

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

Sistemas de Processos Químicos e Informática

**"Estudo da Preparação e Caracterização de Catalisadores
Mássicos à Base de Cobalto e Cobre"**

Autor: Alexandre Denes Arruda n.º 4069

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo t

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

maio de 1994



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/Unicamp
	Ar 69 e
V.	Ex.
COMBO	BC/23.605
PROC.	433/95
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	08/02/95
N.º CPD	

CM-00065482-3

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Arruda, Alexandre Denes

Ar69e Estudo da preparacao e caracterizacao de catalisadores mas-
sicos a base de cobalto e cobre / Alexandre Denes Arruda. --
Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador: Antonio Jose Gomez Cobo.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Catalisadores de cobalto. 2. Precipitacao (quimica). 3.
Alcoois. I. Cobo, Antonio Jose Gomez. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.

20. CDD- 660.299 5

660.284 24

661.82

Indices para catalogo sistematico:

1. Catalisadores de cobalto 660.299 5
2. Precipitacao (quimica) 660.284 24
3. Alcoois 661.82

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Engenheiro Químico Alexandre Denes Arruda, e aprovada pela Comissão Julgadora em 27/05/1994.

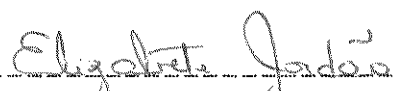


Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Tese defendida e aprovada, em 27 de Maio de 1994, pela
banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo



Profa. Dra. Elizabeth Jordão



Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Escuta : foi estipulado na essência das coisas que de
todo sucesso recolhido, pouco importa qual seja, deve
sair algo que torne necessário um maior esforço.

Walt Whitman

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) do Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP - Campinas - SP.

Ao Prof Dr. Antonio José Gomez Cobo pela sua dedicação e empenho na orientação dos trabalhos de tese.

Ao Prof Dr. Mário de Jesus Mendes pelo apoio profissional, tendo-me acolhido em seu laboratório para a realização dos experimentos práticos.

A Prof^a Dra. Elizabete Jordão pelo interesse com o qual acompanhou o desenvolvimento deste trabalho, participando ativamente da sua realização e da Banca Examinadora desta tese.

Ao Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio, Professor do Depto. de Engenharia Química da UFRGS, pela análise do Memorial de Tese e pela sua participação na Banca Examinadora.

Ao Prof Dr. José Maria Correa Bueno do Depto de Engenharia Química da UFScar por sua importante colaboração nos trabalhos de coprecipitação realizados em seu laboratório.

Às Professoras Celmy Bezerra de Menezes e Eleonora Freire da UFPE pela realização das análises de difração de raios-X e absorção atômica.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pelo fornecimento de óxidos padrão e serviços técnicos prestados.

Aos colegas do LDPC, Arislete Dantas de Aquino, pela participação nos trabalhos de coprecipitação, Antonio Benedito da Silva, pela instalação do equipamento de Análise Termogravimétrica, Emerson de Andrade Sales, pelo acompanhamento das análises de Redução a Temperatura Programada. A todos eles e aos demais colegas Adriano, César e Alberto a expressão da minha gratidão também pela amizade. A todos os colegas e funcionários da FEQ pela sua amabilidade e companheirismo durante o período da minha estada na UNICAMP.

À CAPES pela confiança e auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

Finalmente, aos meus pais e irmãos pelo apoio moral que me deram, o que proporcionou o entusiasmo necessário para o bom desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas a preparação e a caracterização de catalisadores mássicos modelo à base de cobalto (sistemas Al-Co-Cu + alcalino), com vistas ao desenvolvimento de estudos sobre a síntese direta de álcoois superiores a partir da reação de hidrogenação do monóxido de carbono.

Para tanto, foram utilizados catalisadores modelo industriais (sistemas Al-Co, Al-Cu e Al-Co-Cu com teores variáveis de promotores Cu e Na), no intuito específico de se avaliar a utilidade da técnica de análise termogravimétrica (TGA) para o estudo da redução das fases óxidas presentes nos precursores (etapa de ativação). Além disso, com a finalidade de estabelecer uma metodologia para a preparação de sistemas mássicos Al-Co-Cu, um catalisador modelo foi preparado via coprecipitação contínua, em condições controladas e pré-estabelecidas com base em patentes industriais.

Os resultados experimentais obtidos com os sistemas industriais demonstram que os perfis de redução gravimétricos permitem observar, com maior clareza de detalhes, todos os eventos presentes nos perfis clássicos de TPR (método frontal), trazendo novas informações quanto aos efeitos dos promotores sobre a redução das fases óxidas. Por sua vez, a caracterização do catalisador preparado revela a obtenção de um sólido com propriedades físico-químicas muito semelhantes às de um sólido industrial de referência, sugerindo que as condições adotadas para a preparação conduzem a um catalisador produtivo na reação de síntese de álcoois superiores.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Sínteses a partir de CO/H ₂	3
1.2 - Sínteses específicas de álcoois superiores.....	4
1.3 - Catalisadores mássicos à base de cobalto.....	5
1.3.1 - Preparação e composição.....	5
1.3.2 - Propriedades físico-químicas.....	7
1.3.3 - Comportamento catalítico na reação de hidrogenação do CO.....	13
1.3.4 - Aspectos mecanísticos.....	16
1.4 - Conclusões.....	19

CAPÍTULO II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 - Formulação e preparação dos catalisadores.....	21
2.1.1 - Catalisadores modelo industriais.....	21
2.1.2 - Catalisador preparado.....	22
2.2 - Caracterização dos catalisadores.....	23

2.2.1 - Análise química elementar.....	24
2.2.2 - Determinação da área superficial específica (área B.E.T.).....	24
2.2.3 - Difração de raios-X (DRX).....	26
2.2.4 - Redução a temperatura programada (TPR).....	27
2.2.5 - Análise termogravimétrica (TGA).....	29

CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Caracterização dos catalisadores modelo industriais.....	34
3.1.1 - Estudo termogravimétrico da calcinação.....	34
3.1.2 - Estudo termogravimétrico da redução das fases óxidas.....	37
3.2 - Caracterização do catalisador modelo preparado.....	46
3.2.1 - Composição química , área BET e DRX.....	46
3.2.2 - Estudo da etapa de calcinação.....	47
3.2.3 - Estudo da redução das fases óxidas.....	48

CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	51
-----------------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	55
-------------------	----

ANEXOS

Anexo I - Cálculos para a preparação do catalisador Al-Co-Cu.....	59
Anexo II - Estudos preliminares com o equipamento de análise termogravimétrica.....	61
Anexo III- Curvas de TGA /DTGA da calcinação dos precursores hidratados.....	64

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos processos catalíticos, fundamentados sobre a química do gás de síntese (CO/H_2), representa atualmente um objetivo de grande interesse industrial.

Dentre os trabalhos de pesquisa que se inserem neste contexto, destaca-se a produção de aditivos de origem não petrolífera, que promovem a octanagem da gasolina (bons carburantes e equivalentes aos antidetonantes à base de chumbo). Neste sentido, uma maneira bastante proveitosa para o uso do gás de síntese é a sua conversão a álcoois superiores (C_2+OH), já que os álcoois têm-se mostrado efetivos como aditivos nas gasolinas.

A preferência pelos álcoois superiores não se deve apenas ao efeito nocivo dos antidetonantes à base de chumbo, que trazem graves danos à saúde humana e ao meio ambiente, mas principalmente à possibilidade de utilizá-los propriamente como combustíveis (1).

Deste modo, inúmeros trabalhos têm concentrado sua atenção no desenvolvimento de catalisadores seletivos na formação de C_2+OH via hidrogenação do CO. Em particular, estudos realizados pelo IFP (Instituto Francês do Petróleo) revelaram que catalisadores mássicos à base de Co, promovidos por metais do tipo Cu, Zn e por alcalinos (2), apresentaram um bom desempenho nesta reação.

O presente trabalho tem como um de seus objetivos a avaliação do emprego da técnica de análise termogravimétrica (TGA) para o estudo da redução das fases óxidas de catalisadores mássicos Al-Co-Cu. O método de TGA é classicamente utilizado nos estudos da etapa de calcinação de catalisadores, existindo controvérsias quanto à sua eficiência nos estudos de redução (3). Outro objetivo de nosso estudo consiste no desenvolvimento de uma metodologia de preparação de catalisadores mássicos Al-Co-Cu, com base em patentes do IFP. Estes trabalhos visam sobretudo a compreensão dos procedimentos práticos de preparação (coprecipitação, lavagem, etc), no intuito de obter um catalisador com características físico-químicas semelhantes às de um sólido industrial de mesma composição.

Com relação ao primeiro objetivo, foram utilizados catalisadores modelo industriais do tipo Al-Co-Cu, alcalinizados com teores variados de Na. Os resultados obtidos através de TGA são confrontados aos da redução em temperatura programada pelo método frontal (TPR), disponíveis na literatura.

Quanto ao segundo objetivo, um catalisador Al-Co-Cu foi preparado e caracterizado por diferentes técnicas, tendo as suas propriedades físico-químicas comparadas às do sólido modelo industrial equivalente.

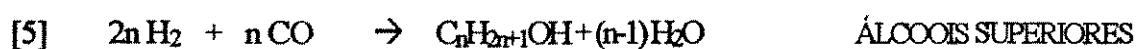
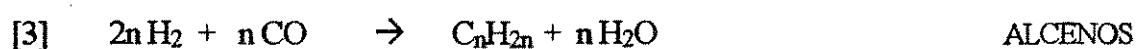
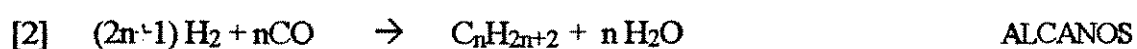
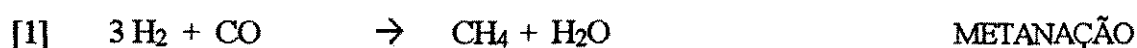
Espera-se, assim, obter um melhor conhecimento sobre a preparação de catalisadores mássicos Al-Co-Cu, com vistas ao desenvolvimento de trabalhos futuros sobre os efeitos do tipo de promotor alcalino e da substituição do Co pelo Ni. Com os ensaios de caracterização por TGA pretende-se ter uma idéia clara sobre as potencialidades da técnica, que pode ser uma ferramenta extremamente útil nos estudos de catalisadores sólidos.

CAPÍTULO I
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

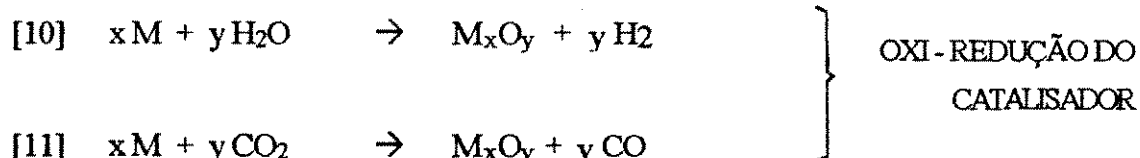
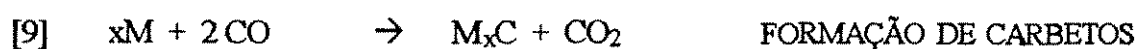
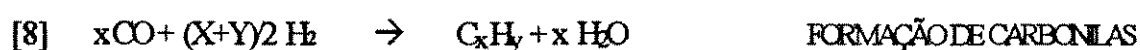
1.1 - Sínteses a partir de CO/H₂

Os novos imperativos econômicos dos últimos anos obrigaram as indústrias do setor químico a valorizar outras fontes de matéria-prima e energia além do petróleo. Em particular, as pesquisas estão concentradas sobre a transformação do gás de síntese (CO/H₂) proveniente de origens diversas, como por exemplo o carvão, o óleo de xisto ou a biomassa.

Conforme as condições operatórias, as quais geralmente envolvem pressões superiores a 50 bars, a conversão catalítica do CO/H₂ (ou hidrogenação do CO) pode conduzir simultaneamente à formação de álcoois superiores (C₂+OH) e outros compostos (4), segundo as reações:



Além destas, outras reações secundárias podem igualmente se desenvolver durante tal transformação, como:



onde M representa a fase metálica do catalisador.

No estado de conhecimento atual, a reação de hidrogenação do CO pode ser dirigida seletivamente à metanação (catalisadores de níquel ou de cobalto) e à produção de metanol (catalisadores à base de Cu/Zn/Cr). Os interesses econômicos atuais impõem como produção prioritária: oxigenados C₂+ > metanol > hidrocarbonetos (5). Os numerosos estudos sobre os

sistemas catalíticos capazes de produzir de maneira seletiva os álcoois superiores refletem esta tendência.

1.2 - Sínteses específicas de álcoois superiores

A síntese de álcoois superiores pode ser realizada pela via direta ou indireta.

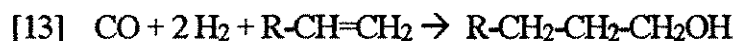
A via indireta ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{reativo} \rightarrow \text{álcoois}$) implica em processos da catálise homogênea, como por exemplo:

- homologação do metanol:



Esta reação é realizada opera em fase homogênea com catalisadores à base de complexos de ferro, cobalto, rutênio ou ródio (6).

- hidroformilação:



Esta reação permite obter aldeídos e álcoois a partir dos alcenos imediatamente inferiores. Ela se dá com catalisadores à base de cobalto ou de ródio análogos aos utilizados na homologação do metanol (7).

A via direta ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{álcoois}$), via principal de síntese, envolve essencialmente a catálise heterogênea (onde a produção de álcoois superiores é classificada na categoria dentro de sínteses de Fischer-Tropsch): catalisadores derivados daqueles da síntese do metanol, catalisadores de Fischer-Tropsch modificados e outros.

A conversão catalítica do gás de síntese a $\text{C}_2\text{-OH}$, pela via direta, pode ser obtida usando uma variedade de sistemas catalíticos, como por exemplo: catalisadores de síntese de metanol (Cu-Zn-Cr ou Cu-Zn-Al) alcalinizados (8); catalisadores de Fischer-Tropsch (à base de Co, Ni ou Fe) modificados com Cu, Cr e pelo Zn (9); catalisadores de ródio suportados (10); catalisadores à base de Mo alcalinizados, Mo/SiO₂-K (11), e/ou sulfetados, MoS₂/SiO₂-K (12).

Os catalisadores, condições operatórias e desempenhos dos mais recentes procedimentos em desenvolvimento são detalhados na Tabela 1.

Tabela 1 - Desempenho de catalisadores de síntese de álcoois superiores via CO/H₂ (13).

Catalisadores		Domínio das condições operatórias			C ₂ +OH (%)
		T°C	P MPa	RAZÃO H ₂ /CO (MOLAR)	
A/TEMPERATURA E PRESSÃO ELEVADAS	Cr - Zr PROMOTOR: METAIS ALCALINOS	380 - 420	12 - 25	2 - 3	20 - 30
B/RAZÃO H ₂ /CO BAIXA	Cu - Zr PROMOTOR: METAIS ALCALINOS	300	10	1 (OU MENOS)	20 - 30
C/METAIS QUE ATIVAM O CRESCIMENTO DA CADEIA	Cu - Co PROMOTOR: METAIS ALCALINOS	270 - 320	6 - 10	1,5 ± 0,5	35 - 45
D/A+B+C	MoS ₂ PROMOTOR: K	240 - 325	10 - 28	1	20 - 70

1.3 - Catalisadores mássicos à base de cobalto

Dentre os catalisadores seletivos em C₂+OH disponíveis, os desenvolvidos pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) apresentam grande interesse , devido à sua estabilidade, alta atividade a pressões relativamente baixas, e maior seletividade em álcoois do que em hidrocarbonetos. Vários trabalhos têm sido publicados descrevendo tais catalisadores, que são à base de Co promovido com Cu, contendo também um outro metal trivalente (Al ou Cr), Zn, e um metal alcalino (14). Os catalisadores do tipo IFP, objeto principal deste estudo, se enquadram, portanto, na categoria de catalisadores de FISCHER-TROPSCH modificados.

1.3.1 - Preparação e composição

Os catalisadores mássicos são sólidos nos quais toda a sua massa ("bulk") é formada pelas substâncias ativas (15). Neste caso, a preparação envolve uma etapa inicial de coprecipitação de soluções contendo os sais dos agentes ativos, através de uma solução de agente precipitante (14,16). As condições termodinâmicas (produto de solubilidade) e a cinética da coprecipitação (estado de sobressaturação) devem ser satisfeitas para que os precipitados sejam formados.

Os precipitados podem ser cristalinos ou amorfos, sendo que o crescimento dos germes é um processo físico-químico que ocorre na interface sólido-solução, como representado na Figura 1. A cinética é controlada pela transferência de massa do soluto através da camada de espessura e que envolve cada germe (15).

A temperatura de coprecipitação recomendada é de 50°C, no mínimo, com a coprecipitação conduzida preferencialmente a pH entre 6 e 8. O tempo de residência médio no reator deve ser de 2 minutos no mínimo, e a concentração total dos sais dos metais na solução de 0,1 a 0,6 atg/l, enquanto a concentração do carbonato de Na de 0,2 a 1,2 atg/l.

Nestas condições, segundo as patentes, deve-se obter uma mistura do tipo hidroxicarbonato hidratado, homogênea, com boa parte do precursor hidratado cristalizado.

Após a coprecipitação, dá-se uma maturação do coprecipitado a uma temperatura entre 50 e 100°C, durante um período de 15 minutos a 5 horas.

O procedimento de preparação dos precursores hidratados é finalizado por uma operação de lavagem contínua com água, de modo a remover todo o Na proveniente do carbonato, filtração e secagem do precipitado. Tais operações não estão descritas nas patentes IFP.

Para obter o precursor óxido, procede-se à calcinação do precursor hidratado a 450°C, em atmosfera de ar ou N₂. A calcinação visa a desidratação do coprecipitado e a formação dos óxidos metálicos (28).

A alcalinização consiste em impregnar o precursor óxido com uma solução aquosa de um sal do promotor alcalino, entre os quais o IFP recomenda : Li, Na, K, Rb, Ca e/ou Ba. (20). Após a impregnação o sólido alcalinizado é secado em estufa de modo a eliminar o solvente do interior dos poros. O protocolo para secagem consiste em elevar a temperatura à razão de 0,2°C/min até 120°C. Como última etapa, o precursor alcalinizado é calcinado à 350°C segundo o protocolo de calcinação utilizado para o precursor hidratado (28).

A ativação consiste em submeter o precursor óxido à uma corrente de hidrogênio de 3,6 l/h com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Quando a temperatura de ativação desejada é atingida (cerca de 500°C) esta é mantida por 15 horas.(28).

Pelo exposto, embora as condições de calcinação, alcalinização e ativação de catalisadores do tipo IFP estejam descritas de maneira detalhada em várias publicações (14,21,22,28) , as patentes IFP não descrevem com suficiente clareza a preparação do precursor hidratado.

1.3.2 - Propriedades físico-químicas

1.3.2 a) Identificação de fases nos precursores hidratados

O precursor hidratado do catalisador Al-Co-Cu tem uma estrutura do tipo hidrotalcita (22,23), que é um mineral com fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, produzido sinteticamente para ser utilizado como adsorvente ácido e catalisador industrial (24).

Nas hidrotalcitas sintetizadas, o Mg pode ser substituído pelo Fe, Co, Ni e/ou Cu, enquanto o Al pelo Cr e/ou Fe (25). A estrutura da hidrotalcita é formada por camadas de brucite, separadas por intercadas, onde uma camada brucite e uma intermediária formam uma camada elementar (Figura 2). Os sítios catiônicos nas camadas brucite são ocupados por cátions tri e di positivos (Mg^{+2} e Al^{+3}).

As principais características das hidrotalcitas são determinadas pela natureza das folhas brucite, pela posição dos ânions e, na região de intercâmara, pelo tipo de empilhamento das camadas brucite (26).

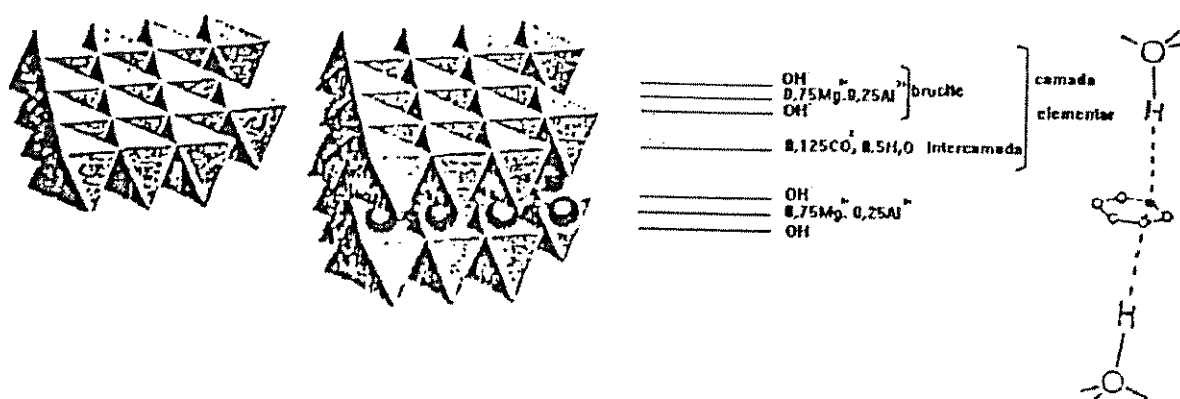


Figura 2 - Estrutura da hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

A Figura 3 apresenta a curva de TGA da calcinação de uma hidrotalcita Ni-Al sintetizada (27). Observou-se neste caso uma primeira perda de peso ($T = 210^\circ C$) atribuída à perda das moléculas de água da intercâmara, e um segundo pico ($T = 360^\circ C$) devido a perda de CO_2 através da desidroxilação das camadas tipo brucite e eliminação de íons carbonato das intercâmaras. Foi também observado uma perda de peso a $260^\circ C$, indicando a presença de uma outra fase na amostra, possivelmente um hidróxido de alumínio.

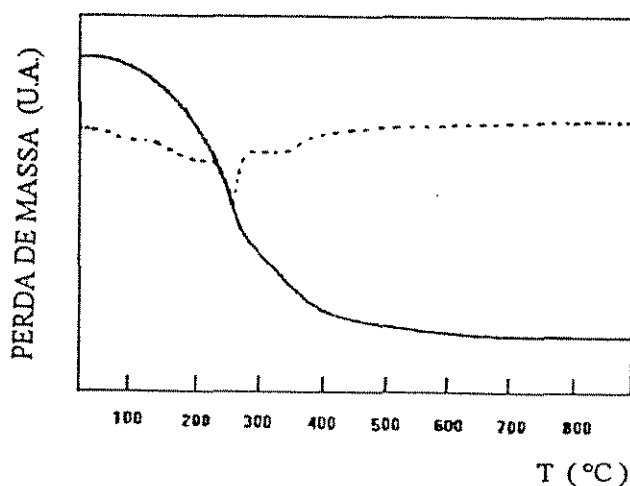


Figura 3 - Curva de TGA/DTGA para a hidrotalcita do tipo Ni-Al.

Trabalhando com sistemas mássicos modelo Al-Co-Cu do tipo IFP, MARCHI (22) obteve por coprecipitação um composto do tipo hidrotalcita: $[(Co,Cu)_6Al_2(OH)]_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ onde os ions Cu^{+2} e Co^{+2} substituem o ion Mg^{+2} . De acordo com os resultados de TGA obtidos (Figura 4), a água da intercarnada pode ser eliminada a temperaturas menores que 150-200°C (423-473K). Entre 200 e 400°C (473-673K), pode-se eliminar a água hidroxílica e o CO_2 , conduzindo então à formação de um produto anidro ou óxido misto.

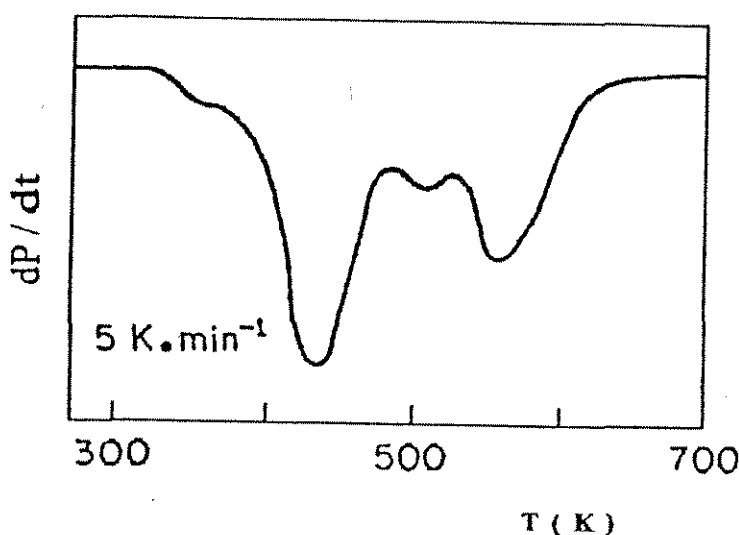


Figura 4 - Curvas de DTGA da calcinação de um precursor hidratado Al-Co-Cu, coprecipitado a 60°C e pH=7.

Por sua vez, REICHLE (24) sugere que sob aquecimento abaixo de 200°C, as hidrotalcitas perdem apenas água intersticial. Aquecendo-as a 450-500°C a dehidroxilação é completa e ocorre a perda de CO_2 .

Segundo MARCHI (22), pode-se dizer que quando se coprecipitam Cu^{+2} , Co^{+2} e Al^{+3} com Na_2CO_3 , a pH entre 7 e 9, obtém-se seletivamente um composto cristalino, semelhante à hidrotalcita, com estrutura romboédrica. Este composto é constituído por camadas tipo brucite, onde os cátions metálicos se dispõem aleatoriamente, e por intercarnadas onde se encontram grupos $CO_3^{=}$ e H_2O . Tal composto é potencialmente adequado para a obtenção de óxidos mistos de alta área superficial específica, com um bom grau de homogeneidade quanto a distribuição dos cátions Cu^{+2} , Co^{+2} e Al^{+3} , a partir da decomposição térmica ou calcinação do mesmo.

1.3.2 b) Identificação de fases nos precursores óxidos

Através da calcinação dos precursores hidratados (obtenção dos precursores óxidos), estas fases do tipo hidrotalcita levam à formação de óxidos como Co_3O_4 , $CoAl_2O_4$ e $CuAl_2O_4$, do tipo espinela, ou de óxidos mistos de Co e Cu com caráter amorfo.

Estudos dos precursores óxidos, realizados por difração de raios X (4,8,28), revelaram a presença de estruturas cristalinas Co_3O_4 e CoAl_2O_4 no sistema Al-Co (Figura 5a), e CuO e CuAl_2O_4 no Al-Cu (Figura 5e). Com a adição de cobre ao sistema Al-Co (Figura 5b-d) o caráter amorfo aumenta, levando a uma melhor dispersão das fases óxidas precursor, situação favorável à formação de fases metálicas CoCu (liga de superfície) após a ativação dos precursores óxidos. Como se verá adiante, tal liga CoCu é proposta como sítio ativo para a formação de $\text{C}_2\text{+OH}$ (8,21).

Nos estudos realizados por MARCHI (22), o sistema Al-Cu também apresenta uma fase cristalina do tipo CuO , mas a fase CuAl_2O_4 não foi detectada. Para o sistema Al-Co os resultados obtidos indicam que este precursor óxido possui fases cristalinas de estrutura espinélica (Co_3O_4 e/ou CoAl_2O_4). No caso do sistema Al-Co-Cu as fases presentes seriam CuO , Co_3O_4 e espinelas CoAl_2O_4 . Se a fase existir tem pequeno tamanho de cristalito não detectado por raio X.

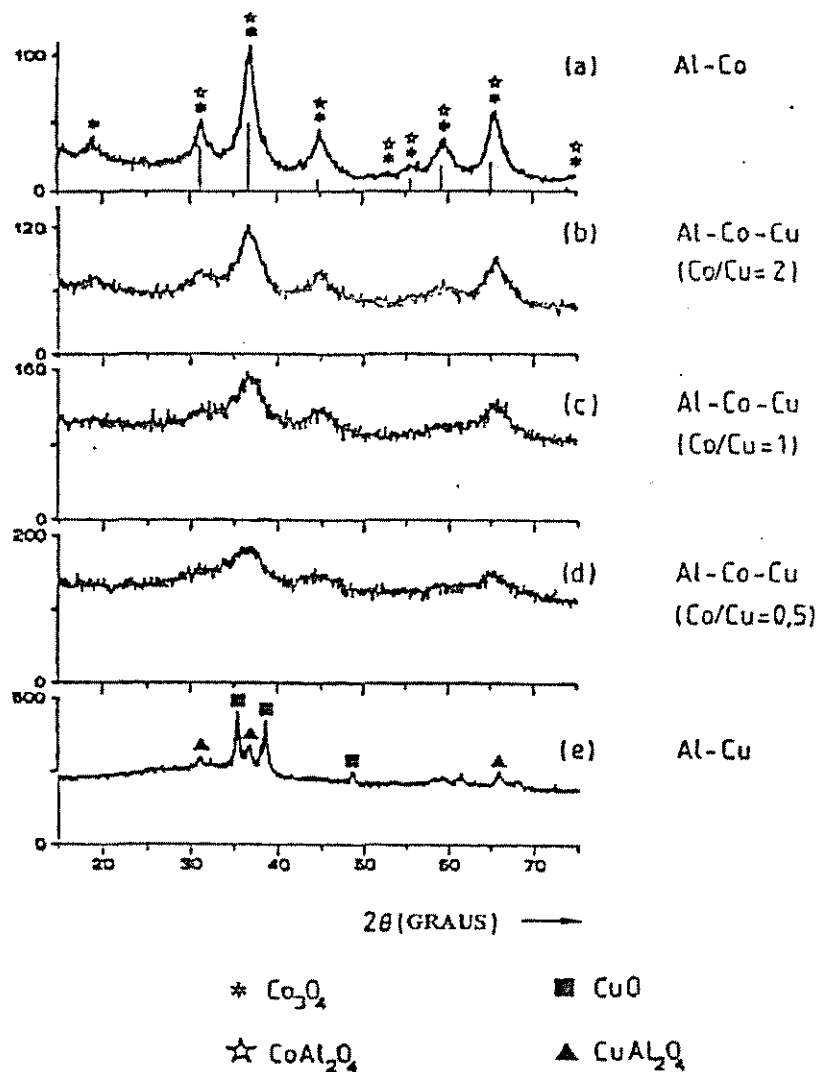


Figura 5 - Difrátogramas de Raio x dos precursores óxidos.

1.3.2 c) Influência do Cu e do Na sobre a redução e a dispersão do Co.

A ativação dos precursores óxidos através de tratamento térmico sob fluxo de H_2 conduz à formação das fases ativas dos catalisadores, pela redução dos cátions cobalto e cobre ao estado metálico.

Para compreender a influência dos promotores Na e Cu na formação das fases ativas, COBO (4) realizou estudos através da técnica de medidas magnéticas, visando em particular, o acompanhamento da evolução da fração de cobalto no estado metálico e também da granulometria das partículas de cobalto metálico em função da temperatura de ativação (8,28).

A Figura 6a mostra o efeito positivo do cobre sobre a redutibilidade do Co. Este efeito promotor é mais marcante a baixas temperaturas, e independe do teor de Cu (razão Co/Cu). Na Figura 6b, com a adição de Na ao sistema Al-Co verifica-se claramente o efeito positivo do alcalino na redução do Co, que neste caso, ao contrário do promotor Cu, é proporcional ao teor em Na. A presença simultânea do Cu e Na (Figura 6c) mostra que o Na continua a produzir um efeito positivo na redução do Co a baixas temperaturas. Entretanto, a temperaturas mais elevadas ($T > 500^\circ C$) um efeito negativo do alcalino torna-se predominante. Estes efeitos dos promotores sobre a redução do cobalto foram confirmados via redução a temperatura programada pelo método frontal (4,8,28), como se verá adiante.

Ao mesmo tempo que o cobre produz um efeito favorável sobre a redutibilidade do Co, o mesmo efeito promotor é observado sobre a dispersão das partículas de cobalto metálico. Com efeito, quando se adiciona cobre ao sistema Al-Co (Figura 7a) obtém-se partículas de Co metálico com diâmetro médio inferior a $50 \text{ \AA}$. Por sua vez o Na produz a sinterização do cobalto, aumentando o tamanho das partículas e, conseqüentemente, diminuindo a dispersão (Figura 7b-c).

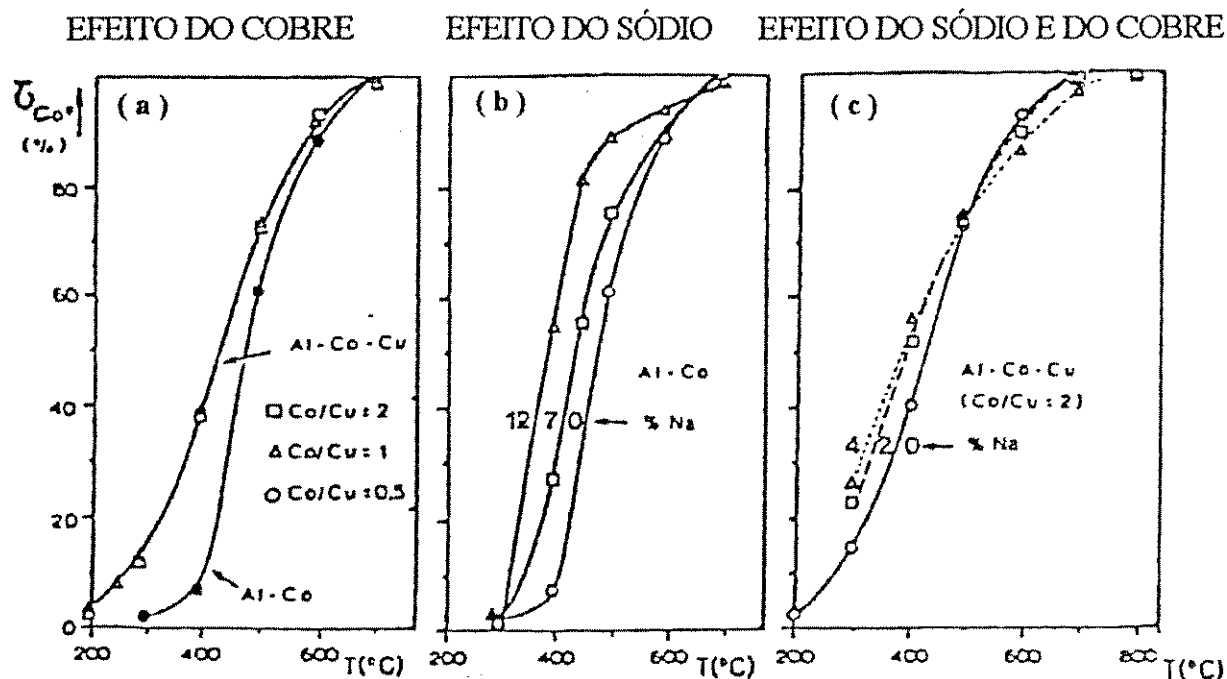


Figura 6 -Evolução da taxa de cobalto ao estado metálico (τ_{Co^0}) em função da temperatura de ativação (T).

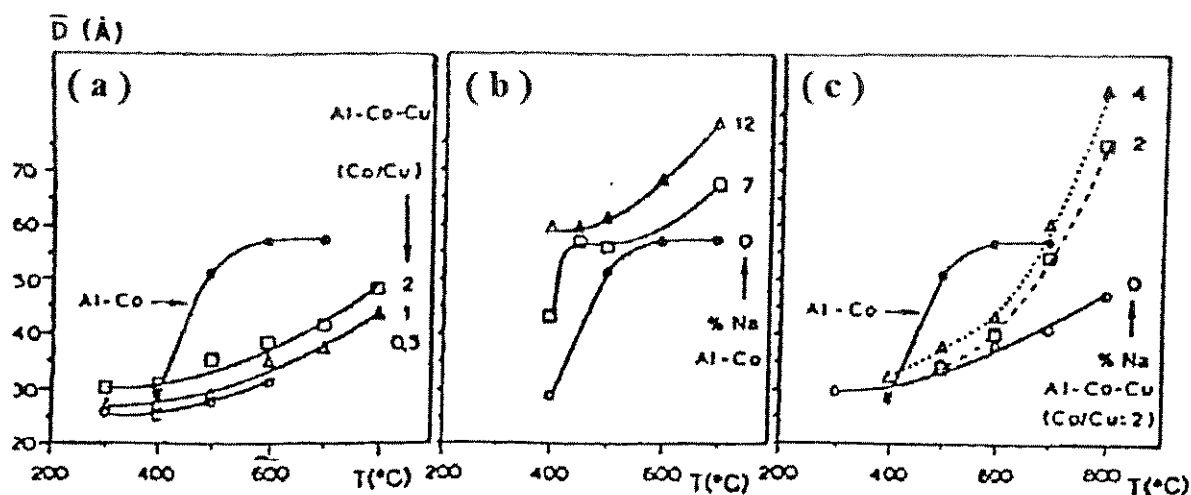


Figura 7 - Evolução do diâmetro dos grãos de cobalto metálico (D) em função da temperatura de ativação (T).

1.3.2 d) - Interação Co-Cu nos catalisadores ativados

A espectroscopia de infravermelho do CO adsorvido permite obter informações sobre o estado eletrônico de fases superficiais (interação eletrônica entre dois metais) e sobre a natureza das espécies adsorvidas. Utilizando esta técnica para estudar sistemas Al-Co e Al-Co-Cu ativados a 500°C, LETOURNEL (21) mostrou que a frequência da banda do CO adsorvido sobre o cobalto metálico ($\nu_{\text{Co-CO}}$) diminui na presença de Cu (Figura 8). Estes resultados suportam a hipótese de uma interação eletrônica entre os metais cobalto e cobre, que seria resultante da formação de uma liga metálica CoCu de superfície, a qual é proposta como o sítio ativo para a formação de $\text{C}_2\text{+OH}$.

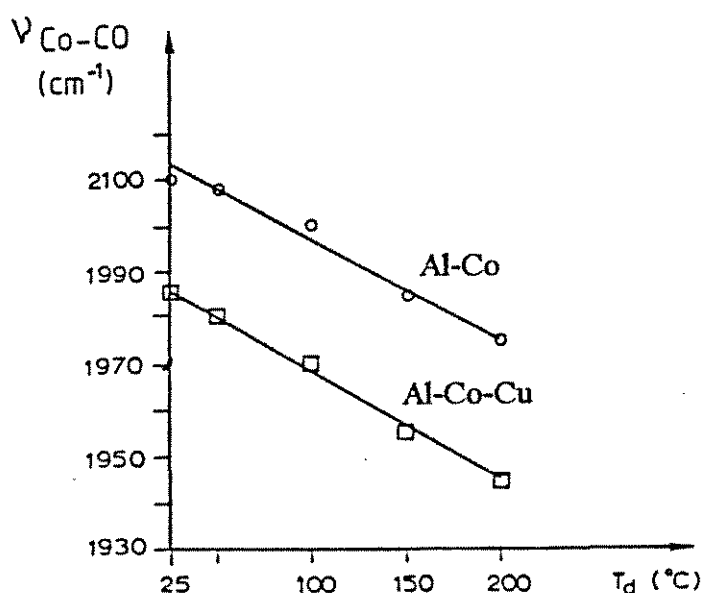


Figura 8 - Variação do número de onda da banda Co-CO em função da temperatura de desorção.

Os efeitos do Na sobre a interação CoCu foram avaliados por COBO (4), que constatou uma importante influência do teor do alcalino:

- Para baixos teores em Na (Figura 9a) a liga CoCu é preservada, e observa-se o aparecimento de uma banda a 1770 cm^{-1} (ausente no caso do sistema Al-Co-Cu não alcalinizado) atribuída à interação direta entre o CO adsorvido sobre o Co metálico e o Na (Co-CO....Na). Esta interação direta também foi observada para o sistema Al-Co com 2% de Na.
- Para elevados teores em Na (Figura 9b) a interação eletrônica CoCu desaparece, provavelmente devido a uma carbonilação profunda do Co (aparecimento de um conjunto de bandas a $2035\text{-}1950\text{-}1980\text{ cm}^{-1}$ atribuído a espécie $\text{NaCo}(\text{CO})_4$). As bandas carbonilas também foram observadas no caso do sistema Al-Co com 7% em Na.

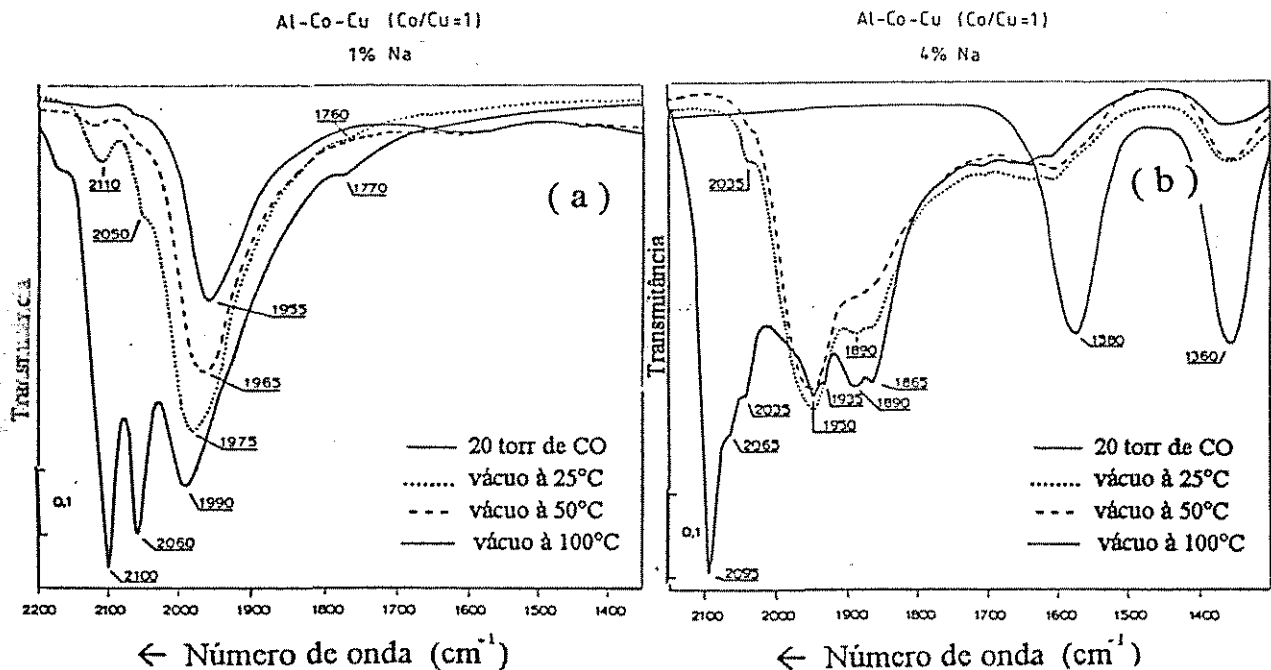


Figura 9 - Evolução do espectro de infravermelho em função da temperatura de desorção

1.3.3 - Comportamento catalítico na reação de hidrogenação do CO

O comportamento catalítico na reação CO/H_2 de diferentes sistemas mássicos modelo industriais foram avaliados em condições padronizadas (28). A Figura 10 mostra os desempenhos dos catalisadores sob forma de diagramas de repartição de produtos, que dão as produtividades em alcenos, álcoois e alcanos, parâmetros estes que traduzem simultaneamente a atividade e a seletividade dos sólidos.

- Sistema Al-Co (Figura 10a): Trata-se de um catalisador típico para produção de hidrocarbonetos saturados, com predominância na produção de metano (metanação).

- Sistema Al-Co 2%Na (Figura 10b): Com baixos teores de Na o sistema Al-Co torna-se produtor de metanol. Tal comportamento foi explicado considerando-se a interação direta Co-CO...Na como se verá adiante. Assim como o sistema Al-Co, este catalisador é também produtor de metano.

- Sistema Al-Co-7%Na (Figura 10c): O catalisador Al-Co contendo teores elevados de Na torna-se produtor de álcoois superiores, apesar da ausência da liga CoCu. Neste caso, a formação de álcoois superiores foi explicada via a formação de espécies cobalto carbonila (29), que podem ser sítios ativos na reação de hidroformilação e homologação, levando a formação dos álcoois pela via indireta (vide §1.2).

- Sistema Al-Co-Cu (Figura 10d) : O efeito mais marcante da adição de Cu ao catalisador Al-Co é o aparecimento de álcoois superiores, além da presença dos hidrocarbonetos (alcanos e olefinas). Neste caso, a formação de álcoois superiores foi relacionada a presença da liga CoCu de superfície, via um esquema reacional que será apresentado na próxima seção (vide §1.3.4).

- Sistema Al-Co-Cu-Na (Figuras 10e-f): Com baixos teores em alcalino (Figura 10e) observa-se uma menor produtividade em alcanos, enquanto a produtividade em álcoois superiores se mantém inalterada com relação ao sistema Al-Co-Cu não alcalinizado. Assim, no caso do sistema Al-Co-Cu fracamente alcalinizado a seletividade em álcoois superiores aumenta em cerca de 10%. Com quantidades maiores de Na (Figura 10f) o que se verifica é uma perda da atividade catalítica global, explicada pela destruição da liga CoCu na presença de elevados teores em Na, conforme indicaram os resultados da espectroscopia de infravermelho (§ 1.3.2 d).

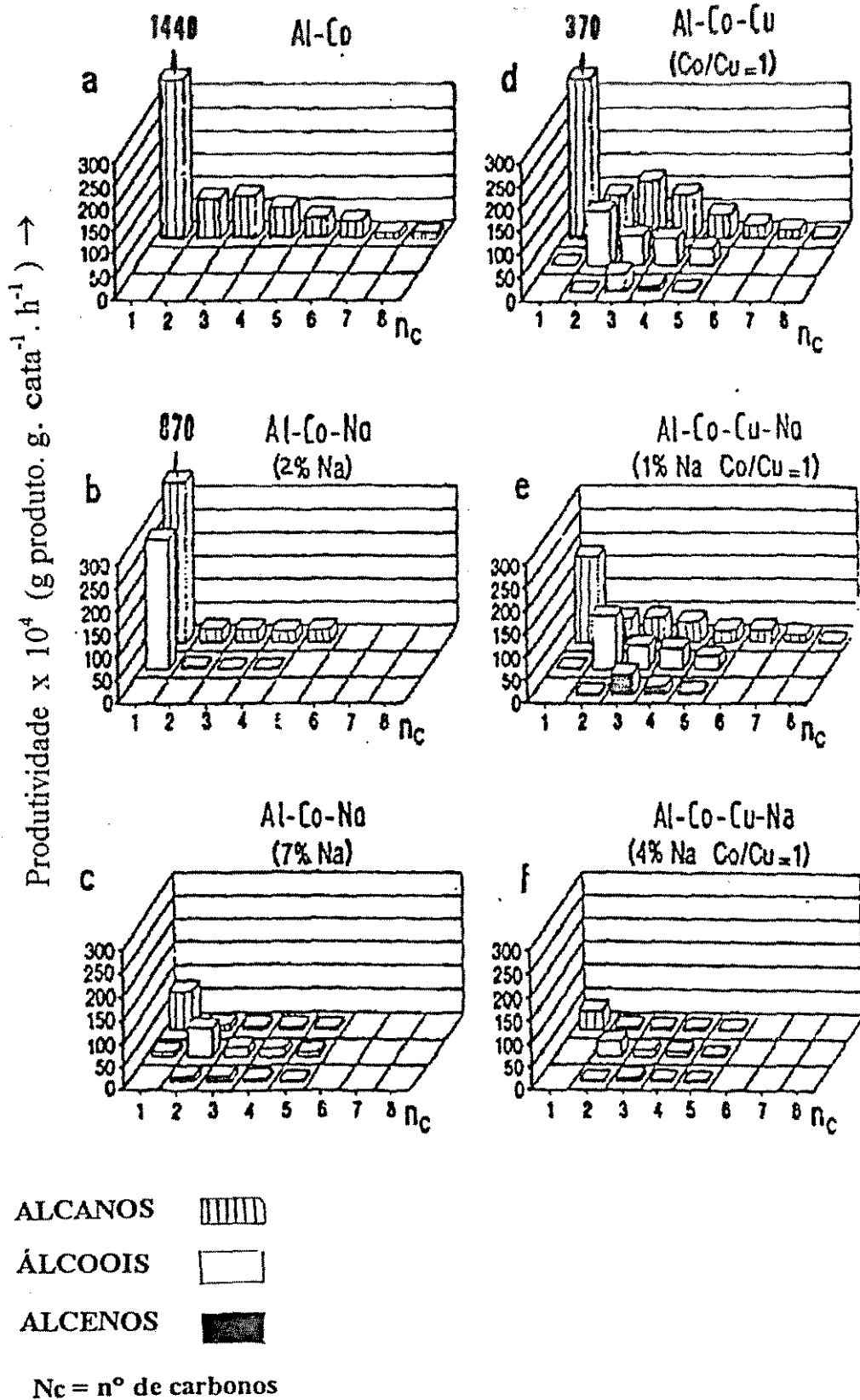
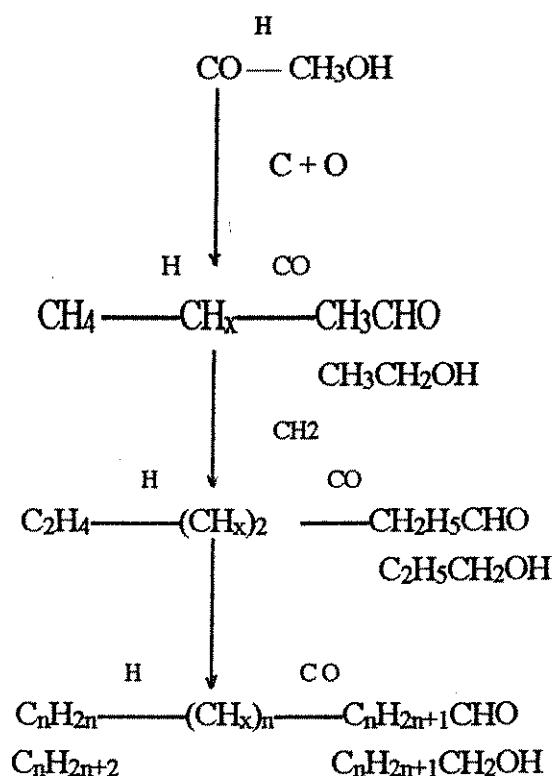


Figura 10 - Desempenho dos catalisadores modelo industriais na reação de hidrogenação do CO ($T=250^\circ\text{C}$, $P=50$ bars).

1.3.4 - Aspectos mecanísticos

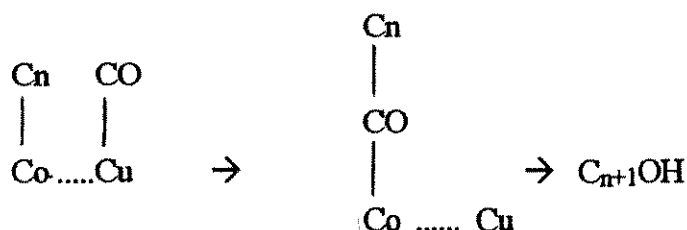
Os numerosos resultados existentes sustentam as hipóteses de base do esquema mecanístico da síntese de Fischer-Tropsch apresentado a seguir.



Segundo tal esquema, as cadeias policarbonadas ou alquila $(\text{CH}_x)_n$ são formadas a partir de um carbono ativo (originado da dissociação do CO sobre a fase ativa $\underline{M}$), que é hidrogenável em $\text{CH}_2/\text{CH}_3(\text{CH}_x)$. O crescimento destas cadeias alquila passam por um mecanismo de polimerização, implicando a adição sucessiva de unidades monoméricas CH_2 . A hidrogenação e a β - eliminação das espécies alquila conduz, respectivamente, à formação dos hidrocarbonetos saturados e insaturados. Através da inserção de CO na ligação M-alquila obtém-se oxigenados C_{2+} (álcoois e aldeídos superiores). Apesar de não ser considerada como uma reação de Fischer-Tropsch, a síntese do metanol também está representada no esquema, numa via independente a partir do CO não dissociado.

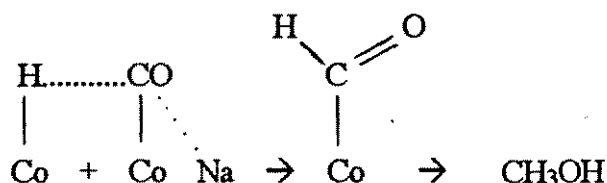
No caso específico dos sistemas modelo do tipo IFP à base de cobalto-cobre (Al-Co-Cu) observou-se, por espectroscopia de infravermelho da adsorção do CO, uma forte interação eletrônica entre o cobalto e o cobre (liga CoCu de superfície), conforme detalhado no §1.3.2 d. Considerando que a adição do Cu ao Co conduz a uma seletividade em álcoois superiores (vide §1.3.3), DALMON e colaboradores (8) propuseram que esta síntese está relacionada à existência da liga CoCu, onde coexistem sítios Co capazes de formar os precursores de cadeias policarbonadas (via dissociação do CO) e sítios Cu susceptíveis de adsorver o CO sob uma forma não dissociada estável. A proximidade dessas duas espécies (Co-alquila e Cu-CO) sobre a fase

mista CoCu poderia facilitar a reação de inserção do CO numa ligação metal-alkila, conduzindo à formação de um álcool segundo o esquema global:



No caso particular da adição de Na aos sólidos Al-Co e Al-Co-Cu, os efeitos de seletividade na reação $\text{CO} + \text{H}_2$ são explicados em função do teor em alcalino como segue:

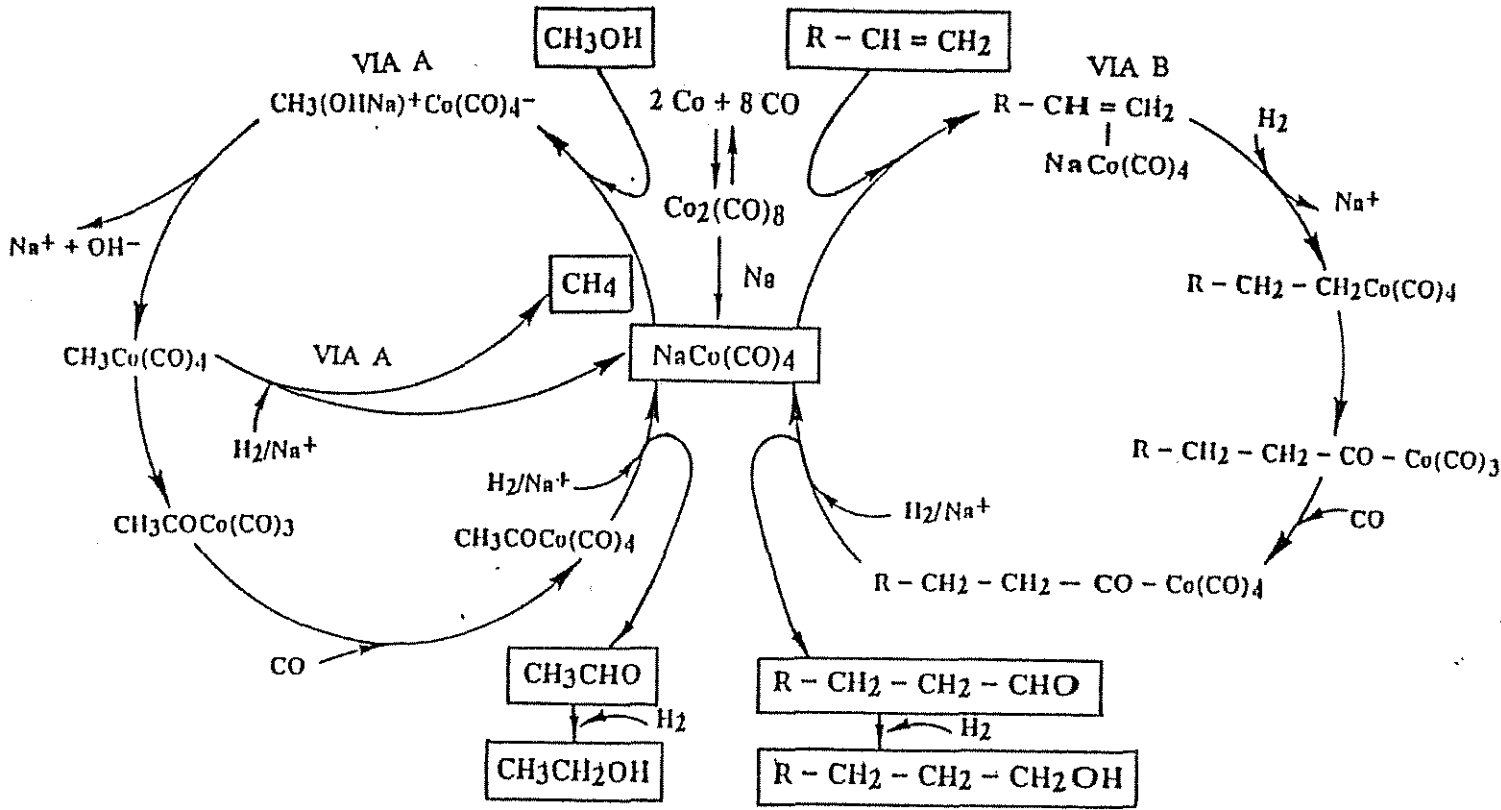
a) A fracos teores em alcalino o catalisador Al-Co produz metanol (Figura 10a-b). Esta síntese de metanol foi relacionada à interação direta Co-CO...Na. Um esquema inspirado no modelo proposto por SACHTLER (31), no caso de uma interação direta com os íons Ru^{+2} , foi apresentado:



Por sua vez, a adição de pequenas quantidades de Na ao sistema Al-Co-Cu implica num nítido aumento na seletividade de $\text{C}_2 + \text{OH}$ (Figura 10d-e), pelo que, foi proposto que a interação direta Co-CO...Na, observada por espectroscopia de infravermelho (§1.3.2.d), pode ter neste caso o papel de uma nova função catalítica, a qual associada àquela da liga CoCu, favoreceria a inserção do CO nas cadeias alkila-CoCu, e consequentemente a formação de álcoois superiores.

b) A fortes teores em alcalino tanto o sistema Al-Co quanto Al-Co-Cu são produtores de álcoois superiores, apesar de suas baixas produtividades. Nestes, dois casos, a síntese $\text{C}_2 + \text{OH}$, na ausência da liga CoCu, levou a uma proposta de novas vias mecanísticas (29), relacionadas à carbonilação do Co observada por infravermelho (§1.3.2d). A Figura 11 apresenta o esquema reacional proposto, baseado na dismutação do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na presença de Na, com consequente

formação de NaCo(CO)_4 , que pode ser um sítio reacional para a síntese de álcoois superiores, através de duas vias indiretas diferentes: homologiação do metanol e/ou hidroformilação de alcenos.



(VIA A) HOMOLOGAÇÃO DO METANOL → ETANOL E/OU ETANOL

(VIA A') FORMAÇÃO DO METANO A PARTIR DO METANOL

(VIA B) HIDROFORMILAÇÃO DOS ALCENOS → ALDEÍDOS E/OU ÁLCOOIS SUPERIORES

Figura 11 - Proposta de um esquema reacional na presença de sódio, deduzidos dos mecanismos de homologiação e hidroformilação em catálise homogênea.

A validade do esquema representado na Figura 11 foi avaliada experimentalmente por COBO e colaboradores (29).

1.4 - Conclusões

Uma análise da revisão bibliográfica apresentada leva a concluir que a inserção do CO na ligação metal-alquila constitui uma etapa fundamental para a formação de álcoois superiores a partir da hidrogenação do monóxido de carbono. Os catalisadores modelo Al-Co-Cu do tipo IFP reúnem dois elementos ativos capazes de promover tal inserção: o cobalto que favorece o crescimento da cadeia carbonada e o cobre capaz de quimissorver o CO sem dissociá-lo. A proximidade destes dois metais numa liga metálica CoCu parece ser a característica favorável do sistema catalítico para a síntese de C_2+OH .

Por sua vez, a formação da liga CoCu, resultante da ativação dos precursores óxidos Al-Co-Cu, seria favorecida por uma boa dispersão dos óxidos CuO e Co_3O_4 no precursor, a qual parece estar associada a ausência de estrutura bem definida e cristalizada, observada por difração de raios X. Assim, a preparação de um catalisador modelo Al-Co-Cu deve conduzir não apenas a um sólido com determinadas características físico-químicas pré-estabelecidas, tais como composição elementar, área específica, etc., mas também a um precursor óxido com caráter amorfo.

Quanto à influência dos promotores Cu e Na sobre a redução do Co, sabe-se que ambos os metais facilitam o processo de ativação, porém os efeitos específicos de cada promotor sobre a redução de cada uma das fases óxidas presentes não estão suficientemente esclarecidos.

Com base no exposto, decidiu-se empreender este estudo sobre a preparação e a caracterização de sistemas mássicos modelo Al-Co-Cu, a fim de desenvolver trabalhos futuros menos empíricos e mais preditivos.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 - Formulação e preparação dos catalisadores

Os catalisadores de síntese de álcoois superiores do tipo IFP são obtidos a partir de óxidos mistos mássicos de diferentes elementos (Al, Co, Cu e Zn), aos quais se adicionam os alcalinos. Neste estudo, o zinco foi propositalmente excluído da formulação dos catalisadores modelo empregados, no intuito de facilitar a identificação do papel específico dos diferentes elementos, e considerando que o Zn não intervém diretamente no processo de síntese de C_2+OH (8).

2.1.1 - Catalisadores modelo industriais

Neste trabalho foram utilizados vários sistemas catalíticos modelo industriais, cujas composições na forma de precursores óxidos são dadas na Tabela 2.

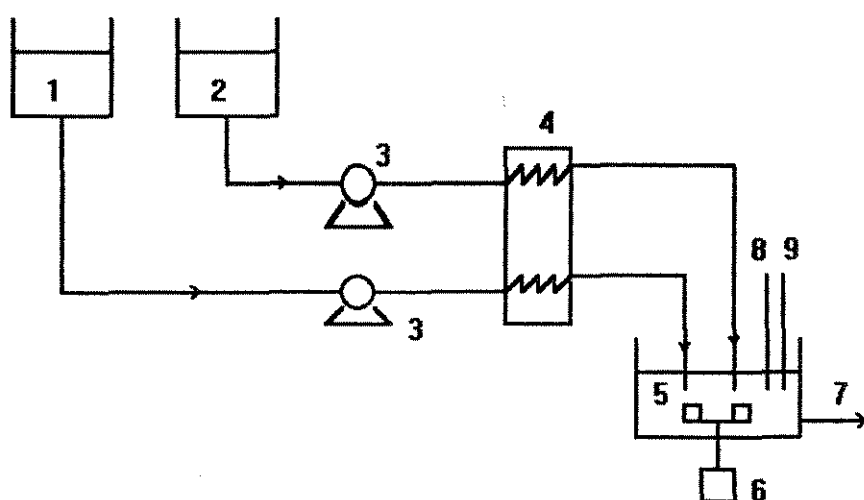
Tabela 2 - Composição dos precursores óxidos industriais.

	% mássica do metal			
	Al	Co	Cu	Na
série Al-Co	30	30	0	0
	29	29	0	2
	26	26	0	7
Al-Co-Cu12 (Co/Cu=2)	30	19	9	0
série	27	15	16	0
Al-Co-Cu11 (Co/Cu=1)	27	14	16	1
	25	13	14	4
Al-Co-Cu0.5 (Co/Cu=0,5)	28	12	22	0
Al-Cu	26	0	31	0

Os precursores óxidos industriais Al-Co-Cu1 têm três relações mássicas Co/Cu diferentes: 2, 1 e 0,5. Tais relações mássicas são aproximadamente iguais às relações atômicas Co/Cu, uma vez que as massas atômicas dos dois metais são muito próximas (Co=58,9 e Cu=63,5). Para todos estes precursores a relação mássica (Co+Cu)/Al é próxima de 1.

2. 1.2 - Catalisador preparado

Para este estudo, um catalisador mássico modelo Al-Co-Cu, aqui denominado Al-Co-CuP, foi preparado a partir da coprecipitação contínua dos metais em condições controladas. O objetivo inicial desta preparação é obter um catalisador com as características físico-químicas do sólido industrial Al-Co-CuI1 não alcalinizado. Para tanto, a coprecipitação foi realizada num sistema experimental representado esquematicamente na Figura 12.



- 1- Reservatório contendo solução aquosa de Na_2CO_3 .
- 2- Reservatório contendo solução dos nitratos dos metais (Al,Co,Cu).
- 3- Bomba dosadora.
- 4- Banho termostático.
- 5- Recipiente de coprecipitação.
- 6- Agitador magnético.
- 7- Retirada do coprecipitado.
- 8- Termômetro
- 9- Medidor de pH.

Figura 12 - Esquema da montagem experimental de coprecipitação contínua.

A solução aquosa contendo os metais foi preparada a partir dos seguintes nitratos: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. As concentrações dos nitratos de Al (199,13g/l), de Co (39,27g/l) e de Cu (32,36g/l) foram calculadas de modo a obter um precursor óxido com a composição desejada, e considerando o valor ótimo de 0,8 atg de metais/l de solução. A solução aquosa do agente precipitante (carbonato de sódio) foi preparada para uma concentração de 62g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /l, de maneira a não ultrapassar o limite máximo de 0,5 atg de Na/l (ver ANEXO I) (20).

A solução de nitratos e a solução de carbonato, com vazões respectivas de 6ml/min e 12ml/min, foram pré-aquecidas a 60°C através da passagem por um banho termostático. A seguir,

ambas as correntes alimentaram um reator do tipo CFSTR de 35ml, onde a coprecipitação foi realizada à temperatura constante de 65°C e pH de $7 \pm 0,5$. O tempo de residência no reator foi de 120s, valor este correspondente ao mínimo recomendado pelo IFP (20). O coprecipitado obtido foi mantido à temperatura constante de 65°C.

Após um tempo de maturação de aproximadamente 1 hora a 65°C, o coprecipitado foi filtrado e continuamente lavado com água destilada por cerca de 12 horas, de modo a eliminar o Na proveniente do carbonato. O coprecipitado filtrado foi então submetido a uma secagem em estufa a 60°C durante 24 horas, obtendo-se assim o precursor hidratado.

Na preparação do precursor óxido, o precursor hidratado foi calcinado sob fluxo de ar de 17 ml/min, durante 3 horas a temperatura de 450°C (28).

Cabe aqui ressaltar a importância do controle do pH durante a coprecipitação, a fim de se evitar qualquer segregação de fases, e portanto obter uma homogeneidade de composição e uma boa dispersão das fases óxidas (18). Da mesma forma, a remoção do Na pelo processo de lavagem é fundamental, uma vez que quantidades do alcalino da ordem de 4% podem comprometer completamente o desempenho do catalisador (28).

2.2 - Caracterização dos catalisadores

A caracterização de catalisadores sólidos tem-se tornado de suma importância para explicar e prever algumas de suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade (3).

A caracterização fornece informações de natureza diferentes, porém inter-relacionadas: 1) composição e estrutura química, englobando composição, estrutura e proporções das fases presentes, tanto na superfície quanto no interior da partícula; 2) propriedades texturais, como estrutura dos poros, área superficial e volume poroso; e propriedades mecânicas, como resistência térmica, resistência ao atrito e à abrasão; 3) atividade e seletividade catalítica, ou seja, uma medida da capacidade de um catalisador em promover uma determinada reação química, maximizando a produção de uma determinada substância.

Dentre as numerosas técnicas de caracterização existentes, as mais empregadas estão relacionadas na Tabela 3. Neste trabalho em particular, foram utilizadas as técnicas seguintes:

1. Espectrofotometria de absorção atômica: análise química elementar do precursor óxido preparado.
2. Método de B.E.T. (área B.E.T.): determinação da área superficial específica do precursor óxido preparado.
3. Difração de Raios-X (DRX): identificação de fases óxidas no precursor óxido preparado.
4. Redução a Temperatura Programada (TPR): estudo da redutibilidade das fases óxidas dos precursores óxidos.
5. Análise Termogravimétrica (TGA): estudo da calcinação dos precursores hidratados e da redução dos precursores óxidos.

Tabela 3 - Métodos frequentemente empregados na caracterização de catalisadores sólidos.

Propriedades	Método de caracterização
Massa específica e porosidade	Picnometria de He e Hg
Área superficial específica e volume poroso	Isoterma B.E.T.
Área metálica	Quimissorção Seletiva
Estabilidade térmica e química	TGA, DTA e DSC
Composição das partículas	DRX
Heterogeneidade da superfície e espécies adsorvidas	TPD e IR
Perfil de redução e espécies redutíveis	TPR

A seguir será feita uma descrição sucinta de cada um dos métodos utilizados, com os procedimentos e condições adotadas.

2.2.1 - Análise química elementar

A dosagem química dos elementos metálicos (Al, Co, Cu e traços de Na) presentes no precursor óxido preparado foi realizada através da espectrofotometria de absorção atômica.

A amostra a ser analisada (0,25g para um volume ótimo de 250ml) foi deixada em digestão por aproximadamente 12 horas numa solução de HF, H₂SO₄ e HNO₃, de modo a decompor os minerais presentes: o HF (48%) é transferido para um frasco de polietileno de um litro, contendo a amostra. A seguir o frasco é colocado em banho de gelo, e adiciona-se cuidadosamente 165 ml de H₂SO₄ concentrado, misturando-se bem e esperando esfriar. Adiciona-se então uma solução de 40 ml de HNO₃ concentrado. Para analisar o Al utilizou-se uma chama óxido nitroso-acetileno, e para Co, Cu e Na chama de ar-acetileno (32)

2.2.2 - Determinação da área superficial específica (área B.E.T.)

A principal técnica de determinação da área superficial específica de materiais porosos é a da adsorção de moléculas de um gás sobre a superfície do sólido. No caso de catalisadores, usa-se normalmente a adsorção de um gás cuja molécula seja suficientemente pequena para penetrar nos seus interstícios (poros) de até poucas dezenas de nanômetros. A área superficial específica é dada diretamente pela quantidade de gás adsorvido numa monocamada, conhecendo-se a área coberta por cada molécula do gás.

A determinação da área superficial específica exige que a adsorção seja física, o que é de todo possível uma vez que não seja função, pelo menos em parte, da natureza do adsorvente. As moléculas simples e não polares, como os gases nobres e o N_2 , são aquelas cujo comportamento mais se aproxima do ideal. Dentre estes gases, o N_2 é o mais utilizado.

Neste método, o volume de gás adsorvido numa monocamada é calculado através da Equação 1, a partir da determinação experimental de diversos pares de dados de volume total de gás adsorvido e pressão total, à temperatura de condensação do referido gás. A Equação 1 é conhecida como a equação de B.E.T..

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1) P}{C \cdot V_m P_0} \quad (1)$$

onde: V = volume de gás adsorvido à pressão P por grama de catalisador ($cm^3/g.cat$);

V_m = volume de gás adsorvido na monocamada, ($cm^3/g.cat.$);

P_0 = pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura experimental;

P = pressão experimental;

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, e com o calor de condensação do adsorbato.

Sendo obedecida a Equação 1, um gráfico de $P/[V(P_0-P)]$ versus P/P_0 será uma reta, cujos coeficientes permitirão calcular C e V_m . Sendo a equação da reta dada por $y=ax+b$, têm-se:

$$a = \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \quad b = \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (2)$$

Assim, tendo-se determinado C e V_m , a área superficial total pode ser calculada através da equação:

$$S_g = a_m \cdot N_m \quad (3)$$

onde, S_g = área superficial específica, (cm^2/g);

a_m = área ocupada por cada molécula na monocamada, ($cm^2/molécula$);

N_m = número de moléculas do adsorbato na monocamada, ($molécula/g$), dado

por :

$$N_m = \frac{N_o \cdot V_m}{V_r} \quad (4)$$

onde, N_o = número de Avogadro;

V_m = volume da monocamada, (Ncm^3/g);

V_r = 22.400 $Ncm^3/gmol$.

Neste trabalho, o método de B.E.T. foi empregado recorrendo-se a um equipamento dinâmico, onde as medidas de adsorção foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (-196°C). Antes da medida de superfície, o precursor foi pré-tratado a 120°C por 4 h sob fluxo de N₂, com a finalidade de eliminar eventuais condensados nos poros do sólido (15,33)

2.2.3 - Difração de raios - X (DRX)

A difração de raios-x é um método de caracterização que pode ser utilizado para obter informações a respeito da estrutura e da composição de materiais cristalinos. É possível, também, determinar o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra. O teor mínimo para a detecção é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos.

A DRX fornece informações sobre a totalidade da amostra, e não da sua superfície. A técnica de difração de raios-x parte do princípio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, que podem atuar como centros de difração, e que os raios-x são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais.

Se supusermos que os átomos de um cristal estão arranjados em planos paralelos, separados por uma distância d , e que este cristal sofre a incidência de um feixe monocromático de raios-x, com comprimento de onda λ , segundo um ângulo θ , então, dependendo do valor de θ , poderá haver interferência construtiva ou destrutiva das ondas refletidas pelos planos de átomos. Na verdade, os átomos do cristal recebem a radiação incidente, e a reemitem em todas as direções. Em algumas dessas direções, os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas demais direções os raios estarão fora de fase.

A relação que estabelece a condição essencial para que haja o fenômeno da difração foi formulada por W.L. Bragg, e é conhecida como Lei de Bragg, sendo dada por:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

onde, d = distância interplanar, (Å);
 θ = ângulo de incidência do feixe;
 n = número de comprimentos de onda;
 λ = comprimento de onda, (Å).

Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina.

Ao aplicar-se o método da difração de raios-x, faz-se a varredura de uma amostra do material, variando continuamente o ângulo de incidência do feixe de raios-x. Obtém-se então um difratograma, que mostra a intensidade do sinal refletido pela amostra versus o ângulo de

incidência dos raios-x. Os picos observados correspondem à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas refletidas, aumentando a intensidade do sinal emitido (35).

O equipamento utilizado para a obtenção dos resultados de DRX foi um goniômetro automático para pós, que utiliza um anticatodo de Fe para produção da radiação X (raia do Fe $K\alpha$).

2.2.4 - Redução a temperatura programada (TPR)

O método da redução a temperatura programada, TPR, é amplamente utilizado na caracterização de catalisadores, permitindo determinar o seu perfil de redução e as espécies redutíveis presentes. Este tem sido ainda muito usado no estudo da influência do suporte, na interação metal-suporte e na avaliação dos efeitos de promotores sobre a redutibilidade do catalisador.

Este método consiste, essencialmente, na redução do agente ativo do catalisador por um gás redutor (normalmente H_2), simultaneamente ao aumento programado da temperatura do sistema. Tal programação, é geralmente linear, ou seja, do tipo:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (6)$$

onde, T = temperatura da amostra, ($^{\circ}C$);

T_0 = temperatura inicial da amostra, ($^{\circ}C$);

β = taxa de aquecimento, ($^{\circ}C/min$);

t = tempo de aquecimento (min).

Um perfil de redução típico é composto de um ou mais picos de consumo de H_2 . Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico específico do catalisador. A posição do pico reflete a natureza química do componente, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no catalisador.

A aparelhagem experimental exigida para a realização do teste de TPR é relativamente simples, sendo composta, em geral de:

- 1) Reator;
- 2) Forno elétrico;
- 3) Programador Linear de Temperatura;
- 4) Detetor de Condutividade Térmica;
- 5) Registrador Potenciométrico;

Além destes, são necessários também: a) um cilindro de gás redutor, em geral uma mistura contendo um pequeno teor de H_2 diluído num gás inerte, normalmente He ou N_2 ; b) um leito

de peneira molecular, para remover a H_2O formada durante a redução, antes da mesma chegar ao detetor de condutividade térmica; c) um fluxímetro de filme para indicação da vazão gasosa e um termopar para medição da temperatura do leito catalítico. Na Figura 13 encontra-se esquematizada uma instalação composta dos principais itens necessários.

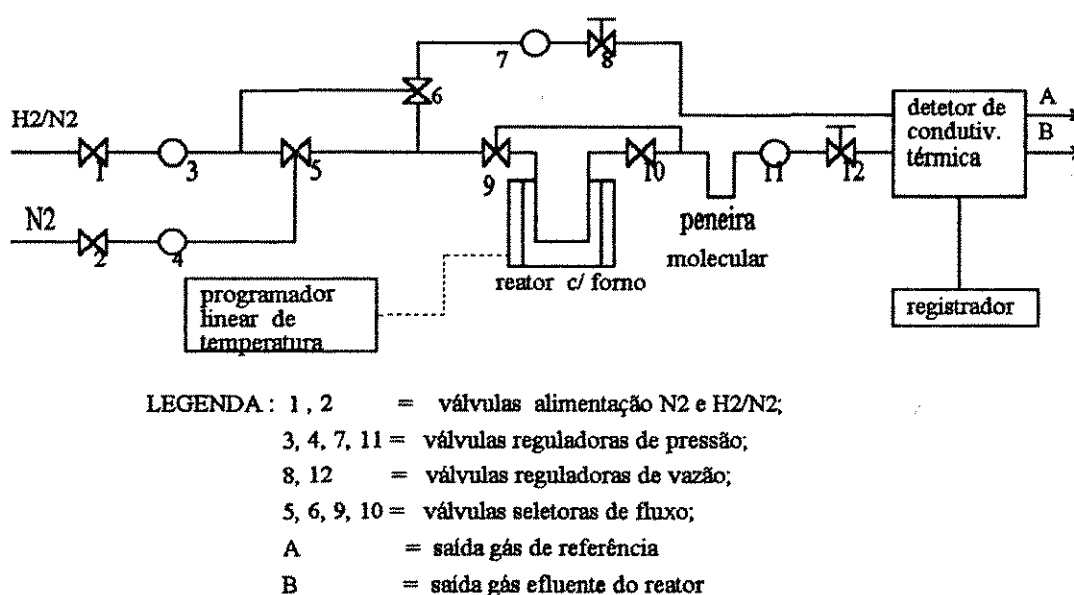


Figura 13 - Representação esquemática de uma instalação de TPR.

As condições experimentais utilizadas neste trabalho foram:

- 1) Massa da amostra (precursor óxido): 30 mg;
- 2) Vazão da mistura 2% H_2 -98% N_2 : 17 ml/min;
- 3) Taxa de aquecimento: 10°C/min.
- 4) Temperatura final de redução: 500°C.

As amostras foram mantidas em estufa à temperatura de 120°C por 12 horas de modo a remover qualquer umidade existente antes de serem colocadas no reator.

Ao final dos experimentos de TPR ($T=500^\circ\text{C}$), ensaios de quimissorção "in situ" foram realizados, retirando-se rapidamente o forno aquecido. Este procedimento leva à adsorção das moléculas de H_2 da fase gasosa nos sítios metálicos do catalisador, até se atingir o equilíbrio. Desta forma pode-se obter informações sobre a dispersão das fases metálicas e sobre os tipos de sítios de quimissorção.

2.2.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica, TGA, é uma técnica de caracterização onde a massa de uma dada substância é monitorada em função da temperatura à qual está submetida, em condição de atmosfera controlada. Portanto, para realizar uma experiência termogravimétrica o instrumento deve ser capaz de aquecer a amostra e pesa-la simultaneamente. O equipamento usado para realizar este trabalho é frequentemente chamado de termobalança, e os resultados são obtidos na forma de um termograma (curva de TGA).

A instrumentação requerida para realizar o termograma inclui basicamente : uma microbalança, um forno para o aquecimento da amostra, um programador-controlador de temperatura, um sistema pneumático para gases de tratamento, um sistema de aquisição e tratamento de dados.

A Figura 14 (37) mostra um termograma típico, obtido pela decomposição térmica do oxalato de cálcio em ar a uma taxa constante de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A curva de TGA representa o perfil de perda de massa (P) ao longo da curva térmica (T) enquanto a primeira derivada (curva de DTGA), representa a taxa de perda de massa (dP/dt) versus a temperatura (T). A ordenada da curva de DTGA tem, portanto, unidades de massa por tempo $\dot{t}$ (mg/min). A curva de DTGA pode ser gerada simultaneamente com a curva térmica de TGA.

A Figura 15 (38) mostra um diagrama de blocos básico de um sistema de análise termogravimétrica, onde um microcomputador está em comunicação com o circuito de controle de aquecimento, que controla a rampa de voltagem do forno em comunicação direta com o analisador térmico.

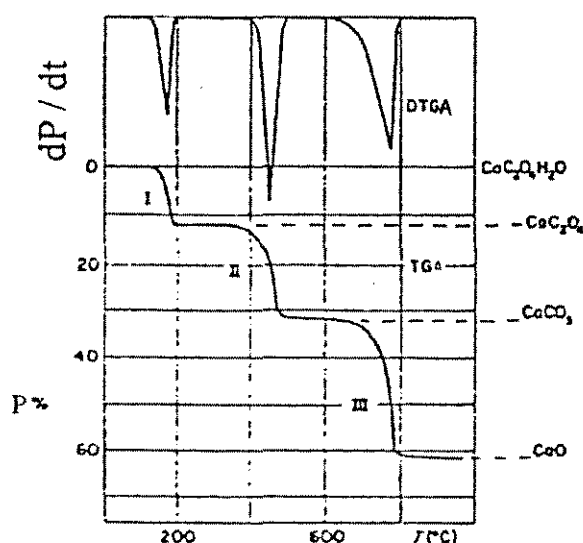


Figura 14 - Termograma da decomposição térmica do oxalato de cálcio com a respectiva derivada.

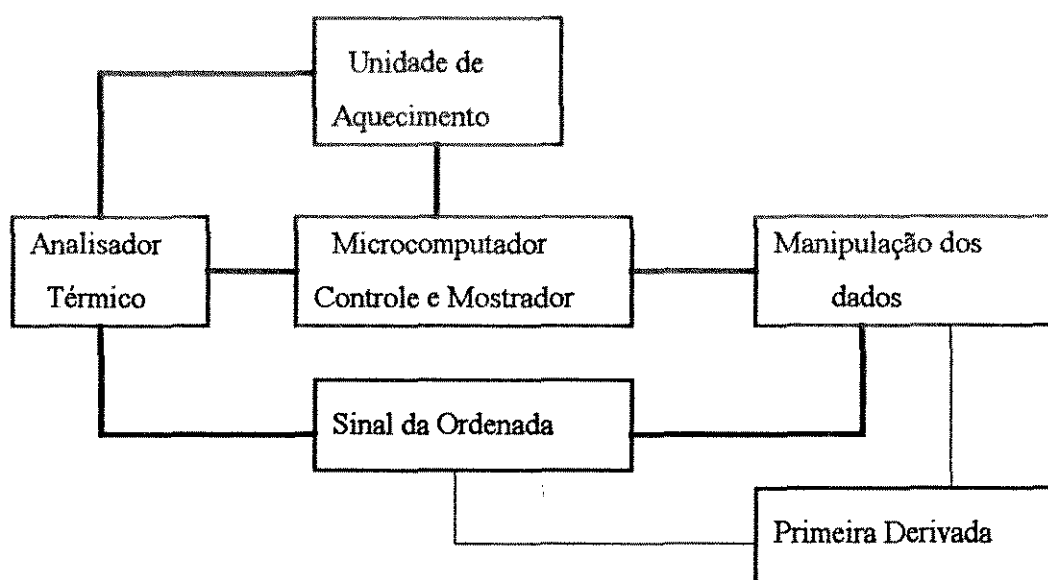


Figura 15 - Diagrama de blocos de um sistema do tipo TGA .

Na Figura 16 são apresentados os vários tipos de curvas de TGA que podem ser obtidas:

Curva do Tipo (i) : A amostra não sofre decomposição, com nenhuma perda de voláteis na faixa de temperatura. Nenhuma informação é obtida.

Curva do Tipo (ii) : Uma rápida perda de peso é observada, caracterizando uma dessorção ou perda de umidade.

Curva do Tipo (iii) : Representa a decomposição da amostra em um único estágio. A curva pode ser usada para definir limites de temperatura de estabilidade da amostra e investigar a cinética da reação.

Curva do Tipo (iv) : Esta curva indica uma decomposição em múltiplos estágios, com intermediários relativamente estáveis. Neste caso também, os limites de temperatura de estabilidade da amostra e dos seus intermediários podem ser determinados pela curva.

Curva do Tipo (v) : Também representa uma decomposição em multiestágios, mas neste exemplo não são formados intermediários estáveis, e portanto pouca informação sobre a estabilidade e sobre a reação global pode ser obtida. É importante verificar os efeitos da taxa de aquecimento sobre a resolução das curvas: Com taxas mais baixas, o tipo (v) pode tender à curva do tipo (iv), enquanto a taxas de aquecimento mais altas tanto a do tipo (iv) quanto a do tipo (v) podem levar a curva do tipo (iii), perdendo-se assim o detalhe da decomposição térmica.

Curva do Tipo (vi) : Mostra um ganho de massa da amostra, provavelmente como resultado da reação da amostra com a atmosfera de tratamento.

Curva do Tipo (vii) : Não é frequentemente encontrada. Pode ser o resultado do produto de uma oxidação, que se decompõe novamente a altas temperaturas como, por exemplo, $2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2$ (37).

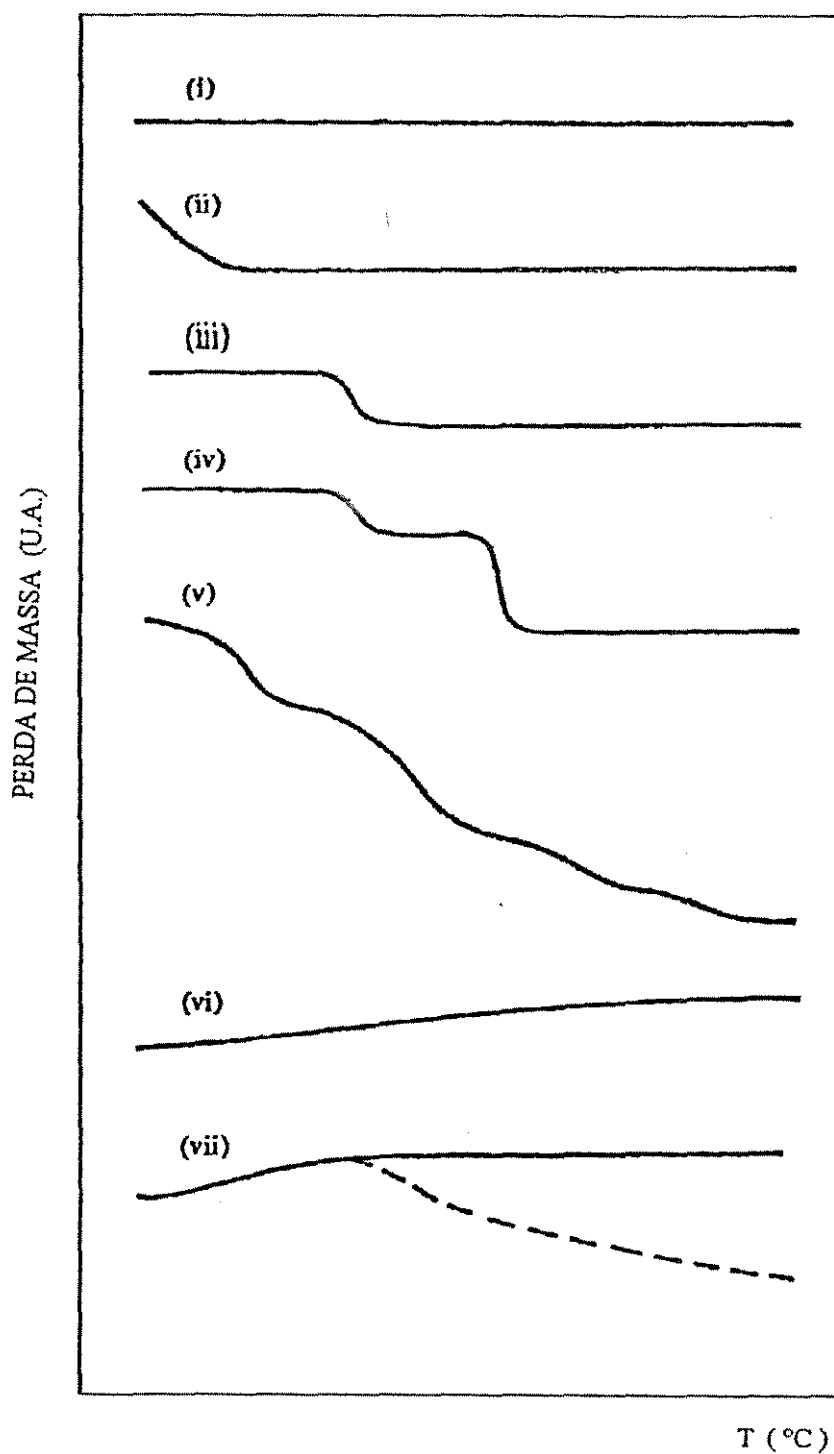


Figura 16 - Tipos característicos de curvas de TGA.

No presente estudo foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer-TGA7, o qual consiste num sistema do tipo representado na Figura 15. A montagem experimental, incluindo as linhas de gás necessárias, está esquematicamente representada na Figura 17.

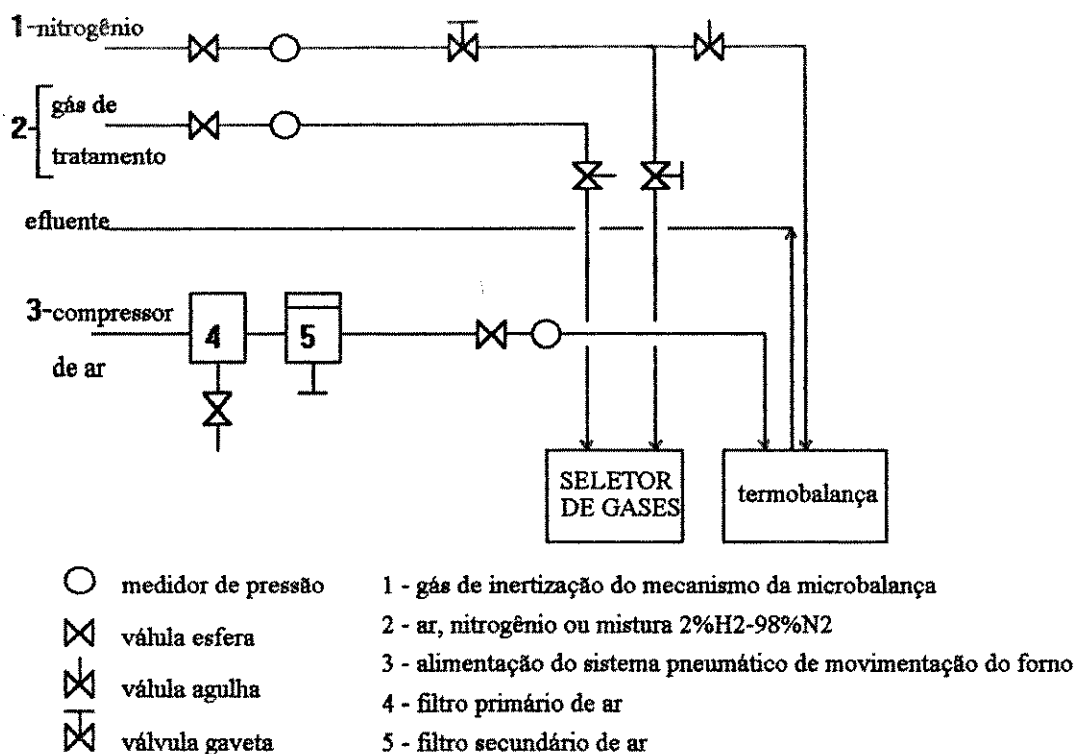


Figura 17 - Representação da montagem experimental para TGA.

A massa de sólido empregada tanto nos ensaios de calcinação (precursores hidratados) quanto de redução (precursores óxidos) foi de 10 mg, sendo também mantida uma taxa de aquecimento de 5°C/min. para todos os experimentos. Tais condições foram previamente estabelecidas com base em informações da literatura (37) e em testes iniciais realizados com o aparelho (ver ANEXO II).

Outras condições e cuidados observados nos ensaios foram:

- i) distribuir uniformemente o sólido no porta-amostra;
- ii) pré-tratamento da amostra com N₂ a 450°C por 3 horas para os estudos de redução.
- iii) faixa de temperatura da análise 80°C a 900°C;
- iv) vazão do gás de tratamento de 25 ml/min, tanto para os ensaios de calcinação(nitrogênio ou ar) quanto redução (mistura redutora 2%H₂/98%N₂).

CAPÍTULO III
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Caracterização dos catalisadores modelo industriais

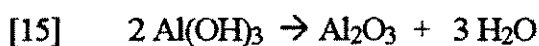
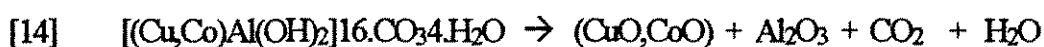
A calcinação dos precursores hidratados e a posterior ativação dos precursores óxidos levam à formação das fases ativas dos catalisadores. Com a finalidade de estudar estas importantes etapas de preparação, recorreu-se exclusivamente aos sistemas modelos industriais, os quais foram caracterizados pela técnica de TGA. A seguir, os resultados experimentais obtidos serão apresentados e discutidos.

3.1.1 - Estudo termogravimétrico da calcinação

O objetivo deste estudo é determinar a influência da atmosfera de calcinação (ar ou N₂) sobre a etapa de calcinação dos precursores hidratados, e avaliar o efeito da presença do Cu na formação da fase do tipo hidrotalcita.

Na Figura 18 são comparados os perfis de TGA/DTGA do precursor Al-Co-Cu11 (não alcalinizado) em atmosfera de ar (Figura 18a) e N₂ (Figura 18b). Como pode se notar, a atmosfera de calcinação não modifica o perfil de DTGA do precursor hidratado, o mesmo acontecendo com o sistema Al-Co (ver ANEXO III).

Para os dois tipos de atmosferas analisadas (Figura 18 a-b), as curvas de DTGA apresentam um comportamento característico da decomposição da fase do tipo hidrotalcita. Este comportamento deve-se provavelmente à decomposição térmica do precursor hidratado segundo as transformações (22):



Os picos observados nas curvas DTGA até temperaturas de cerca de 250°C devem-se provavelmente à eliminação de água de cristalização, enquanto os picos acima de 250°C podem estar relacionados à perda de CO₂ da fase tipo hidrotalcita. A Tabela 4 apresenta a perda de peso percentual para o precursor hidratado Al-Co-Cu11 em atmosfera de nitrogênio e ar, dados estes que mostram claramente a semelhança entre os dois casos.

Tabela 4 - Perda de peso (%) durante a calcinação o precursor hidratado Al-Co-CuII não alcalinizado.

Atmosfera	Faixas de Temperatura (°C)					TOTAL
	até 100	100-260	260-410	480-580	580-800	
nitrogênio	7,44	18,31	6,16	1,26	2,95	34,85
ar	6,43	18,59	6,16	1,24	2,78	33,96

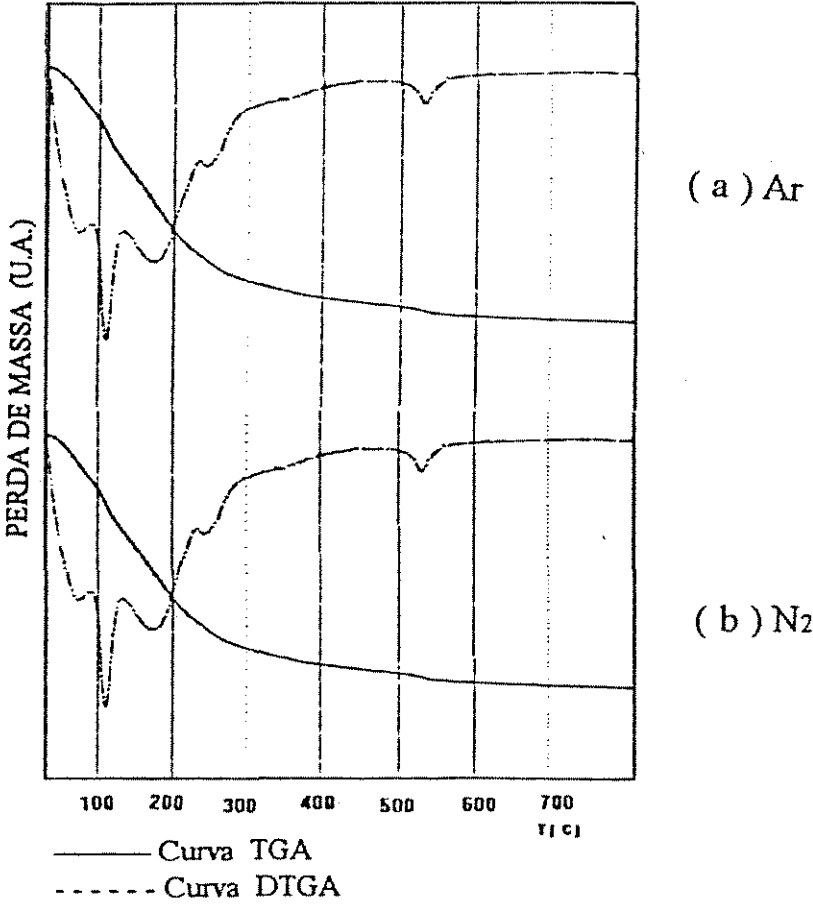


Figura 18 - Curvas de TGA/DTGA da calcinação do precursor hidratado Al-Co-CuII não alcalinizado.

A adição de Cu ao sistema Al-Co (Figura 19) produz modificações na curva de DTGA, tanto na região de baixa temperatura (entre 100 e 300°C), quanto de alta temperatura, onde a ausência do pico em torno de 550°C no perfil Al-Co pode ser uma indicação da eliminação de CO₂ a temperaturas mais baixas. A comparação dos perfis obtidos sugere, portanto, que as fases do tipo hidrotalcita nos sistemas Al-Co e Al-Co-CuII possuem morfologias diferentes. Este fato pode estar relacionado com a presença de fases óxidas cristalinas no caso do precursor óxido Al-Co (Co₃O₄ e CoAl₂O₄), enquanto nos sistemas Al-Co-Cu predomina um caráter amorfo (vide Figura 5).

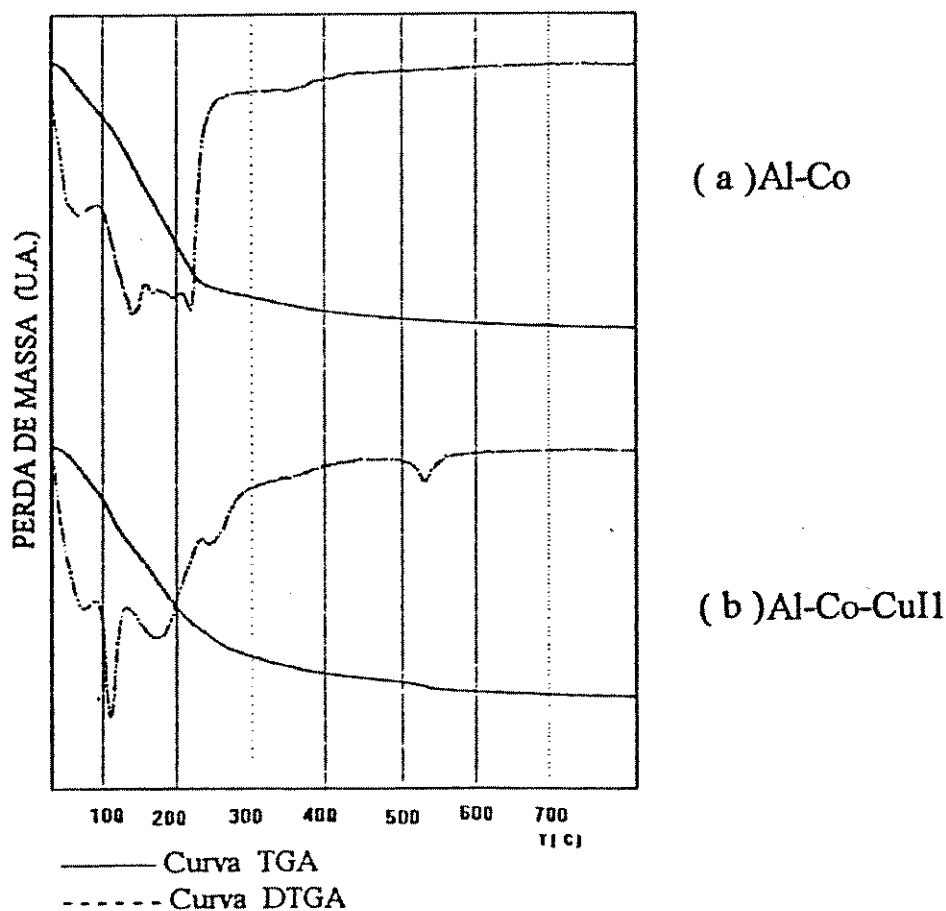


Figura 19 - Curvas de TGA/DTGA da calcinação em N₂ dos precursores hidratados Al-Co e Al-Co-CuII não alcalinizados.

3.1.2 - Estudo termogravimétrico da redução das fases óxidas

A finalidade deste estudo é avaliar as potencialidades da técnica de TGA para a determinação das etapas de redução dos precursores óxidos. Para tanto, os perfis de DTGA obtidos para cada sistema serão comparados aos respectivos perfis de TPR, determinados para os mesmos sistemas por COBO e colaboradores (29).

Na Figura 20 as curvas de TGA/DTGA obtidas para os precursores óxidos não alcalinizados são comparadas às respectivas curvas de TPR. Para efeito de comparação, as atribuições dos picos de redução na Figura 20a-c foram realizadas de acordo com a interpretação dada aos perfis de TPR (4,8,29).

Numa primeira avaliação, observa-se que todos os picos de redução dos perfis de TPR encontram os seus equivalentes nos perfis DTGA, à exceção de um pico a 820°C para o caso do precursor óxido Al-Cu, que será analisado com maiores detalhes adiante.

O perfil DTGA do catalisador Al-Co (Figura 20a) apresenta dois picos: um a baixa temperatura (480°C) e um outro a alta temperatura (730°C). Com relação ao perfil de TPR correspondente (Figura 20a'), a interpretação proposta para a curva de DTGA é precisamente a mesma, ou seja, a baixa temperatura tem-se a redução do óxido de cobalto (Co_3O_4), e a alta temperatura a redução da fase aluminato de cobalto (CoAl_2O_4).

Com o catalisador Al-Cu (Figura 20b) observa-se um pico DTGA bem definido a 350°C, com um pequeno ombro em torno de 400°C, da mesma forma que o seu perfil TPR (Figura 20b'), atribuídos à redução das fases CuO e CuAl_2O_4 , respectivamente (8). Neste caso, contudo, verifica-se ainda um pico pequeno e largo na curva DTGA em torno de 820°C, o qual não está presente no respectivo perfil de TPR. Tais resultados levaram-nos a analisar os óxidos puros de CuO e Cu_2O , cujos resultados serão apresentados posteriormente, juntamente com uma proposta de atribuição de picos para o precursor Al-Cu.

O perfil DTGA do catalisador Al-Co-CuI2 (Figura 20c) apresenta dois picos a baixa temperatura, 200°C e 270°C, equivalentes aos picos observados no perfil TPR (Figura 20c'), que foram respectivamente atribuídos à redução das fases Co_3O_4 e CuO (8). No entanto, os resultados obtidos neste estudo com os precursores óxidos Al-Co-Cu (razões Co/Cu diferentes), que serão apresentados e discutidos posteriormente, sugerem uma outra atribuição neste caso: o pico a 200°C seria a redução do CuO enquanto a 270°C ter-se-ia o pico de redução da fase Co_3O_4 . Com relação ao pico observado a alta temperatura (550°C), existe uma correspondência clara com o respectivo pico de TPR atribuído à redução da fase CoAl_2O_4 .

Cabe aqui observar que as temperaturas dos picos obtidos por DTGA são próximas às dos respectivos perfis TPR, sendo que a diferença entre as mesmas diminui à medida que a temperatura da análise aumenta.

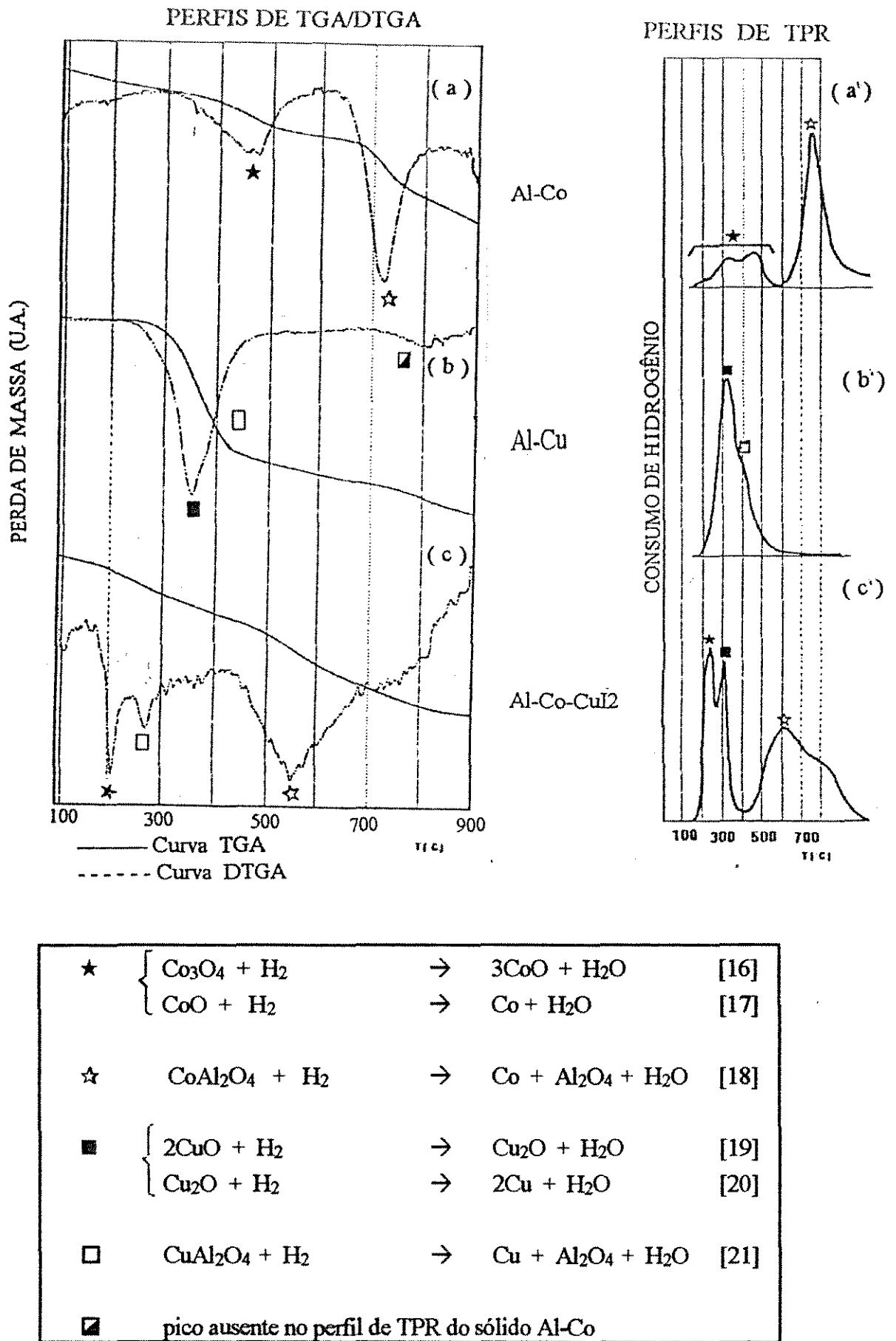


Figura 20 - Curvas de TGA/DTGA e de TPR da redução dos precursores óxidos não alcalinizados.

No intuito de confirmar algumas atribuições ou de esclarecer certas questões relativas à redução das fases óxidas dos precursores industriais analisados, ensaios de TGA foram realizados com óxidos puros de Co e Cu. A Figura 21 reúne os perfis de TGA/DTGA da redução do Co_3O_4 , CuO e Cu_2O .

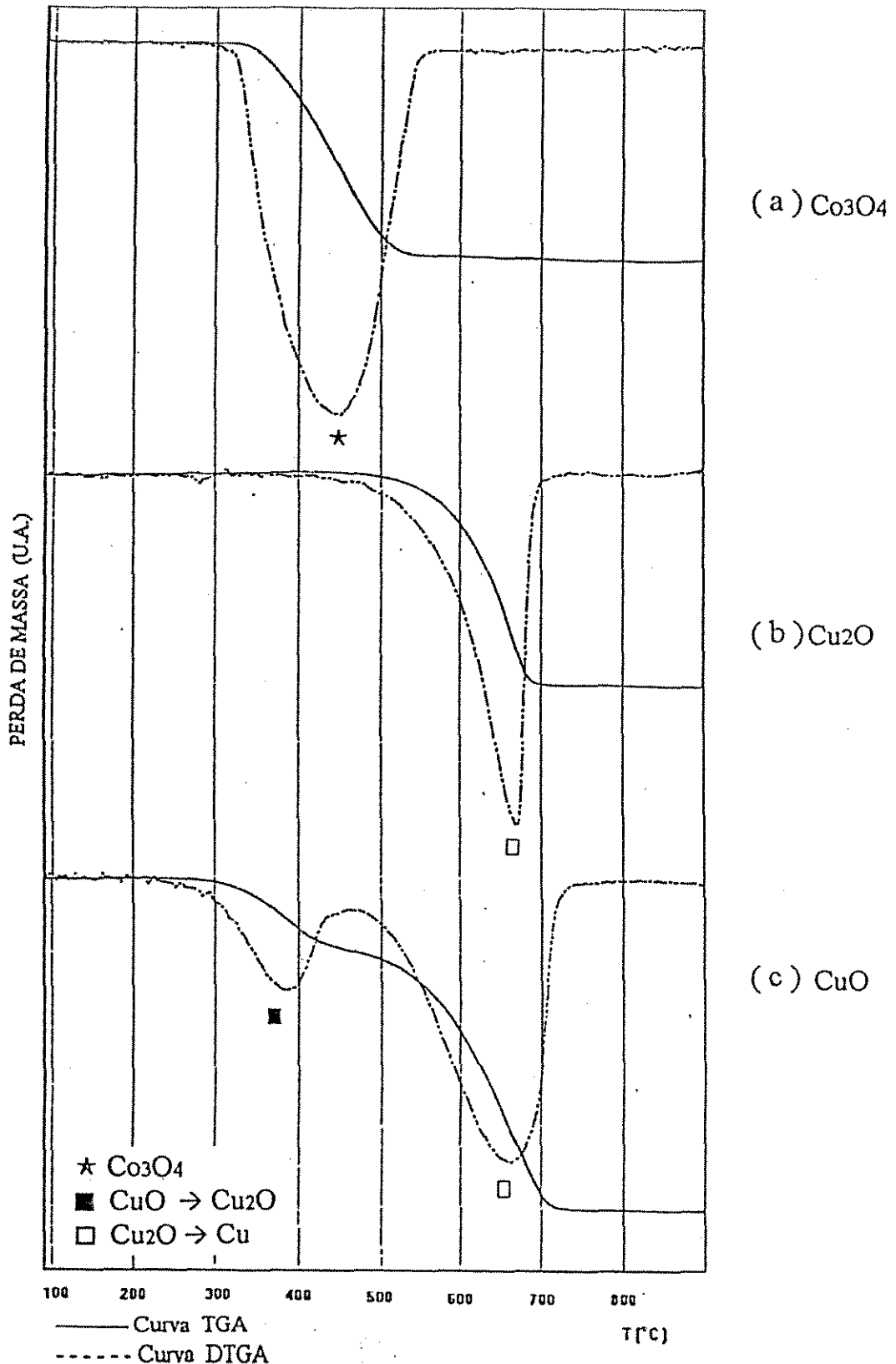


Figura 21- Curvas de TGA/DTGA da redução dos óxidos puros .

Co₃O₄ (Figura 21a).

No caso do Co₃O₄ puro observa-se um único pico DTGA de redução, com mínimo em torno de 450°C, temperatura muito próxima à do pico atribuído ao Co₃O₄ (480°C) no perfil do sólido Al-Co (Figura 20a). Este resultado também está em bom acordo com o perfil de TPR de redução obtido por LAPIDUS (30) para o Co₃O₄ (Figura 22).

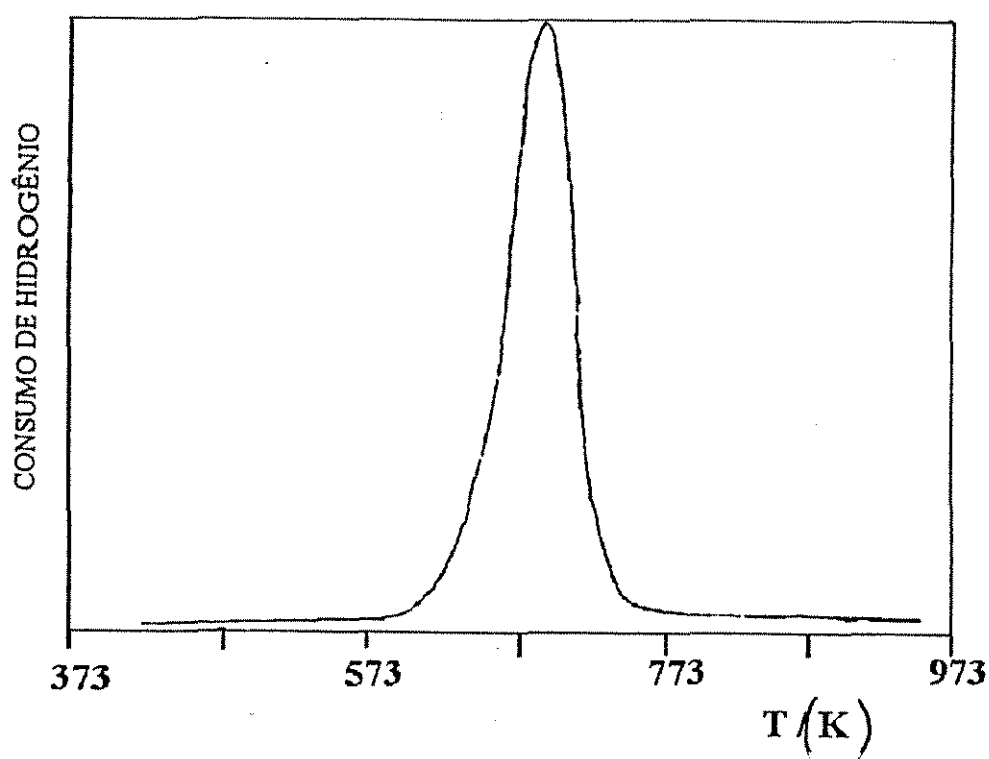


Figura 22 - Perfil de TPR do Co₃O₄.

Cu₂O (Figura 21b)

O Cu₂O puro apresenta um único pico bem definido de redução em torno de 670°C, temperatura muito superior à da redução do CuO (350-420°C) nos perfis de DTGA e TPR (Figura 20b e b').

CuO (Figura 21c)

O perfil DTGA do CuO apresenta dois picos de redução bem definidos: o primeiro pico em torno de 400°C pode corresponder à reação $2\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, enquanto o segundo pico a 670°C seria a redução da fase Cu₂O (conforme a Figura 21b) segundo a reação: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Cálculos baseados na massa confirmam esta interpretação.

Assim, se por um lado, a análise DTGA dos óxidos puros vem de certa maneira apoiar a atribuição da redução da fase Co_3O_4 no caso do sistema Al-Co, por outro lado, ela vem sugerir que no caso do sólido Al-Cu o perfil observado na análise de TPR (Figura 20b') corresponde somente à redução do CuO. Com efeito, em primeiro lugar a análise TPR foi realizada somente até 500°C (4,29), o que não permitiria observar a presença de um pico a temperaturas elevadas (820°C). Em segundo lugar, a análise TGA do óxido CuO puro mostra claramente que a redução do CuO se dá em duas etapas. Desta forma, parece razoável pensar que o pico observado a 820°C no perfil DTGA do sistema Al-Cu (Figura 20b) está relacionado à redução da fase CuAl_2O_4 que, como no caso do CoAl_2O_4 seria reduzido a temperaturas elevadas. Com relação aos picos de redução observados a 350°C e ombro a 400°C no perfil DTGA do mesmo sistema Al-Cu (Figura 20b), os quais foram anteriormente atribuídos respectivamente à redução das fases CuO e CuAl_2O_4 (4), os resultados obtidos indicam que estes picos se devem unicamente à redução da fase CuO, que na presença de Al (sistema Al-Cu) também ocorreria em duas etapas, porém a temperaturas mais baixas (350 e 400°C) que no caso do óxido puro (470 e 670°C). Poder-se-ia, então, dizer que a presença de alumínio facilita a redução : $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$.

Uma vez verificada a possibilidade da aplicação da análise termogravimétrica ao estudo da redução das fases óxidas de sistemas mássicos modelo à base de Co e Cu, decidiu-se investigar os efeitos dos promotores Na e Cu sobre a redutibilidade do Co.

a) Efeito do Na sobre a redução do Co

Para avaliar a influência do Na sobre a redução do Co recorreu-se a sistemas industriais Al-Co alcalinizados com teores diferentes de Na. A Figura 23 agrupa os perfis TGA/DTGA obtidos, aos quais são comparados os respectivos perfis TPR (8).

Comparando-se os perfis de TPR dos sólidos Al-Co não alcalinizados e com 2% de Na (Figura 23 a' e b'), concluiu-se que o Na facilita a redução da fase CoAl_2O_4 , particularmente no que diz respeito aos cátions Co em posição octaédrica na espinela CoAl_2O_4 (8,29). Os perfis DTGA obtidos neste trabalho (Figura 23 a-c) não apenas confirmam que a adição de Na ao sistema Al-Co diminui a temperatura de redução dos cátions cobalto em posição octaédrica na fase CoAl_2O_4 , como também permitem observar que o alcalino aumenta a redutibilidade dos cátions Co em posição tetraédrica nas espinelas alumínica (Co^{+2} octaédrico e tetraédrico) e Co_3O_4 . Este efeito promotor do Na sobre a redutibilidade do Co é proporcional ao teor do alcalino, conforme indicam os resultados obtidos por medidas magnéticas (vide §1.3.2).

b) Efeito do Cu sobre a redução do Co

A influência do promotor Cu sobre a redutibilidade do Co foi estudada empregando-se sistemas industriais à base de Co (não alcalinizados) com razões Co/Cu diferentes. Os perfis de TGA/DTGA obtidos são comparados aos respectivos perfis TPR (4) na Figura 24:

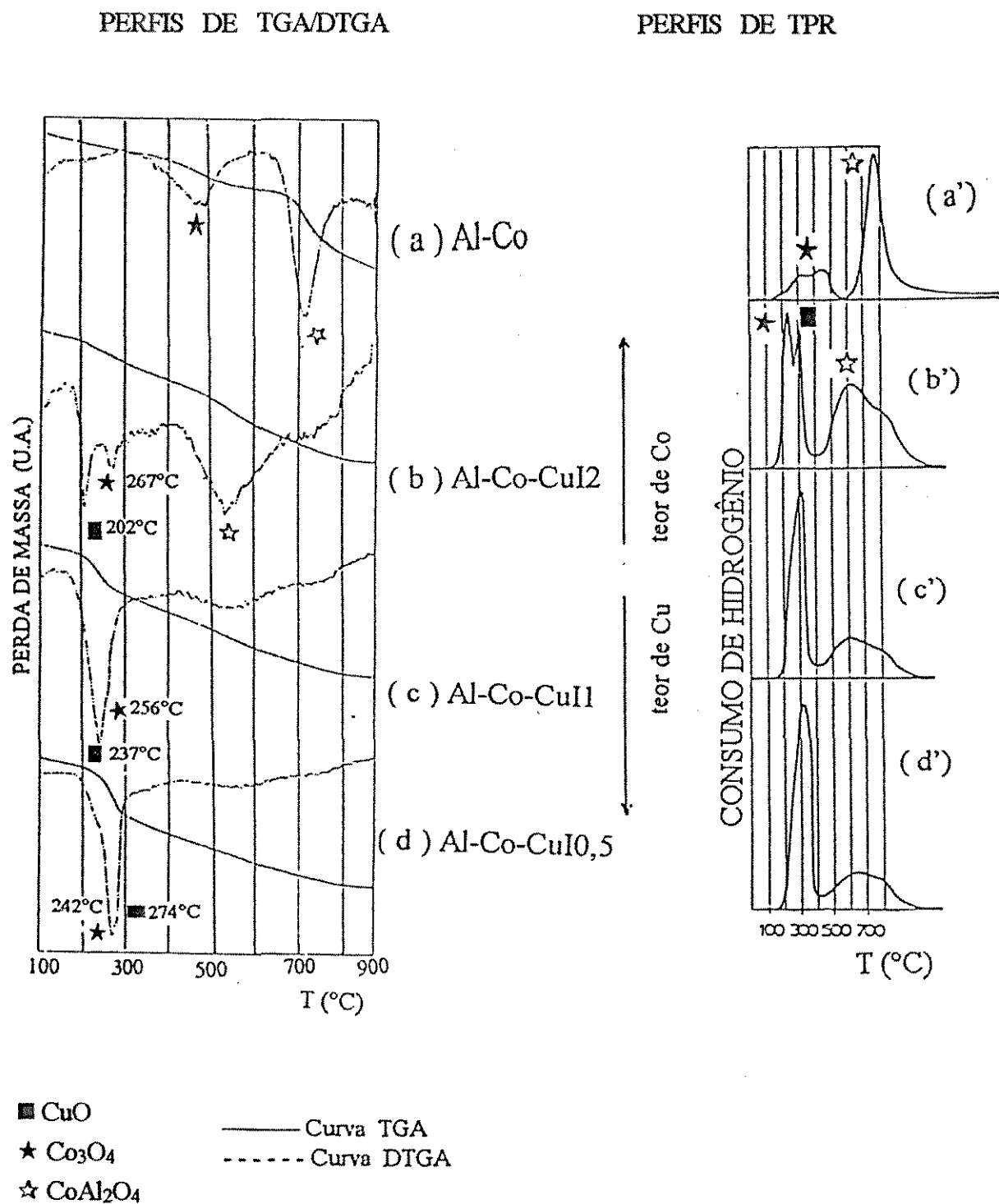


Figura 24 - Curvas TGA/DTGA e de TPR da redução dos precursores óxidos à base de cobalto e cobre.

Numa primeira análise, pode-se observar a equivalência entre os perfis de DTGA obtidos (Figuras 24a-d) e os perfis de TPR (Figura 24a'-d') para o mesmo tipo de sólido. Com relação aos picos de redução a alta temperatura (redução da fase CoAl_2O_4), verifica-se pelos perfis DTGA obtidos que o aumento do teor em Cu inibe a formação da fase CoAl_2O_4 nos precursores óxidos. Quanto aos picos de redução a baixa temperatura (redução das fases Co_3O_4 e/ou CuO) os perfis obtidos por DTGA apresentam uma melhor definição que os picos de TPR. Tendo-se em consideração que os resultados dos estudos de medidas magnéticas (21) revelaram que a presença de Cu favorece a redução do Co (vide §1.3.2c), os perfis de DTGA dos precursores óxidos Al-Co-Cu com relações Co/Cu iguais a 2,1 e 0,5 sugerem que os respectivos picos com mínimos a 267°C (Figura 24b), 256°C (Figura 24c) e 242°C (Figura 24d) devem corresponder à redução da fase Co_3O_4 . Assim, enquanto um aumento no teor de Cu facilita a redução da fase Co_3O_4 (temperatura do pico diminui), por sua vez, um aumento do teor de Co (Figura 24d→b) facilitaria a redução do Cu, ou seja, da fase CuO (picos DTGA com mínimos a 274 , 237 e 202°C). Este efeito promotor do Co sobre a redutibilidade do Cu, deduzido a partir dos perfis de TGA, não pode ser observado nos perfis de TPR.

c) Efeito da combinação do cobre e do sódio sobre a redução das fases óxidas.

Quando Co, Cu e Na são associados, os efeitos de cada promotor sobre a redução das fases óxidas se combinam. Em particular, observa-se claramente os efeitos do teor em alcalino sobre as fases cobalto e cobre:

- Para baixos teores em Na (Figura 25b) os picos de redução do Co_3O_4 e do CuO na ausência de Na (Figura 25a) aparecem ligeiramente deslocados para temperaturas mais baixas, o mesmo ocorrendo com a fase CoAl_2O_4 , revelando que um teor de 1% de Na facilita a redução de todas as fases óxidas, efeito este imperceptível nos perfis TPR (Figura 25a'-b').

- Para elevados teores em Na (Figura 25c) os picos de redução do CoAl_2O_4 para até 1% de Na (Figura 25a-b) são deslocados na direção de temperaturas ainda mais baixas, aparecendo nitidamente neste caso os picos de redução dos cátions cobalto em posição octaédrica e tetraédrica na espinela CoAl_2O_4 . Por outro lado, a redução das fases CuO e Co_3O_4 ocorre a temperaturas mais altas, de maneira mais marcante no caso da fase CuO , cujo pico DTGA com mínimo a 220°C para 1% em Na (Figura 23b) passa a 291°C com 4% em Na (Figura 25c), o que sugere um recobrimento preferencial da fase CuO pelo alcalino. Este efeito inibidor de um elevado teor de Na também aparece de maneira mais evidente nos perfis DTGA, e pode ser devido a um efeito de recobrimento do óxido pelo alcalino, dificultando o acesso do gás redutor.

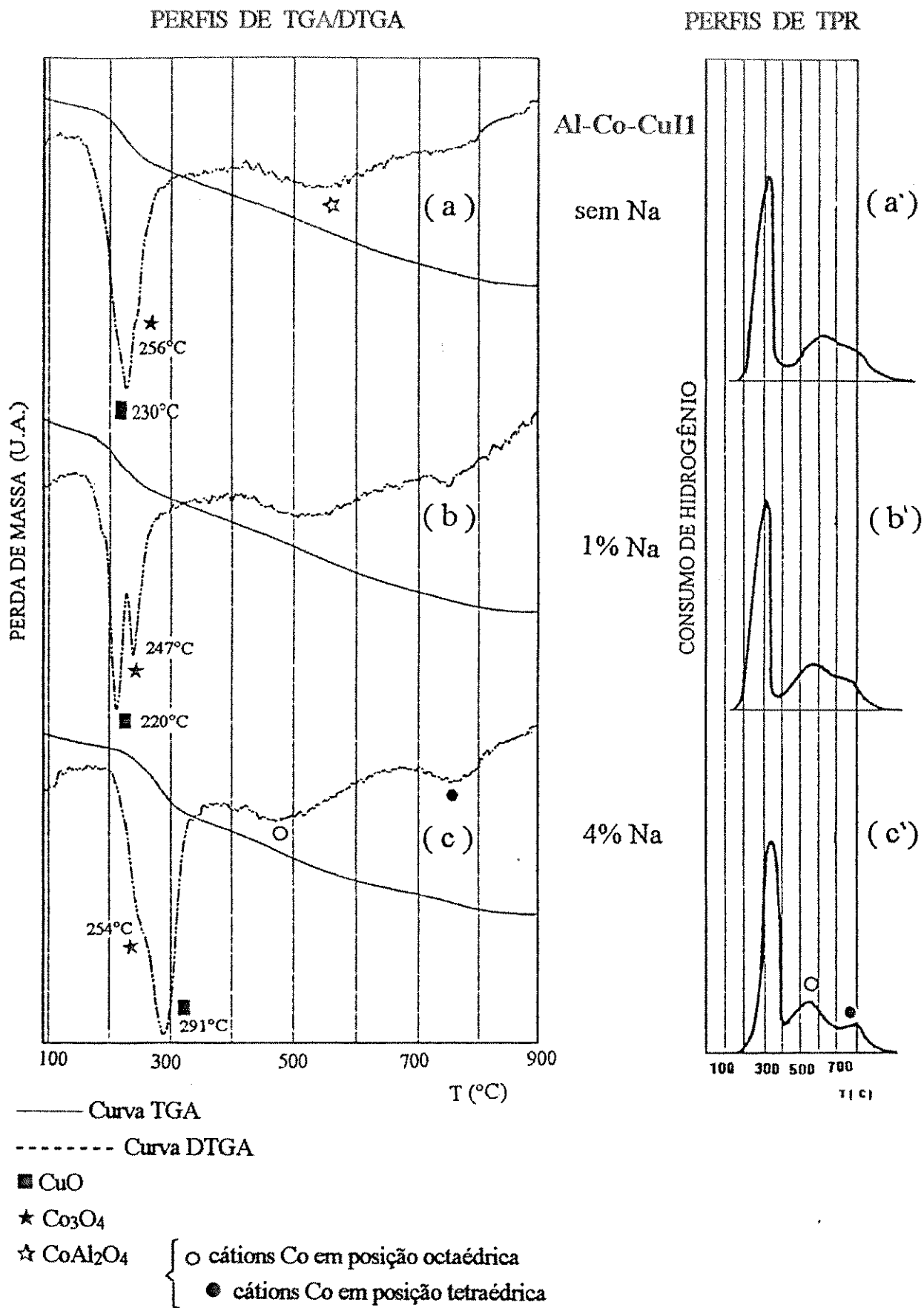


Figura 25 - Curva de TGA/DTGA e de TPR da redução dos precursores óxidos Al-Co-CuI1 alcalinizados.

3.2 - Caracterização do catalisador modelo preparado

O objetivo deste estudo é avaliar a metodologia adotada neste trabalho para a preparação de catalisadores mássicos modelo Al-Co-Cu (vide §2.1.2). Para isto, os resultados da caracterização físico-química do catalisador preparado, apresentados a seguir, serão comparados aos do catalisador industrial de referência Al-Co-CuI1 não alcalinizado.

3.2.1 - Composição química, área BET e DRX

Os resultados da análise química e da área BET do precursor óxido preparado (sistema Al-Co-CuP) são apresentados na Tabela 5, juntamente com os respectivos valores obtidos para o sistema Al-Co-CuI1 (8).

Tabela 5 - Composição química e área BET dos precursores óxidos preparado (Al-Co-CuP) e industrial de referência (Al-Co-CuI1).

Catalisador	<u>%mássica do metal</u>				<u>razão mássica</u>		área BET (m ² /g)
	Al	Co	Cu	Na	Co/Cu	(Co+Cu)/Al	
Al-Co-CuI1	27	15	16	-	0,94	1,1	210
Al-Co-CuP	24	15	19	0,05	0,79	1,4	190

Comparando-se a composição dos dois precursores óxidos, observa-se que o sólido preparado apresenta um teor de Al um pouco menor, enquanto o seu teor de Cu é ligeiramente mais elevado. Com relação à composição química do catalisador preparado, verifica-se o seu baixo teor em sódio residual (0,05%), o que revela a eficácia do procedimento empregado na lavagem do coprecipitado.

A área superficial específica obtida para o precursor óxido preparado é de 190 m²/g, valor este próximo de 210m²/g para o sistema Al-Co-CuI1. Uma área B.E.T. um pouco maior para o sólido industrial pode ser resultante do pré-tratamento a vácuo realizado naquele caso (29).

O difratograma de raios-x obtido com o precursor óxido preparado é comparado ao do precursor de referência industrial (8) na Figura 26.

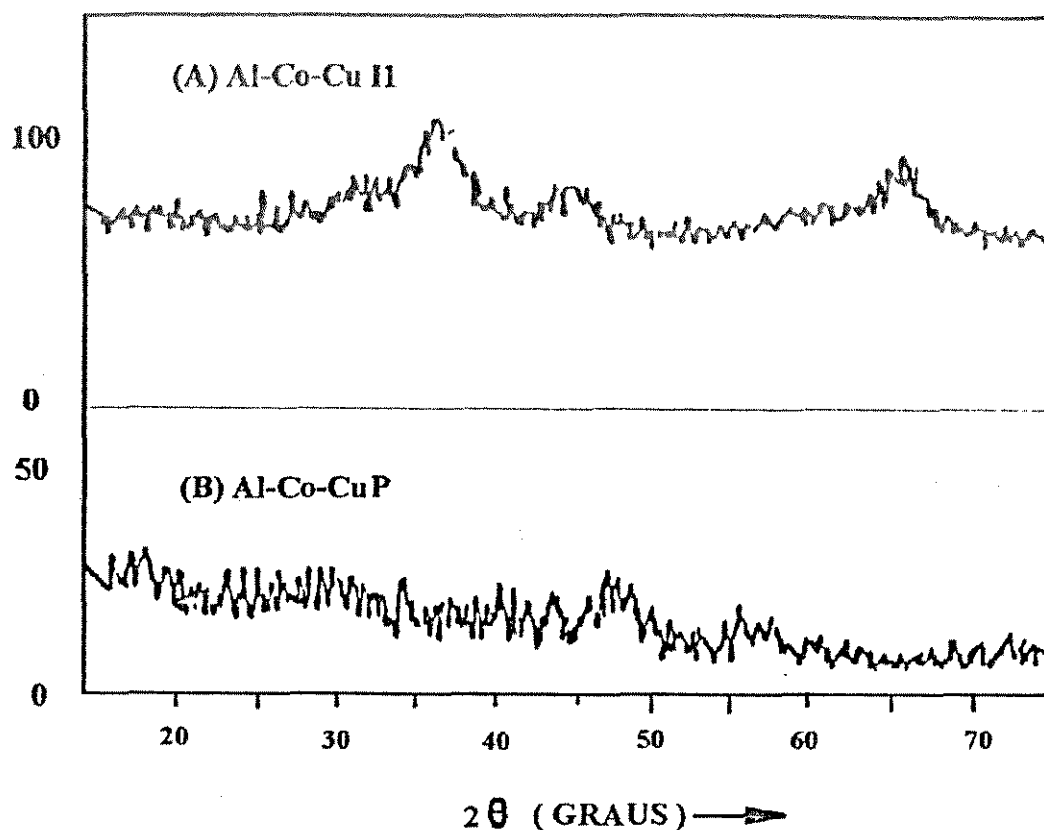


Figura 26 - Difratoograma de raios-x dos precursores óxidos.

Assim como no caso do sólido industrial (Figura 24a), as raias muito largas e pouco intensas do difratograma do sólido preparado (Figura 24b) impedem a identificação das fases óxidas presentes. No entanto, esta ausência de estruturas definidas e cristalizadas (caráter amorfo do sólido) são interpretadas como uma indicação de uma boa dispersão dos óxidos mistos de Co e Cu presentes nos precursores óxidos. Tal situação seria favorável à formação da fase bimetálica CoCu (liga metálica de superfície) durante o processo de ativação dos catalisadores (39). Por sua vez, conforme exposto no §1.3.4, a liga CoCu de superfície é considerada como sendo o sítio ativo para a formação de álcoois superiores (29).

3.2.2 - Estudo da etapa de calcinação

Os perfis de TGA/DTGA, obtidos no estudo da calcinação dos precursores hidratados Al-Co-CuII e Al-Co-CuP (Figura 27 e ANEXO III), sugerem a presença do mesmo tipo de fases em ambos os sólidos. Segundo o exposto nos §1.3.2, os precursores hidratados do tipo Al-Co-Cu apresentam uma fase do tipo hidrotalcita, $[(Co,Cu)_6Al_2(OH)_2]_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, que se decompõe sob ação térmica levando à formação de óxidos metálicos. A perda de massa total ao final do experimento é de 35% para os dois sistemas analisados.

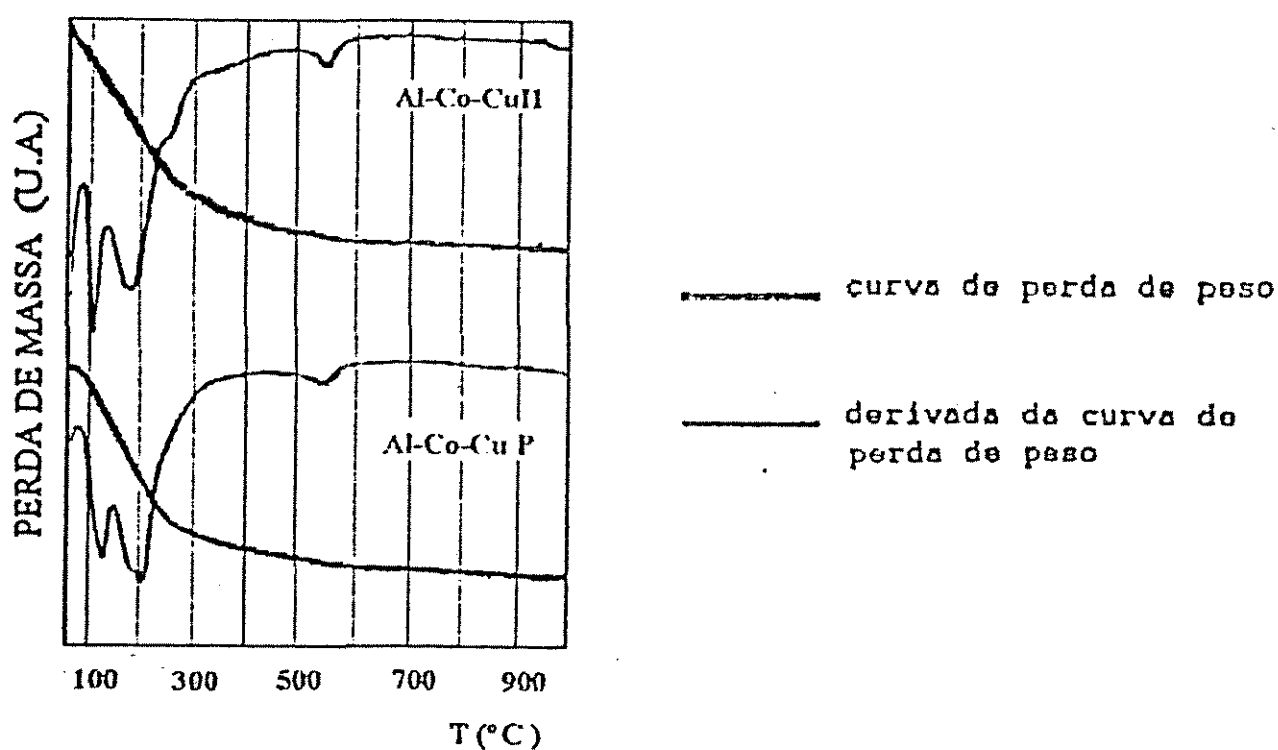


Figura 27 - Curvas de TGA/DTGA da calcinação em ar dos precursores hidratados.

3.2.3 - Estudo da redução das fases óxidas

A Figura 28 reúne os perfis de TGA/DTGA da redução dos precursores óxidos Al-Co-CuI, Al-Co-CuP e Al-Co-CuI2.

Nos três casos observa-se um pico intenso e bem definido na curva DTGA, com mínimo em torno de 250°C, atribuído à redução das fases CuO e Co₃O₄. Nota-se também, para todos os sistemas, um pico bem largo na região de temperaturas mais elevadas, associado à redução da fase CoAl₂O₄ (29). Dentre os perfis de TGA obtidos, o perfil do sólido preparado (Figura 28b) se aproxima mais do sólido industrial de referência (Figura 28a).

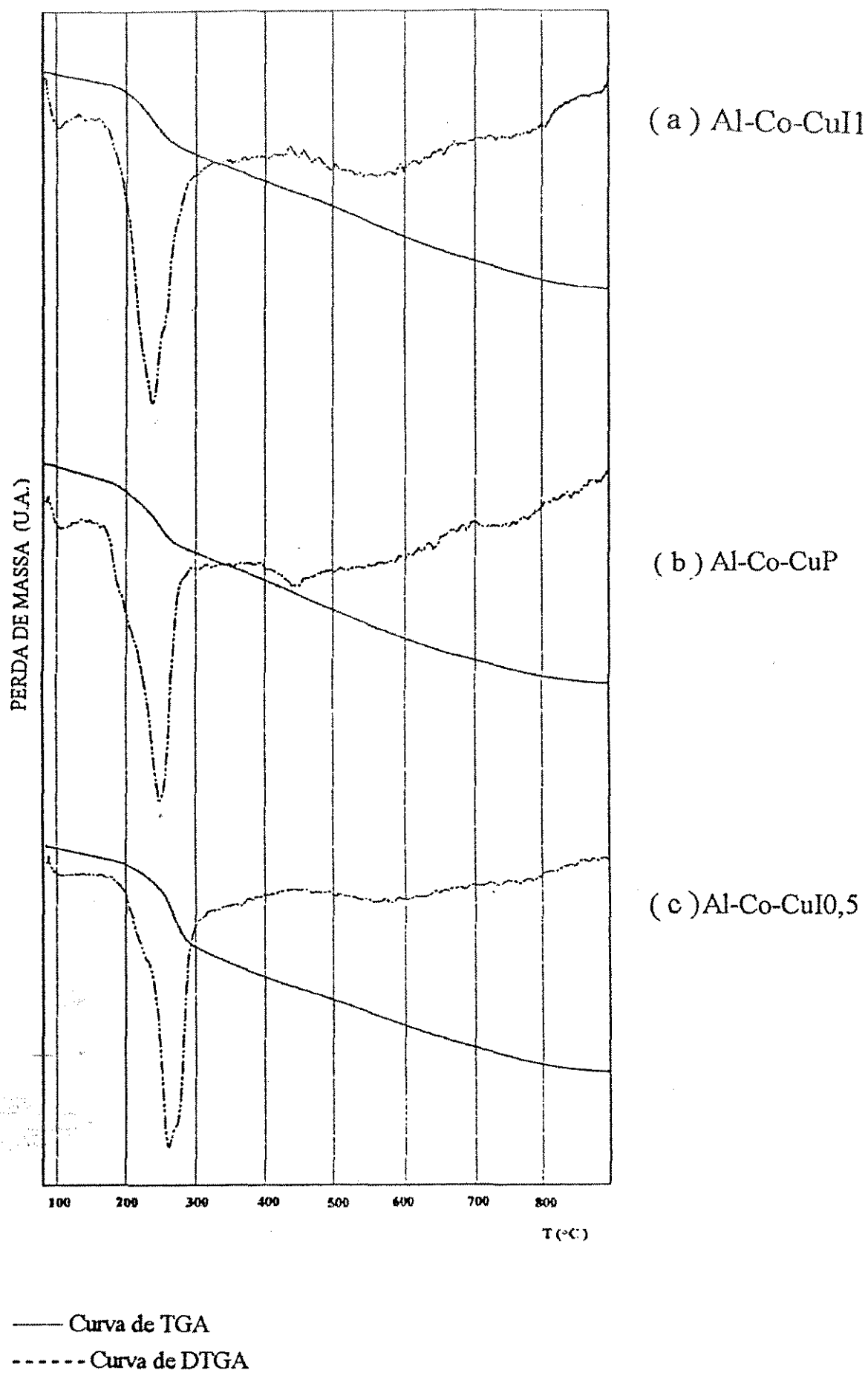


Figura 28 - Curvas de TGA/DTGA da redução dos precursores óxidos.

A caracterização através da técnica de TPR confirma a semelhança entre os perfis de redução dos catalisadores comparados (Figura 29a e 29b), já observada por TGA. No caso dos perfis de TPR, porém, o pico único de redução das fases Co_3O_4 e CuO apresenta o seu máximo em torno de 320°C , enquanto nos perfis de TGA (Figura 28) o valor correspondente é de cerca de 250°C . Esta diferença pode estar relacionada à utilização de uma massa maior de precursor nos ensaios de TPR (30 mg), em relação aos de TGA (10mg).

Os perfis de quimissorção dos catalisadores Al-Co-CuI1 e Al-Cu-CoP (Figuras 29a' e 29b') são também muito assemelhados. O número de picos observados e as suas intensidades indicam, respectivamente, a presença de três tipos de sítios de quimissorção de H_2 em ambos os sistemas, e áreas metálicas (dispersões) próximas.

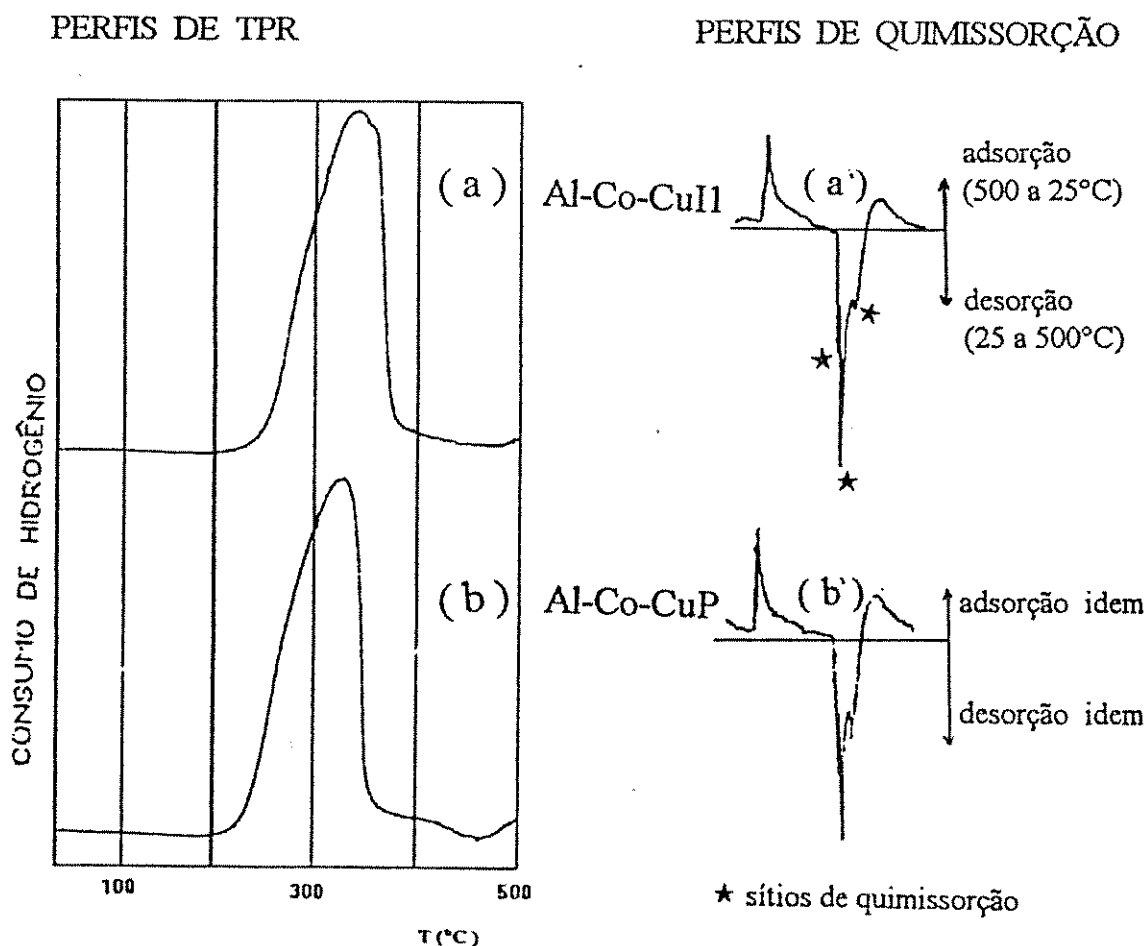


Figura 29 - Perfis de TPR e de quimissorção dos precursores óxidos.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho teve como objetivos principais a avaliação da utilidade da técnica de análise termogravimétrica (TGA), para o estudo de catalisadores mássicos Al-Co-Cu, e o estabelecimento de uma metodologia para a preparação destes sistemas catalíticos modelo.

A partir dos resultados obtidos através da caracterização por TGA dos precursores hidratados industriais (etapa de calcinação), pode-se concluir que não há uma influência significativa da atmosfera de tratamento (ar ou N₂) sobre os perfis de calcinação, o que sugere que tanto a calcinação em ar quanto em N₂ levaria à formação do mesmo tipo de precursor óxido. Para ambas as atmosferas de calcinação estudadas, verifica-se ainda que a adição de Cu ao sistema Al-Co modifica consideravelmente o perfil de calcinação, o que pode ser uma indicação de que as fases do tipo hidrotalcita presentes nos sistemas Al-Co e Al-Co-Cu apresentam morfologias diferentes. Com base nesta hipótese, poder-se-ia de certa forma explicar a presença das fases óxidas cristalinas no precursor óxido Al-Co (Co₃O₄ e CoAl₂O₄), enquanto que um caráter amorfo é observado para os sistemas Al-Co-Cu.

Os estudos realizados por TGA, sobre a redução das fases óxidas presentes nos precursores (etapa de ativação), evidenciam a importância da utilização desta técnica para tal finalidade. Com efeito, os perfis de redução obtidos por gravimetria permitem observar todos os eventos presentes nos respectivos perfis de TPR. Além disto, no caso particular dos sistemas Al-Co-Cu, os perfis de DTGA apresentam picos com uma definição superior aos dos perfis de TPR. Em termos dos efeitos da presença de Co, Cu e Na sobre a redução das fases óxidas presentes nos precursores, os resultados deste trabalho trazem à luz algumas novas informações, possibilitando formular as seguintes proposições :

- No caso do sistema Al-Cu, a redução da fase CuAl₂O₄ se dá a temperaturas elevadas (acima de 800°C), enquanto a fase CuO se reduz em duas etapas (entre 300-400°C).
- A adição de até 7% de Na ao sistema Al-Co facilita a redução de todas as fases óxidas presentes (Co₃O₄ e CoAl₂O₄: cátion Co em posições octaédricas e tetraédricas na espinéla). O efeito promotor do alcalino sobre a redutibilidade do Co é proporcional ao teor de Na.
- No caso dos sistemas Al-Co-Cu, o aumento do teor de Cu inibe a formação da espinela CoAl₂O₄, e com o aumento do teor de Co a redução da fase CuO é facilitada.
- A associação de Cu e Na aos sistemas à base de Co (Al-Co-Cu + alcalino), observa-se principalmente os efeitos específicos do alcalino: enquanto a adição de até 1% de Na facilita a redução de todas as fases óxidas presentes, teores mais elevados de alcalino (4%) dificultam a redução das fases mistas CuO e Co₃O₄.

Pelo exposto, poder-se-ia dizer que um teor elevado em Cu nos sistemas Al-Co-Cu é interessante à medida que isto impede a formação da fase CoAl₂O₄, a qual aparentemente não tem um papel catalítico na síntese de C₂+OH, obtendo-se assim um melhor aproveitamento do Co na formação da fase mista Co₃O₄ + CuO (formação da liga CoCu). Quanto ao Na, a adição de baixos teores de alcalino (1%) seria o mais adequado, no sentido de promover a redução da fase mista.

Dos resultados obtidos através da caracterização do sólido Al-Co-Cu preparado, conclui-se que as condições de preparação adotadas conduzem a um catalisador com propriedades físico-químicas muito semelhantes às do catalisador modelo industrial de referência, conforme resumo apresentado no quadro comparativo seguinte:

Características Físico-químicas (técnica empregada)	Catalisador industrial de referência (Al-Co-CuI)	Catalisador preparado (Al-Co-CuP)
Composição (absorção atômica)	27% Al 15% Co 16% Cu	24% Al 15% Co 19% Cu
Área BET [m ² /g] (adsorção N ₂)	210	190
Cristalinidade do precursor óxido (DRX)	Carater amorfo	idem
Fases no precursor hidratado (DTGA/TPR)	fase do tipo hidrotalcita (3 picos DTGA)	idem
Fases no precursor óxido (DTGA/TPR)	CuO, Co ₃ O ₄ e CoAl ₂ O ₄	idem
Quimissorção de H ₂ (TPR)	3 sítios de quimissorção de H ₂	idem (mesma área metálica do industrial)

Contudo, somente através de testes catalíticos na reação de hidrogenação do CO poder-se-á chegar a uma conclusão exata sobre o desempenho do sistema preparado (produtividade em C₂+OH).

A fim de que se possa avançar no conhecimento a respeito dos catalisadores mássicos do tipo IFP, sugere-se a realização de estudos adicionais envolvendo os seguintes aspectos:

1º) Testes catalíticos comparativos (entre sistemas industrial de referência e preparado) na reação de hidrogenação do CO, para avaliar a produtividade, estabilidade e regeneração dos catalisadores.

2º) Preparação e caracterização físico-química de sistemas mássicos Al-Co-Cu-Zn + Na com teores variados em promotores Zn e Na, a fim de observar os efeitos da associação de tais promotores sobre a morfologia e o desempenho catalítico.

3º) Utilização de outros promotores alcalinos, comopor exemplo Li, K, Cs, etc..

4º) Substituição do Co por outros metais do grupo VII (Ni ou Fe), os quais também são capazes de dissociar a ligação C=O, com a vantagem de serem menos tóxicos que o cobalto.

5º) Aplicação da espectroscopia de infravermelho da adsorção do CO, para verificar os efeitos introduzidos pela presença de alcalinos diferentes sobre a liga metálica de superfície CoCu ou, eventualmente, NiCu.

6º) Estudos sobre a influência das variáveis de coprecipitação (pH, temperatura, concentração dos metais e do agente precipitante, tempo de residência, etc.) sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores.

BIBLIOGRAFIA

1. HAGGIN, J., Chem. & Eng. News, 25 (1989)
2. COURTY, P., DURAND, D., FREUND, E e SURGIER, A., J. Mol. Cat., 17, 241 (1982)
3. JENKINS, J. W. , McNICOL, B.D. e ROBERSON, S. D. , Chemtech, may (1977)
4. COBO, A.J. G., Tese de Doutorado, Université Claude Berdard - Lyon - França (1990)
5. LEE, G.v.d. e V. PONEC, Catal. Rev. - Sci. Eng., 29, (283), 183 (1987)
6. COSTA, L. C., Catal. Rev. - Sci. Eng. , 25 , 325 (1983)
7. - SNEEDEN, R. P. A. - " Actualité Chimique", 1 , 31 (1979)
- BAHRMANN, H. e CORNILS, B. , "New Synthesis with carbon monoxide", 147(1980)
8. DALMON, J.A., CHAUMETTE, P. e MIRODATOS, C. , Catalysis Today , 15(1), 101(1992)
9. HINDERMANN, J.P., RAZZAGNI, A., BREAUT, R., KIEFFER, R. e KIENNEMANN, A., React. Kinet. Catal. Lett., 26 (Nº 3-4), 221 (1984)
10. M. ICHIKAWA, Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (8), 2268 (1978).
11. KLIER, K., Catalysis Today, 15, 361(1992)
12. QUARDERE, G. J. e COCHRAN, G.A. , (Dow Quimical), EP - 0119609 - A1, (1984)
13. COURTY, Ph ; DURAND, D.; GUIBET, J.-C. , Revue de L'institut du Pétrole, vol. 42, n 2, mars-avril(1987)
14. BAKER, J. E., BURCH, R. e GOLUNSKI, S. E. , Applied Catalysis, 53, 279(1989)

15. FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, pg49, (1990)
16. BAKER, J. E.; BURCH, R. HIBBLE, S. J. e LOADER, P. K., *Applied Catalysis*, 65, 281(1990)
17. GRANDVALLET, P., Tese de Doutorado, Strasbourg - França(1985)
18. COURTY, P. e MARCILLY, C., *Revue de l'IFP.*, 33, nº 1, 83 (1978)
19. COURTY, P. e MARCILLY, C. "3rd Int. Symp. on Preparation of Catalysts", Louvain - La Neuve(1982)
20. CHAUMENETTE, P et alli, GB Patent 2158730 (1985)
21. BAILLIARD-LETOURNEL, R. M., COBO, A. J. G., MIRODATOS, C., PRIMET, M. e DALMON, J. A., *Catalysis Letters*, 2, 149(1989)
22. MARCHI, A. J., - Tese de Doutorado, Universidad del Litoral - Santa Fé Argentina(1988)
23. MARCHI, A. J., DI COSIMO, J. I. e APESTEGUÍA, C. R. - *Catalysis Today*, 15, 383(1992)
24. REICHELE, W. T., *J. of Catalysis*, 94, 547 (1985)
25. TAYLOR, H. F. W., *Mineralogical Magazine*, 39, nº 304 dec. (1973)
26. CAVANI, F., TRIFIRÒ, F. e VACCARI, A., *Catalysis Today*, 11, nº 2, 2dec. (1991)
27. MIYATA, S., - *Clays and Clay Minerals*, 23, 369 (1975)
28. COBO, A. J. G., CHAUMETTE, P., DALMON, J. A., PRIMET, M. e MIRODATOS, C., 12th Ibero-American Symposium on Catalysis, IBP, Rio de Janeiro - RJ, 2, 377(1990).
29. COBO, A. J. G., DALMON, J. A. e MIRODATOS, C., 7º Seminário Brasileiro de Catálise, IBP, Gramado - RS, 1, 346(1993).

30. LAPIDUS, A. K., KAZANSKIĬ, V., BOROVKOV, V., ZAITSEV, A.,
RATHOUSKY, J., ZUKAL, A. e JANCAÁLKOVÁ, Applied Catalysis,
73, 65 (1991)
31. SACHTLER, W. M. H., 8th Int. Congr. Catal., Berlin, 1, 151
(1984)
32. SHAPIRO, L. e BRANNOCK, W., Rapid analysis of silicate, carbonate
and phosphate rocks., U.S. GEOL. Survey Bull. , 1144-A, 56p. (1962)
33. Manual do Fabricante: Medidor de área superficial modelo C.G. 2000,
Instrumentos Científicos C.G. Ltda.
34. CLIVE W., Analytical Chemistry by Open - X Ray Methods Learning,
29(1987)
35. HURST, N. W.; GENTRY, S. J. e JONES, A. , Catalysis Rev. Sci. Eng.,
24(2), 233(1982)
36. BAILLIARD- LETOURNEL, R. M., Tese de Doutorado, Lyon-
França(1989)
37. - DANIELS, T. C., Thermal Analysis, John Wiley & Sons, 28(1973)
- JAMES W. D., KENNETH, H.T., Analytical Chemistry by Open Learning -
Thermal Methods, 40(1987)
38. EARNEST, C. M. , Analytical Chemistry, 56, 1471A(1984)
39. MARCHI, A.J. , DI COSMIO, J.I. e APESTEGUIA, A.R., Proceed - 9th
Int. Congr. Cat., Calgary, 2, 529 (1988).

ANEXOS

ANEXO I

Cálculos para a preparação do catalisador Al-Co-Cu

a) Valor máximo de Na na solução de Na_2CO_3 sugerido pelo IFP: 2atgNa/l

$$\text{logo se: } 0,5\text{M} = 0,5\text{mol} \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{litro}} \cdot \frac{2\text{atgNa}}{\text{molNa}_2\text{CO}_3} = 1\text{atgNa / litro} < 2\text{atgNa/litro}$$

b) Valor total máximo de metais na solução de nitratos sugerido pelo I.F.P.:
1atgM/l

$$\text{logo se: } 0,8\text{M} = [\text{xCo(NO}_3)_2 + \text{yCu(NO}_3)_2 + \text{zAl(NO}_3)_3] \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

b.1) Relação mássica Al/Co desejada:

$$\frac{27\text{gAl}}{15\text{gCo}} = \frac{27/27 \text{ atgAl}}{15/58,9 \text{ atgCo}} \cdot \frac{1\text{atgCo}}{1\text{molCo(NO}_3)_2} \cdot \frac{1\text{molAl(NO}_3)_3}{1\text{atgAl}} = 3,93 \frac{\text{molesAl(NO}_3)_3}{\text{molCo(NO}_3)_3}$$

b.2) Relação mássica Cu/Co desejada:

$$\frac{16\text{gCu}}{15\text{gCo}} = \frac{16/63,5 \text{ atgCu}}{15/58,9 \text{ atgCo}} \cdot \frac{1\text{atgCo}}{1\text{molCo(NO}_3)_2} \cdot \frac{1\text{molCu(NO}_3)_2}{1\text{atgCu}} = 0,989 \frac{\text{molesCu(NO}_3)_2}{\text{molesCo(NO}_3)_3}$$

para $\underline{x}$ moles de $\text{Co(NO}_3)_2$ litro $\rightarrow 3,93 \underline{x}$ moles de $\text{Al(NO}_3)_3$ /litro

para $\underline{x}$ moles de $\text{Co(NO}_3)_2$ /litro $\rightarrow 0,989 \underline{x}$ moles $\text{Cu(NO}_3)_2$ /litro

$$\text{x} + 3,93\text{x} + 0,989\text{x} = 0,8 \Rightarrow \text{x} = 0,135 \text{ molesCo(NO}_3)_2/\text{litro de solução}$$

$$\text{z} = 3,93 \cdot 0,135 = 0,531 \text{ molesAl(NO}_3)_3/\text{litro de solução}$$

$$\text{y} = 0,989 \cdot 0,135 = 0,134 \text{ molesCu(NO}_3)_2/\text{litro de solução}$$

b.3) Cálculo do teor de cada metal na solução de nitratos

$$0,135 \frac{\text{molesCo(NO}_3)_2}{\text{litro}} \cdot \frac{1\text{atgCo}}{\text{molCo(NO}_3)_2} = 0,135 \text{atgCo / litro}$$

$$0,134 \frac{\text{molesCu(NO}_3)_2}{\text{litro}} \cdot \frac{1\text{atgCu}}{1\text{molCu(NO}_3)_2} = 0,134 \text{atgCu / litro}$$

$$0,531 \frac{\text{molesAl(NO}_3)_3}{\text{litro}} \cdot \frac{1\text{atgAl}}{1\text{molAl(NO}_3)_3} = 0,531 \text{atgAl / litro}$$

ANEXO II

Estudos preliminares com o equipamento de análise termogravimétrica

a) Curva de calibração do equipamento de análise termogravimétrica (TGA)

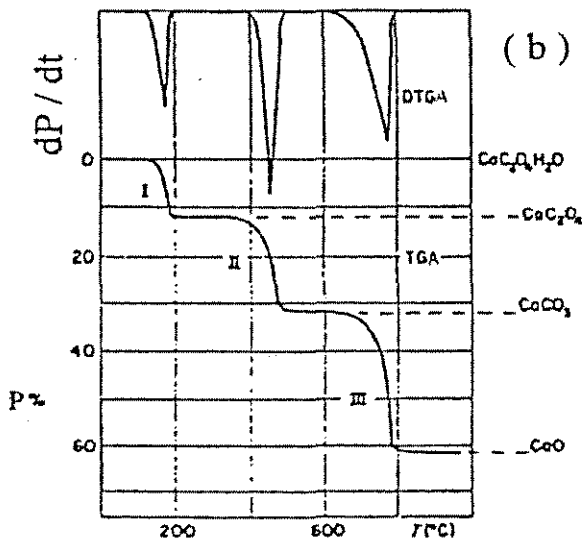
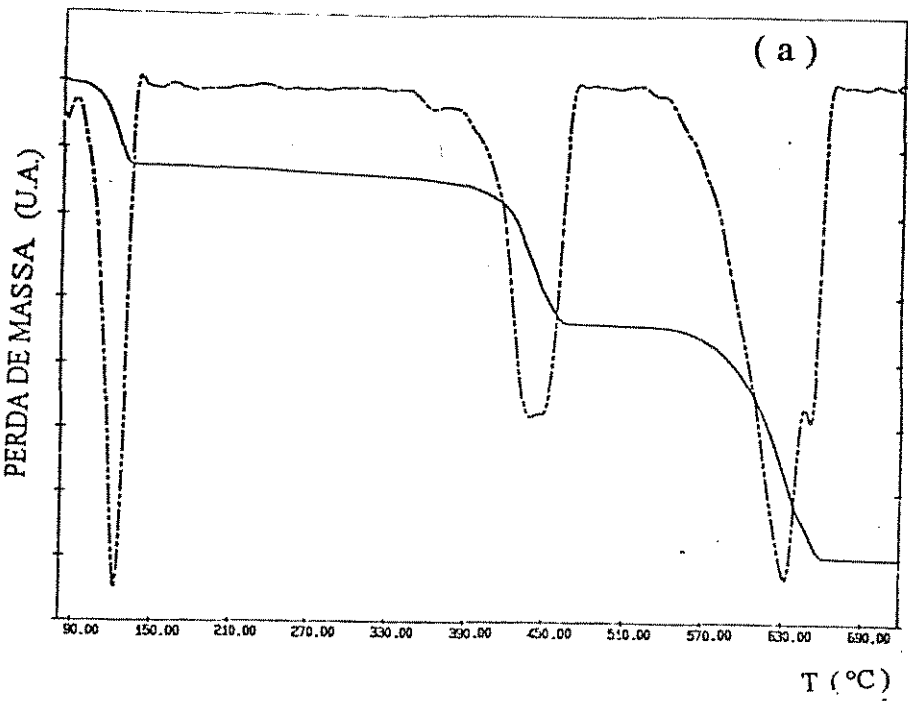


Figura II1 - Curva de TGA/DTGA para o oxalato de cálcio $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) equipamento utilizado e (b) literatura.

4) Valor total do teor de metais na solução de nitratos:

$$0,135 \text{atgCo/l} + 0,134 \text{atgCu/l} + 0,531 \text{atgAl/l} = 0,8 \text{atgM/l} < 1 \text{atgM/l}$$

c) Cálculos das concentrações de nitratos e carbonatos hidratados

$$0,135 \frac{\text{atgCo}}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{molCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{atgCo}} \cdot \frac{290,9 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{molCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{39,27 \text{gCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{litro de solução}}$$

$$0,134 \frac{\text{atgCu}}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{molCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{atgCu}} \cdot \frac{241,5 \text{gCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{molCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{32,36 \text{gCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{litro de solução}}$$

$$0,531 \frac{\text{atgAl}}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{molAl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{atgAl}} \cdot \frac{375 \text{gAl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{molAl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = \frac{199,13 \text{gAl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{litro de solução}}$$

$$\frac{1 \text{atgNa}}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{molNa}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2 \text{atgNa}} \cdot \frac{124 \text{gNa}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{molNa}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{62,0 \text{gNa}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{litro de solução}}$$

b) Influência da taxa de aquecimento sobre os perfis de TGA.

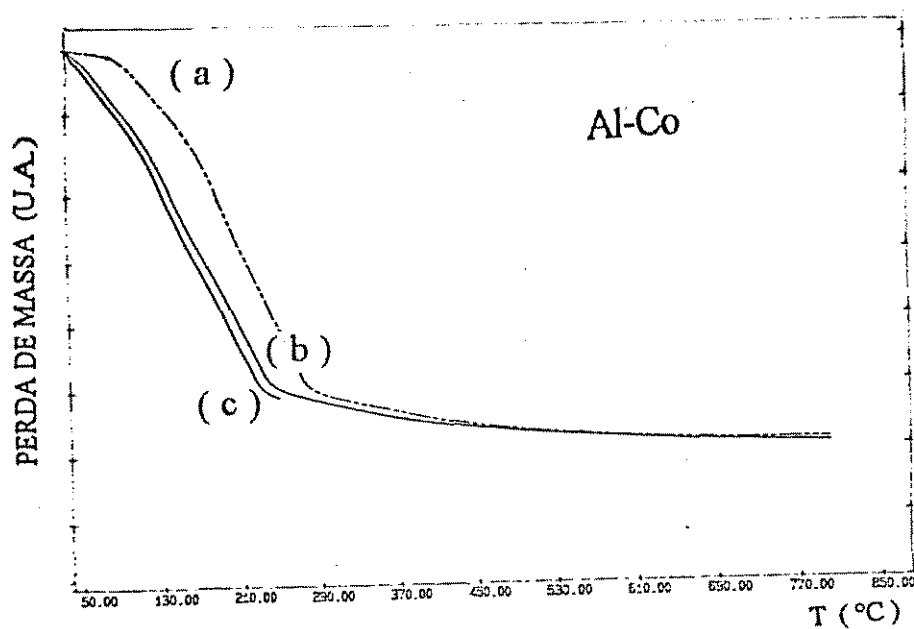


Figura II2 - Curva de TGA/DTGA do precursor hidratado industrial Al-Co: (a) 10°C/min e (b) 5°C/min e (c) 2°C/min.

Conclusão: Verifica-se uma diferença significativa entre as taxas de 10°C/min e 5°C/min, enquanto a curva com taxa de 5°C/min é muito próxima à curva para 2°C/min. Decidiu-se, então, adotar uma taxa de 5°C/min em todos os experimentos.

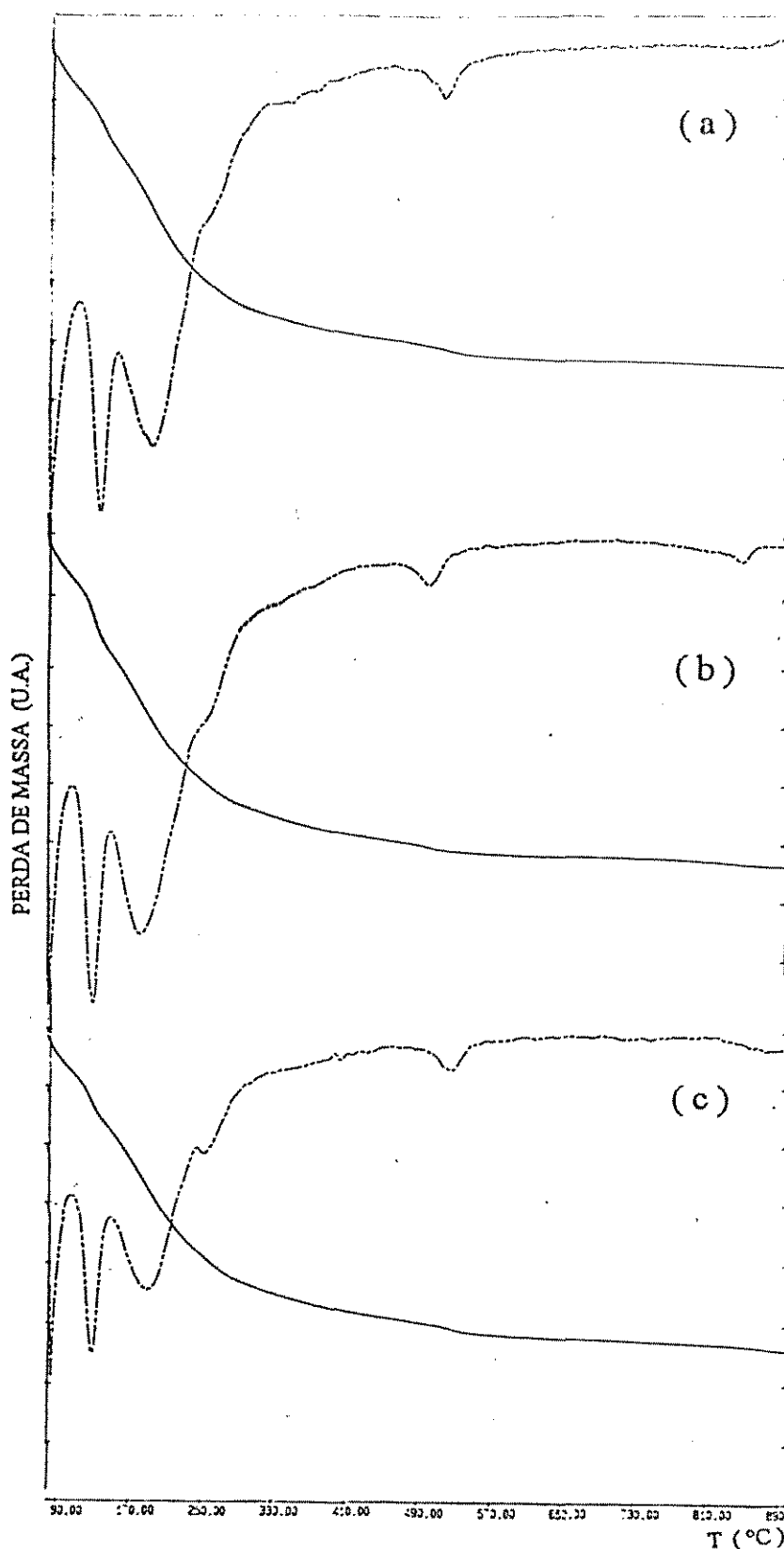


Figura II3 - Curva de TGA/DTGA da calcinação do precursor hidratado Al-Co-CuII
(a) 15mg (b) 10mg (c) 5mg.

Conclusão: A curva com uma massa de 10mg apresenta uma melhor definição da DTGA em relação à de 15mg. Por razões operacionais, decidiu-se utilizar uma massa de 10mg, a de 5mg.

ANEXO III

Curvas de TGA/DTGA da calcinação dos precursores hidratados

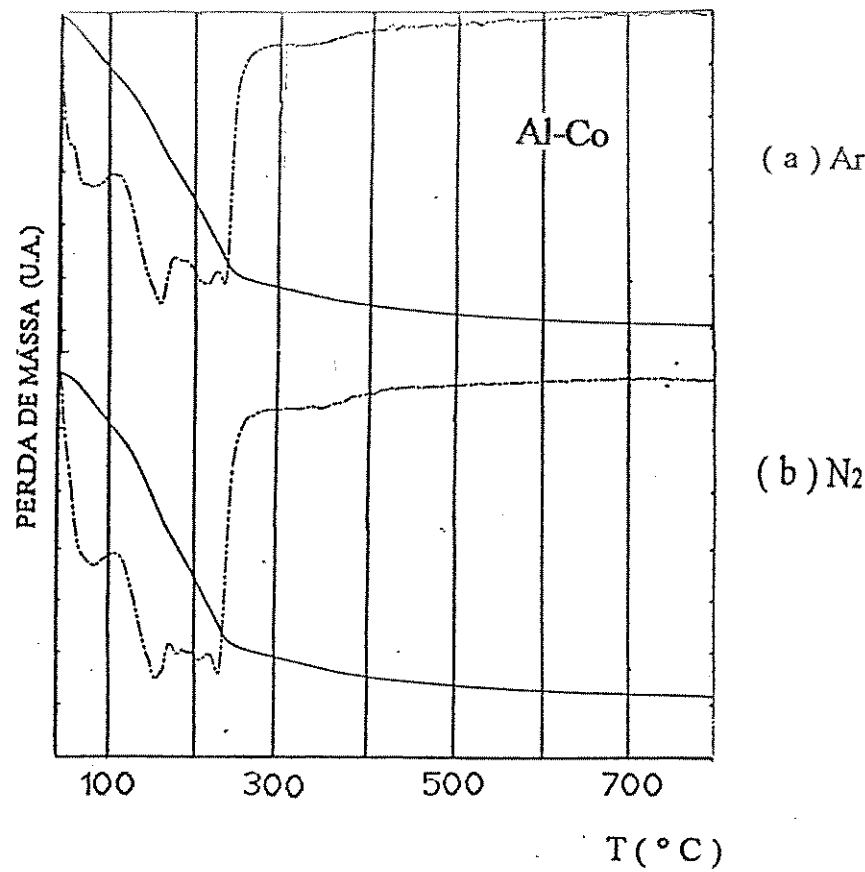


Figura III.1 - Curvas de TGA/DTGA da calcinação do precursor hidratado industrial Al-Co.

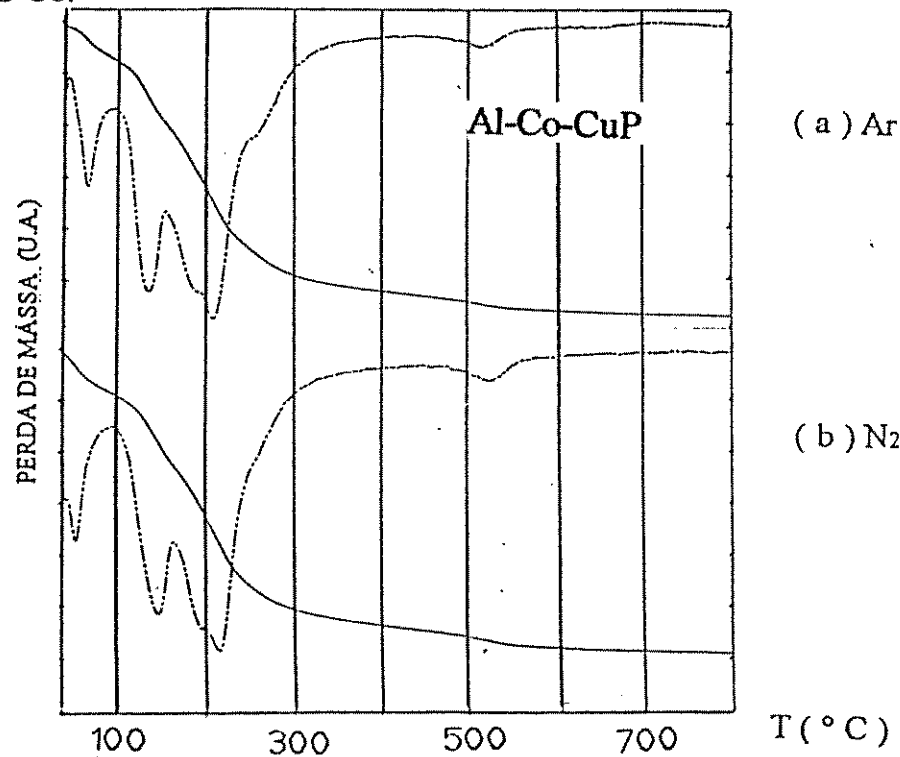


Figura III.2 - Curvas de TGA/DTGA da calcinação do precursor hidratado Al-Co-CuP.