevada de 353 a 573 K. Observaram, também, que a atividade de hidrogenação desses catalisadores apresentava uma forte dependência da temperatura, sendo o máximo observado próximo a 493 K. Em princípio, este máximo não estaria relacionado com as limitações do equilíbrio, uma vez que a taxa de reação reversa torna-se considerável apenas a temperaturas mais elevadas.

Este fato foi atribuído à formação de espécies carbonáceas adsorvidas no catalisador e deficientes em hidrogênio, sendo estas responsáveis pela inibição da reação principal, a reação de hidrogenação. Sendo assim, os autores observaram que a cinética de reação se ajustava ao tipo Langmuir-Hinshelwood, onde o benzeno e o hidrogênio são adsorvidos em diferentes sítios ativos. Observaram, também, que a reação ocorre por hidrogenações sucessivas do anel benzênico e o ciclo-hexano desorve rápida e irreversivelmente. A reação de desidrogenação é incluída na equação cinética, de modo a explicar a diferença encontrada no balanço do número de sítios ativos.

Poucos trabalhos a respeito da hidrogenação do tolueno são encontrados na literatura. Rahman e Vanicce (1991) determinaram a cinética de hidrogenação do



tolueno sobre catalisadores de Pd suportado, sob variadas condições reacionais, e também estudaram o efeito da presença de substituintes metílicos no anel benzênico na cinética de hidrogenação, ao compararem o comportamento do benzeno, tolueno e xileno. Dados cinéticos mostraram que todas as reações foram de primeira ordem para o hidrogênio e de ordem zero para os hidrocarbonetos aromáticos. Os autores observaram que a taxa de hidrogenação depende do número e da posição dos substituintes metílicos no anel, obtendo o seguinte padrão:

Benzeno > Tolueno > p-Xileno > m-Xileno > o-xileno

Para explicar o padrão obtido em seu estudo, Rahman e Vanicce (1991) argumentaram que a ligação de uma molécula sobre a superfície de um catalisador depende da densidade de estados no nível de Fermi dos átomos metálicos. É sabido que compostos aromáticos são ligados à superfície do metal via ligações  $\pi$ , envolvendo a transferência de elétrons do anel aromático para os orbitais d desocupados do metal. Como a densidade de elétrons  $\pi$  no tolueno é maior do que no benzeno, devido ao efeito indutivo do grupamento metila, espera-se que o tolueno seja mais fortemente adsorvido à superfície do catalisador, provocando uma menor taxa de hidrogenação.

Para a hidrogenação de compostos aromáticos com mais de um anel, a cinética de reação é bem mais complicada, sendo que a maioria dos estudos encontrados na literatura sobre compostos poliaromáticos abordam apenas os caminhos reacionais em vez dos modelos cinéticos quantitativos, os quais incluem os mecanismos de adsorção dos reagentes, intermediários e produtos da reação (REINHOUDT,1999).

Com respeito a estudos cinéticos relacionados à hidrogenação de aromáticos em cargas industriais, Wilson e Kriz (1984) desenvolveram um modelo cinético baseado na consideração de pseudo-primeira ordem para reações com excesso de hidrogênio e primeira ordem em relação ao naftaleno na reação reversa. À baixas temperaturas de reação e altas pressões de hidrogênio, a equação pode ser simplificada por uma cinética de primeira ordem, devido à ausência de efeitos de equilíbrio.

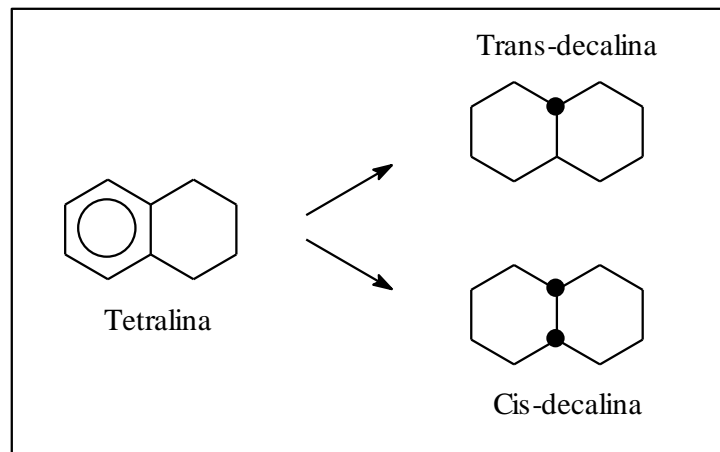
Este tipo de modelo é útil em cálculos de concentração de aromáticos no produto de hidrogenação, sob várias condições de operação. Em geral, taxas de equação do tipo Langmuir-Hinshelwood são complicadas para descrever a cinética

de cargas industriais e, então, modelos do tipo lei de potência são amplamente utilizados (REINHOUDT, 1999).

### 2.3.3 Hidrogenação da Tetralina

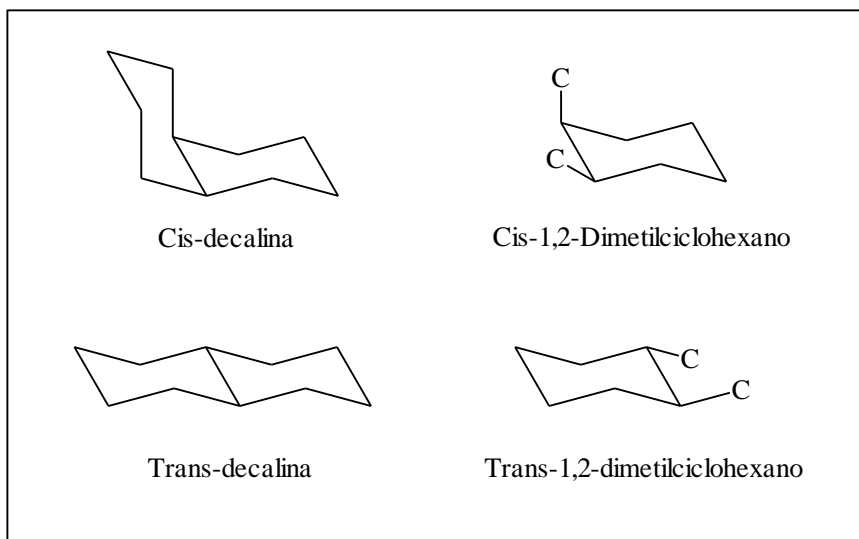
Pelo fato de ser o intermediário da hidrogenação do naftaleno (composto representativo da carga dos processos de hidrotreatamento), correspondendo à etapa controladora desta reação, a hidrogenação da tetralina é escolhida como modelo em vários estudos sobre HDA (CHIOU et al., 1995; LIN, 1995; YASUDA, 1999).

A hidrogenação da tetralina fornece como produtos, as cis e trans-decalinas (**Figura 4**). Estes compostos são estruturalmente semelhantes aos cis-1,2-dimetilcicloexanos e trans-1,2-dimetilcicloexanos, como pode ser observado na **Figura 5**. O produto cineticamente favorável é a cis-decalina, enquanto que o isômero trans- é favorecido termodinamicamente (WEITKAMP, 1968).



**Figura 4:** Produtos da hidrogenação da tetralina

Fonte: WEITKAMP, 1968



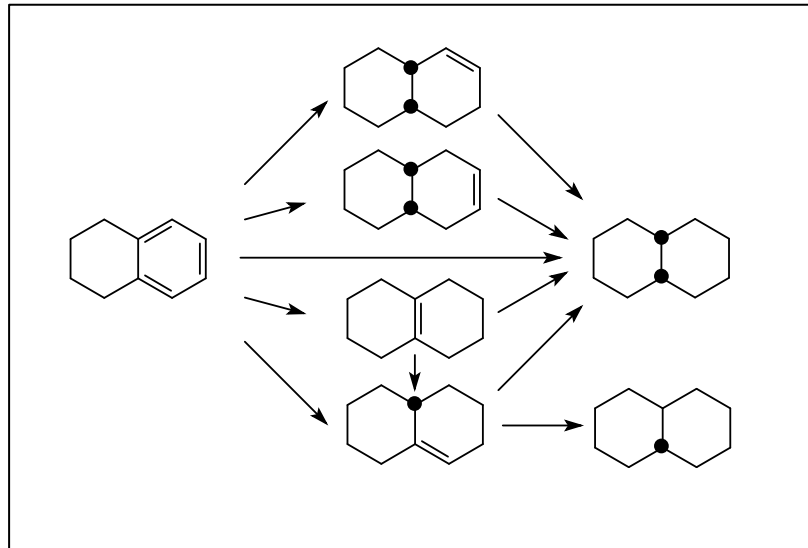
**Figura 5:** Configurações dos isômeros da decalina

Fonte: WEITKAMP, 1968

#### 2.3.4 Seletividade dos isômeros

A relação entre os isômeros trans-decalina/cis-decalina, produtos da reação de hidrogenação da tetralina, é um dado importante para investigar os efeitos eletrônicos e estruturais dos catalisadores bimetálicos Pd-Pt sob condições de reação com hidrogênio. De acordo com Weitkamp (1968) uma menor interação entre os intermediários olefínicos e a superfície das partículas bimetálicas Pd-Pt assim como uma menor interação entre os intermediários olefínicos e os sítios ácidos do suporte, favorece o aumento na formação da trans-decalina, ou seja, maior seletividade trans-decalina/cis-decalina.

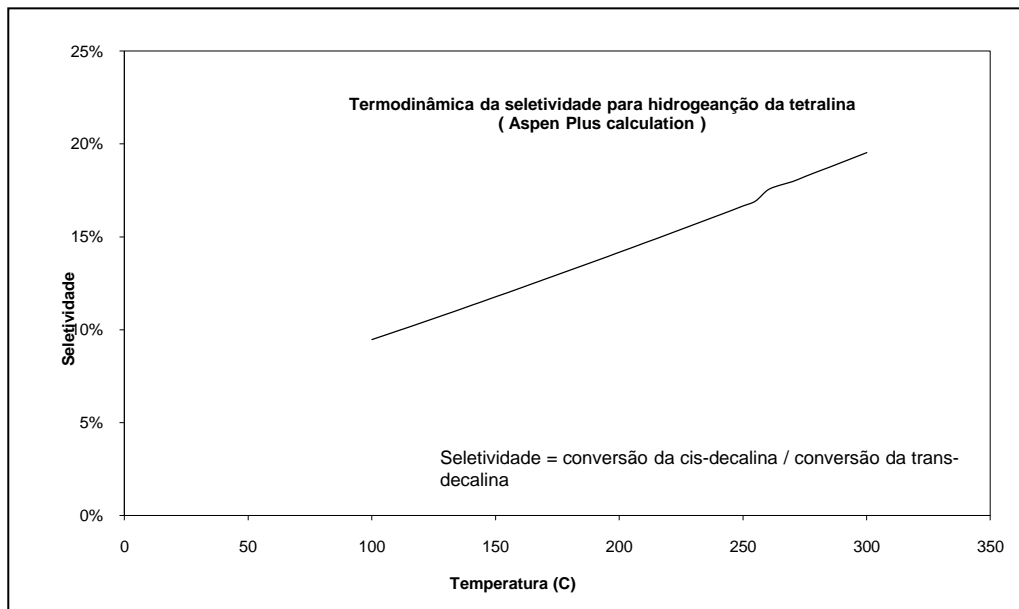
Foi demonstrado, também por Weitkamp (1968) que a orientação trans/cis das decalinas é determinada na hidrogenação do 9,10-octa-hidronaftaleno e do 1,9-octa-hidronaftaleno, os quais são intermediários durante a hidrogenação da tetralina, conforme a **Figura 6**.



**Figura 6:** Intermediários da reação de hidrogenação da tetralina

Fonte: WEITKAMP, 1968

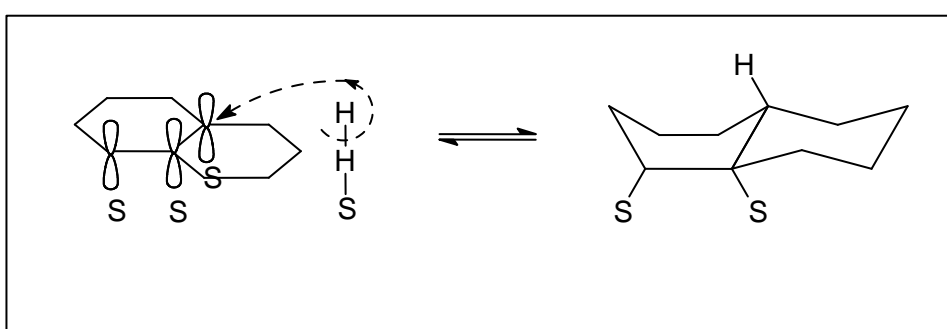
Cálculos realizados por Martins et al. (2000) apresentam a seletividade em relação aos isômeros da decalina, na conversão de equilíbrio, para uma faixa de temperatura de 373K até cerca de 593K. Estes resultados são apresentados na **Figura 7**.



**Figura 7:** Seletividade dos isômeros da decalina vs. temperatura para a reação de hidrogenação da tetralina

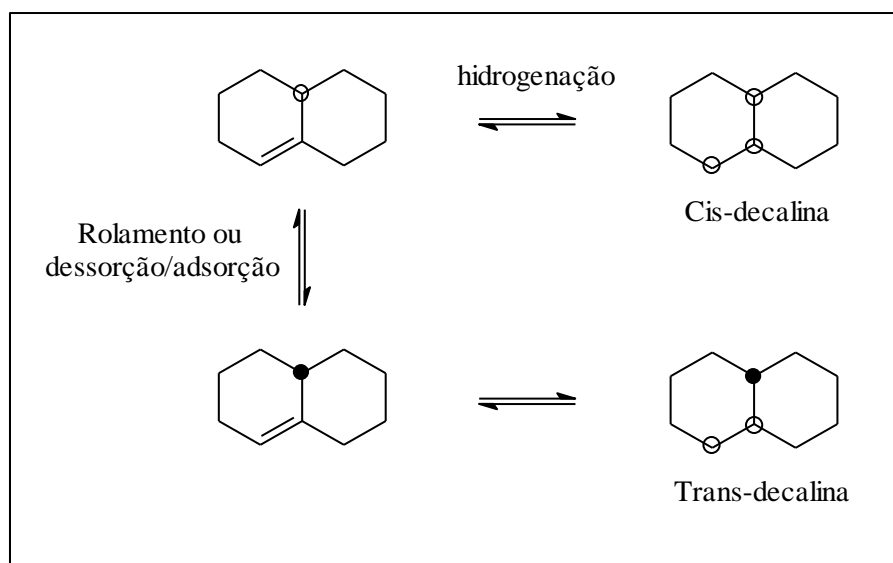
Fonte: MARTINS et al., 2000

Dois tipos de mecanismos têm sido propostos para explicar a formação da trans-decalina. Um deles sugere que o isômero trans pode ser formado pela adição direta do hidrogênio nos dois lados opostos da molécula, conforme ilustrado na **Figura 8**. O outro mecanismo considera somente a adição cis do hidrogênio, passando por um processo mais complicado, o qual envolve o “rolamento” de algum intermediário, passando ou não por uma etapa de dessorção, e seguido pela adição do hidrogênio na posição oposta ao lado previamente adsorvido, como é esquematizado na **Figura 9** (BURWELL, 1965).



**Figura 8:** Mecanismo de adição direta de hidrogênio na hidrogenação da tetralina para formação da trans-decalina (onde S: sítio ativo).

Fonte: WEITKAMP, 1968



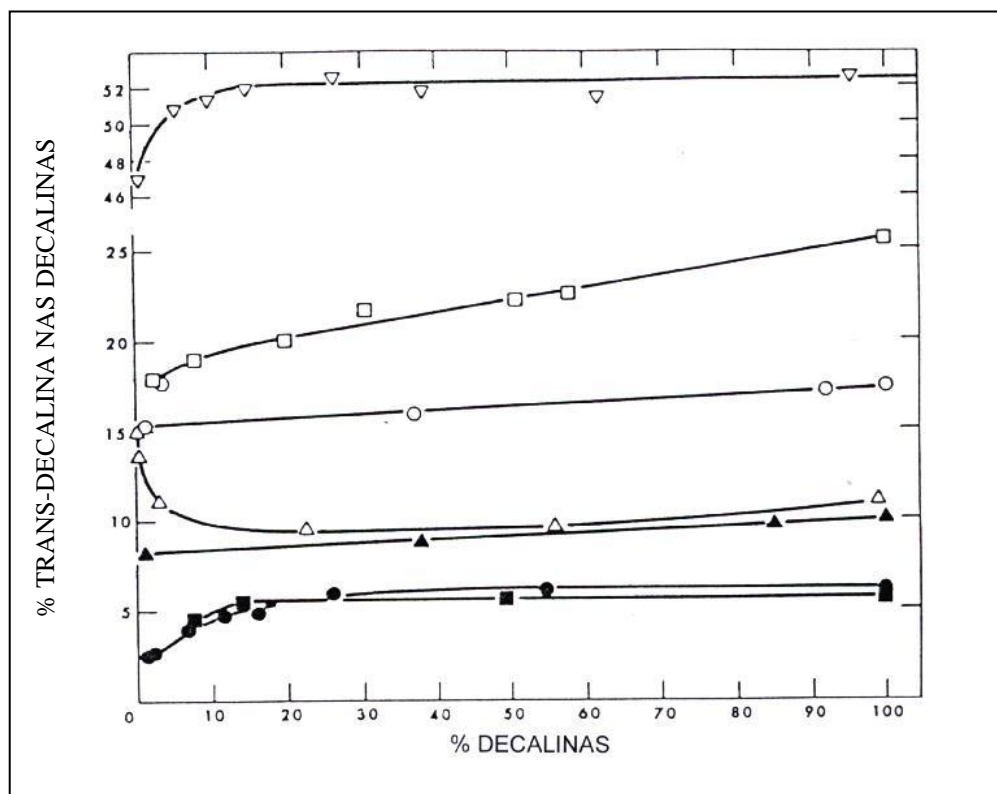
**Figura 9:** Esquema de formação da trans-decalina

Fonte: BURWELL, 1995

Weitkamp (1968) concluiu em seu trabalho, que o hidrogênio é adicionado às olefinas e aos aromáticos por um mecanismo que é predominantemente, se não exclusivamente, a adição cis. A formação do isômero trans envolveria, definitivamente, intermediários olefínicos que teriam desorvido ou “rolado” sobre o catalisador. Neste trabalho, o autor não encontrou nenhuma evidência de formação do isômero trans-decalina pelo mecanismo descrito na **Figura 9**.

A seletividade trans-decalina/cis-decalina na hidrogenação da tetralina, poderá ser um teste útil para investigar os efeitos eletrônicos e estruturais de superfície dos catalisadores bimetálicos Pd-Pt sob condições de reação de hidrogenação. De acordo com Weitkamp (1968) reduzindo a interação entre os intermediários olefínicos como 1,9-octa-hidronaftaleno e a superfície das partículas de Pd-Pt ou sítios ácidos suporte, ocorre o aumento na formação do isômero trans-decalina, ou seja, maior seletividade para a formação deste isômero, que é mostrada através da relação trans-decalina/cis-decalina.

Resultados de seletividade em relação à trans-decalina são apresentados na **Figura 10**. Estes dados são referentes a reações de hidrogenação do naftaleno e da tetralina, realizadas com catalisadores de Rh, Pt, Pd e Ir, suportados em alumina e em carvão. Maiores seletividades para cis-decalina foram encontradas para as reações catalisadas por Rh, Ir e Pt. O catalisador de Pd foi o único que apresentou maior seletividade (52%) para a trans-decalina (WEITKAMP, 1968).



**Figura 10:** Seletividade para a trans-decalina como função da conversão na hidrogenação do naftaleno ou tetralina a  $P_{H_2} = 1000$  psig sobre diversos catalisadores à base de metais de transição (0,6% de metal em alumina ou 5% de metal em carvão). [▽naftaleno, Pd/C, 100°C; □ tetralina, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25°C; ○ naftaleno, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25°C; △ naftaleno, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 200°C; ♦ tetralina, Rh/C, 25°C; ● naftaleno, Ir/C, 25°C; ■ tetralina, Ir/C, 25°C]  
 Fonte: WEITKAMP, 1968

Schmitz et al. (1996) utilizaram catalisadores de Pt e de Pd suportados em zeólitas para estudar o efeito da acidez e da estrutura do suporte sobre a seletividade aos isômeros trans/cis-decalina, na reação de hidrogenação do naftaleno. Quatro zeólitas foram estudadas: três mordenitas (HM) com diferentes razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17, 21 e 38) e uma zeólita Y (HY) com SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 5.

Os autores observaram que a seletividade era dependente tanto do metal, como do suporte catalítico. A seletividade para a trans-decalina aumentava com a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores suportados em HM. Isto teria alguma correlação com o aumento da percentagem de sítios ácidos fracos. Comparando-se um catalisador de Pt com um de Pd, sobre a mesma zeólita, verificou-se que o catalisador de Pd mostrava uma seletividade inicial mais alta para a trans-decalina e também maior taxa de isomerização de cis para trans-decalina.

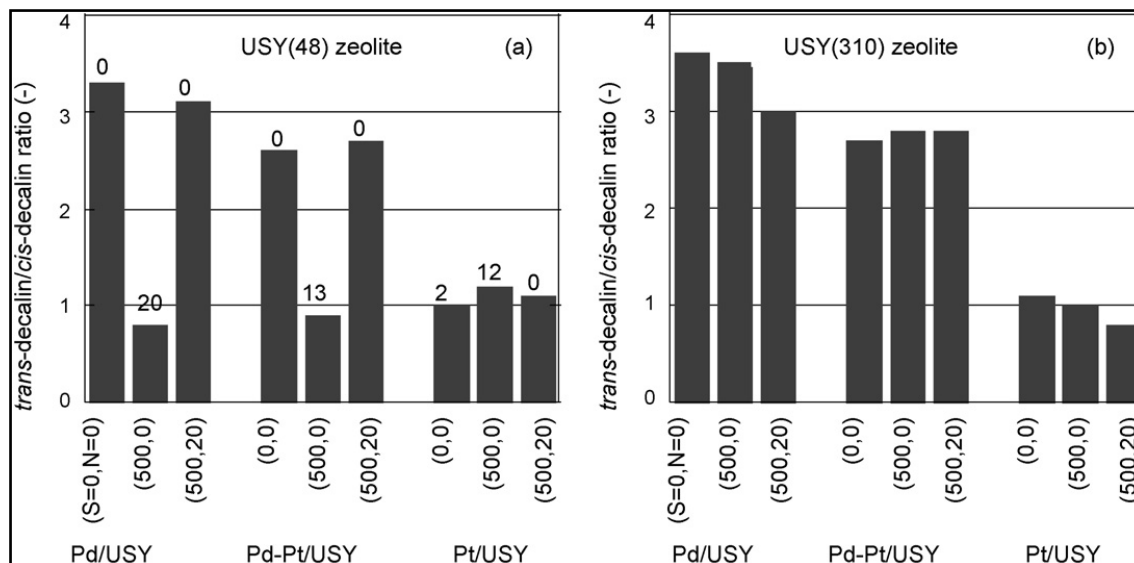
Ainda no trabalho de Schmitz et al. (1996), o tamanho dos cristalitos metálicos foi encontrado como sendo muito dependente do suporte. O Pd geralmente apresentava uma dispersão mais alta do que a Pt, em uma mesma zeólita. A hidrogenação do naftaleno e a isomerização da cis-decalina se mostraram ser reações insensíveis à estrutura.

A seletividade aos isômeros da decalina não apresentou nenhuma correlação com o tamanho das partículas metálicas. O catalisador Pt/HY possui maior seletividade para a cis-decalina, em relação aos demais catalisadores estudados, e não promove a isomerização cis-trans. Foram apresentadas três hipóteses para a seletividade única dos catalisadores de Pt/HY: (1) inibição da isomerização de uma olefina intermediária, devido à forte ligação com as partículas eletro-deficientes da Pt; (2) bloqueio parcial dos canais da zeólita pelas grandes partículas de Pt, promovendo um tipo de seletividade de forma; (3) Pt bidispersa, com a reação ocorrendo, principalmente, sobre as menores partículas, onde ocorreria seletividade de forma nos canais da zeólita HY.

Yoshimura et al. (2007) estudaram o sistema bimetálico Pt-Pd sobre diversos suportes e avaliaram a seletividade dos isômeros produtos da reação de hidrogenação da tetralina através da relação trans-decalina/cis-decalina. A **Figura 11** mostra a relação de seletividade trans-decalina/cis-decalina na hidrogenação da tetralina (conversão = 35-40%) em relação aos catalisadores monometálicos Pd e Pt, e o bimetálico Pd-Pt suportados em zeólita ácida USY (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 48) (**Figura 11(a)**) e zeólita não ácida USY (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 310) (**Figura 11(b)**).

O catalisador bimetálico Pd-Pt/zeólita USY (310) (**Figura 11(b)**), na presença de enxofre (receptor de elétrons), bem como a co-presença de nitrogênio (doador de elétrons) teve pouco efeito sobre a relação trans-decalina/cis-decalina. Isto sugere que as propriedades eletrônicas dos sítios ativos na hidrogenação para os catalisadores bimetálicos de Pd-Pt foram menos influenciadas por enxofre e nitrogênio durante a reação de hidrodesaromáticação. Pequenas mudanças na relação trans-decalina/cis-decalina também foram observadas para os catalisadores monometálicos Pd/USY (310) e Pt/USY (310), o catalisador a base de paládio favoreceu a formação da trans-decalina em uma maior extensão do que a base de platina.





**Figura 11:** Efeito de nitrogênio e enxofre na matéria-prima e acidez do suporte na seletividade da hidrogenação tetralina para catalisadores monometálico Pd e Pt e bimetálicos Pd-Pt (Pd Pt = 04:01) Os catalisadores suportados em zeólita ácida USY(48) (a) e zeólita não-ácido USY (310) (b): hidrotratamento de tetralina (30 wt.%) / N-hexadecano /dibenzotiofeno (S = 500 ppm) e com / sem n-butilamina (N = 20 ppm), nas condições de reação de T = 280 8C, P = 3,9 MPa, WHSV = 16 h<sup>-1</sup>  
 Fonte: YOSHIMURA, 2007

A relação trans-decalina/cis-decalina indicou que as propriedades do Pd foram dominantes para as partículas bimetálicas de Pd-Pt. Por outro lado, para o catalisador Pd-Pt/USY(48) (**Figura 11** (a)), a presença de enxofre (atrator de elétrons) diminuiu a proporção trans-decalina/cis-decalina significativamente, semelhante ao catalisador monometálico Pd/USY(48). Entretanto, as alterações na relação trans-decalina/cis-decalina na presença de enxofre são menos evidentes para o catalisador monometálico Pt/USY(48).

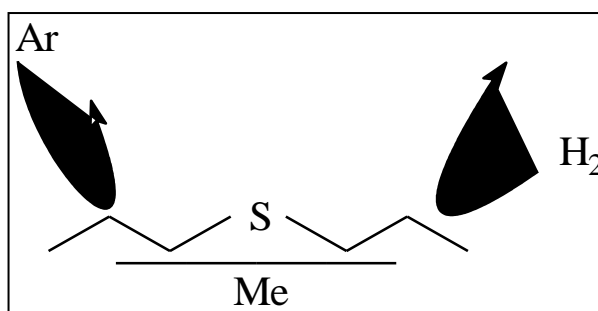
## 2.4 ENVENENAMENTO DE CATALISADORES METÁLICOS

O envenenamento de catalisadores é, essencialmente, um efeito de adsorção preferencial, o qual é dependente da formação de ligações normalmente fortes entre o catalisador e certos tipos de espécies adsorvidas estranhas ao sistema reacional a ser catalisado (veneno). Na maior parte dos casos, a forte ligação de adsorção entre o veneno e o catalisador parece ser altamente específica e de natureza química,

sendo a formação destas ligações dependente de um tipo de configuração eletrônica definida, tanto do veneno como do catalisador. Os venenos, mesmo quando presentes em pequenas quantidades no sistema reacional tendem a se acumular na superfície catalítica, em virtude da sua forte ligação com o catalisador (MAXTED, 1951).

A toxidez de um elemento é, em geral, dependente da presença na camada de valência do elemento tóxico com um par de elétrons livres, os quais são necessários para a formação da ligação com o catalisador (MAXTED, 1951).

Em baixas temperaturas a toxidez específica de compostos de enxofre aumenta com o tamanho da molécula, a qual é adsorvida por ancoragem do átomo de enxofre, em torno do qual a livre rotação da cadeia carbônica inibe a adsorção de reagentes em toda a superfície, **Figura 12**.



**Figura 12:** Influência do composto de enxofre na adsorção dos reagentes

*Fonte: BARBIER et al., 1990*

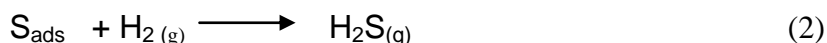
Além deste efeito estérico, há também o efeito eletrônico, pois o enxofre é um elemento receptor de elétrons, e sua adsorção diminui a densidade eletrônica da parte não envenenada da superfície metálica, podendo promover a adsorção de compostos olefínicos de elevadas densidades eletrônicas.

A interação de átomos aceptor e doador de elétrons, como enxofre, com metais deve-se a formação de ligações metal-ligante (ligação  $\pi$ ) pela sobreposição dos orbitais  $p \pi$  cheios do ligante ( enxofre) c/ orbitais  $d \pi$  vazios do metal. Além da capacidade do S em utilizar orbitais  $d$  de hibridização com orbitais  $s$  e  $p$  para formar mais de quatro ligações  $\sigma$  com outros átomos, este freqüente faz uso dos orbitais  $d$  para formr ligações múltiplas. Uma explicação provável para isso é que orbitais vazios  $d \pi$  de enxofre podem aceitar elétrons de orbitais  $p \pi$  cheio de outros átomos, permitindo a formação de uma ligação retrodativa (COTTON & WILKINSON, 1980).

Compostos sulfurados inibem fortemente a hidrogenação de compostos aromáticos. Estes compostos são, provavelmente, mais fortemente adsorvidos sobre centros de hidrogenação do catalisador do que sobre outros centros, os quais poderiam catalisar essencialmente reações de hidrogenólise. Existe uma competição entre os diferentes compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos pelos sítios de hidrogenação e a preferência pela adsorção, em cada condição reacional, depende fortemente das forças de adsorção dos diferentes compostos com a superfície catalítica (BARBIER et al., 1990).

A hidrogenação de aromáticos em cargas reais, sob condições industriais de hidrotratamento, pode ser inibida por vários compostos orgânicos sulfurados e nitrogenados presentes na carga de alimentação, assim como pelo H<sub>2</sub>S e pela NH<sub>3</sub> produzidos pelas reações de HDS e HDN. Estes efeitos de inibição, acoplados às limitações impostas pelo equilíbrio termodinâmico (sob as condições normais de hidrotratamento), fazem da redução de aromáticos nas cargas industriais (por exemplo, no óleo diesel) um processo bastante difícil.

Barbier et al.(1990) mostraram que o envenenamento por enxofre pode ser controlado pela seguinte reação, expressa pela **Equação 2**:



Dependendo da natureza do catalisador e das condições operacionais, a presença de enxofre pode levar à desativação completa do catalisador, após a saturação da superfície metálica, ou ao estabelecimento de um equilíbrio entre o enxofre adsorvido e o enxofre no meio reacional. A desativação está relacionada com a tioresistência, que é a medida da atividade residual do catalisador quando este é envenenado com contaminantes sulfurados, e com a tiotolerância que é a medida da sensibilidade do catalisador à concentração de enxofre na carga, medida pelo decréscimo da atividade inicial do catalisador. Ambas dependem da natureza da fase ativa e de sua dispersão, do suporte, da natureza do composto sulfurado e das condições operacionais (temperatura, pressões parciais de enxofre e hidrogênio (ZOTIN et al., 2000).

A adsorção irreversível de enxofre depende da força da ligação metal-enxofre e do número de coordenação do metal (GUEDES et al., 2003). O fenômeno químico da adsorção de enxofre nos metais é muito estudado com a utilização de H<sub>2</sub>S. Estes estudos sugerem que a energia livre de formação do enxofre quimissorvido é de -50 KJ/mol, mais estável que em compostos sulfetados (MCCARTY et al., 1981; ALSTRUP et al., 1981).

Variações na entalpia de adsorção e na energia livre de formação são encontradas na literatura, através de estudos de quimissorção de compostos de enxofre em diferentes catalisadores a base de metais suportados. Wise e et al. (1985) fizeram uma comparação da entalpia de quimissorção do enxofre em diferentes metais pelo decréscimo da energia de ligação metal-enxofre com o aumento do grau de cobertura. Alstrup (1981) observou que o calor da adsorção varia linearmente com o grau de cobertura de enxofre, concordando com a lei de Temkin. No entanto, Wise (1985) propôs uma modificação na equação de Temkin, concordando com a variação linear de entalpia e entropia na quimissorção de enxofre como mostrado na **Equação 3**:

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \theta \exp \frac{\Delta H^o (1 + B\theta)}{RT(1 + B\theta)} - \Delta S^o \frac{(1 + A\theta)}{R} \quad (3)$$

De acordo com Navarro (2000) o mecanismo de envenenamento dos metais por compostos de enxofre envolve uma forte quimissorção, mantendo as moléculas dos sulfurados adsorvida nos sítios metálicos, favorecendo sua hidrogenólise (representada pelo equilíbrio:  $\text{Me}^o + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Me-S} + \text{H}_2$ ), o H<sub>2</sub>S produzido provavelmente levará à formação de espécies estáveis e inativas Me-S na superfície do catalisador. No entanto, esse equilíbrio pode passar para o lado esquerdo, quando a pressão do hidrogênio é elevada, e/ou quando as características físico-químicas da os átomos do metal são modificadas através da alteração das propriedades ácido-base do suporte.

Com relação a este tema, foi relatado que a tolerância de enxofre dos catalisadores Pt ou Pd pode ser muito melhorada usando suportes ácidos, tais como zeólitas, enquanto que em suportes menos ácidos podem gerar catalisadores com moderada resistência ao enxofre. Acredita-se que a alta tolerância ao enxofre por

catalisadores zeolíticos à base Pt ou Pd surge a partir da formação de partículas de metal elétron deficiente, devido a interação do metal com os sítios ácidos de Bronsted da zeólitas, que por sua vez, reduz a força da ligação Me-S.

A deficiência de elétrons de partículas de metal que altera a força da ligação metal adsorvato, tem sido utilizada para explicar as mudanças significativas na TOF (frequência de reação) de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos em pequenas partículas de aglomerados metálicos de Pt e Pd na rede de zeólitas. Entretanto, esta explicação é difícil de aplicar a grande cristallitos metálicos, em que as propriedades eletrônicas são provavelmente semelhantes as do metal. Uma explicação alternativa para o aumento da atividade de catalisadores a base de Pd e Pt com suporte ácidos, envolve o modelo de Langmuir-Hinshelwood, chamada de adsorção dual-site, onde a adsorção acontece tanto no metal quanto no suporte.

De uma forma geral pode-se minimizar este envenenamento, modificando-se a estrutura das espécies metálicas superficiais, variando a distribuição de planos cristalográficos das superfícies metálicas, ou alterando suas propriedades eletrônicas, em geral provocando as seguintes modificações: (i) criação de defeitos; (ii) variação do tamanho das partículas; (iii) formação de ligas metálicas (iv) induzindo a variação da força de interação metal-suporte.

## 2.5 ASPECTOS RELACIONADOS A TOLERÂNCIA DA CATALISADORES METÁLICOS

A entalpia de formação está intimamente associada às propriedades eletrônicas do metal. Barbier (1990) e Schultze (1976) observaram uma possível transferência de carga eletrônica quando as espécies  $S^z$  entram em contato com um metal M, como mostrado na **Equação 4**, abaixo:



Vários autores têm atribuído esta carga parcial formada na adsorção do enxofre, a metais suportados em estados de valência parciais ou elétron deficiente. Esta carga parcial depende da diferença de eletronegatividade entre o metal e o

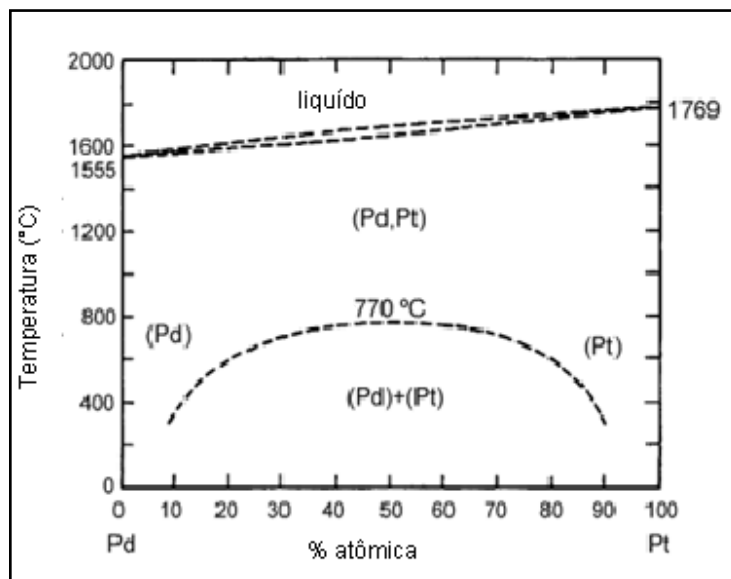
adsorbato, e pode deslocar a reação de adsorção do enxofre; quando menor a densidade eletrônica da partícula metálica, mais fraca é a ligação M-S (FUJIKAWA et al., 2000; ROUSSET et al., 2001).

Para aumentar a tolerância de enxofre dos catalisadores metálicos, o enfoque principal tem sido o aumento da elétron deficiência dos metais usando suportes ácidos. Outro método para melhorar a resistência de enxofre de um catalisador de metal nobre é a formação de liga do componente ativo com outro metal. As diferenças nas propriedades de sistemas bimetálicos Pd-Pt ou do monometálico Pt e Pd têm sido atribuídos aos efeitos eletrônicos e do conjunto. Uma possível explicação para o efeito eletrônico é a formação de partículas Pt e Pd elétron deficiente resultantes das interações bimetálicas Pd-Pt e da interação metal-suporte. No entanto, não é claro se estas interações ocorrem localizadas na superfície das partículas Pd-Pt ou no núcleo, em que as estruturas dos átomos da superfície Pd e Pt estão se tornando elétron deficientes (YOSHIMURA et al., 2007).

### **2.5.1 Abordagem termodinâmica para aumentar tolerância de metais nobres ao teor de enxofre**

A interferência da estrutura dos suportes e dos sítios catalíticos é bem perceptível nas propriedades do catalisador. A modificação do suportes e a variação da razão Si/Al traz modificações na acidez, na sensibilidade térmica, e conseqüentemente no seu comportamento catalítico (ALBERTAZZI *et al*, 2003; CORMA, MARTINEZ e MARTINEZ-SORIA, 1997; MILLER e KONINGSBERGER, 1996).

As **Figuras 13 e 14** mostram aspectos termodinâmicos relacionados a aplicação de metais nobres (Pt e Pd) na preparação de catalisadores suportados, relacionados com o aumento da resistência ao envenenamento por compostos de enxofre.



**Figura 13:** Diagrama de fase de Pt-Pd para formação de soluções sólidas

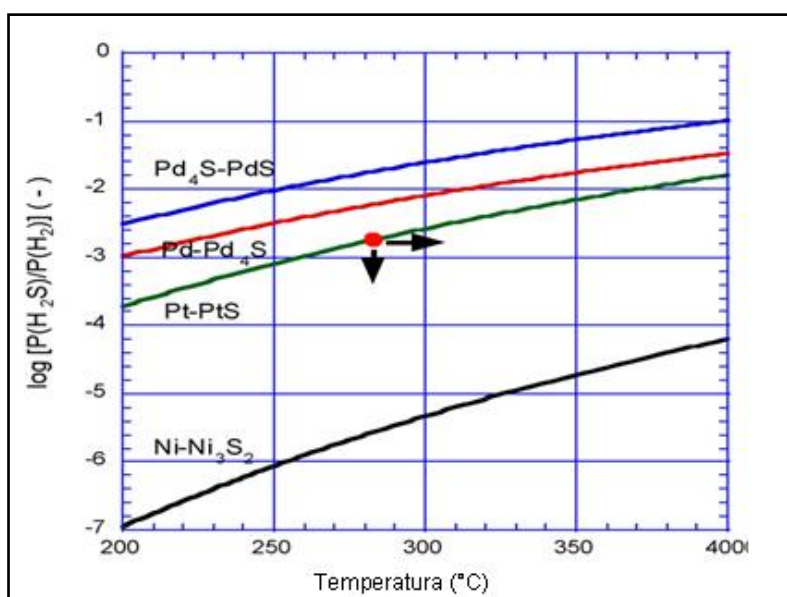
Fonte: YOSHIMURA, 2007

A **Figura 13** mostra um diagrama de fases do sistema Pd-Pt. Na região monofásica acima de 770 °C Pd e Pt são completamente miscíveis, com formação de uma solução sólida contínua de Pd, Pt. A temperaturas abaixo de 770 °C, a solução sólida separa-se em duas fases distintas que são uma solução sólida rica em Pd e uma solução sólida rica em Pt, respectivamente. Nos pontos sob o intervalo de miscibilidade, as composições podem variar com a temperatura e a relação atômica Pt/Pd, ou seja, dependendo do método de preparação de catalisadores a base de Pt e Pd pode-se obter regiões superficiais monofásicas de ambos os metais ou soluções com ambos.

Hansen et al. (1997) estudaram catalisadores bimetálicos Pt-Pd suportados em zeólitas, preparados por impregnação úmida e identificaram claramente a formação de ligas e a separação do paládio na superfície das pequenas partículas bimetálicas, através das técnicas de raios-X, TEM e EXAFS. Foram avaliados os efeitos de formação de liga e do enriquecimento de superfície com Pd sobre as propriedades catalíticas dos catalisadores Pd-Pt. Diferentes modelos de distribuição de Pt-Pd nas partículas bimetálicas foram utilizados e os experimentos EXAFS realizados em atmosfera de hidrogênio. O que resultou em modelos baseados na segregação de Pd para pequenas partículas na superfície. Cálculos LMTO foram utilizados para prever perfis de segregação de um único cristal de superfície para ligas Pt-Pd, onde foi encontrada uma superfície enriquecida com Pd. Estes

resultados foram comparados com os derivados da análise de EXAFS, e foi encontrada uma boa concordância.

A **Figura 14** mostra o equilíbrio termodinâmico para sulfetação das fases ativas de catalisadores a base de Pt, Pd e Ni (como referência), utilizando as propriedades termodinâmicas dos respectivos sulfetos (**Tabela 1**). Os dados mostram que a afinidade do metal com o enxofre diminui nesta ordem: Ni-S >> Pt-S > Pd-S, indicando que o paládio é mais resistente ao enxofre que a platina.



**Figura 14:** Termodinâmica de equilíbrio entre os metais e sulfetos metálicos.

Fonte: YOSHIMURA, 2007

Como mostrado pela **Figura 14**, a fase Pt metálica será estável após aumento da temperatura de reação ou diminuição da relação entre as pressões parciais de  $H_2S$  e  $H_2$ . O aumento da temperatura e a diminuição da relação  $P(H_2S)/P(H_2)$ , deslocam os valores do equilíbrio para a fase metálica ou para uma valência inferior do paládio no sulfeto metálico. Isto termodinamicamente sugere que há um aumento na tolerância (aparente) ao enxofre nas fases Pd-Pt por um aumento na temperatura de reação ou diminuição da relação  $P(H_2S)/P(H_2)$ , considerando a ação combinadas dos efeitos (YOSHIMURA et al., 2007).



**Tabela 1:** Propriedades termodinâmicas de Pt e Pd metálicos e seus respectivos sulfetos

<b>Metal / Sulfeto</b>	<b>Peso molecular(g/mol)</b>	<b>P.F.(°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (Kj/mol)</b>	<b><math>\Delta G_f</math> (kj/mol)</b>
Pd	106,42	1555	0	0
Pt	195,08	1769	0	0
Pd <sub>4</sub> S	457,75	761	- 69,04	- 68,24
PdS	138,49	1000	- 70,71	- 66,72
PtS	227,15	1330	- 83,09	- 77,54

Fonte: YOSHIMURA, 2007

### 2.5.2 Efeitos da liga

Yasuda e Yoshimura (1997) confirmaram que a coexistência de Pt e Pd em zeólita USY aumenta a atividade na hidrogenação tetralina e melhora a tolerância ao enxofre, os quais apresentam uma dependência da relação Pt/Pd, em que esta relação atinge um valor ótimo na razão molar Pd:Pt de 4:1. A tolerância a altos teores de enxofre do sistema Pd-Pt é atribuída aos efeitos estruturais e eletrônicos e a formação de partículas bimetálicas, e não somente ao efeito da dispersão destes metais.

Navarro et al. (2000) mostraram que existe uma forte interação em partículas Pt-Pd no catalisador bimetálico Pd-Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando na preparação Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> como precursores. A partir da análise estrutural destes catalisadores bimetálicos, indicaram que o caráter elétron deficiente da platina (aglomerados de Pt isolados na superfície de Pd) foi responsável pela forte resistência ao enxofre dos catalisadores Pd-Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na reação de hidrogenação em presença de enxofre, os mesmos autores observaram que a Pt e o S modificam as propriedades eletrônicas dos átomos de

Pd. No entanto, ainda não está claro se o efeito eletrônico se torna dominante somente após formação de partículas bimetálicas Pd-Pt altamente dispersas (partículas menores que 2 nm de diâmetro).

Venezia et al. (2004) estudaram catalisadores bimetálicos de Au-Pd suportados em sílica-alumina e no que diz respeito à formação de liga, observaram que dois efeitos podem surgir: efeito geométrico, que representa a variação na composição, configuração e disponibilidade de sítios ativos para uma determinada reação, e o chamado efeito ligante, que evoca interações eletrônicas entre componentes eletronicamente diferentes.

Estudos recentes demonstraram melhora na tolerância ao enxofre de um catalisador de paládio-ouro atribuído ao efeito de conjunto "tamanho de partículas da liga Au-Pd", quando suportado em sílica amorfa e sílica-alumina. A sinergia foi explicada em termos da forte afinidade do ouro com o substrato contendo enxofre e a forte ativação da molécula de hidrogênio pelo paládio. O uso de Au em reações de hidrogenação tem sido investigada recentemente. Isto é porque o ouro apresente uma banda d completamente preenchida o que limitada a capacidade para dissociar moléculas de H<sub>2</sub>.

Niquillerothlisberger (2006) investigou a atividade e seletividade de catalisadores a base de Pt, Pd e Pt-Pd suportados em alumina, na hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DM-DBT), e todos os produtos finais e intermediários, de hidrocarbonetos parcialmente hidrogenados foram analisados. O Pd teve uma alta atividade na hidrogenação de 4,6-DM-DBT, enquanto que a remoção do enxofre do DBT e 4,6-DM-DBT e seus intermediários ocorreu mais rápido sobre a Pt. Os catalisadores bimetálicos Pt-Pd foram muito mais ativos do que a combinação de seus constituintes monometálicos, provando a sinergia química entre os metais nobres.

O autor relatou a provável criação de novos sítios com alta atividade de hidrogenação nos catalisadores bimetálicos, os quais podem explicar por que a hidrogenação dos produtos 3,3-dimetilciclohexilbenzil e 3,3-dimetilbifenil na HDS de 4,6-DBT-MS, bem como a hidrogenação de 3,3-dimetilbifenil na presença de DBT, ocorreram significativamente apenas na presença dos catalisadores bimetálicos Pt-Pd.

Liu et al. (2008) verificaram que a atividade intrínseca e tolerância ao enxofre dos catalisadores podem ser influenciadas positivamente pelos suportes sendo

estes fortemente ácidos e com alta área de superficial, como as zeólitas Beta ou Y. Foi relatado pelos autores que catalisadores a base de Pd/Pt engaiolados em clusters nos microporos de zeólitas ácidas possuem maior atividade e maior tolerância ao enxofre do que catalisadores monometálicos.

### 2.5.3 Acidez

Huang & Kang (1995) estudaram a influência do boro no suporte de alumina na reação de hidrogenação do naftaleno em catalisadores de platina suportados, preparados a partir de soluções de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ . Os autores observaram que a adição de Boro aumentou a acidez do suporte, aumentando a tioresistência do mesmo para determinadas quantidades de boro adicionado; além disso, foi observada uma baixa queda de atividade nos catalisadores  $\text{Pt}/\text{BxAl}_2\text{O}_3$  ( $x=\% \text{Boro}$ ) com a adição de enxofre (de 100 para 95%).

O aumento da temperatura favoreceu a reversibilidade da adsorção de enxofre, aumentando a tio tolerância do catalisador. Os pesquisadores observaram também os efeitos da distribuição do metal, pois o aumento da dispersão melhorou a resistência aos venenos. A alta acidez do suporte causa uma eletrodeficiência metálica, inibindo a adsorção do enxofre, segundo os autores isto explica a alta resistência dos catalisadores  $\text{Pt}/\text{BxAl}_2\text{O}_3$ .

Miller et al. (1996) estudaram a atividade de catalisadores de Pt e Pd suportados em zeólita K-LTL e H-LTL. Os autores constataram que os átomos de Pd e Pt nos catalisadores e Pd/H-LTL e Pt/H-LTL são elétron deficientes, fato atribuído à acidez do suporte. Essa eletrodeficiência ocasionou uma TOF (turnover frequency), muito mais alta que os catalisadores Pd/K-LTL e Pt/K-LTL, já que nesse caso a natureza alcalina do suporte causa uma diminuição na eletrodeficiência do metal.

A atividade do catalisador em ambos os casos na presença de enxofre é muito mais baixa, caindo aproximadamente 5-10%. A atividade dos catalisadores com suporte ácido, na presença de compostos contendo enxofre, é muito mais alta que a atividade dos catalisadores suportados nos materiais alcalinos.

Corma et al. (1997) estudaram a atividade e a tiotolerância de catalisadores de Pt suportados em MCM-41, na hidrogenação de aromáticos presentes no Diesel.

Os autores realizaram o estudo cinético da hidrogenação do naftaleno contaminado com 200 ppm de enxofre, utilizando Pt/MCM-41 e Pt/Al-MCM-41 e outros catalisadores de Pt suportados em sólidos convencionais, como: o material amorfo mesoporoso sílica- alumina (MSA), sílica-alumina amorfa comercial (ASA), zeolita USY,  $\gamma$ - alumina e sílica.

Foi constatado um decréscimo na constante cinética de pseudo-primeira ordem da hidrogenação do naftaleno na presença de enxofre para os catalisadores estudados. Segundo os autores, a maior tiolerância de Pt/Al-MCM-41 em relação a Pt/MCM-41 se deve a maior interação do metal com os sítios ácidos de Brönsted presentes na Al-MCM-41. Essa interação, causa uma eletrodeficiência nas partículas de Pt, acarretando a diminuição na força da ligação S-Pt.

Entretanto, a acidez do suporte não pode sozinha explicar os resultados obtidos para tiotolerância dos catalisadores, já que, Al-MCM-41, MAS e ASA tem acidez similar e apresentaram diferentes resultados de tiotolerância. Outros fatores como a dispersão do metal, a localização das partículas metálicas e a geometria dos poros do suporte também interferem na atividade de hidrogenação assim como na tiotolerância. Além disso, o suporte MCM-41 não possui sítios de Brönsted e o catalisador Pt/MCM-41 apresentou uma alta tiolerância.

Na hidrogenação do diesel o catalisador Pt/USY apresentou um decréscimo na atividade em relação a atividade de hidrogenação do naftaleno em presença de enxofre. De acordo com os autores, esse fato possivelmente é devido a presença de compostos de nitrogênio no diesel; o nitrogênio doa elétrons para a espécie de Pt eletro-deficiente e interage com os sítios ácidos de Brönsted diminuindo portanto, a atividade do catalisador na hidrogenação.

Yasuda et al.(1999) investigaram a hidrogenação de tetralina na presença do dibenzotiofeno, visando determinar a influência da acidez do suporte na atividade de catalisadores de Pd-Pt sobre zeólitas HY e USY (extremamente estáveis) em que, a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi amplamente variada de 5,6-680. Os resultados mostraram que tanto a atividade quanto a tolerância de enxofre dependem fortemente da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : a atividade aumenta com um aumento na proporção, e atinge um máximo quando a relação está na faixa de 15 a 40. Entretanto, diminui gradualmente à medida que esta proporção aumenta na faixa de 40 a 680 .

Para zeólitas USY com um razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 15,0 ou superior, a quantidade de sítios ácidos Bronsted foi extremamente pequeno, enquanto os sítios

ácidos de Lewis forte estavam na superfície. Sendo os sítios ácidos de Lewis, bem como sítios ácidos Brønsted aceptores de elétrons dos metais, então há um aumento da atividade e da tolerância ao enxofre, quando a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta na proporção em cerca de 15,0 a 40 para as zeólitas. As partículas de Pd-Pt suportados em zeólitas HY-15.0 ou HY-40 tornam-se elétron deficientes, devido aos sítios ácidos fortes de Lewis das zeólitas, os quais reduzem a densidade de elétrons do metal suportado, enfraquecendo assim a energia de ligação entre o metal e os composto sulfurados.

Yoshimura et al. (2001) estudaram a tiotolerância de catalisadores de Pt-Pd suportados em zeólita USY modificada com Yb na hidrogenação da tetralina em presença de dibenzotiofeno (S=500ppm) e n- butilamina (N= 20ppm) na hidrogenação de óleo diesel. O Yb foi adicionado à zeólita por impregnação e por troca iônica. Segundo os autores, a modificação da zeólita USY com Yb por troca iônica causa um aumento na força dos sítios ácidos e uma alteração na dispersão das fases Pt-Pd. Na modificação feita por impregnação, ocorreu um aumento na dispersão das fases e uma diminuição da força dos sítios ácidos do catalisador sem alterar o número de sítios ácidos presentes, e isto proporcionou uma maior tio e azo tolerância para este catalisador.

Zotin et al. (2000) utilizaram sílica-alumina (50%  $\text{SiO}_2$ -SA) e zeólitas (ZT) para estudar o efeito destes suportes na tolerância a compostos sulfurados na hidrogenação do iso-propilbenzeno na presença de  $\text{CS}_2$  com metais nobres. O catalisador ZT apresentou uma dispersão inferior ao SA, resultado este incomum, e atribuído pelos autores à provável formação de liga Pt-Pd ou redução incompleta dos metais no catalisador ZT.

O catalisador ZT apresentou uma acidez total ligeiramente superior ao SA, entretanto o mesmo apresentou uma acidez de Brønsted bem maior que a do catalisador SA, o que explica a maior formação de produtos de craqueamento e isomerização. Os resultados mostraram que o catalisador SA foi cerca de 3 vezes mais ativo que o ZT na saturação de aromáticos, na ausência de enxofre. Contudo, o catalisador ZT mostrou-se muito mais tolerante ao envenenamento por enxofre, apresentando uma constante de inibição 5 vezes mais baixa, fato explicado pela sua alta acidez de Brønsted.

Fujikawa et al. (2000) estudaram a atividade de metais nobres suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na hidrogenação de aromáticos presentes (34%vol) em

LCO/SRLGO (*light cycle oil e straight-run light gas oil*) contendo até 500ppm de enxofre, realizando a reação em dois estágios com o intuito de diminuir as severas condições de operação encontradas em estágio único.

Foi observada uma maior atividade do catalisador Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido à maior acidez do primeiro. Além disso, o uso de bimetálicos Pt-Pd promoveu um aumento na atividade ainda maior no suporte SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foram utilizados no trabalho dois métodos de impregnação, em uma etapa e impregnações sucessivas, sendo o primeiro método mais eficiente. Observou-se ainda que, mantendo-se constante a porcentagem de Pt, houve um aumento linear da atividade catalítica na presença de S, com o aumento do teor de Pd nos catalisadores, de forma mais acentuada nos catalisadores Pt-Pd/ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fato não foi observado nos catalisadores contendo apenas Pd. A razão ótima em peso de Pd/(Pt+Pd) encontrada foi de 0.7, no catalisador Pt-Pd/ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que demonstrou ser o melhor em termos de estabilidade, em condições operacionais semelhantes à industrial.

Faro et al. (2001), estudaram a atividade e seletividade dos catalisadores de Pt e Pd suportados em zeólita Y na reação de hidrogenação da tetralina. Os catalisadores foram preparados através de troca iônica e caracterizados por ICP-MS e difração de raios-X. Ao adicionar potássio ao catalisador monometálico Pt/zeólita Y, foi observada uma diminuição da densidade e da força dos sítios ácidos, mas isso não alterou a seletividade entre os isômeros cis/trans decalina na hidrogenação da tetralina. Esta relação cis/trans decalina foi alterada usando-se os catalisadores bimetálicos, sendo, portanto, atribuída aos efeitos eletrônicos resultantes da interação entre os metais Pd e Pt.

Simon et al. (2002), estudaram a intolerância de catalisadores de platina suportada em mordenita na hidrogenação do benzeno na presença de tiofeno e investigaram a participação dos sítios ácidos de Brønsted na reação. Foi utilizada a técnica *x-ray absorption near edge structure (XANES) in situ* para estudar os efeitos da adsorção do tiofeno nas propriedades eletrônicas do metal. A platina foi impregnada em suportes com várias concentrações de sítios ácidos de Brønsted. Segundo os autores, o aumento da adsorção de enxofre pode ser explicado por dois mecanismos: o aumento da eletro-deficiência do metal, devido a atração de elétrons do metal pelo enxofre e pelo aumento da energia do orbital eletrônico do metal durante a formação da ligação Pt-S.

Ao aumentar a pressão na hidrogenação, os autores observaram um aumento da atividade do catalisador não envenenado, mas na presença de tiofeno este aumento de pressão no meio reacional causou um aumento na concentração do mesmo na superfície metálica. Foram sugeridas duas rotas para a hidrogenação do benzeno: (i) na superfície do metal (ii) nos sítios ácidos ao redor das partículas de platina.

Pawelec et al. (2002) estudaram catalisadores a base de Pt, Pd e Pt-Pd suportados sobre Sílica -alumina (SA) e zeólita beta ( $Z\beta$ ) para a hidrogenação simultânea (HYD) de tolueno (T) e naftaleno (NP), na presença de dibenzotiofeno (DBT). Sob as condições utilizadas ( $P = 50$  bar,  $T = 448$  K, velocidade espacial horária (WHSV) =  $25,8 \text{ h}^{-1}$ ), todos os catalisadores foram resistentes à envenenamento com 113 ppm de S na forma de DBT. A frequência de reação calculada no tempo zero diminuiu na seguinte ordem:  $T > NP > DBT$ . Com base nos valores de TOF, para o HYD de tolueno o catalisador monometálico Pt/ $Z\beta$  apresentou maior atividade que os bimetálicos Pt-Pd<sub>H</sub>/ $Z\beta$  no curto período de tempo em operação, mas esta ordem foi invertida em condições de estado estacionário. A formação de liga Pt-Pd para este catalisador não foi observada. O aumento na atividade observada para Pt-Pd<sub>H</sub>/ $Z\beta$ , em comparação com Pt/ $Z\beta$  está relacionado com o efeito sinérgico, que levou à uma menor desativação e maior tolerância ao enxofre. Por outro lado, a alta atividade das amostras de catalisadores suportados em  $Z\beta$ , em comparação como SA foi atribuído à maior acidez.

Portanto, metais nobres depositados em suportes ácidos apresentam maiores TOF do que quando são suportadas em suportes não-ácidos. Isto têm sido relacionados com a polarização dos cristalitos de metal por cátions próximos, ou com uma interação metal-suporte, que pode induzir uma transferência parcial de elétrons entre o metal e os íons óxido, ou entre o metal e os prótons de zeólita. Além disso, a formação de adutos reativos, próton-metal  $[M_n-H_2]^{+z}$ , tem sido proposta.

Alguns estudos apontam que, além dos centros metálicos, os sítios ácidos do suporte também desempenham papel na hidrogenação de aromáticos. Porém, o aumento na tolerância ao enxofre de metais nobres, quando suportado em suporte ácidos tem sido relacionado com as alterações das propriedades eletrônicas do átomo de metal a partir da interação com os sítios ácidos de Brønsted do suporte (acceptor de elétrons) ou uma multi-interação dos bimetálicos

No entanto, uma alta acidez das zeólitas também favorece a formação de defeitos no suporte e excessiva formação de coque. Visando suprimir a atividade de craqueamento e formação de coque sem reduzir a tolerância ao enxofre destes catalisadores, a utilização de outros suportes menos ácidos tais como sílica- alumina (SA) e suportes não-ácido têm sido recentemente investigados.

Jongpatiwut et al. (2008), estudaram o efeito da adição de F em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o objetivo de aumentar a tolerância destes a compostos sulfurados na hidrogenação tetralina. A incorporação de um átomo eletronegativo, por exemplo, F pode ser usado para ajustar a acidez do suporte catalítico, de forma que na alumina o F substitua o grupo hidroxila da superfície. Diversos trabalhos têm relatado o benefício da adição de F para catalisadores de metais nobres para diferentes aplicações, por exemplo, na oxidação, hidroisomerização, e hidrodessulfuração. Poucos trabalhos têm relatado o uso de F para promover a hidrogenação de aromáticos na presença de enxofre. Em um estudo anterior realizado pelo mesmo grupo, observou-se que o catalisador promovido, Pt-Pd-F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi mais ativo na presença de compostos de enxofre que os catalisadores não promovidos. Foi demonstrado que a incorporação de F aumentou a acidez do catalisador embora a dispersão da Pt seja relativamente menor do que o catalisador não promovido.

A temperatura de calcinação e a ordem de impregnação tiveram um impacto significativo sobre a acidez do suporte, e na interação metal/metal e metal/suporte o que levou a diferenças na atividade, seletividade, e tolerância ao enxofre. O catalisador calcinado a 500 °C apresentou uma maior fração de metal precursor dispersos sobre a alumina do que aqueles calcinados a temperaturas mais baixas. A adição de F antes do metal reduziu a interação metal/suporte pela redução dos compostos oxi-hidroxi-clorados ou das espécies que tenham uma forte interação com a superfície, aumentando a interação Pt-Pd.

Tiandi Tang et al. (2008), estudaram a atividade de um catalisador de Pd suportado em zeólita Beta mesoporosa (Beta-H) para hidrogenação do naftaleno e do pireno na ausência e presença de enxofre para a hidrodessulfuração (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Comparado com Pd/Al-MCM-41, o catalisador Pd/beta-H apresentou melhor tolerância ao enxofre para a hidrogenação de naftaleno e pireno, e maior atividade para HDS de 4,6 DMDBT. A razão de hidrogenação do segundo anel naftaleno na ausência e presença de 200 ppm



enxofre para Pd/Beta-H foi maior do que para Pd/Al-MCM-41 (0,47 x 0,19). O efeito da HDS de Pd/Beta-H foi maior do que Pd/Al-MCM-41 (51 x 35%). A diferença na tolerância ao enxofre dos 2 catalisadores em HDS é atribuída à diferença de acidez do suporte. As zeólitas Beta-H apresentaram mais sítios ácidos e uma maior porcentagem de sítios ácidos fortes que Al-MCM-41.

Os autores relatam que a tolerância ao enxofre e a atividade catalítica na hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos podem ser aumentadas usando catalisadores de metais nobres em suportes ácidos, tais como zeólitas HY, Beta, e LTL. Este fenômeno é atribuído à transferência parcial de elétrons de cristaltos do metal para os sítios ácidos do suporte zeolítico, o fato é que partículas elétron-deficientes de metal têm uma maior resistência ao envenenamento por enxofre. Outra explicação para a melhora na atividade do metal em suportes ácidos é a criação de uma via de hidrogenação segundo *spillover* de átomos de hidrogênio a partir dos sítios do metal com moléculas de aromáticos sulfurados que são adsorvidas em sítios ácidos na proximidade da partícula metálica.

#### 2.5.4 Interação metal suporte

Mojet et al. (1999) estudaram catalisadores de metais nobres suportados e observaram que a atividade catalítica e suas propriedades espectroscópicas são fortemente influenciadas pela acidez/alcalinidade do suporte, mas são relativamente independentes do metal (Pd ou Pt) ou o tipo de suporte (zeólitas, LTL, SiO<sub>2</sub>). Com o aumento da alcalinidade do suporte, a atividade das partículas metálicas diminui para a hidrogenólise do neopentano.

Embora o efeito da acidez/alcalinidade do suporte sobre as propriedades catalíticas das partículas do metal suportado esteja bem estabelecido, a natureza desta interação permanece não muito clara. Geralmente, as mudanças na atividade catalítica são atribuídas a uma modificação das propriedades eletrônicas das partículas metálicas induzida por uma interação metal-suporte, e alguns modelos têm sido propostos.

Um modelo sugere que prótons do suporte deslocalizados sobre a partícula do metal, formam um aduto de prótons, que retira a densidade de elétrons dos

átomos da superfície. Alternativamente, foi proposto que, com o aumento da alcalinidade do suporte há um aumento da densidade de elétrons promovida pelos átomos de oxigênio do suporte. A transferência de elétrons entre os átomos de oxigênio do suporte e as partículas metálicas nas proximidades aumenta a densidade eletrônica sobre as partículas de metal

Uma terceira explicação, baseada em cálculos teóricos, sugeriu que a densidade de elétrons em pequenas partículas metálicas é deslocada em direção a íons presentes na superfície suporte. A polarização da densidade de elétrons próximo a superfície do suporte deixa os átomos do metal na face oposta eletronicamente deficiente. Segundo este modelo, não há nenhuma mudança líquida na densidade de elétrons do metal. Porém, a interação com o suporte leva uma menor densidade de elétrons na superfície cataliticamente ativa dos cristalitos.

Com o aumento da alcalinidade do suporte, há diminuição do potencial de ionização do metal, promovido pela interação de Coulomb entre partículas de metal e íons de oxigênio no suporte, que afeta o potencial interatômico do metal. Esta interação modifica a energia da quimissorção do adsorvato por modificar a energia dos orbitais de valência do metal.

Este modelo de interação metal-suporte explicitamente exclui a necessidade de transferência de elétrons, e ele pode responder por todas as mudanças observadas nas propriedades catalíticas, eletrônicas e estruturais do metal suportado induzidas pela acidez do suporte variando de ácido para neutro a alcalino.

Koningsberger et al. (2001) estudaram a atividade catalítica e propriedades espectroscópicas de catalisadores de metais nobres suportados em zeólitas e  $\text{SiO}_2$ , as quais são fortemente influenciadas pela composição do suporte como a presença de prótons superficiais, carga de cátions compensadores, razão Si/Al e/ou a presença de um Al extra-rede. A interação metal-suporte é relativamente independente do metal (Pd ou Pt) ou do tipo de suporte (zeólitas microporosas, como Y ou macroporosas como  $\text{SiO}_2$ ).

Com o aumento da alcalinidade do suporte (aumento da carga eletrônica nos íons de oxigênio do suporte), a TOF das partículas do metal diminui para a reação de hidrogenólise do neopentano. Ao mesmo tempo, há uma mudança sistemática linear para ligações ponte de CO conforme indicado pelos espectros IR. Este é um forte indício de uma mudança na estrutura eletrônica dos átomos do metal cataliticamente ativo na superfície. Análise da ressonância do orbital anti-ligante

metal-H indica que há uma diferença de energia entre o orbital anti-ligante e o nível de Fermi, que diminui com o aumento da alcalinidade do suporte. Os resultados do IR e dados de ressonância mostram de forma direta que o suporte influencia o nível energético dos orbitais de valência do metal. O potencial de ionização dos átomos da superfície cataliticamente ativa do metal diminui com o aumento da alcalinidade do suporte, ou seja, com o aumento da carga dos elétrons sobre os íons de oxigênio do suporte, levando a um enfraquecimento da ligação metal-H, bem como a força da ligação metal adsorvato.

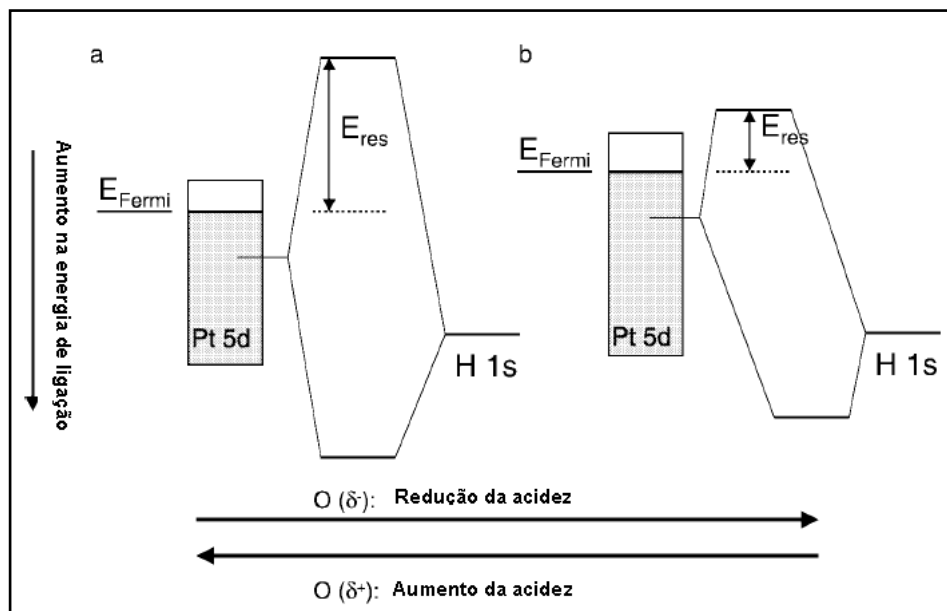
O potencial interatômico dos átomos de platina por se aproximar do suporte é influenciado por átomos próximos, como os íons óxido do suporte. O campo potencial Coulomb dos íons de oxigênio do suporte se estende ao metal e leva a uma mudança no potencial atômico do metal. Ao aumentar a carga negativa sobre o suporte devido a presença de íons de oxigênio (como em suportes alcalinos) o potencial interatômico entre o metal e o oxigênio vai mudar causando a uma mudança nos orbitais d de valência, por diminuir obrigatoriamente o nível de energia.

Os autores afirmam que a influência das propriedades do suporte do catalisador no comportamento dos átomos da superfície do metal pode ser entendida examinando a alteração na ligação Pt-H. Esta é esquematicamente ilustrado na **Figura 15**. Com o aumento da alcalinidade do suporte, a carga negativa nos íons de oxigênio do suporte aumenta por um valor ( $\delta^-$ ). Este induz a uma mudança da interação nos orbitais d diminuindo obrigatoriamente o nível de energia (ou seja, diminuição do potencial de ionização). A posição do nível de energia do orbital H 1s permanece a mesma e a diferença de energia do estado anti-ligante Pt-H com respeito ao nível de Fermi diminui, isso mostra que a força da ligação Pt-H diminui com o aumento da alcalinidade do suporte.

Em contrapartida, o aumento do número de prótons, a carga dos cátions e a presença de Al extra-rede, provocam uma diminuição na carga negativa de um montante ( $\delta^+$ ). A interação dos orbitais d dos átomos dos metais da superfície com os íons de oxigênio presentes no suporte leva a um aumento na energia de ligação (ou seja, aumento no potencial de ionização), com um simultâneo aumento no valor em relação ao do nível de Fermi. Isto aumenta a força da ligação Pt-H.

A mudança na ligação Pt-H, em função das propriedades do suporte foi correlacionada com a mudança da TOF na reação de hidrogenólise do neopentano. Os resultados preliminares em reações de saturação de aromáticos mostraram as

mesmas tendências encontradas para a hidrogenólise de neopentano. Portanto, acreditamos que o mecanismo da interação metal-suporte, conforme descrito pelos autores é de validade geral.



**Figura 15:** Representação do diagrama molecular da ligação Pt-H em função das propriedades do suporte

Fonte: KONINGSBERGER et al., 2001

Willians et al. (2007), estudaram as interações entre a platina e vários suportes óxidos, e observaram que os catalisadores de platina suportada em sílica amorfa e alumina são altamente ativos para a hidrogenação de tetralina e hidrogenólise de neopentano. As taxas de reação, de ambas reações aumentam com o aumento da eletronegatividade do suporte, devido à existência de sítios ácidos de Lewis acessíveis, ou seja, a atividade aumenta com o aumento da concentração de sílica nos óxidos mistos. No entanto, a platina suportada em sílica, que não dispõe de sítios ácidos de Lewis acessíveis, apresentou menos atividade para ambas as reações.

Os autores concluíram que uma interação eficiente do suporte com as partículas de metal requer a presença de sítios ácidos de Lewis acessíveis. Quanto maior a força destes sítios, mais forte e positivo é o efeito sobre o metal. A maior atividade está relacionada a uma menor energia de ativação aparente, causada principalmente pela forte adsorção do substrato (tetralina ou neopentano) e os intermediários das reações. Esta conclusão é apoiada pela produção preferencial de

cis-decalina, que está relacionada com a adsorção forte do intermediário. Logo, o substrato e os intermediários são mais fortemente ligados ao metal com o aumento da acidez/eletronegatividade intermediária do suporte.

Para reagir, ambas as moléculas precisam da capacidade da partícula metálica para aceitar elétrons. Esta capacidade é reforçada com a diminuição da densidade eletrônica da partícula de metal. Os autores usaram como base as taxas aparentes de energias de ativação e seletividade na hidrogenação de tetralina, e puderam concluir que as partículas de Pt mostraram um crescimento na deficiência de elétrons, em paralelo com o aumento da acidez/eletronegatividade intermediária do suporte.

### 2.5.5 Tamanho da partícula

Rousset et al. (2001), estudaram a influência do enxofre na hidrogenação da tetralina em Pt, Pd e Pd-Pt suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando *Laser Evaporation* na preparação e TEM (*Transmission Electron Microscopy*) na caracterização dos catalisadores. Eles observaram durante os testes catalíticos uma maior queda da atividade do catalisador de Pt puro em relação ao de Pd puro ambos na presença de S mas outra observação importante foi a maior tolerância dos catalisadores bimetálicos. Com isso, os autores constataram a importância do tamanho, estrutura e localização das partículas metálicas na resistência ao envenenamento.

Barrio et al. (2003), estudaram a atividade de catalisadores de Ni e Ni-Pd suportados em sílica alumina (SA), na reação de hidrogenação simultânea de tolueno e naftaleno. Os autores utilizaram diversas técnicas de caracterização (XRD, TPD de NH<sub>3</sub>, quimissorção de CO/FTIR, TPR, DRS e XPS). Todos os catalisadores mostraram uma maior atividade intrínseca inicial na hidrogenação do tolueno em relação ao naftaleno, e o inverso em termos de TOF, porém não houve uma correlação com os dados de dispersão determinados por quimissorção de CO, o que levou os autores a confirmar a insensibilidade da reação à estrutura.

A variação nos valores da TOF foi atribuída a efeitos de estrutura molecular (ressonância dos anéis, no naftaleno, e efeito indutivo do grupo metila, no tolueno). Na hidrogenação do tolueno, o catalisador Pd-8Ni/SA mostrou uma maior resistência

a desativação por precursores do coque quando comparado com o catalisador sem níquel. Dados de caracterização deste catalisador mostraram um alto grau de redutibilidade do níquel e uma alta dispersão do paládio, ambos os fatos relacionados à presença de espécies hidrossilicatos de níquel na interface com o suporte.

Guedes et al. (2003) estudaram o efeito da temperatura de redução de catalisadores de Pt e Pt-Pd suportados em zeólita Y desaluminizada, na presença de enxofre (dibenzotiofeno) na hidrogenação da tetralina, utilizando quimissorção de hidrogênio para medida da dispersão. Os autores obtiveram os valores de conversão de reagente através da queda de pressão utilizando um *software* de simulação de processos PETROX (CENPES-Petrobras). Observou-se uma queda brusca na dispersão dos catalisadores de Pt/HY com o aumento da temperatura de redução de 673 para 773K provocado pela sinterização das partículas metálicas, entretanto, houve pequena variação na TOF confirmando a insensibilidade à estrutura das reações de hidrogenação de aromáticos.

Os catalisadores bimetálicos estudados não apresentaram variação significativa na dispersão, atividade e tio-tolerância com a variação da temperatura de redução. O catalisador Pt/HY apresentou máxima dispersão quando reduzido à 673 K, e maior tiotolerância quando reduzido à 773 K, ou seja, catalisador de menor dispersão; este fato foi explicado pela menor eletrodeficiência das partículas metálicas com a diminuição da dispersão, dificultando a transferência de elétrons do adsorvato (dibenzotiofeno) para o metal, facilitando a sua remoção.

Venezia et al. (2004), observaram que a diminuição do tamanho das partículas metálicas de um catalisador bimetálico do tipo PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, influencia a deficiência de elétrons das partículas metálicas, podendo também produzir mudanças significativas na TOF da reação de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos sobre pequenos “clusters” de Pt e Pd na rede de uma zeólita. No caso de grandes cristalitos de metal, as propriedades eletrônicas são semelhantes as do metal.

Matsui et al. (2005) investigaram o efeito do tamanho das partículas de metais nobres na tolerância ao enxofre para catalisadores monometálicos de paládio e de platina suportados em sílica e zeólita USY. A tolerância ao enxofre de ambos os catalisadores foi significativamente influenciada pelo tamanho da partícula. Para partículas com dimensões superiores a 50 Å<sup>0</sup>, diferenças marcantes nos padrões de

tolerância de enxofre puderam ser observada entre os catalisadores Pt/SY e Pd/USY. Com o aumento do tamanho de partícula a sulfetação do metal ocorreu mais rápido para o Pd do que para a Pt. Ambas partículas Pt e Pd demonstraram propriedades incomum na tolerância ao enxofre para partículas de tamanhos inferiores a 20 Å. A tolerância ao enxofre das pequenas partículas de metal nobre é a mais elevada, embora a fase principal em forma de “clusters” esteja sujeita ao envenenamento por adsorção de compostos de enxofre. No entanto, estudos anteriores confirmaram que partículas muito dispersas de Pd, Pt e Pd-Pt suportadas sobre zeólita USY e sílica com pequenos mesoporos (diâmetro de poros = 30 Å) mostraram relativamente elevada tolerância ao enxofre, e alta atividade na hidrogenação de aromáticos, apesar destes suportes apresentarem pouca acidez. Isto sugere que o multi-contato entre as partículas do metal nobre e o suporte não ácido, afeta a tolerância ao enxofre. O tamanho das partículas do metal também afetou a tolerância ao enxofre e a atividade de hidrogenação destes catalisadores.

## Capítulo 3

# Parte experimental

---



### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foi preparada uma série de catalisadores à base de Pd e Pt com suporte (alumina) modificado com elemento terra rara (praseodímio).

A preparação dos catalisadores foi dividida em três etapas, as quais foram constituídas de: i) modificação do suporte, ii) impregnação da fase ativa e iii) preparação de catalisadores bimetálicos.

O suporte escolhido inicialmente foi a alumina Alcoa A-1 calcinada, com as seguintes características: área superficial 62 m<sup>2</sup>/g, fase  $\gamma$ , volume poroso total 0,6 cm<sup>3</sup>/g e ponto de carga nula (ZPC) 5,9. De forma que o estudo ZPC do suporte garante que as espécies de interesse sejam preferencialmente adsorvidas na superfície considerando o pH de preparação.

##### 3.1.1 Modificação do suporte

Os suportes modificados Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4%Pr em massa foram preparados pelo método da impregnação difusional, onde foram misturados em um balão 8g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma solução aquosa do sal precursor preparada com 0,24g de Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Acros Organics) e 25mL de água (valores atribuídos a preparação com 1% do modificador Pr), mantidos em agitação em um rotaevaporador por 24h a temperatura ambiente. Após a impregnação, a água foi aos poucos removida por evaporação à vácuo na temperatura de 70°C. Em seguida o material foi secado em estufa a 110°C por 24h e depois calcinado à 300°C por 3h, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar sintético (50mL/min).

### 3.1.2 Impregnação da Fase Ativa

Os catalisadores monometálicos 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr e 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4%Pr em massa foram preparados a partir da alumina e dos suportes modificados, por impregnação difusional com uma solução de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), onde foram misturados em um balão 6g alumina modificada e uma solução aquosa do sal precursor preparada com 0,16g de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O e 20mL de água e mantidas sob agitação por 24 h. Após este período, água foi aos poucos removida por evaporação em um evaporador rotativo, sob vácuo, à temperatura de 70 °C. De modo análogo a etapa de modificação do suporte, as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 24 h e depois calcinadas em um forno de calcinação a 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 3 h sob fluxo constante de ar sintético (50 mL/min) e a seguir, reduzidas em fluxo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 300 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 3h. O conteúdo de platina nos catalisadores foi calculado e medido para 1% em massa.

### 3.1.3 Preparação dos Catalisadores Bimetálicos

Os catalisadores bimetálicos 1%Pd – 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1%Pd – 1%Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr em massa foram preparados a partir dos catalisadores monometálicos, por impregnação difusional com solução de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck). O procedimento utilizado foi o mesmo para a impregnação da fase ativa Pt, onde foram misturados em um balão 3g de catalisador monometálico e uma solução aquosa do sal precursor preparada com 3mL de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 15mL de água, seguindo as mesmas condições de preparação. O conteúdo de paládio calculado para os catalisadores foi também 1% em massa.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os suportes e catalisadores preparados foram caracterizados através das seguintes técnicas: Fluorescência de Raios – X (FRX), Difractometria de Raios – X (DRX), Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta e do Visível (DRS – UV-Vis) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios- X (XPS) e Dessorção Termoprogramada de aminas (TPD de aminas).

A avaliação de desempenho dos catalisadores, em termos da sua atividade e tolerância, foi feita através da reação de hidrogenação da tetralina. Os testes catalíticos foram conduzidos em fase vapor a pressão constante, e diferentes temperaturas.

### 3.2.1 Análise Química (Fluorescência de Raios – X (FRX))

Esta técnica não destrutiva utiliza uma fonte de radiação com o qual promove a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar, permitindo identificar e estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Os teores dos promotores e metais incorporados nos suportes e catalisadores foram determinados através de análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) em modo semi-quantitativo, em um aparelho Shimadzu XRF – 1800. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas prensadas que consistiam de uma mistura de ácido bórico e do material a ser analisado. Para quantificação foi necessário um procedimento prévio de calibração para Pt e Pd.

### 3.2.2 Identificação das fases cristalinas (Difração de Raios – X)

A técnica baseia-se na caracterização microestrutural de materiais cristalinos pela incidência de uma fonte de radiação X na rede cristalina, interagindo com seus elétrons onde serão difratados e conseqüentemente detectados.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível identificar as fases cristalinas formadas após a preparação dos suportes e catalisadores.

As análises de Raios – X foram conduzidas em difratômetro Shimadzu XRD - 6000, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do Cu 40 KV ( $\lambda = 1,5418$ ) e filtro de níquel. Os difratogramas foram coletados em um intervalo de 10 °C a 80 °C, com velocidade de varredura de 2 °C/min. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

### **3.2.3 Identificação da natureza química da amostra (Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e do Visível)**

A principal característica dessa análise consiste na medida da intensidade da radiação refletida em todas as direções por uma amostra opaca e ou finamente dividida, no qual pode se obter informações qualitativas e quantitativas sobre a natureza química da amostra.

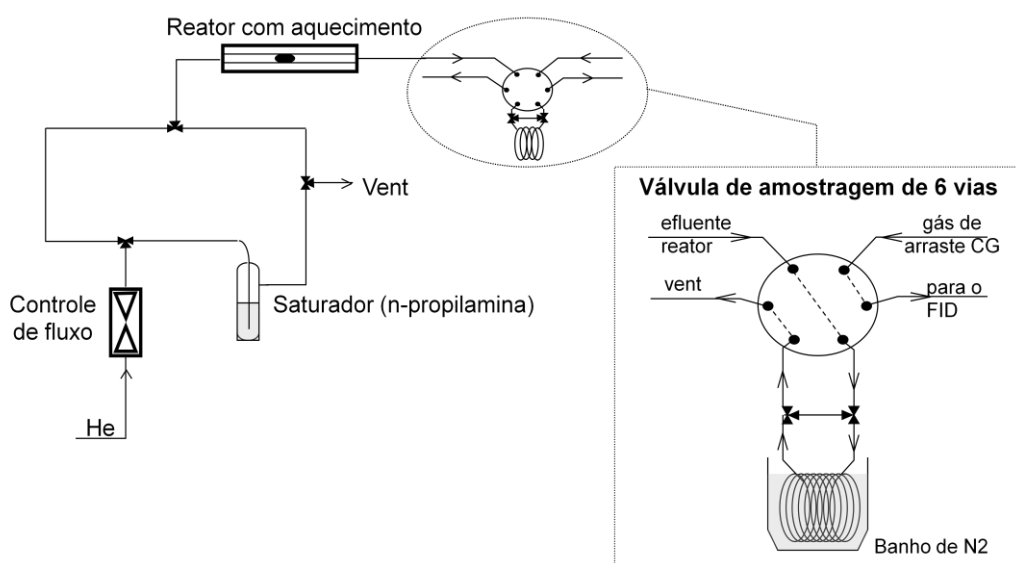
Os espectros de UV-Vis - NIR foram obtidos em um aparelho Varian Cary- 5E, acoplado com um módulo de Reflectância Difusa (DRS). As amostras em pó foram analisadas na região de 200 a 800 nm, com uma taxa de varredura de 500 nm/min.

Os espectros de Reflectância Difusa permitiram a identificação das espécies químicas presentes ao longo do processo de preparação dos catalisadores.

### **3.2.4 Determinação da acidez (Dessorção Termoprogramada de Aminas)**

O teste para determinação do número de sítios ácidos (Brønsted e Lewis) nos catalisadores sólidos foi realizado através do sistema de dessorção termoprogramada de aminas (TPD de aminas), construído conforme o esquema de válvulas apresentado na **Figura 16**. As amostras dos catalisadores (~20 mg) foram previamente tratadas sob fluxo de hélio (120 mL/min) em um reator à 500°C por 45 min, com posterior resfriamento até alcançar a temperatura de 100 °C. A molécula sonda, n-propilamina (Acros Organics), mantida em um saturador foi borbulhada com hélio por 15 min fazendo passar por um reator de quartzo contendo a amostra. Em seguida a amostra foi submetida a um fluxo de hélio (120 mL/min) a 200 °C por 1 h e 30 min para remoção da n-propilamina residual. Após esta etapa o reator foi

aquecido a uma taxa de 20 °C/min até atingir 500 °C. Os produtos de dessorção foram coletados em um “looping” imerso em nitrogênio líquido, e injetados “on-line” em um cromatógrafo a gás (Marca Varian®, Modelo CP 3800), com coluna capilar CP SIL 5CB e detector FID. A quantidade de sítios ácidos foi determinada pela formação de propeno formado considerando a reação de eliminação de Hofmann na determinação de sítios de Bronsted e os sítios ácidos de Lewis estimados pela dessorção da n-propilamina quimissorvida e não reagida (GORTE et al., 2002).



**Figura 16:** Esquema de determinação de sítios ácidos por TPD de aminas segundo Gorte.

Fonte: GORTE et al., 2002

### 3.2.5 Determinação das espécies químicas na superfície (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios – X)

Esta técnica tem como principal característica a sensibilidade aos componentes da superfície dos materiais estudados, no qual um material é excitado com raios x de energia conhecida e é medida a energia cinética de elétrons característicos produzidos pela interação dos fótons com a amostra (efeito fotoelétrico) tendo sua origem nas últimas camadas da superfície. Por meio do XPS foi possível determinar o estado químico e quantificar a presença da maioria dos elementos químicos na superfície estudada.

As análises de XPS foram realizadas em um aparelho ESCALAB VG MK2 utilizando a radiação não-monocromatizada de Al K $\alpha$  (1.486,6 eV), sob vácuo de  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Foram registrados o espectro geral com “pass energy” de 100 eV e os espectros em alta resolução com “pass energy” de 50 eV. Os espectros foram calibrados pelo pico de carbono C1s, a 284,6 eV.

### 3.3 ESTUDO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DA TETRALINA

Estudos termodinâmicos da reação de hidrogenação da tetralina foram realizados para entender melhor o sistema reacional durante a realização dos testes catalíticos.

Segundo Zhorov (1987), pode-se determinar o valor de  $K_p$  (constante de equilíbrio) para a hidrogenação de aromáticos, a partir da expressão (**Equação 5**):

$$K_p = 10^{\left[ (-20,0+0,16n) + (12,66-0,10n) \times \frac{10^3}{T} + (-5,16+0,06n) \times \frac{T}{10^3} + (0,28-0,02n) \times \frac{T^2}{10^5} \right]} \quad (5)$$

em que T é a temperatura absoluta e n é o número de átomos de carbono do composto aromático a ser hidrogenado.

Já a constante de equilíbrio expressa em termos da conversão de equilíbrio,  $K_x$ , foi deduzida conforme mostra a expressão (**Equação 6**):

$$K_x = \left[ \frac{(4-3x)^3 x}{9 \cdot (1-x)^4} \right] \quad (6)$$

em que x é a conversão de equilíbrio.

Sabe-se que:

$$K_x = \left[ \frac{K_p \cdot (p^o)^{\sum \nu_i}}{K_\gamma \cdot (p)^{\sum \nu_i}} \right] \quad (7)$$

Em que  $p^o$  é a pressão no estado padrão e  $p$  é a pressão do sistema.

Considerando-se  $K_\gamma = 1$ , foram realizados cálculos iterativos para se obter os valores da conversão de equilíbrio para cada temperatura, a diferentes pressões. Ver Apêndice A.

### 3.4 TESTES CATALÍTICOS

Pelo fato de ser o intermediário na hidrogenação do naftaleno (composto representativo dos aromáticos presentes na carga dos processos de hidrotratamento), por corresponder à etapa controladora desta reação, a hidrogenação da tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) é utilizada como modelo em vários estudos sobre HDA. Esta reação fornece como produtos cis- e trans-decalina, o produto cineticamente favorável é a cis-decalina, enquanto que o isômero trans-decalina é favorecido termodinamicamente.

Escolheu-se, como teste de atividade dos catalisadores, a hidrogenação do 1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno (tetralina), utilizando ciclohexano como solvente. Os testes catalíticos foram conduzidos em um sistema microcatalítico acoplado a um cromatógrafo a gás, Varian - modelo CP 3800, como um microreator.

Os testes para verificação da tiotolerância dos catalisadores foram efetuados envenenando-se a carga reacional com tiofeno.

#### 3.4.1 Descrição da Unidade

O catalisador é colocado dentro do tubo interno do injetor, entre lãs de quartzo, e os reagentes são injetados com uma microseringa para produzir um experimento catalítico pulsado. Este sistema oferece várias vantagens: (1) é aplicável a qualquer modelo de cromatógrafo, com ou sem divisão de amostra; (2) o tubo interno usado como reator pode ser removido facilmente; (3) o controle da temperatura da reação pode ser feito através da modificação da temperatura do injetor; (4) permite o estudo de uma grande variedade de reações, modificando-se o

catalisador, o gás de arraste e os reagentes injetados; (5) o estudo do tempo espacial é feito variando-se o fluxo do gás de arraste, (6) a concentração dos reagentes pode ser variada através da quantidade de reagentes injetados e (7) os produtos da reação são analisados diretamente em poucos minutos.

### **3.4.2 Testes de Tolerância a Enxofre**

Os testes catalíticos realizados neste microsistema foram conduzidos da seguinte forma: diversas soluções de tetralina foram preparadas (95%v/v de cicloexano e 5%v/v de tetralina; num volume total de 1000 $\mu$ L), sendo que uma delas foi reservada e denominada “amostra padrão”, enquanto que às outras foram adicionadas determinadas concentrações do veneno tiofeno, que variaram de 100 a 2500 ppm.

Primeiramente, a “amostra padrão” foi injetada, nas condições de operação (pressão da coluna 30 psig, temperatura do injetor 220 °C, temperatura do detector 250 °C, gás de arraste H<sub>2</sub>, fluxo da coluna e do reator 3 mL/min, vazão de divisão da amostra (“split”): 70 mL/min, coluna capilar CP SIL 5CB FOR SULFUR), de forma que seus componentes foram identificados e quantificados. Em seguida, colocou-se o catalisador dentro do tubo interno do injetor, e iniciaram-se os testes catalíticos a partir da “amostra padrão”, injetando-se as amostras com concentrações crescentes do veneno. As amostras foram avaliadas por iso-conversão. A velocidade espacial (líquida) calculada nas condições dos experimentos foi de 1,3 h<sup>-1</sup>.

### **3.4.3 Cálculos de Conversão de Tetralina**

Através dos resultados das análises cromatográficas, foram calculados os valores de conversão de tetralina. Estes cálculos foram realizados considerando-se que os únicos produtos da hidrogenação seriam as decalinas (cis e trans).



Desta forma, a conversão de tetralina foi calculada de acordo com a seguinte expressão (**Equação 8**):

$$(\%) \text{ de conversão} = \frac{\text{Área Inicial}_{\text{Tetralina}} - \text{Área Final}_{\text{Tetralina}}}{\text{Área Inicial}_{\text{Tetralina}}} \times 100 \quad (8)$$

As áreas finais e iniciais correspondem aos picos dos cromatogramas obtidos para a reação de hidrogenação da tetralina, no qual para um sistema a volume constante defini-se a conversão de um componente da reação, relacionando-se o grau de extensão da reação com a concentração ou a composição inicial do componente. Para o caso dessa reação a área obtida é diretamente proporcional a concentração das amostras.

#### 3.4.4 Estudo da seletividade (relação trans-decalina/cis-decalina)

A seletividade na hidrogenação tetralina, é um teste útil para investigar os efeitos eletrônicos e estruturais de superfície dos catalisadores bimetálicos Pd-Pt sob condições de reação com hidrogênio. Em geral, evidências claras dos efeitos eletrônicos relacionados aos catalisadores são difíceis de obter usando métodos de caracterização clássica, devido a superfície dos catalisadores nas condições de caracterização (vácuo temperatura) serem muito diferentes das condições da reação de hidrogenação.

De acordo com Weitkamp (1968) reduzindo a interação entre os intermediários olefínicos na superfície das partículas de Pd-Pt ou sítios ácidos do suporte, favorecerá o aumento na formação da trans-decalina, ou seja, maior seletividade para o isômero trans, apresentado neste trabalho através da relação trans-decalina/cis-decalina. Assim, o estudo da relação entre os isômeros da hidrogenação da tetralina será usado para avaliar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos com as moléculas sonda nas condições hidrogenação.

Foram utilizados os resultados de conversão da tetralina para calcular a relação entre os isômeros dos produtos da hidrogenação da tetralina (trans-decalina/cis-decalina), ou seja, a seletividade do catalisador.

Capítulo 4

# **Resultados e Discussão**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X

A composição química dos suportes impregnados e catalisadores foram determinadas através das análises de fluorescência de raios X realizadas e os resultados são apresentados na **Tabela 2**.

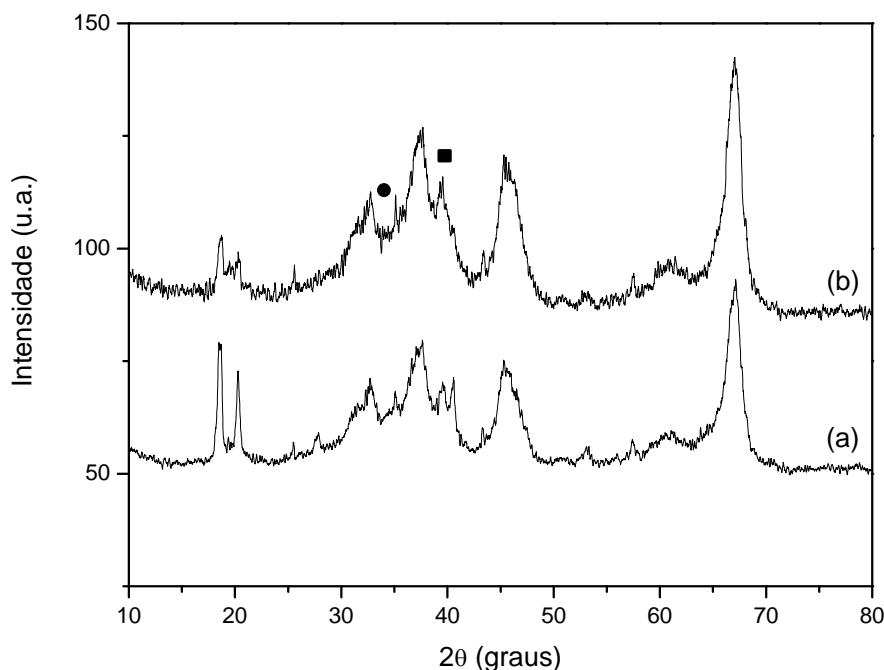
**Tabela 2:** Composição química dos metais na superfície dos suportes (% peso)

<i>Suporte/Catalisador</i>	<i>Pr (%)</i>	<i>Pt (%)</i>	<i>Pd (%)</i>	<i>Pd/Pt</i>	<i>Pr/Pt</i>	<i>Pr/Pd</i>
1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,24	-	-	-	-
1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,23	1,14	0,93	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	1,05	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4%Pr	4,53	-	-	-	-	-
1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	0,96	1,55	-	-	0,62	-
1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4%Pr	4,48	1,38	-	-	3,32	-
1%Pd - 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	0,94	1,13	0,90	0,80	0,83	1,04

Com a identificação e quantificação dos componentes presentes no suporte verificou-se que a quantidade das soluções precursoras dos metais previamente calculadas e medidas estão de acordo com a proporção rotulada em cada amostra preparada. Em decorrência do método de impregnação difusional desenvolvido é possível se obter uma boa proporção de teores metálicos.

#### 4.1.2 Difractometria de Raios – X

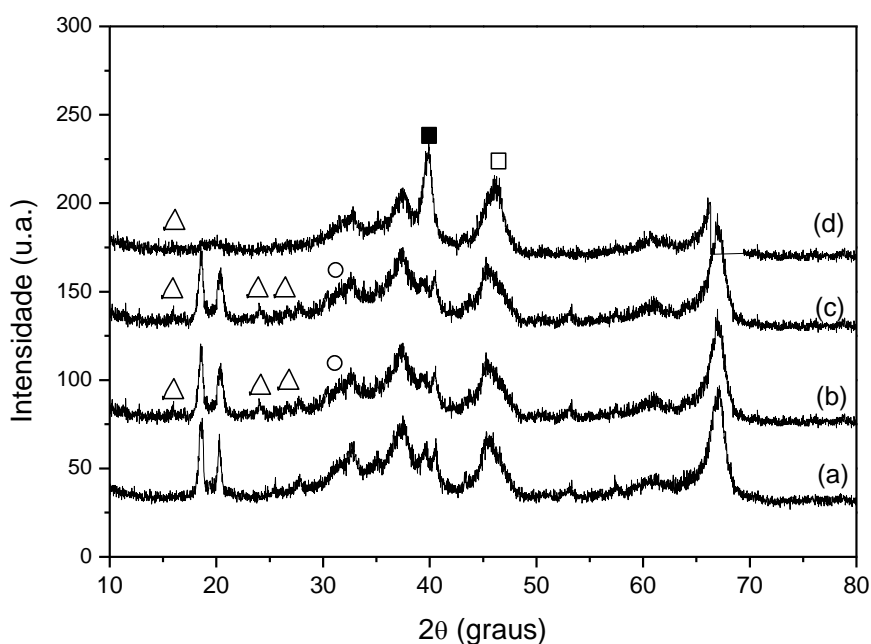
Na **Figura 17** os difratogramas comparativos do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e do catalisador 1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduzido mostram a presença, neste último de um pico, de pequena intensidade, situado em torno de  $2\theta = 39,5^\circ$ , atribuído a platina metálica; contudo também é observada uma leve alteração na região de  $2\theta = 35^\circ$ , indicando que existe ainda uma pequena quantidade de óxido de platina (PtO) no catalisador que provavelmente não alcançou o estado metálico no processo de redução.



**Figura 17:** Difratomogramas de Raios – X do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a), e do catalisador 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduzido (b); em que (● PtO) e (■ Pt).

Os difratogramas das amostras modificadas com praseodímio são apresentados na **Figura 18**. Foi identificada a presença da fase  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 30,4^\circ$ ) em pequena intensidade, e mesmo em baixas concentrações não se pode descartar a presença da fase  $\text{PrO}_2$ , ambas nas amostras do suporte modificado (**Figura 18. b**) e do catalisador monometálico (**Figura 18.c**). Pode-se verificar a presença do praseodímio metálico com maior intensidade na **Figura 18.b** e **18.c** e quase

imperceptível na **Figura 18.d**. Com a adição do segundo metal, Pd (**Figura 18.d**) nota-se um pico intenso em torno de  $2\theta = 40^\circ$ , atribuído a platina metálica e outro em torno de  $2\theta = 46,8^\circ$ , atribuído ao paládio metálico. O aumento de intensidade observado no pico de difração da fase Pt indica uma perda de dispersão da mesma. Pode-se notar que nesse catalisador há uma clara alteração da estrutura do suporte, pois alguns picos característicos da  $\gamma$  - alumina foram alterados ou desapareceram.



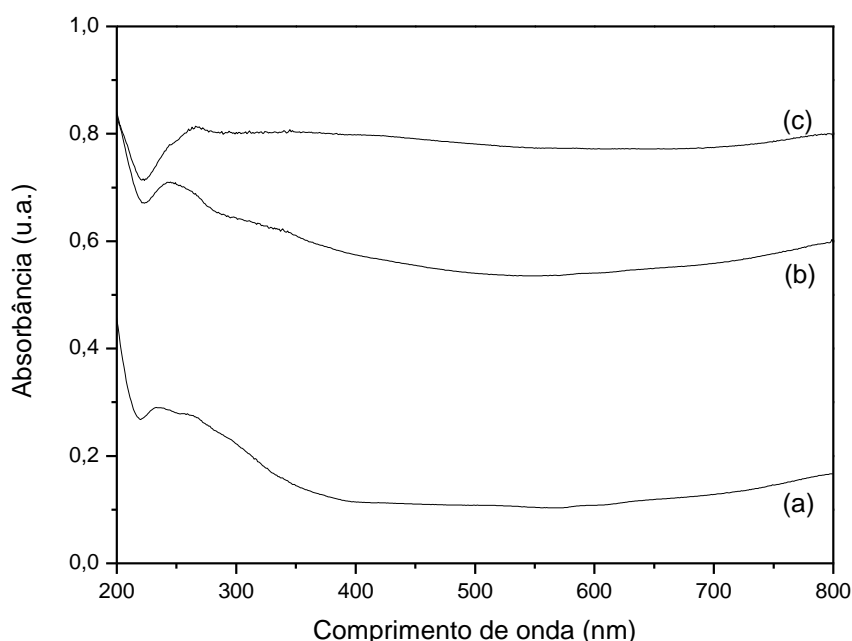
**Figura 18:** Difratogramas de Raios – X das amostras  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1% Pr (b), 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1% Pr (c) e 1%Pd – 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1% Pr (d); em que (○  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ), (△ Pr), (■ Pt) e (□ d)

#### 4.1.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV/Vis

A **Figura 19** (a e b) mostra os espectros de reflectância difusa do suporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do catalisador 1% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pode-se observar algumas alterações no catalisador monometálico comparado ao suporte: nota-se uma elevação no nível médio da absorbância na região do visível (o espectro é apresentado sem deslocamentos artificiais), fato esperado, uma vez que a amostra impregnada com Pt, após redução torna-se de coloração cinza, característica da fase metálica ( $\text{Pt}^0$ )

dispersa, enquanto o suporte possui coloração branca, apresentando assim uma baixa absorvância na região do visível.

Pode-se identificar também uma suave elevação da linha do espectro, na direção do UV, a partir de 500 nm, o que sugere a presença de uma fase óxido de platina dispersa na superfície, pois PtO é uma semi condutor do tipo n, e esta dispersão pode deslocar o patamar de absorção para menores comprimentos de onda, pelo efeito de confinamento quântico (SALES et al., 1999).

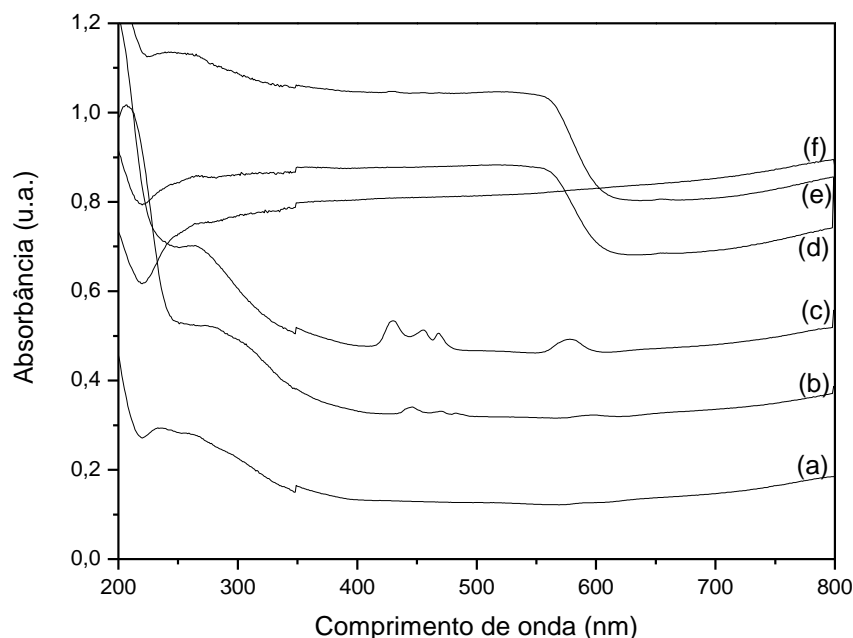


**Figura 19:** Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), 1%Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) e 1%Pd - 1%Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)

De fato, a presença desta fase também foi considerada como provável, pela análise de Raios-X, sugerindo que a redução da platina não foi total. Com a incorporação do segundo metal (Pd), o espectro (**Figura 19.c**) sugere a redução completa de ambos os metais, bem como a ausência das espécies precursoras.

Para os suportes modificados com 1 e 4 % de praseodímio (**Figura 20.(b e c)**), foram observadas bandas em 263 nm, 429 nm, 455 nm, 468 nm e 579 nm, todas características de transições f-f atribuídas à espécie Pr (III) (JORGENSEN, 1962). As amostras 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr e 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4%Pr (**Figura 20.(d e e)**) apresentaram espectros completamente diferentes dos suportes: as transições f-f não são mais

observadas, mas sim um patamar de absorção na região do visível, em torno de 600 nm, indicando a presença de uma nova fase, também com características de um óxido semiconductor.



**Figura 20:** Espectro de reflectância difusa UV-Vis das amostras  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1%Pr (b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4%Pr (c), 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 1%Pr (d), 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4%Pr (e), 1%Pd - 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 1%Pr (f).

Com a adição de paládio (**Figura 20.f**) a fase não é mais detectada, observando apenas um espectro típico de metal disperso no estado reduzido, ou seja, alta absorção e uniforme em todos os comprimentos de onda (o espectro é mostrado sem deslocamentos artificiais).

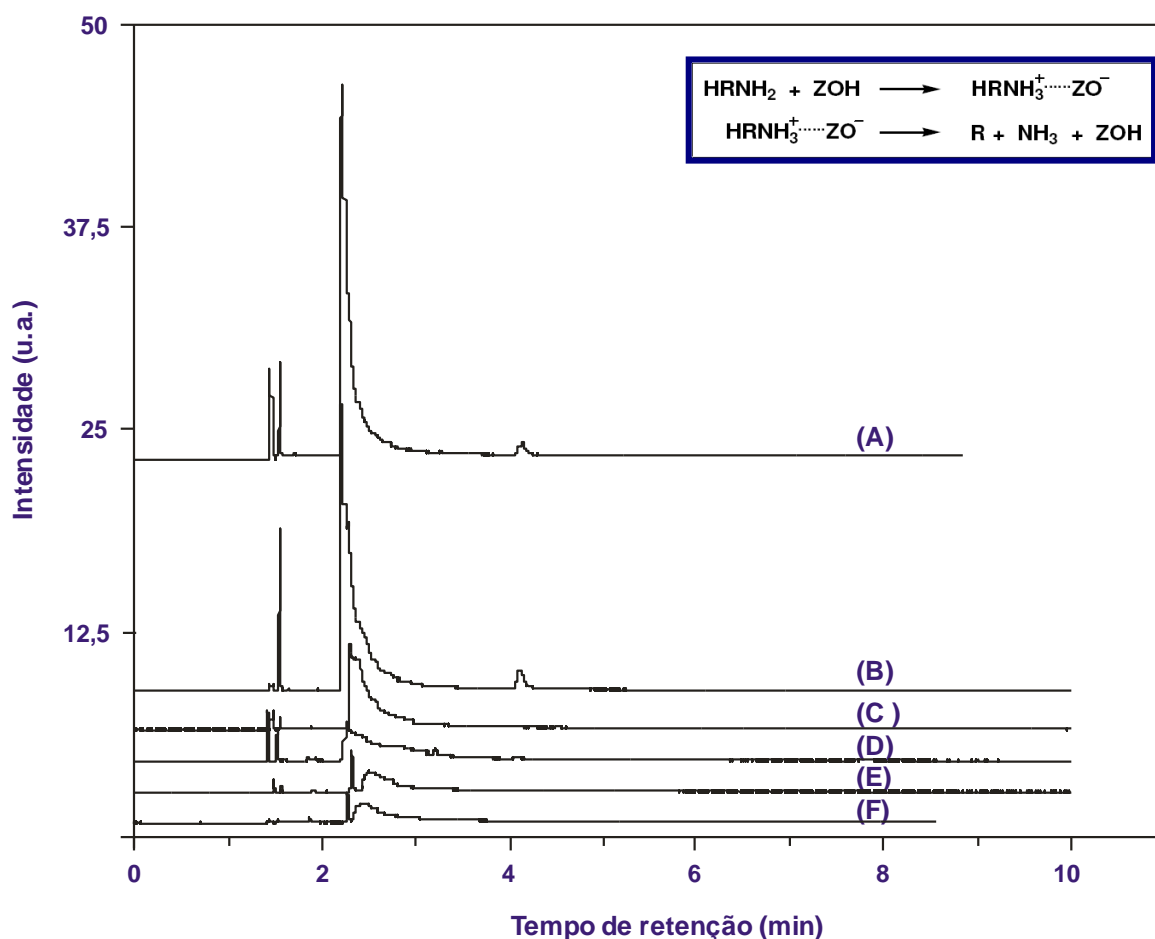
#### 4.1.4 Dessorção Termoprogramada de Aminas

Na **Figura 21** são apresentados os cromatogramas dos produtos de dessorção termoprogramada da n-propilamina para cada catalisador e suporte estudados. Através das áreas medidas dos picos do cromatograma foram calculadas a acidez de Brønsted e acidez de Lewis expressas pela concentração molar de propeno e n-propilamina por grama de catalisador analisado respectivamente, e seus valores estão apresentados na **Tabela 3**.

O método é baseado no fato que íons alquil-amônios formados quando alquilaminas são protonadas (eliminação de Hofmann) pelos sítios de Brönsted, decompõe liberando amônia e olefinas em uma escala bem definida de temperatura.

A molécula sonda (n-propilamina) utilizada no teste de acidez possui uma região bem definida de temperatura de dessorção para sítios ácidos de Brönsted onde íons propil-amônio formados pela protonação da amina correspondente nestes sítios gerando propeno e amônia.

Os tempos de 1,54 min e 2,10 min referem-se aos picos do propeno (Acidez de Brönsted) e de n-propilamina (Acidez de Lewis), respectivamente.



**Figura 21:** Cromatograma do TPD de amina das amostras, (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\% \text{Pr}$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $1\% \text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $1\% \text{Pd} - 1\% \text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , (e)  $1\% \text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 - 1\% \text{Pr}$ , (f)  $1\% \text{Pd} - 1\% \text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 - 1\% \text{Pr}$



O tratamento térmico a 200 °C por 90 min elimina as possíveis moléculas correlacionadas a baixas temperaturas de dessorção que podem ser espécies associadas a n-propilamina em excesso, adsorvidas em mais de uma camada (GORTE, 1999). De forma análoga a acidez de Lewis foi determinada pela quantidade de n-propilamina desorvida e não reagida em temperaturas acima de 200°C.

**Tabela 3:** Acidez de Brönsted e Lewis dos catalisadores e suportes estudados.

<b>Suporte/Catalisador</b>	<b>Acidez de Brönsted (mmol/g) x 10<sup>-6</sup></b>	<b>Acidez de Lewis (mmol/g) x 10<sup>-6</sup></b>	<b>Brönsted/Lewis (%)</b>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83,8	255,4	32,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,2	803,1	4,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1% Pr	25,5	818,9	3,1
1% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	516,3	0,3
1% Pd-1% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	475,3	1,1
1% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1% Pr	*	372,8	
1% Pd-1% Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1% Pr	*	364,1	

\* Inferior ao limite de detecção.

Pode-se estabelecer que as propriedades ácidas de um óxido misto simples ocorrem pela presença de grupos hidroxilas (acidez de Brönsted) e cátions de metais expostos (acidez de Lewis) na superfície do sólido (GONÇALVES, 2006). A acidez destes materiais depende essencialmente da localização e do conteúdo de alumínio na estrutura do silicato, além do estado de coordenação do alumínio (MORENO, 2009).

Na alumina pura, existem dois tipos de sítios importantes: grupos hidroxilas na superfície e cátions de alumínio, incorporados em uma vizinhança específica. A existência destes sítios depende da temperatura de calcinação que o hidróxido ou

óxido hidratado de alumínio foi submetido. Os defeitos locais provocados pela reação de calcinação/desidratação na preparação desse suporte geram deficiência de íons oxigênio que são responsáveis pela caracterizada acidez de Lewis que a alumina representa (GONÇALVES, 2006).

Para a determinação da acidez dos catalisadores foi utilizada como referência a sílica alumina para obtenção dados comparativos. Comparando a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela 3), nota-se uma maior acidez de Brønsted para o suporte sílica/alumina em relação à alumina. Este maior grau de acidez encontrado em suportes aluminosilicatos como sílica-alumina e zeólitas deve-se à presença na sua estrutura de átomos de alumínio tetraedricamente coordenados com o oxigênio que irão maximizar o número de sítios ácidos de Brønsted com conseqüente aumento da sua força ácida (COMA, 1995; GORTE, 1999; GONÇALVEZ, 2006). Por outro lado, a acidez de Lewis é mais acentuada na alumina, o que pode alterar completamente a seletividade dos processos catalíticos em que se utilizam suporte que apresentem este tipo de acidez. Como foi visto no Capítulo 2 a hidrogenação da tetralina, apresenta maior seletividade para o isômero trans-decalina com o aumento da percentagem de sítios ácidos fracos.

Na **Tabela 3** observa-se que na presença do modificador Pr o suporte sofreu uma leve redução na acidez de Brønsted, mantendo-se praticamente inalterada a acidez de Lewis. Segundo alguns autores, a adição de modificadores do tipo terra rara podem alterar o comportamento dos sítios ácidos influenciando na força ácida ou no número de sítios ácidos fortes (YOSHIMURA et al., 2001). A incorporação de um átomo pode ser usada para ajustar a acidez do suporte através da substituição dos grupos hidroxilas da superfície, promovendo uma maior interação entre os metais de uma partícula bimetálica, gerando um cluster elétron deficiente, reduzindo a força de ligação com os compostos sulfurados (JONGPATIWUT et al., 2008).

Com a impregnação da fase ativa ao suporte os valores de acidez tanto de Brønsted quanto de Lewis sofreram maior queda sendo mais acentuada no catalisador  $1\%\text{Pd}-1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3-1\%\text{Pr}$ , intensificada pela adição dos metais Pt e Pd, porém a força dos sítios ácidos presentes em cada suporte/catalisador não foi avaliada. A alteração na acidez do catalisador é inferida à mudança na sua superfície promovida por um aumento na proporção das fases óxido superficiais, pois o aumento da presença de íons oxigênio ( aumento da carga parcial negativa ( $\delta^-$ )) na superfície, leva a diminuição da acidez.

Dados da literatura fornecem evidências de que mudanças na composição do suporte provocam alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais nos sítios ativos dos catalisadores.

O modelo de interação metal-suporte proposto por Mojet et al.(1999) diz que a densidade eletrônica na superfície dos metais é alterada por polarização da nuvem eletrônica das partículas metálicas através da interação destas partículas com íons presentes na superfície do suporte, ou seja, mudanças observadas nas propriedades catalíticas das partículas metálicas suportadas são induzidas por mudanças na composição do suporte.

A influência das diferentes propriedades de suporte sobre a estrutura eletrônica dos sítios cataliticamente ativos da superfície do metal é resultado da influência de um campo potencial *Coulomb* dos íons de oxigênio presentes na superfície do suporte que se faz sentir pelos átomos de metais superficiais, provocando mudanças no nível de energia dos orbitais de valência do metal e uma diferença na força da ligação metal-adsorvato, (KONINGSBERGER et al., 2001; MOJET et al., 1999).

Estudos mostram que uma alta acidez de Brønsted do suporte diminui o envenenamento do catalisador por compostos sulfurados (ZOTIN, 2000). Em contrapartida, altos valores de acidez não são adequados, visto que podem diminuir a seletividade dos produtos (abertura do anel aromático) e geram reações de craqueamento (TIAN et al., 2009).

O melhor catalisador neste estudo se mostrou bastante tiotolerante e o mesmo apresentou uma acidez moderada de Lewis. Portanto, a alta acidez do suporte não pode sozinha explicar os resultados obtidos para tiotolerância dos catalisadores a base de metais nobres, já que suportes com valores similares de acidez podem apresentar diferentes resultados de tiotolerância. Outros fatores também interferem na atividade de hidrogenação e na tiotolerância como; a dispersão do metal, a localização das partículas metálicas, a geometria dos poros do suporte e a interação metal suporte.

#### 4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios – X

Foram determinados a composição superficial das amostras em estudo e o estado de valência das espécies presentes. Todos os espectros gerais apresentaram os seguintes elementos: carbono, oxigênio, alumínio e como era esperado foram identificados na superfície os elementos platina, paládio e praseodímio, nas amostras analisadas. Para determinação da platina foi utilizado a raia Pt 4d<sub>5/2</sub> uma vez que os picos principais da platina (Pt 4f<sub>7/2</sub>, 71eV e Pt 4f<sub>5/2</sub>, 74eV) aparecem na mesma região do pico Al2p do alumínio. Foram determinadas a composição superficial das amostras e o estado de valência das espécies presentes, apresentados nas **Tabelas 4 e 5**.

**Tabela 4:** Energias de ligação pelo método de XPS e razão atômica em catalisadores de Pt-Pd.

<i>Amostra</i>	<i>Pt</i> <i>4d<sub>5/2</sub></i> <i>(eV)</i>	<i>Pd</i> <i>3d<sub>5/2</sub></i> <i>(eV)</i> <i>(metal)</i>	<i>Pd</i> <i>3d<sub>5/2</sub></i> <i>(eV)</i> <i>(óxido)</i>	<i>(Pt)</i>	<i>(Pd)</i>	<i>(Pd/Pt)<sub>s</sub></i>	<i>(Pd/Pt)<sub>b</sub></i>
1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	314,8	-	-	0,15	-	-	-
1%Pd – 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	314,0	335,0	336,8	0.10	0.33	3,3	1,0
1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	314,9	-	-	0.11	-	-	-
1%Pd - 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	-*	334,8	336,8	-*	0,22	-	-

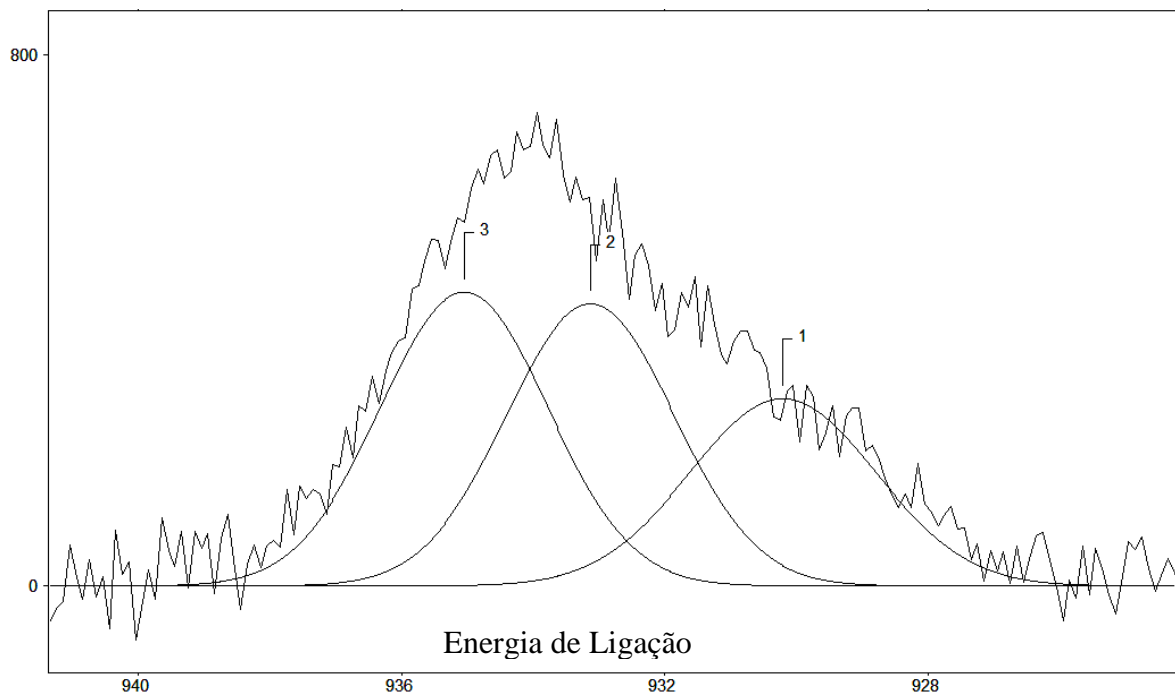
A razão atômica em relação ao bimetálico modificado com praseodímio não foi calculada já que não foi possível detectar a presença de platina nesta amostra, por causa de interferências\*.

Foram encontradas as mesmas fases metálicas detectadas por DRX, e algumas fases óxidos, como é o caso da espécie PdO, re-oxidada a partir do paládio metálico, e outras espécies derivadas do Praseodímio como apresentado na **Figura 22**.

Ainda na **Tabela 4** nota-se que o paládio migrou preferencialmente para a superfície dos sítios catalíticos, na amostra 1%Pd–1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, já que a razão superficial de Pd/Pt é 3,3 vezes maior que a razão nominal na massa como um todo (*bulk*) com valor de razão Pd/Pt igual a 1.0.

Yasuda e Yoshimura (1997), mostraram que a coexistência de Pt e Pd na superfície de catalisadores ácidos, bem como uma alta razão atômica (Pd/Pt) destes metais favorece a tiotolerância, atingindo um valor máximo para a relação de 4:1. Nos catalisadores deste estudo foi encontrada a razão atômica superficial de 3,3, o que favorece o aumento da tiotolerância, corroborada pela observação dos autores. Os autores também afirmam que a coexistência de Pt e Pd em suportes ácidos aumenta a tolerância ao enxofre na reação de hidrogenação da tetralina. O aumento da tiotolerância no sistema Pd-Pt é atribuído aos efeitos estruturais e eletrônicos e a migração do paládio para superfície.

Segundo Yoshimura et al. (2007) a presença de paládio na superfície de catalisadores suportados se mostra como característica favorável em relação à resistência ao envenenamento por compostos sulfurados, na reação de hidrogenação de aromáticos. Esta observação foi ratificada pelo que mostra a literatura, para o equilíbrio termodinâmico de sulfetação das fases ativas de catalisadores a base de Pt, Pd e Ni, utilizando as propriedades termodinâmicas dos respectivos sulfetos. Os dados mostram que a afinidade do metal com o enxofre diminui nesta ordem: Ni-S >> Pt-S > Pd-S, indicando que o paládio é mais resistente a compostos de enxofre dentre os metais estudados.



**Figura 22:** Espectro de energia de ligação dos orbitais  $\text{Pr}3d_{5/2}$ , no catalisador 1% Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1%Pr, com a proposta de deconvolução dos picos; (1)  $\text{Pr}^0$ , (2)  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e (3)  $\text{PrO}_2$ .

A deconvolução dos picos de XPS para o elemento praseodímio do catalisador 1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ –1%Pr é apresentada na **Figura 22**. Pode ser notada a existência de três espécies na superfície catalítica,  $\text{Pr}^0$  (1) e  $\text{PrO}_2$  (3) também detectadas por DRX e outra espécie com energia de valência 933,1 eV (**Tabela 5**) que pode ser atribuída a presença da fase  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (2) ou a formação de compostos metálicos, como mostrado nas análises de DRS, **Figura 20**. Nos espectros XPS de alguns óxidos de metais de transição com estruturas semelhantes, pode aparecer um ombro no pico de metal lado maior energia de ligação chamados de picos satélites (shake-up). No caso do Pr esta estrutura satellite aparece no lado de menor energia chamado de pico shake-of, o que dificulta a precisão desta interpretação (MEKKI et al., 2003).

A concentração destas espécies na superfície foi estimada pelas áreas dos picos, e mostrada na **Tabela 5**, evidenciando uma maior proporção das fases óxido de praseodímio.

**Tabela 5:** Espécies possivelmente presentes na superfície dos catalisadores 1% Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr e 1% Pt – 1%Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr com suas energias de ligação do orbital Pr 3d<sub>5/2</sub>, e suas concentrações.

<i>Amostra</i>	<i>Pr 3d<sub>5/2</sub> (eV)</i>	<i>Concentração da espécie (%)</i>	<i>Espécie identificada</i>
	930,2	26,25	Pr <sup>0</sup>
1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	933,1	36,25	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	935,0	37,50	PrO <sub>2</sub>
1%Pd - 1%Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%Pr	930,2	23,91	Pr <sup>0</sup>
	933,0	34,78	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	934,8	41,30	PrO <sub>2</sub>

## 4.2 TESTES CATALÍTICOS

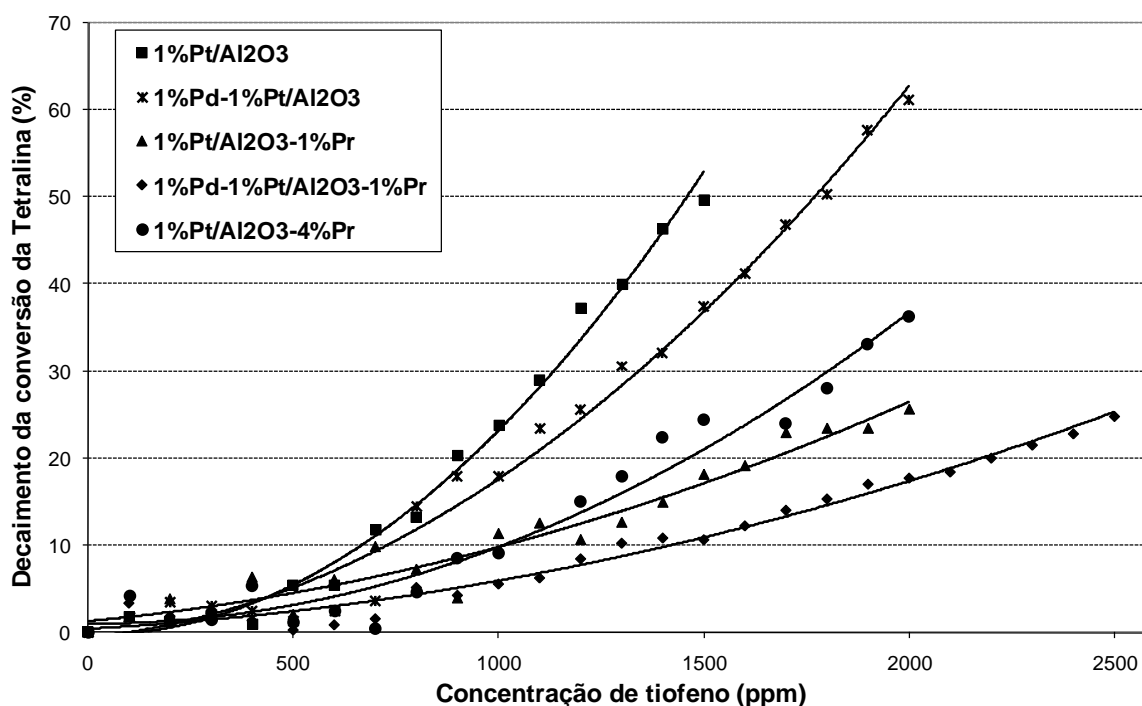
Como teste de atividade dos catalisadores, foi escolhida a reação de hidrogenação da tetralina. Testes exploratórios foram realizados em um sistema batelada de alta pressão (Reator Parr) com capacidade de 100 mL e que pode atingir pressões até 200 bar, acrescido com acessórios projetados pela equipe do projeto, com a finalidade de facilitar a realização dos ensaios.

Esse sistema apresentou muitas limitações devido à baixa solubilidade do hidrogênio na fase líquida e a vaporização quase que completa dos componentes da mistura reacional. Esta vaporização excessiva foi verificada pela elevação anormal da pressão ao longo da reação, e pela dificuldade de coleta de amostras, bem como dificuldade de controle da temperatura.

#### 4.2.1 Testes catalíticos utilizando um cromatógrafo a gás (CG)

Devido às limitações do sistema reacional a alta pressão, os testes catalíticos foram realizados em um sistema microcatalítico acoplado a um cromatógrafo a gás, Varian - modelo CP 3800, como um microreator. O sistema permitiu não só a análise da atividade catalítica e seletividade dos catalisadores, bem como a tiotolerância e tioresistência.

A **Figura 23** sintetiza os principais resultados dos testes catalíticos mostrando a queda (percentual) da conversão dos diversos catalisadores, em função da concentração de tiofeno injetado em cada experimento.



**Figura 23:** Efeito da concentração de tiofeno, na hidrogenação da tetralina, para os catalisadores na temperatura de 220°C, pressão de 30psi sob fluxo de H<sub>2</sub> puro.

Pode ser observado que o catalisador monometálico 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma importante redução de conversão catalítica com a presença do tiofeno, alcançando 50% de perda na conversão da tetralina com 1500 ppm de tiofeno, evidenciando uma alta capacidade de envenenamento dos catalisadores metálicos por compostos contendo enxofre.



Os resultados com o catalisador 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram que a adição de um segundo metal, neste caso paládio, apesar de reduzir a atividade do catalisador (catalisador bimetálico: 1,017 x 10<sup>-6</sup> mols de tetralina convertidos por grama de catalisador; catalisador monometálico: 1,705 x 10<sup>-6</sup> mols de tetralina convertidos por grama de catalisador), favoreceu uma maior tolerância deste ao veneno, gerando uma perda catalítica menor que o catalisador monometálico com a mesma carga de tiofeno.

Este efeito é favorecido pela migração do paládio para superfície do catalisador, confirmada pelos dados de XPS e previsto pelas propriedades termodinâmicas de formação de sulfetos metálicos, cujo os dados mostram que a afinidade do paládio é menor do que a da platina ao enxofre, indicando que o paládio é mais resistente a compostos sulfurados.

A resistência a compostos sulfurados do catalisador 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi influenciada por um efeito eletrônico entre os metais paládio e platina (como transferências eletrônicas do tipo Pt→Pd) onde há alteração das propriedades dos sítios metálicos, muito discutido em diversos trabalhos na literatura (BARRIO *et al.*, 2003; CASTAÑO, *et al.*, 2009; KIM, LEE e MOON, 2003; MURCIA-MASCARÓS, PAWELEC e FIERRO, 2002; PAWELEC *et al.*, 2002).

O equilíbrio de adsorção do enxofre depende da força da ligação metal/enxofre e do número de coordenação do metal. O metal (platina) tem a capacidade de aceitar elétrons do enxofre em seus orbitais d vazios formando uma ligação dativa fraca, já que o enxofre é uma base de Lewis fraca, contudo, a maior contribuição para o envenenamento esta no caráter acceptor de elétrons do enxofre (orbitais 3 d vazios), onde ocorre uma ligação retrodoativa do metal para o enxofre. Assim, o aumento da eletro deficiência metálica enfraquece a ligação retrodoativa diminuindo a forte adsorção do enxofre e seus compostos (SALES, BRANDÃO e GALVÃO, 2006).

A modificação do suporte alumina com 1% de praseodímio para o catalisador monometálico mostrou-se ativa e eficaz na tiotolerância com uma perda de conversão em torno de 25% até 2000 ppm de tiofeno. É observado também que com o aumento do teor de praseodímio (4% Pr) não houve melhora para concentrações abaixo de 1000 ppm de tiofeno. Comparado com o catalisador 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr, além de se observar uma maior perda de conversão em maiores concentrações de

veneno, o que permite concluir que existe uma concentração ótima do modificador no suporte.

Influências nas taxas de reação e tolerância dos catalisadores a base de metais nobres implicam em alterações na atividade e energia de ligação com substrato, e isto se deve a mudanças nas propriedades eletrônicas das partículas do metal provocadas pela interação metal suporte, induzida pela acidez ou alcalinidade do mesmo.

Esta modificação no suporte contribuiu para uma diminuição na acidez no catalisador, devido a um aumento na quantidade de íons de oxigênio na superfície. A alteração no suporte promove uma interação metal-suporte que modifica as propriedades eletrônicas das partículas metálicas.

O modelo de interação metal-suporte de Mojet et al. (1999), sugere que a densidade de elétrons em pequenas partículas é deslocada em direção aos íons óxidos presentes na superfície do suporte conforme observado pelas técnicas de caracterização utilizadas. A polarização da densidade de elétrons perto da superfície do suporte deixa os átomos do metal na superfície oposta dos cristaltos eletronicamente deficientes. Os resultados de XPS confirmam a presença de óxidos de praseodímio e paládio e os resultados de DRX mostram a presença de óxido de platina na superfície do suporte corroborando para a confirmação deste efeito.

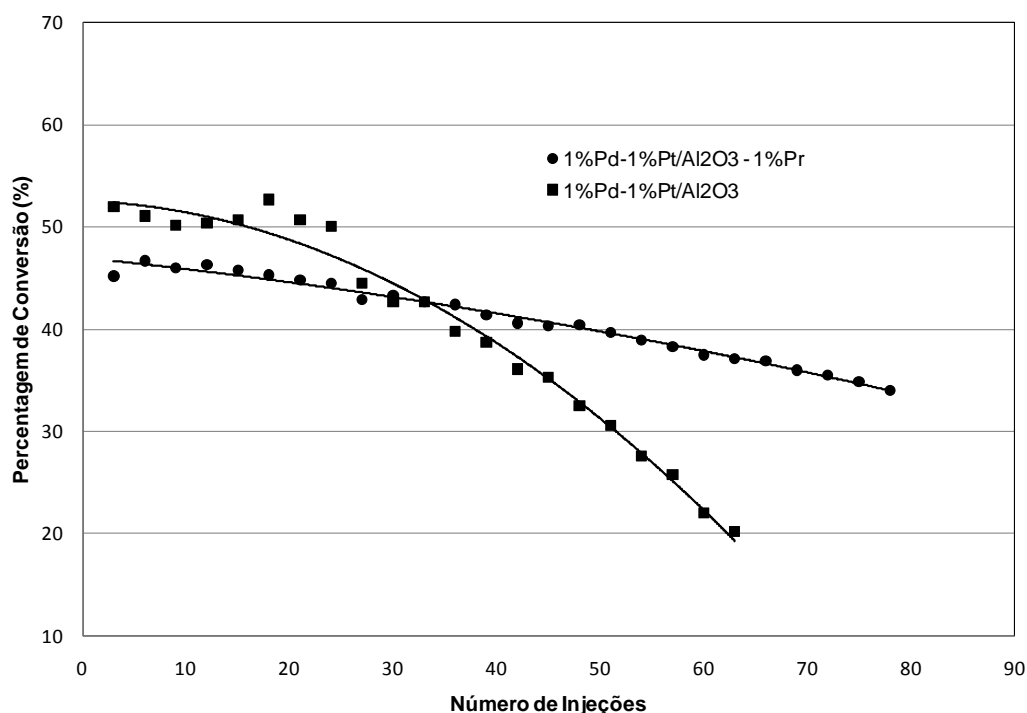
O campo potencial *Coulomb* dos íons de oxigênio sobre a superfície se estenderá ao metal e levará a uma mudança no potencial atômico do mesmo. Provocando uma mudança nos orbitais d de valência, por diminuir obrigatoriamente o nível de energia destes orbitais.

Esta interação de *Coulomb* entre o cluster metálico e os íons de oxigênio da superfície modificada que contém óxidos de Pd, Pt e Pr, além de íons oxigênio das hidroxilas originais, leva a uma mudança na posição, diminuindo o nível de energia do orbital anti-ligante da ligação metal-adsorvato com respeito ao nível de Fermi, isso provoca a diminuição na força da ligação metal-adsorvato, favorecendo a tolerância do catalisador em estudo, 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr.

O aumento na tolerância também foi influenciado pela presença do paládio na superfície conforme resultados de XPS o que explica a queda na atividade do catalisador. Além disso, a presença do modificador na superfície podem permitir interações metálicas e causar transferências eletrônicas do tipo Pt→Pr e Pd→Pr, considerando o potencial redox das espécies; Pt<sup>2+</sup>/Pt<sup>0</sup> (1,2 V), Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup> (0,92 V) e

$\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  (3,2 V), no qual o modificador promove uma maior eletrodeficiência nas partículas de platina e de paládio.

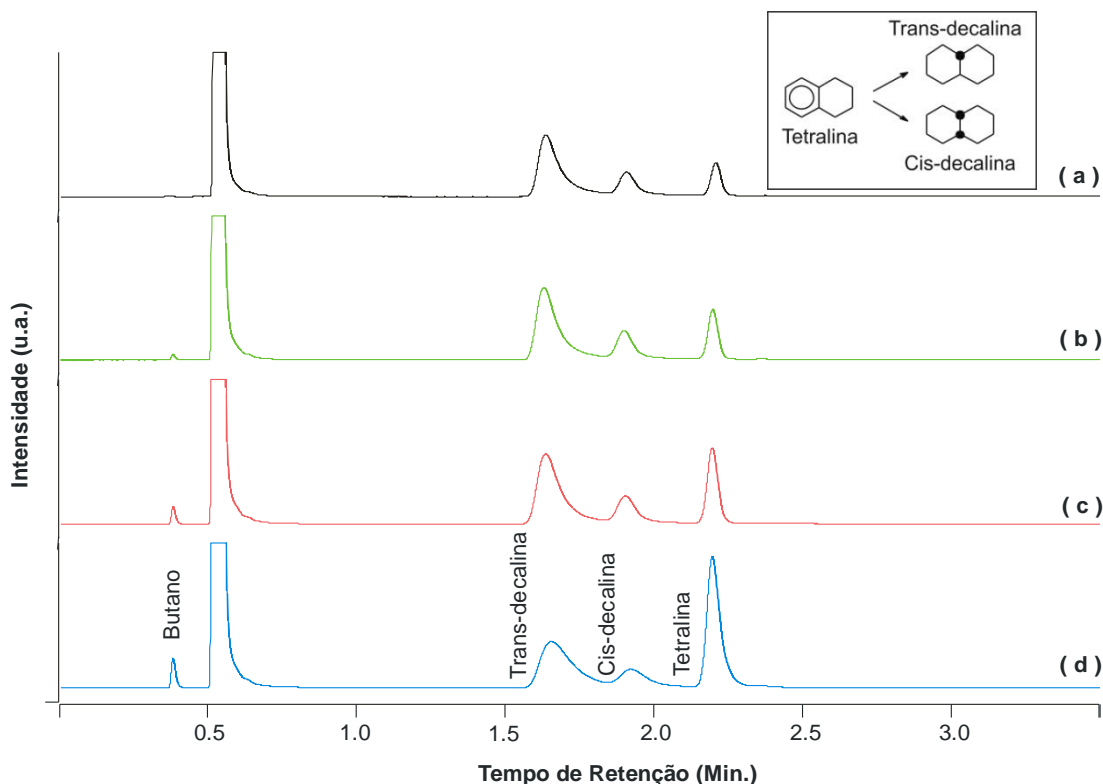
Aliando a ação conjunta do modificador (Pr) com a fase bimetálica (Pd-Pt) foram suficientes para gerar um efeito sinérgico do catalisador 1%Pd-1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Pr, alcançando uma melhor tolerância ao tiofeno em relação a outras amostras estudadas para concentrações até 2500 ppm, **Figura 23**.



**Figura 24:** Efeito do número de injeções na estabilidade dos catalisadores 1%Pd – 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1%Pr e 1%Pd – 1%Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para reação de hidrogenação da tetralina nas condições de 220°C, pressão de 30psi, sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro

Para se ter informação sobre a estabilidade dos catalisadores foi realizado um teste de maior duração, onde foram realizadas injeções do veneno tiofeno a 2500 ppm durante dois dias seguidos. A **Figura 24** apresenta os valores de conversão em função do número de injeções para o melhor catalisador, 1%Pd-1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Pr, comparado com um catalisador bimetálico preparado sem o modificador praseodímio. Observa-se que para as primeiras injeções, o catalisador bimetálico não modificado, 1%Pd-1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresenta uma maior conversão em relação ao bimetálico modificado, 1%Pd-1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1%Pr, entretanto com o aumento do número de injeções e conseqüentemente com o aumento da carga de veneno nota-se uma maior estabilidade deste último, com uma queda de 15% na conversão após

80 injeções do veneno, enquanto que o bimetálico não modificado apresentou uma queda de 32% na conversão após 63 injeções de tiofeno.

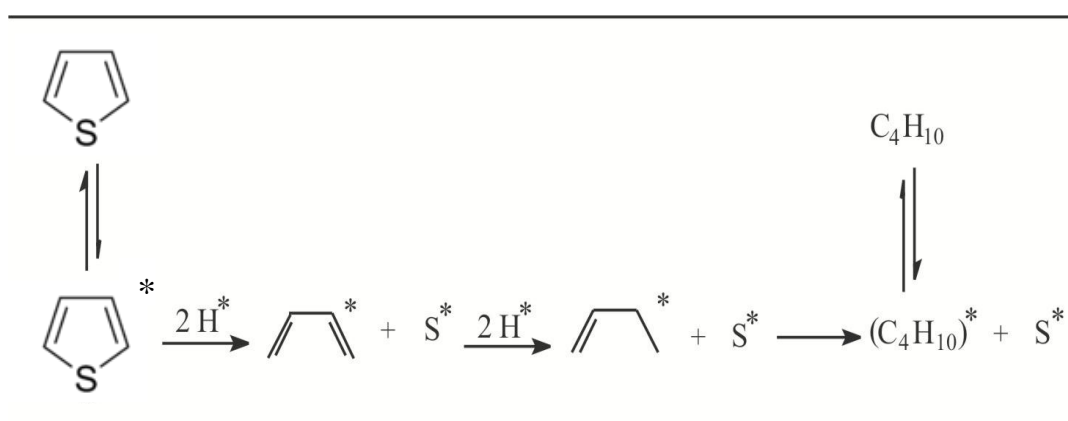


**Figura 25:** Cromatograma dos produtos da hidrogenação da tetralina com o catalisador 1%Pd – 1%Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr, (a) sem tiofeno, (b) 500ppm, (c) 1500ppm e (d) 2500ppm de tiofeno, para uma temperatura de 220°C, pressão de 30psi sob fluxo de H<sub>2</sub> puro

A **Figura 25** mostra o cromatograma dos produtos de hidrogenação da tetralina utilizando o catalisador 1%Pd–1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1%Pr onde foi acompanhada sua conversão com a formação de cis e trans-decalinas, a medida que era acrescentado tiofeno no sistema reacional.

Para as condições de conversão sem a presença do veneno na carga é observada grande formação dos produtos de hidrogenação da tetralina, os isômeros cis (~1,925 min) e trans (~1,659 min) decalinas, além de uma quantidade residual de tetralina não convertida, já que o reagente não é totalmente convertido a produto devido à escolha da condição de teste longe do limite termodinâmico nas condições reacionais. Com o aumento gradual da concentração de tiofeno na carga (**Figura 25** (b, c e d)) nota-se que menos tetralina (~2,198 min) é convertida, com conseqüente redução dos produtos, causada pela sensibilidade do metal ao veneno.

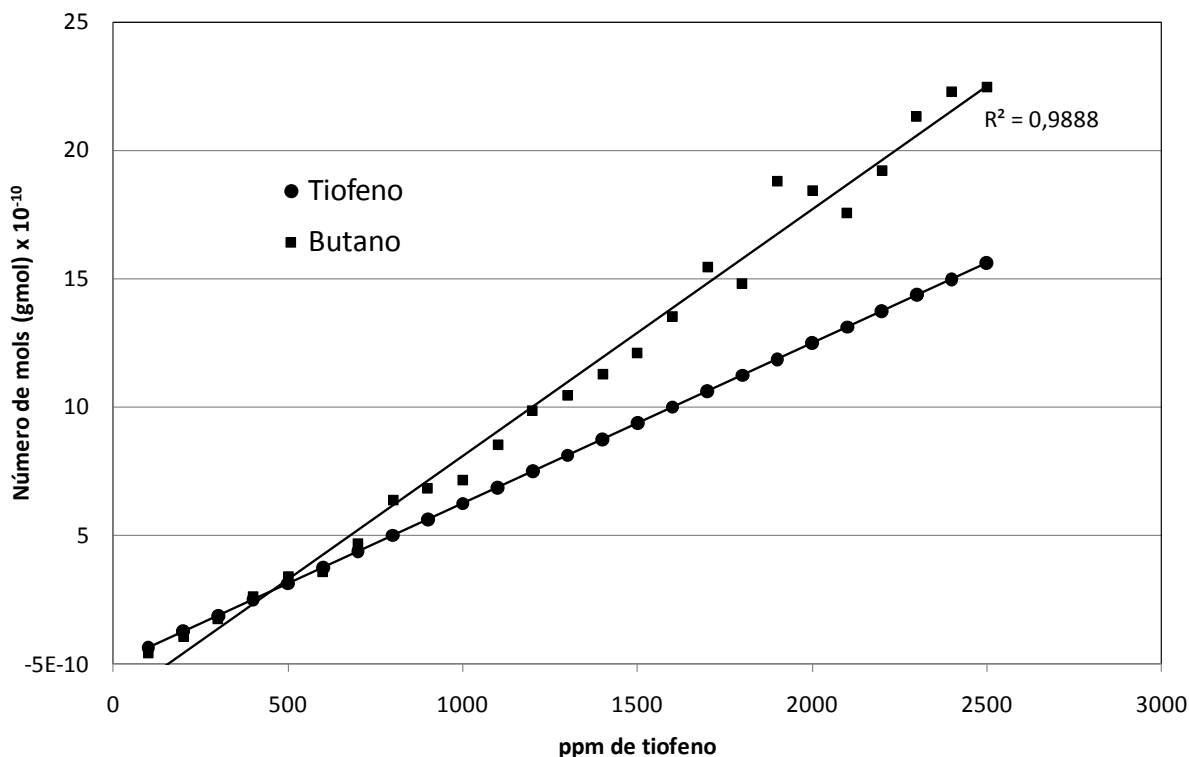
Ainda na **Figura 25** é interessante notar a presença de um pico muito característico, à medida que se aumenta a concentração de tiofeno no sistema reacional, que foi identificado como sendo butano (~0,385 min). O hidrocarboneto gerado é produto da decomposição do veneno na superfície do catalisador. Ele é formado pela hidrogenação do tiofeno (**Figura 26**), gerando butano e enxofre adsorvido no catalisador, que pode ainda reagir para formar  $H_2S$ .



**Figura 26:** Mecanismo de conversão de tiofeno a butano

Fonte: DE PLAEN referido por BARBIER (1990).

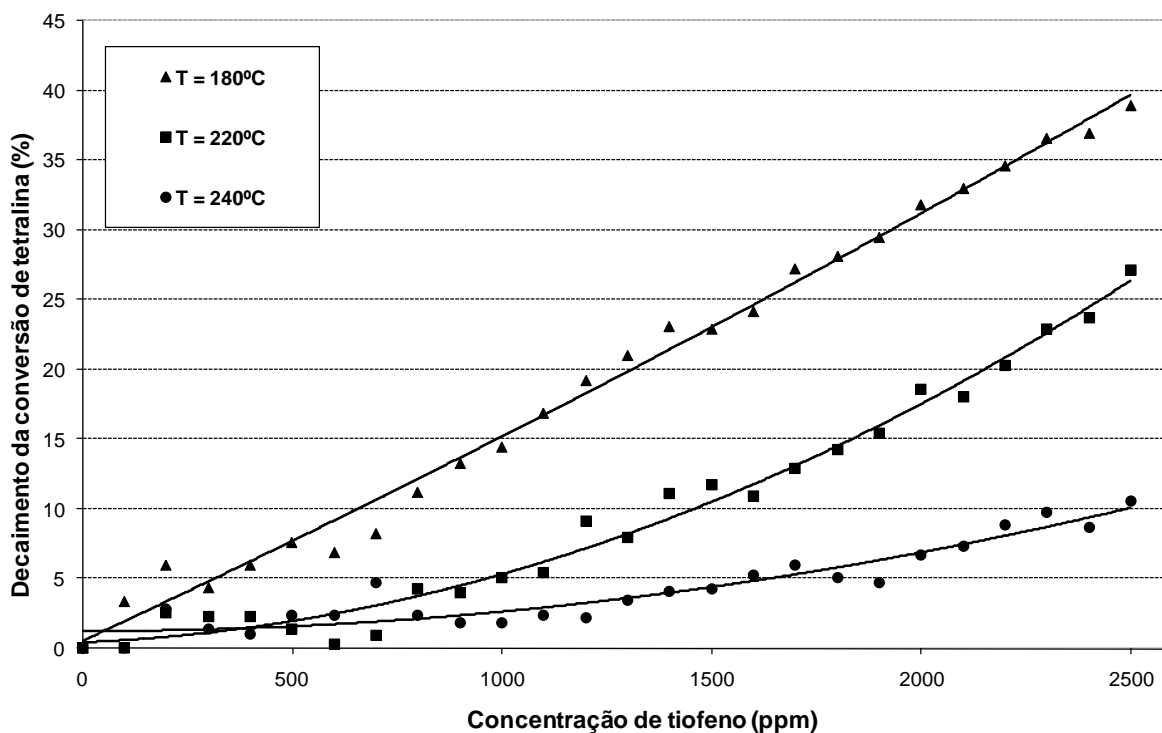
A fim de compreender o mecanismo de formação de tiofeno a butano, tomaram-se como base os cálculos teóricos referentes à concentração em mols de tiofeno que participaram efetivamente da reação, já que a técnica disponível para identificação e quantificação de sulfurados (CG-PFPD) em laboratório ainda estava em estágio de calibração. A curva gerada foi comparada com a curva experimental da concentração em mols de butano, formado pela hidrogenação de tiofeno adicionado (**Figura 25**) e quantificado através da curva de calibração de amostra padrão de butano (Apêndice B), e os resultados são mostrados na **Figura 27**.



**Figura 27:** Relação teórica e experimental entre a concentração injetada de tiofeno e número de mols gerado de butano para o catalisador 1%Pd – 1%Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr em um teste a 220°C e pressão de 30psi.

Como eram esperadas, as duas curvas se aproximam bastante indicando que praticamente todo tiofeno é convertido a butano. Mesmo não sendo possível identificar o enxofre sabe-se que ele constitui parte dos produtos podendo se apresentar na forma gasosa (H<sub>2</sub>S) ou adsorvida no catalisador.

O grau de adsorção (fraco/forte) do enxofre esta relacionado com a natureza do catalisador e condições operacionais como temperatura e pressão parcial de hidrogênio. Assim o envenenamento por enxofre pode ser controlado pelo seguinte equilíbrio:  $S_{ads} + H_{2(g)} \rightleftharpoons H_{2S(g)}$  (BARBIER et al., 1990). Esta importante observação pode ser evidenciada na **Figura 28** onde a ação benéfica do catalisador bimetálico modificado com praseodímio foi superada pelo acréscimo de 20°C na temperatura de reação, já que a 240°C o catalisador mostrou-se com baixa sensibilidade ao tiofeno alcançando uma perda de conversão de no máximo 10% em 2500 ppm.

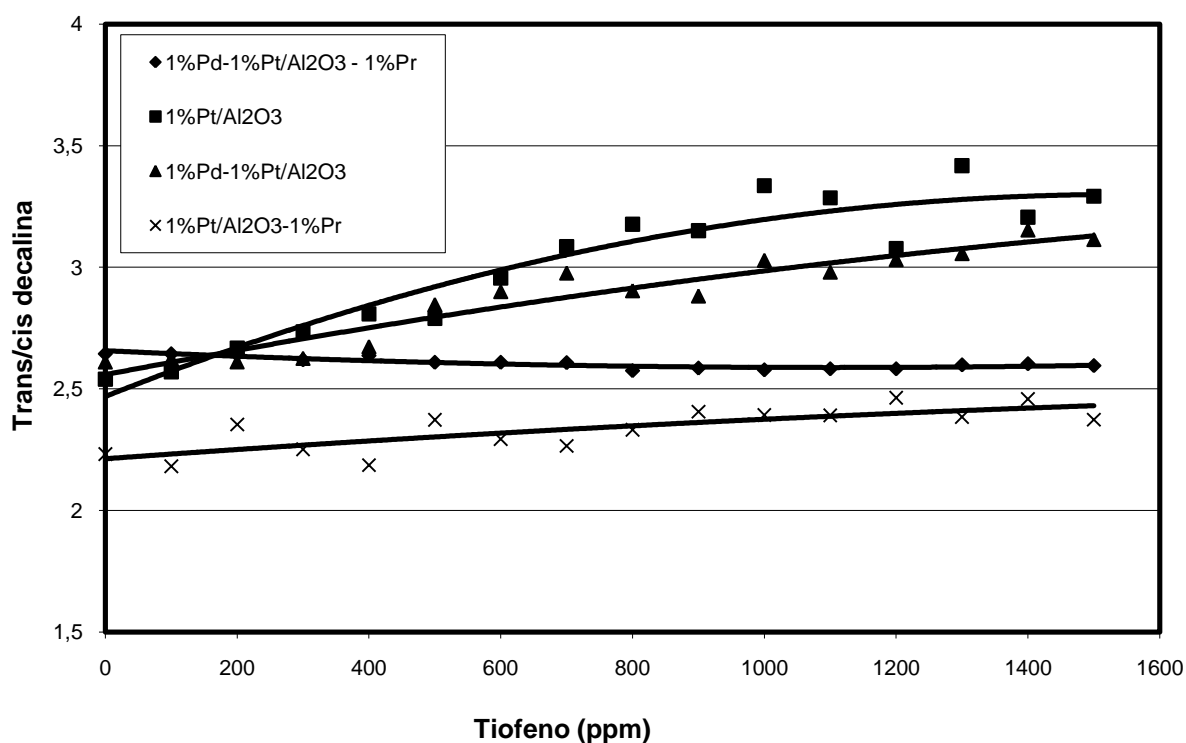


**Figura 28:** Efeito da temperatura e da concentração de tiofeno na hidrogenação da tetralina, para o catalisador 1%Pd – 1%Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%Pr, na pressão de 30 psi, sob fluxo de H<sub>2</sub> puro

Para aprofundar este estudo de mecanismo, será importante identificar e quantificar o efluente gasoso gerado na hidrogenação do anel aromático do tiofeno, através de técnicas mais precisas como a cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (CG-MS), a fim de compreender o processo de adsorção dos compostos de enxofre nos sítios metálicos com o suporte modificado ou não, verificando a provável formação do gás H<sub>2</sub>S como produto de dessorção.

### 4.3 ESTUDO DA SELETIVIDADE

Utilizando os resultados de conversão da tetralina foi estimada a seletividade para os isômeros dos produtos da hidrogenação da tetralina, através da relação entre os isômeros trans-decalina/cis-decalina, como mostra a **Figura 29**.



**Figura 29:** Efeito do enxofre e da acidez do suporte na relação entre os isômeros da hidrogenação da tetralina (trans/cis-decalina) para os catalisadores monometálico Pd e Pt e bimetalícos Pd-Pt suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O catalisador 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr apresentou uma maior relação trans/cis-decalina (2,65) comparado aos outros catalisadores considerando a conversão sem a presença do veneno (primeiro ponto da curva).

De acordo com a literatura reduzindo-se a interação entre os intermediários olefínicos e a superfície das partículas de Pd-Pt ou sítios ácidos do suporte, ocorre o aumento na formação da trans-decalina, ou seja, maior seletividade trans-decalina/cis-decalina.



Schmitz et al. (1996) observaram que a seletividade da reação de hidrogenação da tetralina era dependente da natureza do metal assim como do suporte catalítico. A seletividade para a trans-decalina aumenta com o aumento da percentagem de sítios ácidos fracos. Comparando-se catalisadores monometálicos a base de Pt e Pd, sobre o mesmo suporte, verifica-se que os catalisadores a base de Pd apresentam uma seletividade inicial mais alta para a trans-decalina e também maior taxa de isomerização de cis para trans-decalina. Tendo em conta o fato que sítios metálicos e sítios ácidos devem estar em contato íntimo permitindo reações de isomerizações da decalina que podem ser atribuídos a novos sítios ácidos formados durante a sulfetação (YOSHIMURA et al., 2007).

Para catalisadores bimetálicos Pd-Pt na hidrogenação da tetralina uma maior seletividade inicial para o isômero trans mostrada através da relação trans-decalina/cis-decalina indica que as propriedades do paládio foram dominantes, e que os sítios ácidos acessíveis seriam sítios fracos, sugerindo a presença de ambos os átomos de Pd e Pt na superfície das partículas bimetálicas Pt-Pd do catalisador (SCHMITZ et al., 1996). De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que as partículas de paládio presentes na superfície do catalisador em estudo 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr tiveram um efeito significativo sobre a seletividade da reação de hidrogenação da tetralina direcionando para uma maior formação do isômero trans, sendo este efeito corroborado pelo tipo de interação metal suporte que provoca uma menor interação entre os intermediários de reação devido a uma diminuição na força de ligação metal-adsorvato.

Ainda na **Figura 29** pode-se observar que há um aumento na relação trans-decalina/cis-decalina com o aumento da concentração do veneno para a maioria dos catalisadores em estudo, sugerindo uma dopagem nos sítios ácidos fortes pelo tiofeno deixando acessíveis os sítios ácidos de Lewis fracos. No entanto, apresenta uma considerável estabilidade na presença do veneno para o catalisador 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr. Isto sugere que as propriedades eletrônicas dos sítios ativos para o catalisador bimetálico modificado foram pouco influenciadas por compostos de enxofre durante a reação de hidrogenação, de forma que o catalisador em estudo mostra-se robusto para aplicação em processos de hidrotreamento.

Capítulo 5

# Conclusões

---

## 5 CONCLUSÕES

O catalisador 1% Pd - 1% Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1%Pr mostrou-se praticamente insensível ao veneno com o aumento da temperatura (240°C). A formação de butano como subproduto da reação sugere que o tiofeno se degrada e o equilíbrio do enxofre adsorvido e enxofre na forma de H<sub>2</sub>S é alterado em função de uma maior temperatura. Por isso torna-se de grande interesse determinar o efluente gasoso formado da hidrogenação, através de análise mais detalhada como a espectrometria de massa, visando elucidar os efeitos de estocagem ou não dos compostos de enxofre no catalisador, verificando a provável formação do gás H<sub>2</sub>S como produto de dessorção.

O catalisador 1% Pd - 1% Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1%Pr se mostrou ativo na hidrogenação da tetralina, e resistente ao envenenamento por tiofeno, quando comparado ao catalisador de referência, 1% Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Devido a combinação dos seguintes fatores:

a) A modificação do suporte alumina com 1% de praseodímio para o catalisador monometálico mostrou-se ativo e eficaz na tiotolerância com uma perda de conversão em torno de 25% até 2000 ppm de tiofeno. Esta modificação no suporte contribuiu para uma diminuição na acidez no catalisador, devido a um aumento na quantidade de íons de oxigênio na superfície o que causa um aumento na carga parcial negativa superficial do catalisador. Esta alteração na superfície favorece a interação de Coulomb entre o cluster metálico e os íons de oxigênio da superfície modificada que contém óxidos de Pd, Pt e Pr, além de íons oxigênio das hidroxilas originais. Provocando mudanças no nível de energia dos orbitais de valência do metal, o que leva a uma mudança na posição do nível de energia do estado anti-ligante metal-adsorvato com respeito ao nível de Fermi diminuindo, isso provoca a diminuição na força da ligação metal-adsorvato, favorecendo a tiotolerância do catalisador em estudo.

b) O efeito sinérgico a adição de um segundo metal, paládio, em conjunto com a modificação do suporte promovendo uma interação metal-suporte. Na qual este efeito permitiu uma interação mais efetiva entre os metais das partículas bimetálicas (Pt-Pd) e/ou entre as partículas monometálicas (Pt e Pd) e o modificador Pr, favorecendo transferências eletrônicas do tipo; Pt→Pd, Pt→Pr e Pd→Pr , considerando seus potenciais redox.

c) A migração do paládio para superfície catalítica, confirmado pelos resultados de XPS, pois para os catalisadores deste estudo foi encontrada a razão atômica superficial de 3,3. Considerando o equilíbrio termodinâmico de sulfetação das fases ativas de catalisadores a base de Pt, Pd, no qual os dados mostram que paládio apresenta uma baixa afinidade com o enxofre, logo uma maior proporção de paládio na superfície do catalisador em estudo favoreceu um aumento na resistência ao envenenamento.

Através do estudo da seletividade foi verificado que houve uma maior formação do isômero trans-decalina para os catalisadores bimetálicos, indicando que as propriedades do paládio foram mais efetivas. Isto sugere a presença de átomos de Pd e Pt dispersos nos sítios ativos na superfície das partículas bimetálicas Pt-Pd do catalisador e que os sítios ácidos acessíveis seriam sítios fracos.

Também foi observado que a relação entre os isômeros trans/cis decalina apresenta uma considerável estabilidade na presença do veneno para o catalisador O 1%Pd-1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Pr, demonstrando que as propriedades eletrônicas dos sítios ativos para o catalisador bimetálico foi pouco influenciada por compostos de enxofre durante a reação de hidrogenação

Portanto, a adição do segundo metal (paládio) diminuiu a atividade do catalisador, porém aumentou a tolerância ao contaminante sulfurado em conjunto com a modificação do suporte. Os dois efeitos combinados causaram uma sinergia, ou seja, o catalisador superou as expectativas, pois se mostrou praticamente insensível ao veneno tiofeno, até 2600 ppm, a 240°C.

Foi observada a influência da acidez total no catalisador e constatou-se que a densidade de sítios ácidos (Brønsted e Lewis) reduziu com a adsorção dos metais na superfície do suporte, sendo a de maior grau no catalisador 1% Pd - 1% Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1%Pr. No entanto, a acidez do suporte não pode sozinha explicar os resultados obtidos para a tolerância dos catalisadores a base de metais nobres, já que suportes com valores similares de acidez podem apresentar diferentes resultados de tolerância.

Outros fatores interferiram na atividade de hidrogenação e na tolerância tais como: a presença de fases metálicas de Pd e Pr na superfície, a presença de íons oxigênio, e a sinergia química, que alterou a interação metal suporte, modificando as

propriedades eletrônicas da fase ativa destes catalisadores. O que favoreceu a redução do potencial iônico do metal (Pt) devido aos diversos fatores relatados, que afetou a interação Pt-suporte, diminuindo sua capacidade de polarização da nuvem eletrônica do ligante (S), fator imprescindível para que aconteça a ligação retrodativa. Portanto, a ligação com os compostos de enxofre foi enfraquecida, aumentando a tiotolerância dos catalisadores.

## 5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

O catalisador em estudo (1% Pt-1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr) mostrou-se ativo na hidrogenação da tetralina, e resistente ao envenenamento por tiofeno, quando comparado ao catalisador de referência, 1% Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido a uma combinação de fatores que promoveram um aumento na robustez deste catalisador. No entanto, uma investigação mais aprofundada de alguns efeitos e influências se fazem necessário para um melhor entendimento deste sistema, como:

Estudar a influência de suportes com maior grau de acidez que alumina como; zeólitas e sílica-alumina, aliados ao modificador (Pr) na tiotolerância e na atividade destes catalisadores, avaliando os efeitos de estrutura e eletrônicos por técnicas mais precisa como; EXAFS e FTIR com quimissorção de CO.

Estudar o efeito do tamanho das partículas superficiais, considerando a influência da modificação do suporte. Através de medidas de dispersão e formação de ligas metálicas.

Determinar o efluente gasoso formado da hidrogenação, através de técnica mais precisa como a espectrometria de massas, visando elucidar os efeitos de estocagem ou não dos compostos de enxofre no catalisador.

Desenvolvimento de um modelo cinético realizando novos testes de conversão em função do tempo através de um sistema em batelada podendo operar a maiores pressões como um reator tipo *Parr*, por exemplo, visando acompanhar o comportamento de atividade ao longo do tempo de reação para os catalisadores em estudo, além de que para alcançar maiores temperaturas de reação buscando um favorecimento cinético deve-se aumentar também a pressão.

Avaliar a azotolerância destes catalisadores considerando a aplicação industrial. Pois, os compostos nitrogenados presentes nas cargas dos processos de HDT também envenenam catalisadores a base de metais nobres.

Capítulo 6

# **Referências Bibliográficas**

---

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEN, P. C., PLATTEEUW, J. C., STOUTHAMER, B.: Hydrogenation of Benzene over Supported Platinum, Palladium and Nickel Catalysts. **Elsevier Science**, v. 89, p. 449, 1970.

AKIMOTO, H. Major concerns and research needs for our understanding of the chemistry of the atmosphere. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 2057-2064, 1995.

ALBERTAZZI, S.; GANZERLA, R.; GOBBI, C.; LENARDA, M.; MANDREOLI, M.; SALATELLI, E.; SAVINI, P.; STORATO, L.; VACCARI, A.; Hydrogenation of Naphthalene on Noble-metal-containing Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 200, p. 261-270, 2003.

ALSTRUP, I.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ROEN, S. High temperature hydrogen sulfide chemisorption on nickel catalysts. **Applied Catalysis**, v. 1, p. 303-314, 1981.

AUGUSTO, C. C. C.; **Tolerância a Enxofre e Nitrogênio de Catalisadores de Pt e Pd Suportados em Zeólitas Y**. 2000. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Físico-Química do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

AUGUSTO, C. C. C.; ZOTIN, J. L.; FARO JR, A. C.; Effect of Sulfur or Nitrogen Poisoning on the Activity and Selectivity of Y-Zeolite-Supported Pt-Pd Catalysts in the Hydrogenation of Tetralin. **Catalysis Letters**, v. 75, p. 37-43, 2001.

BARBIER, J.; LAMY-PITARA, E.; MARECOT, P.; BOITIAUX, J. P.; COSYNS, J.; VERNA, F.; Role of Sulfur in Catalytic Hydrogenation Reactions. **Advances Catalysis**, v. 37, p. 279-318, 1990.

BARRIO, V.; Modification of the Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst's Thioresistance by The Addition of a Second Metal (Pt, Ru, and Ni). **Catalysis Communications**, v.5, p. 173-178, 2004.



BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F.; GUEMES, M. B.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; Aromatics Hydrogenation on Silica-Alumina Supported Palladium-Nickel Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 242 p. 17–30, 2003.

BRANDÃO, D. S.; GALVÃO, R. M.; DA ROCHA, M. G. M. C.; BARGIELA, P.; SALES, E. A.; Pt and Pd Catalysts Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified with Rare Earth Oxides in the Hydrogenation of Tetralin, In The Presence of Thiophene. **Catalysis Today**, v. 133, p. 324-330, 2008.

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmosphere chemistry and global change**. Oxford University Press, 1999, 654p.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; A Poluição Gerada por Máquinas de Combustão Interna Movidas à Diesel - A Questão dos Particulados: Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.

BRITTON, L. G.; CLARKE, A. G. Heterogeneous reactions of sulphur dioxide and SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> mixtures with a carbon soot aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 14, p. 829-839, 1980.

BURWELL, R. L.; SCHRAGE, K.: Nature of Diabsorbed Intermediate in Hydrogenation of Olefins. *Journal of the American Chemical Society*, v. 87, p. 5253, 1965.

CASTAÑO, P.; HERK, D. V.; KREUTZER, M. T.; MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; Kinetic and Deactivation Modelling of Biphenyl Liquid-Phase Hydrogenation Over Bimetallic Pt–Pd Catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 88, p. 213–223, 2009.

CHANG, J. R.; CHANG, S. L. Reactivation, H. Catalytic Properties of  $\gamma$  - Alumina-Supported Pt Catalysts for Tetralin Hydrogenation. **Test**, v.51, p. 42-51,1998.

CHEVRIER, M. **SIA Conference**, Lyon, França, p. 36, apud: ref. 3, p. 75, 1987.

CHIOU, J. F.; HUANG, Y. L.; LIN, T. B.; CHANG, J. R. Aromatics Reduction over Supported Platinum Catalysts. 1. Effect of Sulfur on the Catalyst Deactivation of Tetralin Hydrogenation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 4277-4283, 1995.

CHOUP, P.; VANNICE, M. A. Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium : I. Kinetic behavior. **Journal of Catalysis**, v. 107, p. 129-139, 1987.

CHUPIN, J., GNEP, N. S., LACOMBE, S., & GUISET, M.; Influence of the Metal and of the Support on the Activity and Stability of Bifunctional Catalysts for Toluene Hydrogenation. **Applied Catalysis**, v. 206, p. 43-56, 2001.

COMA, A.; Inorganic Solid Acids and their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**. v. 95, p. 559-614, 1995

COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L.; Aromatic Saturation of Distillates: An Overview. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, p. 203 – 223, 1996.

COOPER, B. H.; STANISLAUS, A.; HANNERUP, P. N. Hydrotreating Catalysts for diesel aromatics saturation. **Hydrocarbon Processing**, v. 72, p. 83-87, 1993.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 169, p. 480-489, 1997.

COTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Advanced Inorganic Chemistry**. Chapt. 6, John Wiley e Sons, London, 1980, pag. 504.

DEGOBERT, P. **Automobiles and Pollution**; ed. SAE Society of Automotive Engineers, Warrendale: United States of America, 1995.

DEVERS, E.; GEANTET, C.; AFANASIEV, P.; VRINAT, M.; AOUINE, M.; ZOTIN, J.; ET AL.; Bimetallic Pt-Pd on Zirconia Catalysts for Hydrotreating Purposes. **Applied Catalysis A: General**, v.322, p. 172-177, 2007.

DUGLI, R. Chemistry and Deposition of Soot Particles in Moist Air and Fog. **Aerosol Science and Technology**, v. 10, p. 93-105, 1989.

FARO Jr. A. C.; AUGUSTO, C. C. C.; ZOTIN, J. L.; Atividade e Seletividade de Catalisadores de Pt e Pd Suportados em Zeólita Y na Hidrogenação da Tetralina. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise; 1º Congresso de Catálise do Mercosul**. Bento Gonçalves: 2001. p. 443-448.

FARO Jr. A. C.; ZOTIN, J. L.; MORENO, E. L.; ROCHA, A. S.; AUGUSTO, C. C. C.; PINHEIRO, R.; Hidrogenação da Tetralina sobre Catalisadores de Pd-Pt Suportados em Zeólitas Y: Comparação de Resultados em Fase Líquida e Gasosa. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul**. Foz do Iguaçu: 2005. p. 214-219.

FUCHIKAMI, J.; HORIE, T.; TAKAMORI, Y.; YOSHINAGA, K.; Hydrotreatment of Light Cycle Oil over Pt-Pd Supported Catalyst Combined with Ni-Mo Supported Catalyst. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 52, p. 29-35. 2009.

FUJIKAWA, T.; Kinetic Behavior of Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuel Over Silica–alumina-supported Bimetallic Pt–Pd Catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 205, p. 71-77, 2001.

FUJIKAWA, T.; IDEI, K.; EBIHARA, T.; MIZUGUCHI, H.; USUI, K.; Aromatic Hydrogenation of Distillates Over SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Noble Metal Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, p. 253-261, 2000.

GONÇALVES, V. L. C.; **Acidez de Brönsted de Sólidos Ácidos: Um Estudo de Correlação Linear de Energia Livre para Troca H/D**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 104f., 2006.

GORTE, R. J.; What Do We Know About the Acidity of Solid Acids? **Catalysis Letters**, v.62, p. 1-13, 1999.

GUEDES, C. M. M.; AUGUSTO, C. C. C.; ZOTIN, J. L.; FARO JR, A. C.; Efeito da Temperatura de Redução de Catalisadores De Pt e Pt-Pd Suportados em Zeolita Y sobre sua Tolerância do Enxofre na Hidrogenação da Tetralina. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise**. Rio de Janeiro – Angra dos Reis: Sociedade Brasileira de Catálise, 2003. v. 12. p. 376-386.

HANSEN, P. L.; MOLENBROEK, A. M.; RUBAN, A. V. Alloy Formation and Surface Segregation in Zeolite-Supported Pt-Pd Bimetallic Catalysts. **Journal of Chemical Physics**, v.10, p. 1861-1868 (1997).

HERNÁNDEZ-HUESCA, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, O.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; Hydrogenation and Ring-Opening of Tetralin on Ni and NiMo Supported on Alumina-Pillared  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Catalysts. A Thiotolerance Study. **Journal of Catalysis**, v. 203, p. 122-132, 2001.

HILL, M. K. **Understanding environmental pollution**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997, 316p.

HUANG, T. C.; KANG, B. C.; The Hydrogenation of Naphthalene with Platinum/Alumina-Aluminum Phosphate Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 2955-2963, 1995.

HUANG, T. C.; KANG, B. C.; The Thioresistance of Platinum/Aluminum Borate Catalysts in Aromatic Hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 103, p. 163–174, 1995.

HU, L.; XIA, G.; QU, L.; LI, C.; XIN, Q.; DADONG, L.; Strong Effect of Transitional Metals on the Sulfur Resistance of Pd/HY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Aromatic Hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 171, p. 169–179, 2001.

JESUS, F. X. J.; MEDEIROS, F. F.; CUOZZO, D.; MASCARENHAS, C. C.; SALES, E. A.; Estudo do Efeito da Acidez em Catalisadores Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Reação de Hidrogenação de Aromáticos. **Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul**. Armação de Búzios: 2009.

JONGPATIWUT, S.; RATTANAPUCHAPONG, N.; RIRKSOMBOON, T.; OSUWAN, S.; RESASCO, D. E.; Enhanced Sulfur Tolerance of Bimetallic Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Hydrogenation of Tetralin by Addition of Fluorine. **Catalysis Letters**, v.122, p. 214–222, 2008.

JORGENSEN, C. K.; **Absorption Spectra and Chemical Bonding**. Chapt. 10, Pergamon Press, New York, 1962. Pg. 300.

KIM, H.; LEE, J. J.; MOON, S. H.; Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Compounds Using Fluorinated NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, p. 287–299, 2003.

KONINGSBERGER, D. C.; RAMAKER, D. E.; MILLER, J. T.; GRAAF, J. D.; MOJET, B. L.; The Direct Influence of the Support on the Electronic Structure of the Active Sites in Supported Metal Catalysts : Evidence from Pt – H Anti-bonding Shape Resonance and Pt – CO FTIR Data. **Topics in Catalysis**, v. 15, p.35-42, 2001.

LE BIHAN, L.; YOSHIMURA, Y.; Control of Hydrodesulfurization and Hydrodearomatization Properties Over Bimetallic Pd–Pt Catalysts Supported on Yb-Modified USY Zeolite. **Fuel**, v. 81, p. 491-494, 2002.

LIN, T. B.; JAN, C. A.; CHANG, J. R. Aromatics reduction over supported platinum catalysts. 2. Improvement in sulfur resistance by addition of palladium to supported platinum catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 4284-4289, 1995.

LIN, S.; Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Over Supported Pt Catalysts III. Reaction Models for Metal Surfaces and Acidic Sites on Oxide Supports. **Journal of Catalysis**, v. 143, p. 563-572, 1993.

LIU, H.; MENG, X.; ZHAO, D.; LI, Y.; The Effect of Sulfur Compound on the Hydrogenation of Tetralin Over a Pd–Pt/HDAY Catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 424–431, 2008.

MCCARTY, J. G.; WISE, H. Thermodynamics of sulfur chemisorption on metals. I. Alumina-supported nickel, **Journal of Chemical Physics**, v. 72, p. 6332-6337, 1980.

MCCARTY, J. G.; WISE, H.; WOOD, B. J. Thermodynamics of sulfur chemisorption on transition metals. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 16, p. 566-566, 1979.

MARTINS, E. P.; ARANDA, D. A. G.; PESSOA, F. L. P.; ZOTIN, J. L.; Hydrogenation of Diesel Aromatic Compounds in Supercritical Solvent Environment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 361-366, 2000.

MATSUBAYASHI, N.; EXAFS Study on Pd–Pt Catalyst Supported on USY Zeolite. **Catalysis Today**, v.45, p. 375-380, 1998.

MATSUI, T.; HARADA, M.; ICHIHASHI, Y.; BANDO, K.; MATSUBAYASHI, N.; TOBA, M. et al.; Effect of Noble Metal Particle Size on the Sulfur Tolerance of Monometallic Pd And Pt Catalysts Supported on High-Silica USY Zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 286, p. 249-257, 2005.

MAUDERLY J. L. Diesel exhaust. In: **Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects (Lippmann M, ed)**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, p. 119-162.

MAXTED, E. B. The Poisoning of Metallic Catalysts. **Advances in Catalysis**, v. 3, p. 129-178, 1951.

MEKKI, A.; ZIQ, KH. A.; HOLLAND, D.; MCCONVILLE, C. F.; Magnetic Properties of Praseodymium ions in Na<sub>2</sub>O-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 260, p. 60-69, 2003.

MOJET, B. L.; MILLER, J. T.; RAMAKER, D. E.; KONINGSBERGER, D. C.; A New Model Describing the Metal – Support Interaction in Noble Metal Catalysts. **Jornal of Catalysis**, v. 386, p. 373-386, 1999.

MILLER, J. T.; KONINGSBERGER, D. C.; The Origin of Sulfur Tolerance in Supported Platinum Catalysts: The Relationship Between Structural and Catalytic Properties in Acidic and Alkaline Pt/LTL. **Journal of Catalysis**, v. 162, p. 209–219, 1996.

MORENO, E. L.; Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

MURCIA-MASCARÓS, S. M.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; Hydrogenation of Aromatics Over Pt Pd Metals Supported on a Mixed  $\Gamma$ -Zrp–Silica Carrier Promoted with Lithium. **Catalysis Communication**, v. 3, p. 305–311, 2002.

NAGY, G.; PÖLCZMANN, G.; KALLÓ, D.; HANCSÓK, J.; Investigation of Hydrodearomatization of Gas Oils on Noble Metal/Support Catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.154, p 307-314,2009.

NAVARRO, R. M.; PAWELEC, B.; TREJO, J. M.; MARISCAL, R.; FIERRO, J. L. G.; Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant Pt-Pd Bimetallic Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 189, p.184-194, 2000.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. **Fuel Processing Technology**, v. 47, p. 1-69, 1996.

NIQUILLEROTHLISBERGER, A.; PRINS, R.; Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and Dibenzothiophene Over Alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 207-216, 2006.

NIQUILLEROTHLISBERGER, A.; PRINS, R.; Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene Over Pt, Pd, and Pt-Pd Catalysts Supported on Amorphous Silica-alumina. **Catalysis Today**, v.123, v.198-207, 2007.

NOVAKOV, T.; CHANG, S. G.; HARKER, A. B. Sulfates as pollution particulates: catalytic formation on carbon (soot) particles. **Science** v. 186 p. 259-261, 1974.

PARKINSON, G. *Chemical Engineering*, (jan): 43 (1989).

PAWELEC, B.; MARISCAL, R.; NAVARRO, M.; VAN BOKHORST, S. R.; FIERRO, J. L. G.; Hydrogenation of Aromatics Over Supported Pt-Pd Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 225, p. 223-237, 2002.

PERERA, F. P. Environment and Cancer: Who Are Susceptible?. **Science** v. 278, p. 1068-1073, 1997

POONDI, D.; ALBERT VANNICE, M.; Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene on Palladium and Platinum Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.161, p.742-751,1996.

RAHMAN, M. V.; VANNICE, M. A. The hydrogenation of toluene and *o*-, *m*-, and *p*-xylene over palladium II. reaction model. **Journal of Catalysis**, v. 127, p. 267-275, 1991.

REINHOUDT, H. **The development of novel catalysis for deep hydrodesulfurisation of diesel fuel**, Netherlands - Technische Universiteit Delft, 1999.

RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; Hydrogenation and Ring Opening of Tetralin on Noble Metal Supported on Zirconium Doped Mesoporous Silica Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 260, p. 9-18, 2004.

ROSSINI, S.; The Impact of Catalytic Materials on Fuel Reformulation. **Catalysis Today**, v. 77, p. 467–484, 2003.

ROUSSET, J. L.; STIEVANO, L.; CADETE SANTOS AIRES, F. J.; GEANTET, C.; RENOUPREZ, A. J.; PELLARIN, M.; Hydrogenation of Tetralin in the Presence of Sulfur over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 163-168, 2001.

SACHTLER, W. M. H.; STAKHEEV, A. Y. Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites. **Catalysis Today**, v. 12, p. 283-295, 1992.

SAINT MARC, P. **Em Socialização da Natureza**; apud: Biblioteca Salvat de Grandes Temas: A Poluição, ed. Salvat: Espanha, 1979.

SALES, E. A.; BRANDÃO, D. S.; GALVÃO, R. M. Hidrogenação de aromáticos no diesel na presença de compostos sulfurados e nitrogenados. Projeto 11-08. 3º Relatório Técnico. **Rede Tecnológica de Catálise do Norte e Nordeste – RECAT-1**, Salvador, 2006.

SALES, E. A.; BUGLI, G.; ENSUQUE, A.; MENDES, M. J.; BOZON-VERDURAZ, F. Palladium catalysts in the selective hydrogenation of hexa-1,5-diene and hexa-1,3-diene in the liquid phase. Effect of tin and silver addition: Part 1. Preparation and characterization : from the precursor species to the final phases. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 1, p. 491-498, 1999.

SCHEEPERS, P. T. J.; BOS, R. P. Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective II. Toxicity. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 64, p. 163-177, 1992.

SCHMITZ, A. D.; BOWERS, G.; SONG, C. Shape-selective hydrogenation of naphthalene over zeolite-supported Pt and Pd catalysts. **Catalysis Today**, v. 31, p. 45-56, 1996.



SCHULTZE, J. W.; KOPPITZ, F. D. Bond formation in electrosorbates - I correlation between the electrosorption valency and Pauling's electronegativity for aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 327-336, 1976.

SIMON, L. J.; VAN OMMEN, J. G.; JENTYS, A.; LERCHSER, J. A. Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation: Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 73, p. 105–112, 2002.

STANISLAUS, A.; COOPER, B. H. Aromatic hydrogenation catalysis: A review. **Catalysis Review – Science and Engineering**, v. 36 n. 1, p. 75–123, 1994.

SUMMERS, J. C.; VAN HOUTTE, S.; PSARAS, D. Simultaneous control of particulate and NO<sub>x</sub> emissions from diesel engines. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 10, p. 139-156, 1996.

TANG, T.; YIN, C.; WANG, L.; JI, Y.; XIAO, F.; Good Sulfur Tolerance of a Mesoporous Beta Zeolite-Supported Palladium Catalyst in the Deep Hydrogenation of Aromatics. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 125-133, 2008

TIAN, R.; SHEN, B.; WANG, F.; LU, C.; XU, C. Ni/W-USY Catalyst for High Diesel Yield and Deep Hydrodearomatization. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 55–59, 2009.

VAN DER BERG, J. P.; LUCIEN, J. P.; GERMAINE, G.; THIELMANS, G. L. B. **Fuel Process Technology**, v. 35, p. 119 , 1993.

VAN DER STEEN, P. J.; SCHOLTEN, J. J. F. Selectivity to cyclohexene in the gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers. II. Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexene and cyclohexane. **Applied Catalysis** v. 58, p. 291-304, 1990

VAN MEERTEN, R. Z. C.; VERHAAK, A. C. M.; COENEN, J. W. E. Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst : II. Gravimetric experiments of benzene, cyclohexene, and cyclohexane adsorption and benzene hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 44, p. 217- 225, 1976.

VENEZIA, A. M.; PAROLA, L.; PAWLEC, B.; FIERRO, J. L. G.: Hydrogenation of Aromatics Over Au-Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Support Acidity Effect. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, p. 43-51, 2004.

WILLIAMS, M.; FONFE, B.; WOLTZ, C.; JENTYS, A.; VANVEEN, J.; LERCHER, J. et al.; Hydrogenation of Tetralin on Silica–alumina-supported Pt Catalysts II. Influence of the Support on Catalytic Activity. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 497-506, 2007.

WAYNE, R. P. **Chemistry of Atmospheres**, Oxford University Press, 3th. ed., 1999.

WEITKAMP, A. W. Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalenes on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products. **Advances in Catalysis**, v. 18, p. 1-110, 1968.

WILSON, M. F.; FISHER, I. P.; KRIZ, J. F. Hydrogenation and extraction of aromatics from oil sands distillates and effects on cetane improvement. **Energy and Fuels**, v. 1, p. 540-544, 1987.

WILSON, M. S.; KRIZ, J. F. Upgrading of middle distillate fractions of a syncrude from Athabasca oil sands. **Fuel**, v. 63, p. 190-196, 1984.

WISE, H.; MCCARTY, J. G.; OUDAR, J. **Deactivation and Poisoning of Catalysts**, Dekker, New York, 1985.

YASUDA, H.; Influence of the Acidity of USY Zeolite on the Sulfur Tolerance of Pd–Pt Catalysts for Aromatic Hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 50, p. 63-71, 1999.

YASUDA, H.; MATSUBAYASHI, N.; SATO, T.; YOSHIMURA, Y.; Confirmation of Sulfur Tolerance of Bimetallic Pd – Pt Supported on highly Acidic USY Zeolite by EXAFS. **Catalysis Letters**, v. 54, p. 23-27, 1998.

YASUDA, H.; YOSHIMURA, Y. Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene. **Catalysis Letters**, v. 46, p. 43-48, 1997.

YOSHIMURA, Y.; YASUDA, H.; SATO, T.; KIJIMA, N.; KAMEOKA, T. Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalysts used to reformulate diesel oils. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 303-307, 2001.

YOSHIMURA, Y.; TOBA, M.; MATSUI, T.; HARADA, M.; ICHIHASHI, Y.; BANDO, K. et al.; Active Phases and Sulfur Tolerance of Bimetallic Pd–Pt Catalysts Used for Hydrotreatment. **Applied Catalysis A: General**, v. 322, p. 152-171, 2007.

ZELENKA, P.; CARTELLIERI, W.; HERZOG, P. Worldwide diesel emission standards, current experiences and future needs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 10, p. 3-28, 1996.

ZOROV, Y. M.; **Thermodynamics of Chemical Processes**: Petrochemical Synthesis, Processing of Petroleum, Coal, and Natural Gas. 1st Edition. Moscow: Mir Publishers Moscow, 1987. 517p.

ZOTIN, J. L.; DUARTE, M. A. I.; SILVA, C. L. T.; LOVATTE, D.; COSTA, D.; Hidrogenação de Aromáticos com Catalisadores à Base de Metal Nobre: Efeito do Suporte na Sensibilidade a Compostos Sulfurados. **Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference**. Rio de Janeiro: 2000.

# Apêndice A

---

## APÊNDICE A - Estudo Termodinâmico da Reação de Hidrogenação da Tetralina

Um estudo termodinâmico da reação de hidrogenação da tetralina foi realizado para avaliar a influencia da pressão e da temperatura na conversão, de modo a escolher as condições mais adequadas para a realização dos testes catalíticos.

Segundo Zhorov (1987), pode-se determinar o valor de  $K^{\circ}_p$  (constante de equilíbrio) para a hidrogenação de aromáticos, a partir da expressão genérica (1):

$$K_p^{\circ} = 10^{\left[(-20,0+0,16n)+(12,66-0,10n)\frac{10^3}{T}+(-5,16+0,06n)\frac{T}{10^3}+(0,28-0,02n)\frac{T^2}{10^5}\right]} \quad (1)$$

Onde T é a temperatura absoluta e n é o número de átomos de carbono do composto aromático a ser hidrogenado.

Ainda segundo Zhorov (1987), sabe-se que:

$$K_x = \left[ \frac{K_p^{\circ} \cdot (p^{\circ})^{\sum v_i}}{K_{\gamma}^{\circ} \cdot (p)^{\sum v_i}} \right] \quad (2)$$

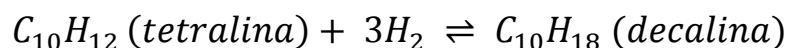
Onde:  $K_x$  é a constante de equilíbrio, expressa em termos das frações molares;  $K_{\gamma}^{\circ}$  é a constante de equilíbrio, expressa em termos dos coeficientes de atividade;  $p^{\circ}$  é a pressão no estado padrão de referência,  $p$  a pressão total do sistema (no presente estudo,  $H_2$  puro), e  $\sum v_i$  a variação do número de mols em uma reação (**Equação 3**):

$$\sum v_i = v_{produtos} - v_{reagentes} \quad (3)$$

Considerando-se que não há desvios significativos dos coeficientes de atividade para pressões inferiores a 10 MPa, admitiu-se  $K_{\gamma}^{\circ} = 1$ .

A constante de equilíbrio,  $K_x$ , expressa em termos da fração molar, e conseqüentemente, da conversão de equilíbrio para a reação de hidrogenação da

tetralina foi deduzida a partir da estequiometria mostrada na reação abaixo, onde para cada mol de tetralina são necessários 3 mols de hidrogênio. Assim tem-se:



<u>Início da reação:</u>	1(mol)	3(mols)	0
<u>Equilíbrio:</u>	1- $\mathcal{X}$	3(1- $\mathcal{X}$ )	$\mathcal{X}$

As frações molares no equilíbrio acima para cada componente são:

$$x_{\text{tetralina}} = \frac{(1-x)}{(4-3x)} \quad x_{\text{hidrogênio}} = \frac{3(1-x)}{(4-3x)} \quad x_{\text{decalina}} = \frac{x}{(4-3x)} \quad (4)$$

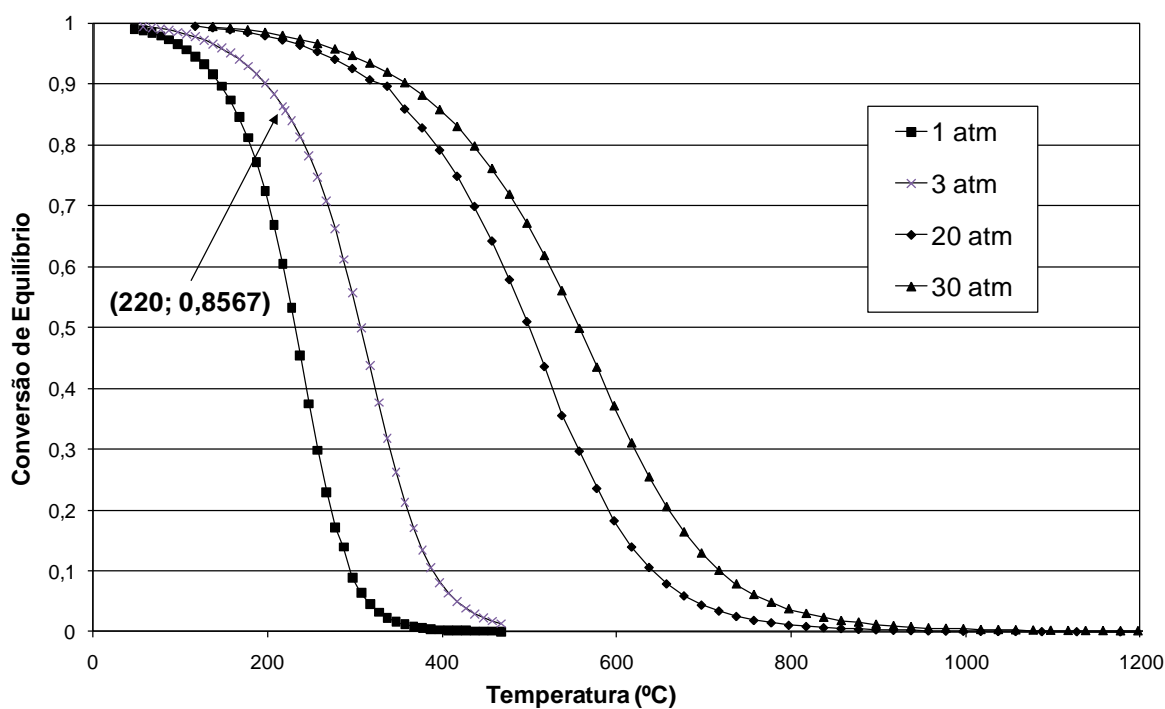
Assim, a constante de equilíbrio em função das frações molares pode ser expressa segundo **Equação 5** abaixo:

$$K_x = \frac{x_{\text{decalina}}}{x_{\text{tetralina}} \cdot (x_{\text{hidrogênio}})^3} \quad \Rightarrow \quad K_x = \left[ \frac{(4-3x)^3 x}{9 \cdot (1-x)^4} \right] \quad (5)$$

Onde  $\mathcal{X}$  representa a conversão de equilíbrio.

Substituindo as expressões (1) e (5) na equação (2) e sabendo que  $\sum \nu_i = -3$  realizaram-se cálculos iterativos na construção das curvas de conversão de equilíbrio para uma gama de temperaturas nas pressões de 1, 3, 20 e 30 atm, como mostrado na **Figura 30**.

De acordo com as curvas apresentadas na **Figura 30**, observa-se que a reação de hidrogenação da tetralina é favorecida a baixas temperaturas, e altas pressões.



**Figura 30:** Efeito da pressão no modelo de conversão de equilíbrio para a hidrogenação da tetralina em função da temperatura.

Segundo a curva de conversão de equilíbrio, para uma pressão de 3 atm e temperatura de 220 °C (condições experimentais utilizadas na reação) a conversão é de 85,67 % como indicado na **Figura 30**. Nas condições dos testes experimentais estes valores de conversão foram inferiores aos valores de equilíbrio, não ultrapassando 70 %, com o objetivo de minimizar a possibilidade de controle cinético pelos processos físicos de transporte de massa e calor. Tais percentagens de conversão foram controladas variando-se a massa do catalisador.

# Apêndice B

---



APÊNDICE B - Curvas de calibração das amostras padrão (Propeno, n-propilamina e buteno)

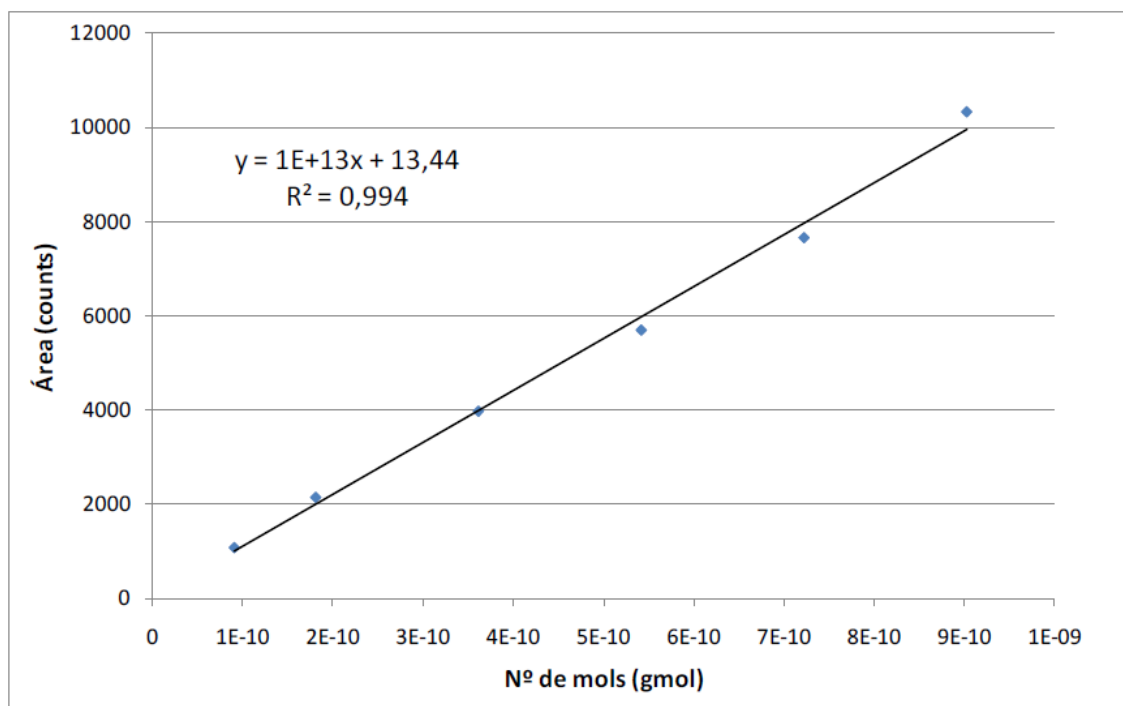


Figura 31: Curva de calibração de uma amostra padrão de propeno

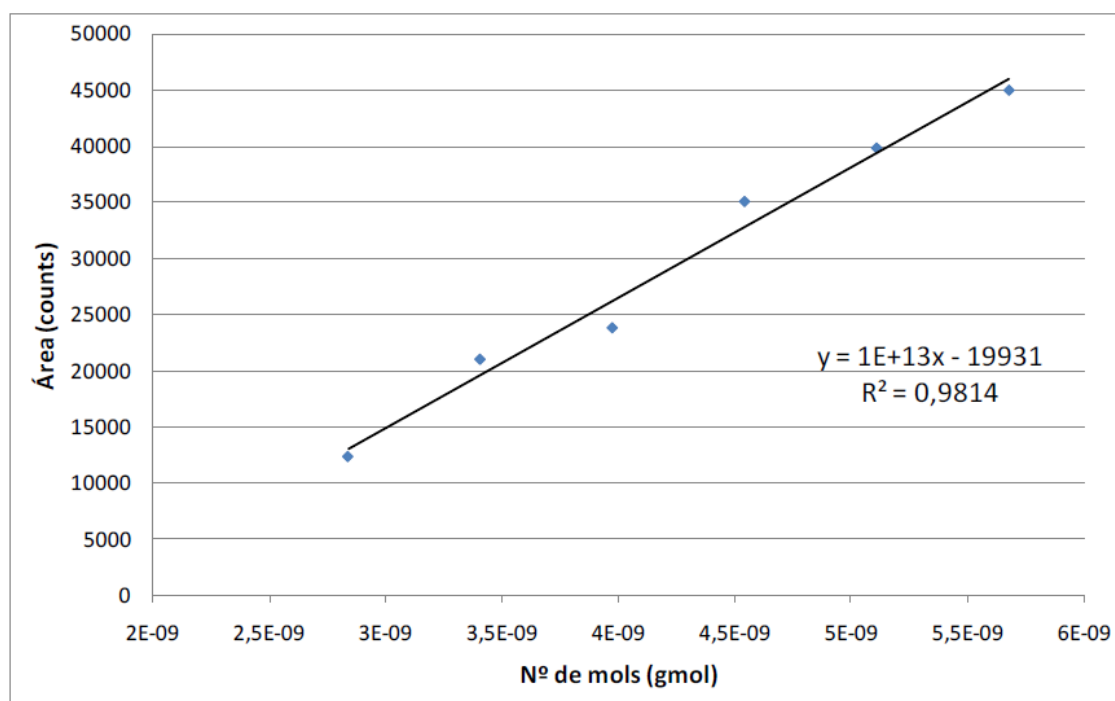
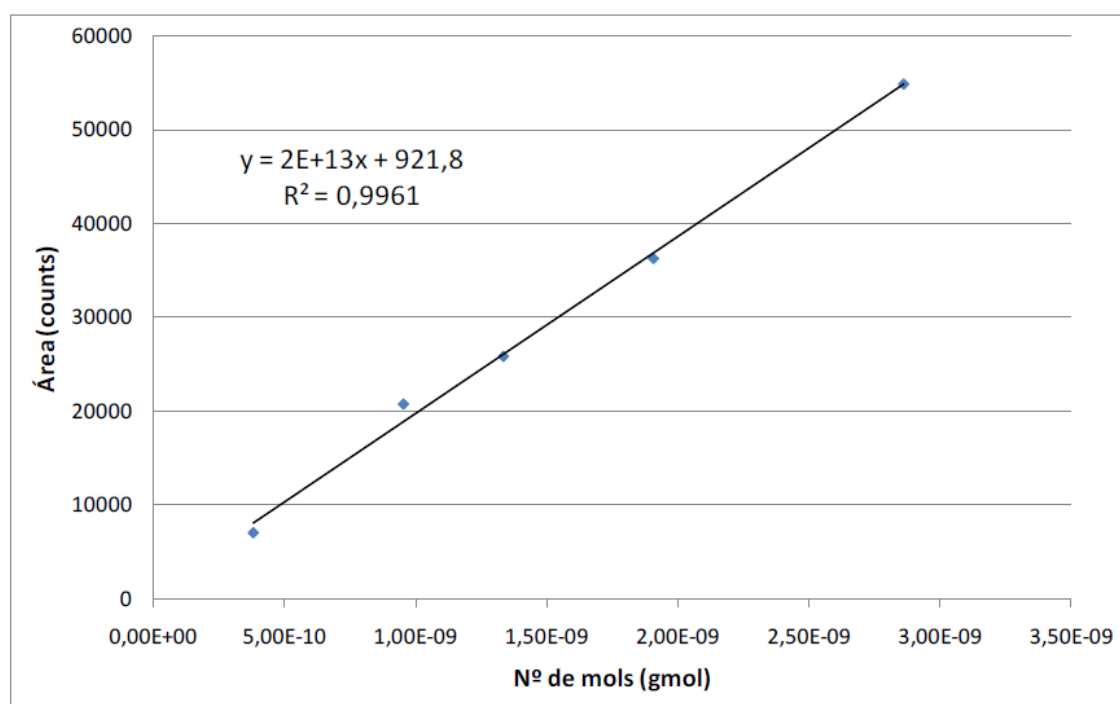


Figura 32: Curva de calibração de uma amostra de n-propilamina



**Figura 33:** Curva de calibração de uma amostra padrão de buteno