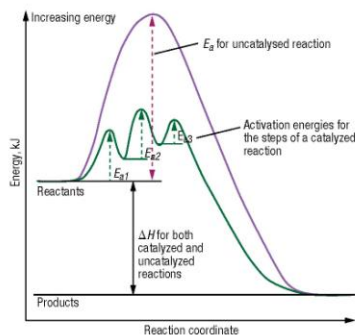


# CATÁLISE HETEROGÊNEA

Prof. Harley P. martins Filho

- Mecanismo geral e exemplos

Ação catalítica: caminho de reação geralmente mais complexo, mas com menores energias de ativação que a reação não-catalisada.



Catalisador baixa a energia de ativação dos sentidos direto **e inverso** da reação → acelera a chegada no ponto de equilíbrio.

Passos no mecanismo de reação em superfícies:

1. Difusão dos reagentes para a superfície.
2. Adsorção dos reagentes na superfície.
3. Reação na superfície.
4. Desorção dos produtos.
5. Difusão dos produtos para o meio reacional.

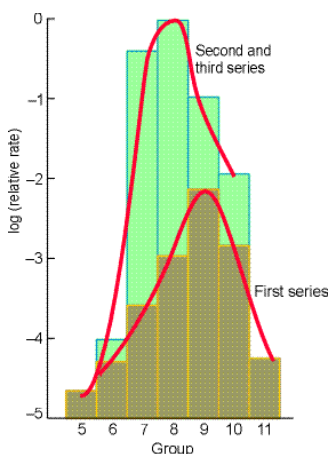
A velocidade da reação é mais comumente determinada pelo passo (2) ou uma combinação dos passos (3) e (4).

Passos (2) e (4) dependem da capacidade do catalisador de adsorver e é comum vários catalisadores para uma mesma reação.

Adsorção mais forte: mais atividade catalítica  
 Adsorção forte demais: impedimento da reação

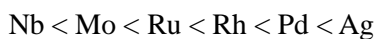
**Curva de vulcão:** comparação de atividades catalíticas para uma reação específica.

Exemplo: hidrogenação do eteno



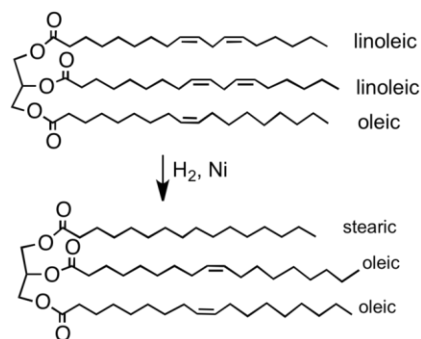
$$\text{Velocidade relativa} = \frac{v_{\text{metal}}}{v_{\text{Rh}}}$$

Entalpia de adsorção do etileno sobre os metais da segunda série:



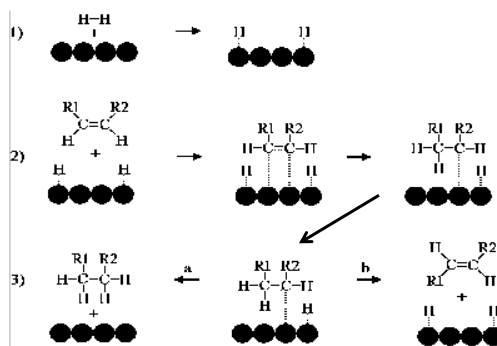
➤ Hidrogenação de gorduras

Triglicerídeos (azeite de oliva, óleo de soja etc):



Óleo insaturado é líquido e suscetível à oxidação. Hidrogenação seletiva (usando Ni como catalisador) torna o óleo sólido e resistente à oxidação.

Mecanismo:

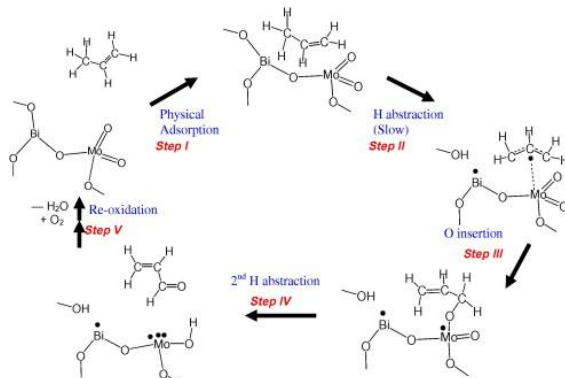


Aparecimento de isômeros é indício de que as ligações C-H não se formam simultaneamente.

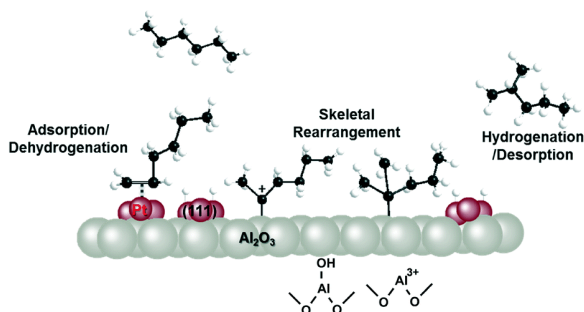
➤ Oxidação:

Oxidação completa de hidrocarbonetos e CO: catalisador no escapamento dos automóveis.

Oxidação parcial do propeno a propenal (acroleína):



➤ Reforma catalítica de hidrocarbonetos com nanopartículas de platina suportada em alumina



1. Adsorção do hidrocarboneto por ligação de H à platina. Perda de dois átomos de H com formação de alceno.
2. Migração do alceno à alumina acídica, onde recebe um próton e liga-se à superfície na forma de carbocátion instável.

3. Carbocátion pode fragmentar-se, isomerizar-se ou formar anéis. Depois perde átomo de H e liberta-se da superfície como alceno.
4. O alceno migra para sítio de platina com H adsorvido, onde é hidrogenado e liberado como produto final.

Facilidade de adsorção de moléculas gasosas:

**Table 25.4** Chemisorption abilities\*

	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	±
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	–
Pd, Pt	+	+	+	+	+	–	–
Mn, Cu	+	+	+	+	±	–	–
Al, Au	+	+	+	+	–	–	–
Li, Na, K	+	+	–	–	–	–	–
Mg, Ag, Zn, Pb	+	–	–	–	–	–	–

\* +, Strong chemisorption; ±, chemisorption; –, no chemisorption.

→ Mais fácil catalisar reações envolvendo O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Seletividade dos catalisadores relativa a reações específicas:

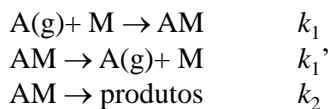
**Table 25.5** Properties of catalysts

Catalyst	Function	Examples
Metals	Hydrogenation Dehydrogenation	Fe, Ni, Pt, Ag
Semiconducting oxides and sulfides	Oxidation Desulfurization	NiO, ZnO, MgO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub>
Insulating oxides	Dehydration	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Acids	Polymerization Isomerization Cracking Alkylation	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolites

### • Cinética da catálise heterogênea

#### □ Simples decomposições em superfícies

Após adsorção, molécula pode ou desorver ou decompor e gerar produtos. Mecanismo:



Velocidade de formação dos produtos:  $v = k_2[\text{AM}]$

Se  $\theta$  é a taxa de cobertura da superfície,  $[\text{AM}] = \theta[\text{M}]_{\text{tot}}$  e  $[\text{M}] = (1 - \theta)[\text{M}]_{\text{tot}}$ .  $[\text{M}]_{\text{tot}}$  é constante.

Aproximação do estado permanente:

$$\frac{d[\text{AM}]}{dt} = k_1 P_A (1 - \theta)[\text{M}]_{\text{tot}} - k_1' \theta[\text{M}]_{\text{tot}} - k_2 \theta[\text{M}]_{\text{tot}} = 0$$

$$\rightarrow k_1 P_A (1 - \theta) - k'_1 \theta - k_2 \theta = 0$$

$$\rightarrow \theta = \frac{k_1 P_A}{k_1 P_A + k'_1 + k_2}$$

Substituindo na equação de velocidade,

$$v = k_2 [AM] = k_2 \theta [M]_{tot} = k \theta = \frac{k k_1 P_A}{k_1 P_A + k'_1 + k_2}$$

Onde  $k = k_2 [M]_{tot}$ . Para comprovação gráfica da lei, inverter a equação:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} + \frac{k'_1 + k_2}{k k_1} \left( \frac{1}{P_A} \right)$$

→ Relação linear  $(1/v) \times (1/P_A)$ .

Casos limite:

I. Taxa de decomposição de AM é muito grande comparada às taxas de adsorção e desorção ( $k_2 \gg k_1 P_A + k'_1$ ).

$$\rightarrow v \approx [M]_{tot} k_1 P_A$$

O resultado é proporcional à taxa de adsorção. Se uma molécula adsorvida decompõe-se quase imediatamente, a taxa de decomposição depende da rapidez da adsorção.

A reação é de primeira ordem no reagente A. Isto é observado na decomposição de  $N_2O$  em ouro e de HI em platina.

II. Taxa de decomposição de AM é muito pequena comparada às taxas de adsorção e desorção ( $k_2 \ll k_1 P_A + k'_1$ ).

$$\rightarrow v = \frac{k k_1 P_A}{k_1 P_A + k'_1} = \frac{k (k_1 / k'_1) P_A}{(k_1 / k'_1) P_A + (k'_1 / k'_1)} = \frac{k K P_A}{1 + K P_A}$$

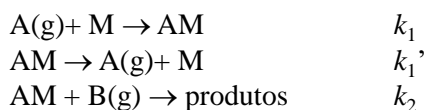
Isto equivale a  $k\theta$ , onde  $\theta$  é dado pela isoterma de Langmuir. Considera-se que as duas primeiras etapas do mecanismo estabelecem um equilíbrio, cuja constante de equilíbrio  $K$  seria a razão  $k_1/k_1'$ , o que leva à isoterma de Langmuir. A velocidade pequena da terceira etapa não perturbaria este equilíbrio.

Sub-casos:

II(a). Baixas pressões de  $A \rightarrow KP_A \ll 1 \rightarrow v = kKP_A \rightarrow$  a reação é de primeira ordem em A.

II(b). Altas pressões de  $A \rightarrow KP_A \gg 1 \rightarrow v = k \rightarrow$  a reação é de ordem zero. Em altas pressões a superfície está totalmente coberta, com velocidade máxima de decomposição, não adiantando aumentar mais a pressão do reagente. As decomposições de HI em ouro e de  $\text{NH}_3$  em molibdênio são de ordem zero em altas pressões de HI e  $\text{NH}_3$ .

□ Reação entre reagente adsorvido e reagente gasoso. Mecanismo de Eley-Rideal.



Velocidade de formação dos produtos:  $v = k_2[\text{AM}]P_B$

Aproximação do estado permanente:

$$\frac{d[\text{AM}]}{dt} = k_1 P_A (1 - \theta)[M]_{\text{tot}} - k_1' \theta [M]_{\text{tot}} - k_2 \theta [M]_{\text{tot}} P_B = 0$$

$$\rightarrow k_1 P_A (1 - \theta) - k_1' \theta - k_2 \theta P_B = 0$$

$$\rightarrow \theta = \frac{k_1 P_A}{k_1 P_A + k_1' + k_2 P_B}$$



Substituindo na equação de velocidade,

$$v = k_2[AM]P_B = k_2\theta[M]_{tot}P_B = k\theta P_B = \frac{kk_1P_AP_B}{k_1P_A + k'_1 + k_2P_B}$$

Onde  $k = k_2[M]_{tot}$ .

Casos limite:

I. Taxa de reação de AM com B(g) é muito grande comparada às taxas de adsorção e desorção ( $k_2P_B \gg k_1P_A + k'_1$ ).

$$\rightarrow v \approx [M]_{tot}k_1P_A$$

O resultado é proporcional à taxa de adsorção. Se uma molécula adsorvida reage com B(g) quase imediatamente, a taxa de reação é limitada pela rapidez da adsorção.

A reação é de primeira ordem no reagente A. (e B?)

Substituindo na equação de velocidade,

$$v = k_2[AM]P_B = k_2\theta[M]_{tot}P_B = k\theta P_B = \frac{kk_1P_AP_B}{k_1P_A + k'_1 + k_2P_B}$$

Onde  $k = k_2[M]_{tot}$ . Se a última etapa é muito lenta em comparação às de adsorção e desorção ( $k_2P_B \ll k_1P_A + k'_1$ ),

$$v = \frac{kk_1P_AP_B}{k_1P_A + k'_1} = \frac{k(k_1/k'_1)P_AP_B}{(k_1/k'_1)P_A + (k'_1/k'_1)} = \frac{kKP_AP_B}{KP_A + 1}$$

$\rightarrow \theta$  é dada pela isoterma de Langmuir, que é válida porque a velocidade da última etapa não perturba o equilíbrio rápido de adsorção e desorção de A.

Casos limite:

I: Se  $P_A$  é alta de tal modo que  $KP_A \gg 1$ ,

$$v = \frac{kKP_A P_B}{KP_A} = kP_B$$

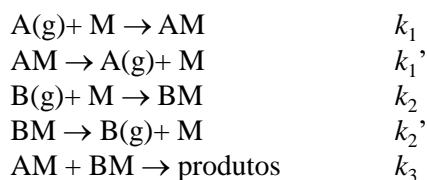
→ Superfície está saturada de A, velocidade da reação só depende de B (em primeira ordem).

II: Se  $P_A$  é baixa de modo que  $KP_A \ll 1$ ,

$$v = \frac{kKP_A P_B}{1} = kKP_A P_B$$

→ Reação de primeira ordem nos dois reagentes

□ Reações bimoleculares em superfícies. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.



Velocidade de formação dos produtos:  $v = k_3[AM][BM]$

Admitindo que a última etapa é lenta em relação aos equilíbrios de adsorção e desorção (que são independentes),  $[AM]$  e  $[BM]$  podem ser expressas através das taxas de adsorção  $\theta_A$  e  $\theta_B$ :

$$v = k_3 \theta_A [M]_{\text{tot}} \theta_B [M]_{\text{tot}} = k \theta_A \theta_B$$

Como os equilíbrios de adsorção são independentes, as isotermas de Langmuir para  $\theta_A$  e  $\theta_B$  são deduzidas do modo usual, mas levando em conta o fato de que o número dos sítios ainda disponíveis deve ser computado considerando a ocupação já existente de sítios por moléculas A e B:

$$[M] = [M]_{\text{tot}} - \theta_A[M]_{\text{tot}} - \theta_B[M]_{\text{tot}} = (1 - \theta_A - \theta_B)[M]_{\text{tot}}.$$

$$K_A = \frac{\theta_A[M]_{\text{tot}}}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)[M]_{\text{tot}}} \quad \text{e} \quad K_B = \frac{\theta_B[M]_{\text{tot}}}{P_B(1 - \theta_A - \theta_B)[M]_{\text{tot}}}$$

$$\rightarrow (1 - \theta_A - \theta_B) = \frac{\theta_A}{K_A P_A} \quad (\text{I}) \quad \text{e} \quad (1 - \theta_A - \theta_B) = \frac{\theta_B}{K_B P_B} \quad (\text{II})$$

Igualando (I) e (II):  $\frac{\theta_A}{K_A P_A} = \frac{\theta_B}{K_B P_B} \rightarrow \theta_B = \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A$

Substituindo em (I):  $1 - \theta_A - \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A = \frac{\theta_A}{K_A P_A}$

De onde é possível chegar a  $\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

De forma análoga,  $\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

→ Lei de velocidade:  $v = k \theta_A \theta_B = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$

Casos limite:

I. Tanto A quanto B são fracamente adsorvidos ( $K_A P_A$  e  $K_B P_B \ll 1$ )

$$\rightarrow v = k K_A K_B P_A P_B$$

→ Reação de primeira ordem em A e B.

Caso II: Um reagente (A) mais fortemente adsorvido que o outro, de modo que  $K_A P_A \gg K_B P_B$ .

$$\rightarrow v = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A)^2}$$

→ Reação de ordem 1 no reagente menos adsorvido (B), mas de ordem indefinida no outro.

Caso III: Um reagente (A) muito fortemente adsorvido, de modo que  $K_A P_A \gg 1$ .

$$\rightarrow v = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(K_A P_A)^2} = \frac{k K_B P_B}{K_A P_A}$$

→ Velocidade inversamente proporcional a  $P_A$ . Reagente A está inibindo (ou envenenando) o catalisador.

Hidrogenação do etileno por hidrogênio em superfície de cobre:  
Em baixas temperaturas, lei de velocidade é

$$v = k \frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$$

→ O etileno está fortemente adsorvido. Em temperaturas mais altas, o etileno é menos fortemente adsorvido e a lei se reduz a

$$v = k' P_{H_2} P_{C_2H_4}$$

Em geral, se uma substância é fortemente adsorvida (reagente, produto ou material estranho à reação), a velocidade fica inversamente proporcional à sua concentração e a substância atua como veneno do catalisador.