

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.1 – Historial e Importância

- ◆ Utilização de catalisadores: há mais de 2000 anos
- ◆ Primeiras utilizações: fabrico de vinho, queijo e pão
- ◆ **1835** – Berzelius: reúne observações anteriores e sugere que a adição de pequenas quantidades de uma dada substância pode afectar transformações, devido a uma “força catalítica”.
- ◆ **1894** – Ostwald: catalisadores são substâncias que podem acelerar as transformações químicas sem serem consumidos. (Nobel 1909)
- ◆ **1911** – Sabatier: conceito de formação de compostos instáveis intermediários na superfície do catalisador. (Nobel 1912)
- ◆ **1915** – Langmuir: teoria da adsorção química. (Nobel 1932)
- ◆ **1925** – Taylor: centros activos
- ◆ **1936** – Cracking catalítico
- ◆ **Após 1950** – Boudart; Bond; Burwell; Stone; Pines; Sinfelt; Ziegler e Natta: desenvolvimento de processos catalíticos, base da moderna indústria química e petroquímica.

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.1 – Historial e Importância

- ◆ Processos catalíticos com grande relevância industrial e económica:
 - Refinação de petróleos e petroquímica – Zeólitos
 - Desidrogenação – $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; Fe_2O_3 ; ZnO ;
 - Hidrogenação – Ni suportado; Pd suportado; Fe ; MgO
 - Oxidação – Pd suportado; Pt-Pd ; Ag suportada; V_2O_5 suportado

- ◆ 70 % dos processos na Indústria Química e Petroquímica são processos catalíticos.

- ◆ Novos processos introduzidos: 90 % são catalíticos.

Novos Desenvolvimentos em Catálise

Utilização mais eficiente de matérias primas

Novas fontes de matérias primas

Novos materiais com propriedades pré-programadas

Sistemas de protecção ambiental

Novos processos e tecnologias em Química e Biologia

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.1 – Historial e Importância

Catálise Heterogénea



Vantagens

Separação catalisador-produtos
Vulnerabilidade à contaminação
Estabilidade
Fácil regeneração

Desvantagens

Menor selectividade
Menor actividade
Menor reprodutibilidade
Cinética mais complexa



1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.2 – Definições

- ◆ Catálise – Fenómeno, estudo e utilização de catalisadores e de processos catalíticos.

- ◆ Catalisador – Substância estranha à estequiometria que altera a velocidade da reacção química, sem se consumir apreciavelmente.
Não afecta a posição do equilíbrio.
Altera a cinética mas não a termodinâmica.

- ◆ Desactivação – O catalisador é regenerado no processo catalítico mas pode não ficar exactamente no mesmo estado: duração não ilimitada.

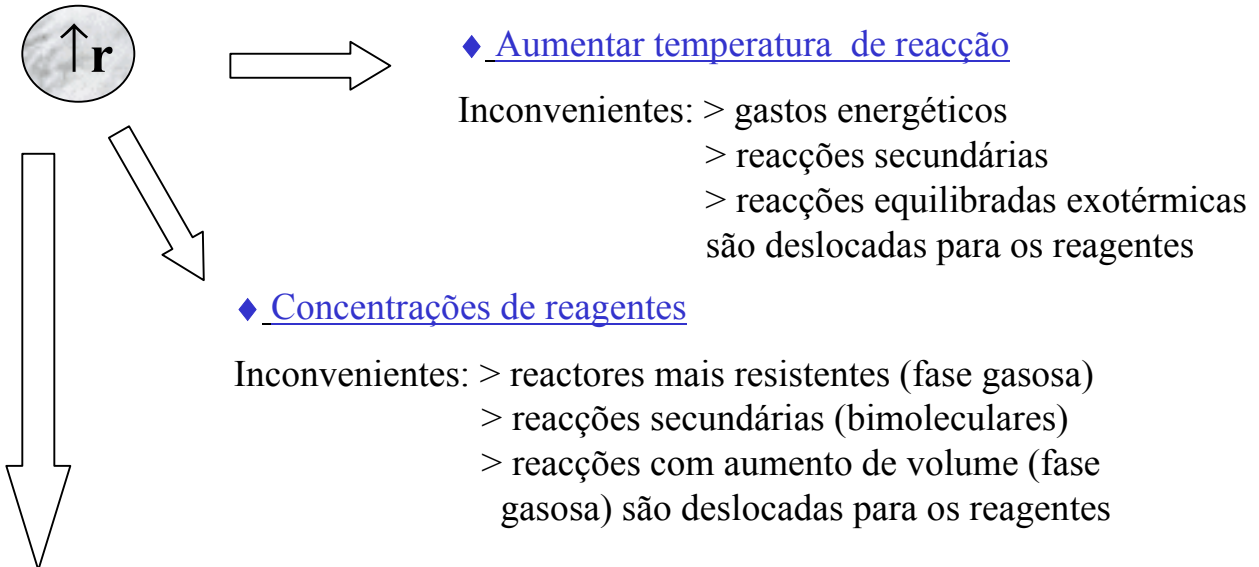
- ◆ Processo catalítico heterogéneo – 2 ou mais fases

Normalmente: catalisador sólido; reagentes e produtos líquidos ou gasosos

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

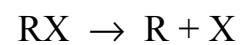
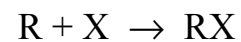
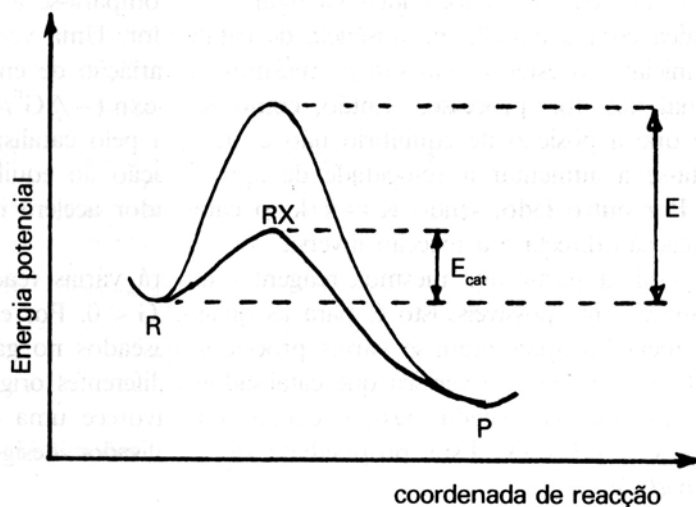
1.3 – Conceitos e Teorias

$$\text{Velocidade da reacção } r = k_0 \exp(-E_A/RT) \Pi C_i$$



◆ Reduzir Energia de Activação - CATÁLISE

Novo percurso reaccional energeticamente mais favorável



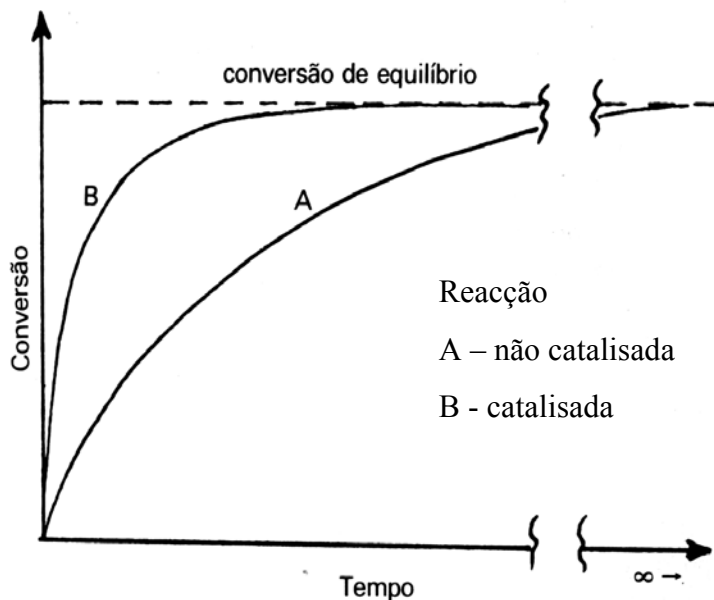
ΔG^0 mantém-se

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

Catalisador altera a cinética do passo directo e inverso

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

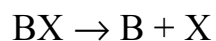
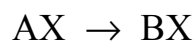
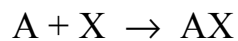
1.3 – Conceitos e Teorias



- ◆ Centros Activos – locais específicos da superfície do catalisador onde ocorre a interacção com o reagente e se dá a reacção.



- ◆ Reacção Catalisada – adsorção transitória de um ou mais reagentes nos centros activos, rearranjo das ligações e desorção dos produtos.





1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.3 – Conceitos e Teorias

Teorias sobre a acção dos catalisadores:

- ◆ Teoria Geométrica alteração geometria dos reagentes
 geometria do centro activo

- ◆ Teoria Electrónica alteração densidade electrónica nos reagentes
 especialmente semicondutores

- ◆ Teoria Química complexo reagente - catalisador

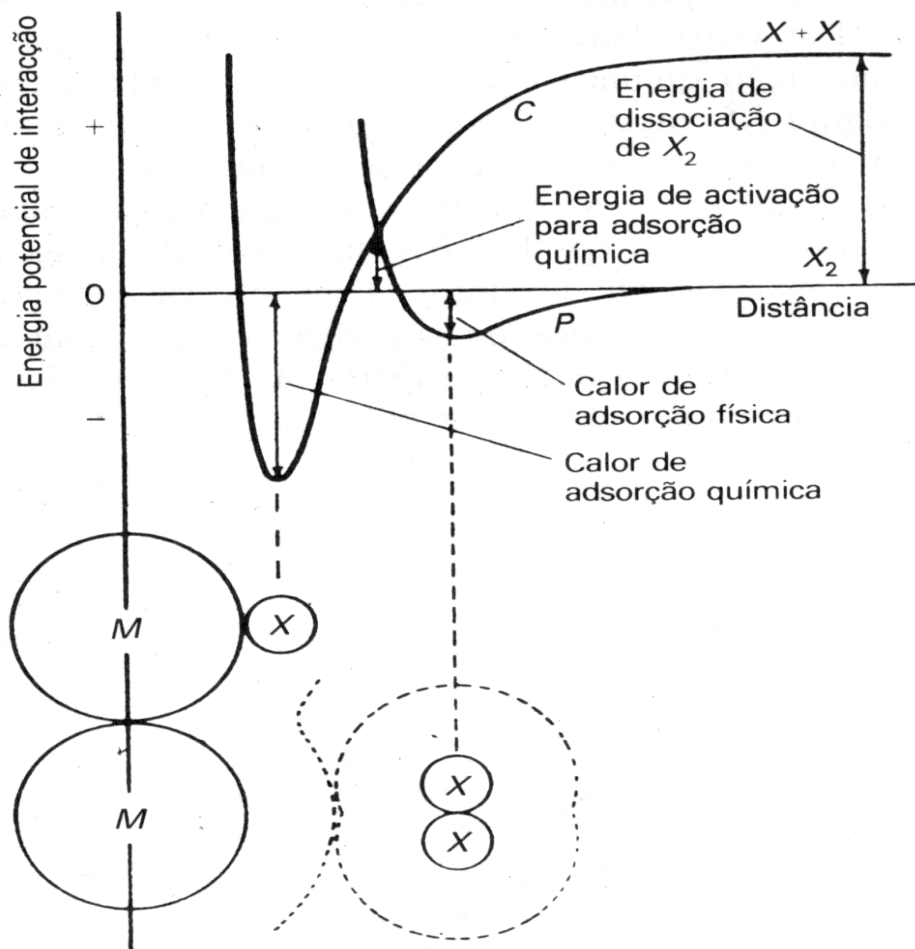
1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.3 – Conceitos e Teorias

ADSORÇÃO

- ◆ **Adsorção Física** - forças de interacção do tipo **van der Waals**
calor de adsorção reduzido
não há alteração química do adsorvido
- ◆ **Adsorção Química** – envolve formação de **ligações químicas**
calor de adsorção mais elevado
1^a etapa da reacção catalítica

$$\Delta G < 0 ; \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0 \text{ (processo exotérmico)}$$



1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.3 – Conceitos e Teorias

◆ Adsorção Física *versus* Adsorção Química

Critério	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa (próx. p. e.)	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa P	Baixa	Alta
Adsorção a alta P	Alta ($\rightarrow \infty$)	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros activos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo (0,5-5 kcal/mol)	Alto (5-100 kcal/mol)
Energia de activação	Baixa (< 1 kcal/mol)	Alta

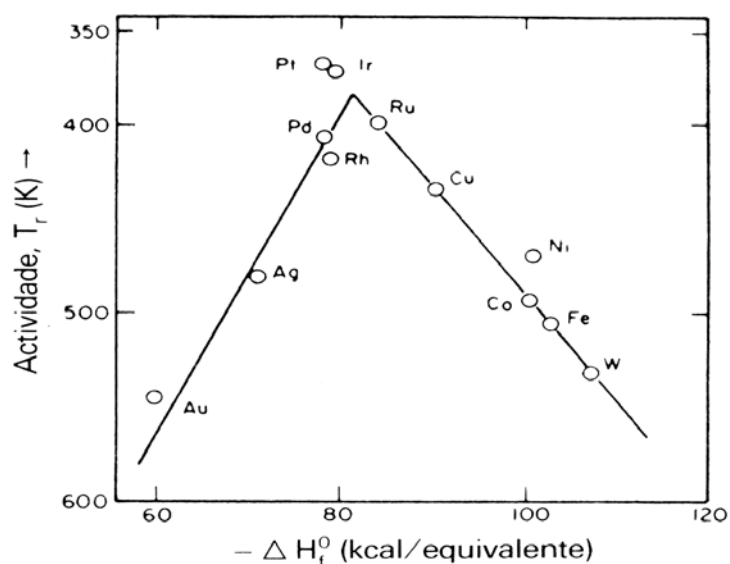
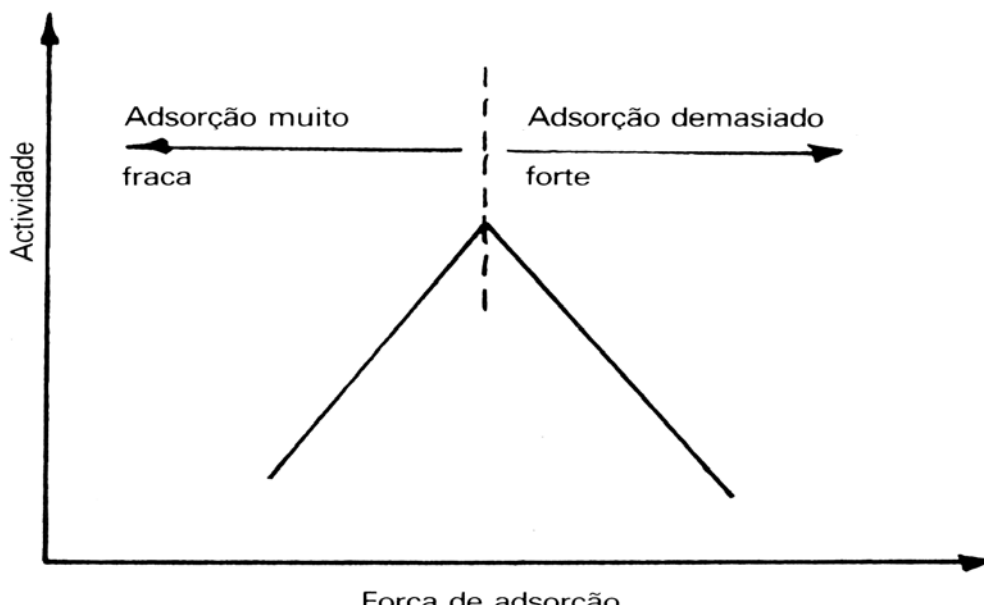
◆ Princípio de Sabatier

Complexos intermediários formados com o catalisador não devem ser nem demasiado estáveis nem demasiado instáveis – **estabilidade óptima para actividade catalítica máxima.**

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.3 – Conceitos e Teorias

◆ Ilustração do Princípio de Sabatier



- Decomposição do ácido fórmico catalisada por metais dos grupos VIII e IB: Temperatura isocinética em função do calor de formação dos formatos respectivos. (Adaptado de Z. Phys. Chem. 26 (1960) 120).

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.4 – Propriedades dos Catalisadores

CATALISADOR – Composto químico capaz de exercer um efeito acelerador e orientador sobre a evolução de uma transformação química termodinamicamente possível.

- ◆ **Actividade** - Reagente transformado por unidade de tempo e de massa ou de área de catalisador
 - “Turnover number” reagente transformado por centro activo
 - Temperatura isocinética
 - Conversão χ = reagente convertido/reagente total
 - Área específica; porosidade

- ◆ **Selectividade** - Favorecimento de uma dada reacção entre várias possíveis
 - S_i = reagente convertido em i / reagente convertido total
 - Maior actividade, menor selectividade

- ◆ **Estabilidade** - Química, térmica, textural, estrutural

- ◆ **Regenerabilidade** - Reposição da actividade e selectividade

Tipos de Desactivação : envenenamento; deposição de espécies que bloqueiam acesso dos reagentes; redução de área específica por sinterização; perda de espécies activas; perda de cristalinidade, porosidade.

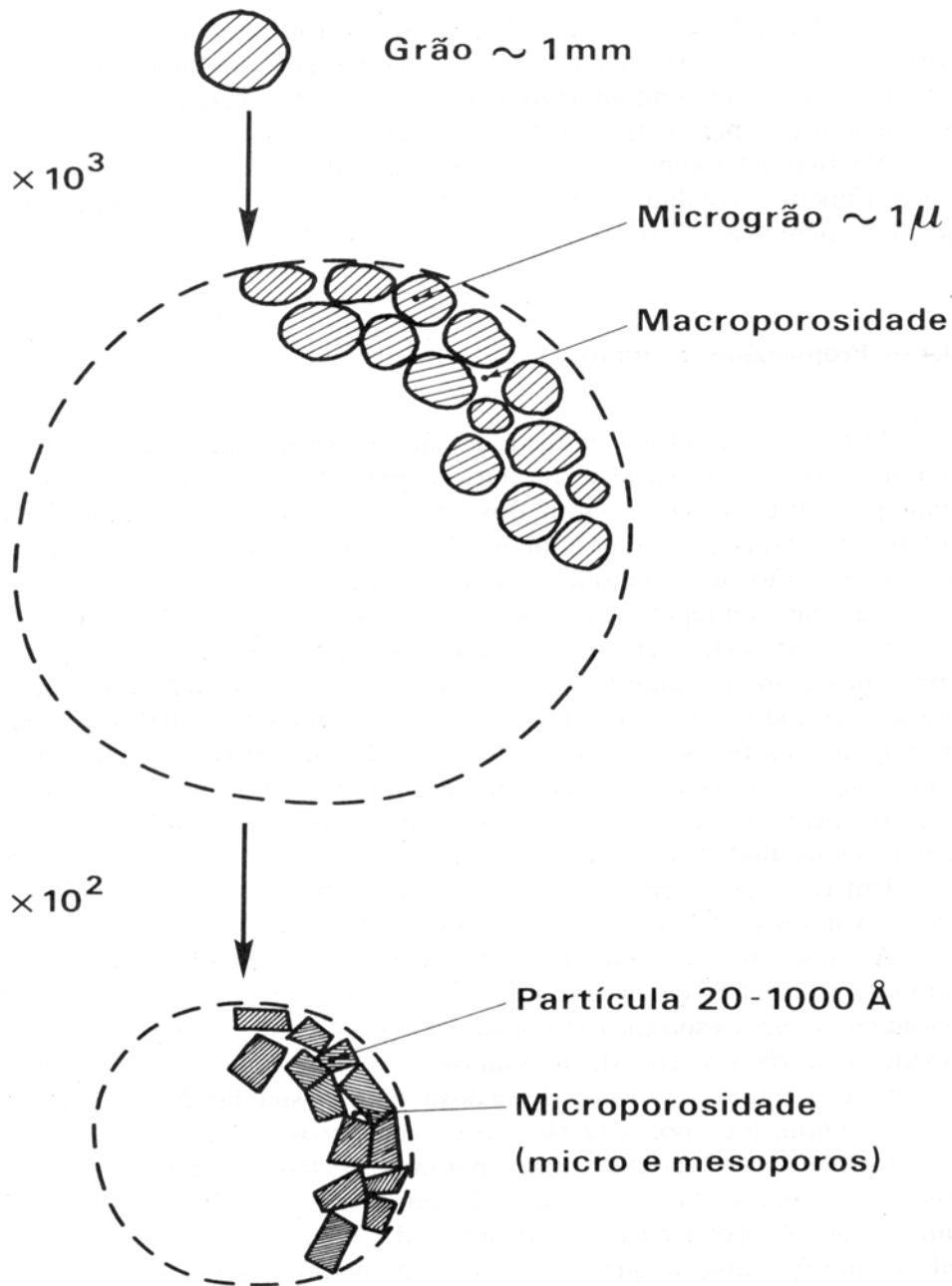
- ◆ **Propriedades Térmicas e Mecânicas** – Capacidade calorífica e condutividade térmica (processos não atérmicos)
 - Esmagamento, atrito (leito fluidizado)

- ◆ **Baixo Custo**

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.4 – Propriedades dos Catalisadores

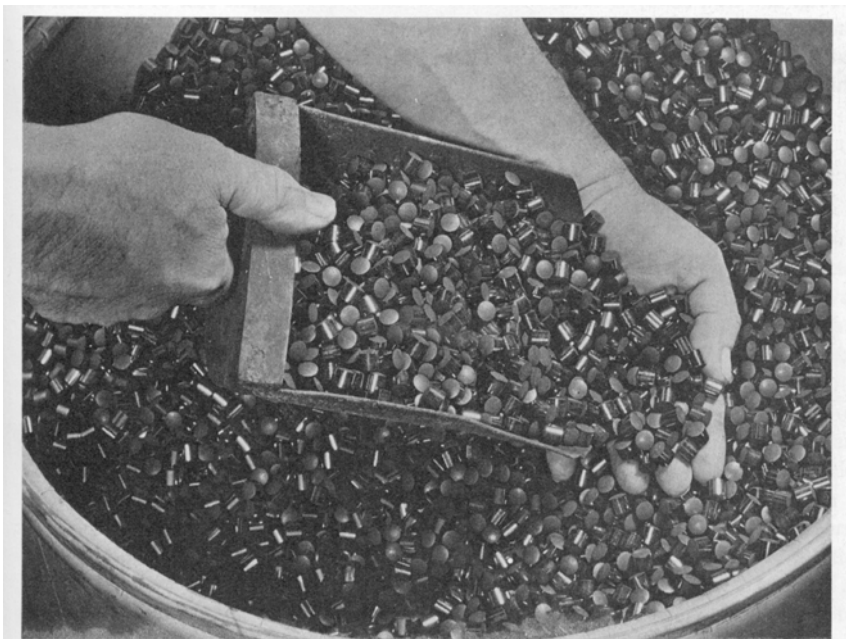
◆ Porosidade



1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.4 – Propriedades dos Catalisadores

- ◆ Aspectos típicos dos grãos de catalisador industriais



Óxido de Ferro + Crómio

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

1.4 – Propriedades dos Catalisadores

Preparação de um catalisador industrial com todas propriedades anteriores a nível interessante – Muito Difícil

Catalisadores Suportados

Suporte – nula ou baixa actividade
elevada área superficial
estabilização da fase activa dispersa
porosidade adequada
resistência ao meio reaccional
propriedades mecânicas
estabilidade térmica, resistência sinterização
regenerabilidade
baixo custo

Ex. Suportes: Básicos – MgO, CaO, BaO
Ácidos – Alumina (γ -Al₂O₃), SiO₂, Zeólitos
Neutros – MgAl₂O₄, ZrCrO₄
Anfotéricos - α -Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

Fenómeno de Superfície

Exemplo:

Cat. suportado de Ag/ α -Al₂O₃ ; usado na epoxidação do etileno:

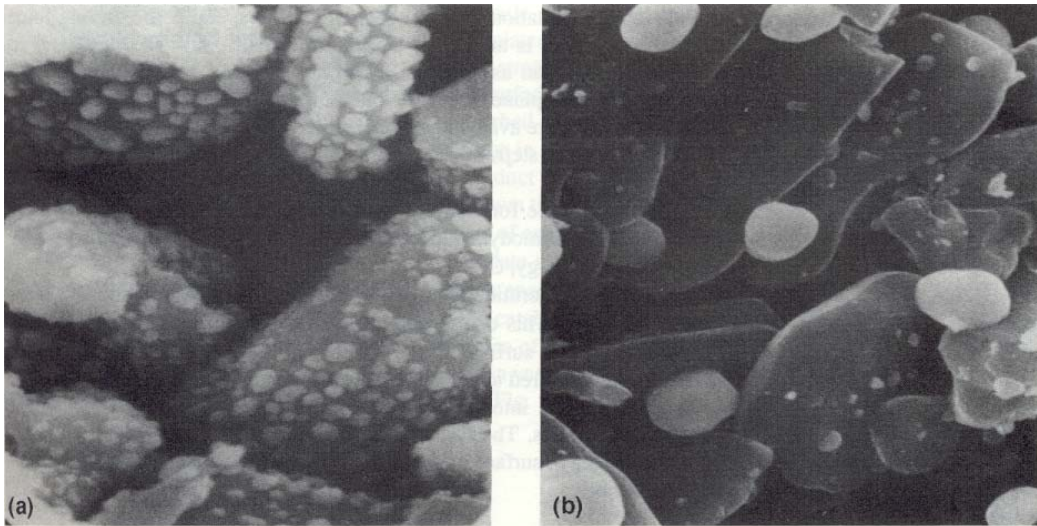
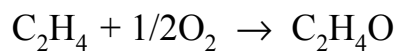


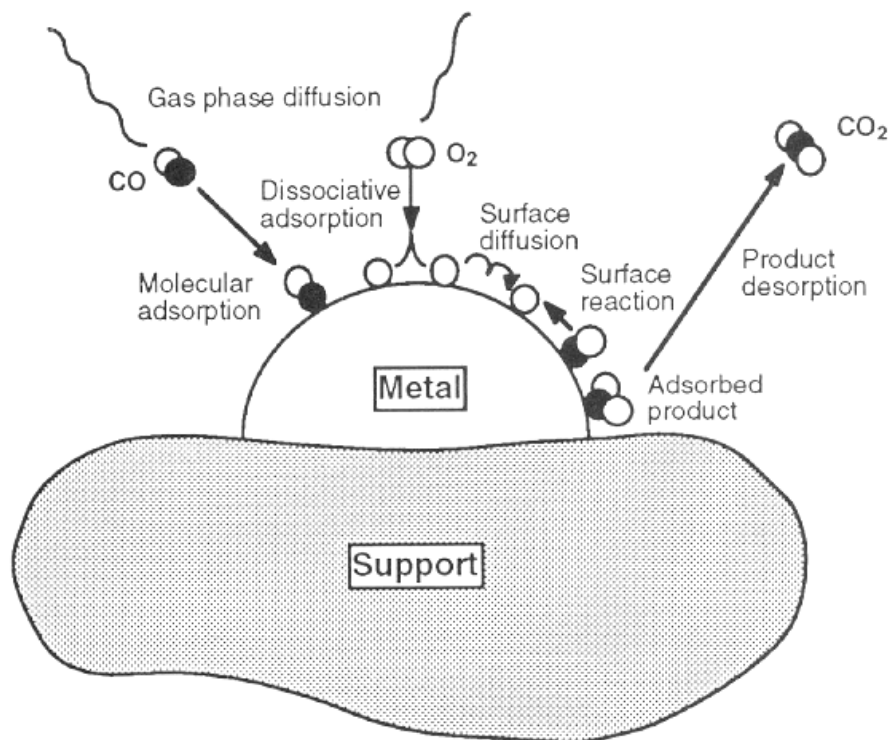
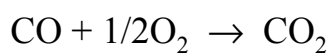
Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

Fenómeno de Superfície

Exemplo:

Esquematização das etapas de adsorção + reacção para o processo de eliminação de monóxido de carbono no escape dos automóveis



1 – Introdução à Catálise Heterogénea

Fenómeno de Superfície

A eficiência do processo reaccional depende frequentemente, para além da área superficial, da sua composição e estrutura.

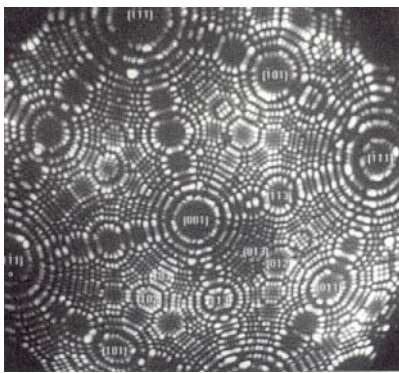
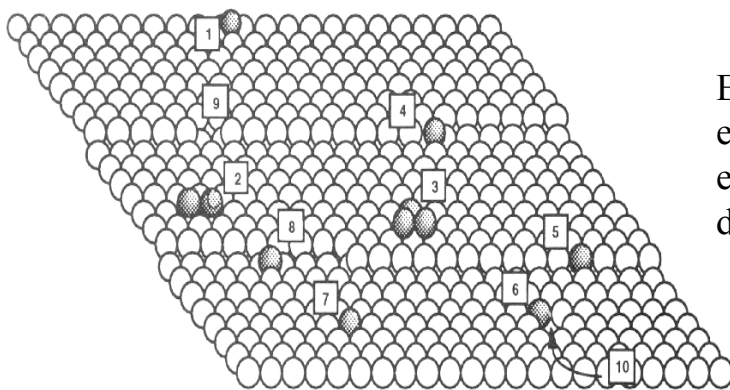


Imagem obtida por microscopia de campo iónico de uma microesfera de Rh.

Visíveis átomos que constituem a superfície. Podem observar-se diferentes morfologias.



Exemplo esquemático de estrutura superficial de um cristal

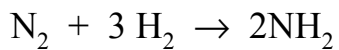
Átomos com diferentes coordenações à superfície, terão também diferentes coordenações não preenchidas (essência da catálise), e diferentes aptidões para a adsorção e promoção de processos reaccionais.

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

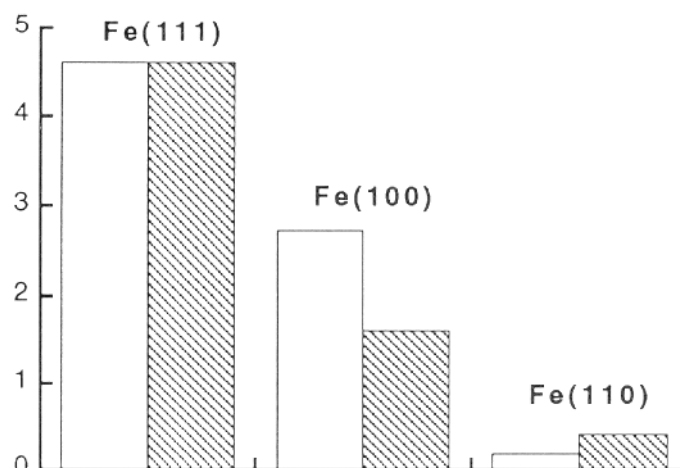
Fenómeno de Superfície

Exemplo:

Reacção de síntese de NH_3 (importante na indústria de fertilizantes)



Catalisador Fe



Probabilidade de adsorção dissociativa do Azoto em diferentes planos superficiais de cristais únicos de Ferro (barras a cheio) e velocidade de reacção de síntese de amónia em condições próximas das industriais (barras vazias).

1 – Introdução à Catálise Heterogénea

Principais Tipos de Catalisadores Heterogéneos

		Reacções	Aplicação Industrial
Metais	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Co, Rh, Ru, Ir	Hidrogenações Desidrogenações Hidrogenólises Oxidações	Síntese de amoníaco Hidrogenações Química Fina Oxidações selectivas Eliminação NO _x
Óxidos	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO, V ₂ O ₅ , BiO ₃	Desidrogenações Hidrogenólises Oxidações Ciclizações	Síntese de metanol Produção de olefinas Eliminação de No _x -SO _x
Ácidos	Alumina modificada Zeólitos	Isomerizações “Cracking” Alquilações Oligomerizações	Isomerizações de parafinas e alquilaromáticos “Cracking” catalítico Produção de éteres (MTBE)
Sulfuretos	Ni ₂ S ₂ , MoS ₂ WS ₂	Hidrogenações Hidrogenólises	Hidrotratamentos em refinação “Hydrocracking”
Iões suportados	Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Mo ⁶⁺ Ti ³⁺ , Zr ⁴⁺	Oligomerizações Oxiclorações	Dimerização de olefinas Polimerização do etileno, prop. Polimerização do cloreto de vinil
Enzimas suportados			