

**Desenvolvimento de Catalisadores Mássicos  
de Alumínio, Níquel e Cobre para a Síntese  
de Álcoois Superiores**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
Sistemas de Processos Químicos e Informática

**“Desenvolvimento de Catalisadores Mássicos de Alumínio, Níquel e Cobre para a Síntese de Álcoois Superiores”**

Autor: Adriano Fachini

Orientadora: Profa. Dra. Elizabete Jordão

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

Março / 1995



513.0046

UNIVERSIDADE: BC  
UNICAMP  
F118d  
E.  
1.247.93  
4331.95  
D X  
R\$ 11,00  
08/06/95

CM-00071512-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

**F118d** Fachini, Adriano  
Desenvolvimento de catalisadores mássicos de alumínio, níquel e cobre para a síntese de álcoois superiores / Adriano Fachini. - - Campinas, SP: [ s.n. ], 1995.

Orientador: Elizabete Jordão.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores de níquel. 2. Catalisadores de cobre.  
3. Álcoois. I Jordão, Elizabete. II Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.  
III Título.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado apresentada pelo Sr. Adriano Fachini em 16 de março de 1995 e aprovada pela Banca Examinadora.

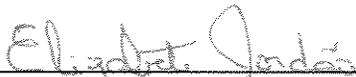


---

Profa. Dra. Elizabeth Jordão

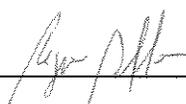
Orientadora

Tese defendida e aprovada em 16 de Março de 1995, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores :



---

Prof. Dra. Elizabete Jordão



---

Prof. Dra. Regina Buffon



---

Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

*À*

*E. A. de Campos e*

*V. L. E. de Matos*

**“Há, verdadeiramente, duas coisas diferentes :  
saber e crer que se sabe. A ciência consiste em  
saber; em crer que se sabe está a ignorância.”**

*Hipócrates*

## 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.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Elizabete Jordão pela amizade e dedicação na orientação da tese.

Ao Prof Dr. Mário de Jesus Mendes pelo apoio profissional e por sua participação na Banca Examinadora.

À Profa. Dra. Regina Buffon pelo interesse com o qual acompanhou o desenvolvimento deste trabalho e pela participação na Banca Examinadora.

Aos Prof. Dr. Osvaldo Luis Alves, Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem e Prof. Dr. Fernando Galembeck do Instituto de Química pela autorização do uso dos equipamentos de Difração de Raios-X, Medida de área superficial e Microscopia eletrônica de varredura.

Aos Técnicos Helena, Neusa e Wagner do Instituto de Química pelos serviços realizados.

Ao Prof. Dr. Antonio J. G. Cobo pela sugestão do tema de Tese.

Aos colegas do LDPC, em especial à Arislete Dantas de Aquino, pela amizade e ajuda durante a realização dos experimentos, em especial na realização dos testes cinéticos e Antonio Benedito da Silva.

A todos os colegas e funcionários da FEQ e IQ.

À CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

Aos meus amigos.

À minha mãe, que sempre me apoiou.

## SUMÁRIO

RESUMO _____	i
ABSTRACT _____	ii
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO _____	01
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
II.1 - Sínteses específicas de álcoois superiores _____	06
II.2 - Características termodinâmicas da reação _____	08
II.3 - Catalisadores do tipo IFP - Sistema AlCoCu _____	09
II.3.1 - <i>Descrição da preparação dos catalisadores</i> _____	10
II.3.2 - <i>Estrutura do precursor hidratado</i> _____	11
II.3.3 - <i>Identificação de fases nos precursores hidratados</i> _____	12
II.3.4 - <i>Influência do Cu e Na sobre a redução e dispersão do Co</i> _____	13
II.3.5 - <i>Estudo da interação Co-Cu através de FTIR</i> _____	13
II.3.6 - <i>Comportamento catalítico</i> _____	15
II.4 - Aspectos mecanísticos _____	17
II.5 - Sistema AlNiCu _____	19
II.5.1 - <i>Sistema NiCu</i> _____	19
II.5.2 - <i>Sistemas AlNi</i> _____	20
II.5.3 - <i>Formação de liga em sistemas Cu-Ni/SiO<sub>2</sub></i> _____	22

## CAPÍTULO III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - Preparação dos Catalisadores	
III.1.1 - Catalisadores preparados	26
III.1.2 - Reagentes Empregados	26
III.1.3 - Método de preparação	27
III.2 - Caracterização dos Catalisadores	29
III.2.1 - Técnicas de Análise Físico-Químicas	31
III.3 - Testes Catalíticos	
III.3.1 - Montagem experimental	37
III.3.2 - Ativação do Catalisador	39
III.3.3 - Teste Catalítico	39
III.3.4 - Análise dos Resultados	40

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Absorção Atômica	42
IV.2 - Área Específica Superficial (Método BET)	43
IV.3 - Difração de raios-X (XRD)	45
IV.4 - Redução à Temperatura Programada (TPR)	50
IV.5 - Análise Termogravimétrica (TGA)	
IV.5.1 - Calcinação dos Precursores hidratados	55
IV.5.2 - Redução dos Precursores calcinados	56
IV.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	61
IV.7 - Testes Catalíticos	62

## V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## APÊNDICE

Resultados Termogravimétricos \_\_\_\_\_76

## ANEXO

Análise Termodinâmica \_\_\_\_\_82

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um catalisador mássico à base de óxidos mistos de Alumínio, Níquel e Cobre com vistas à utilização em sínteses de álcoois superiores a partir de gás de síntese (CO/H<sub>2</sub>).

Para tanto foi realizado um estudo da preparação tendo por base patentes desenvolvidas pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) e outros trabalhos anteriormente desenvolvidos.

Os resultados experimentais obtidos para os sistemas AlNiCu demonstraram, através dos perfis de redução gravimétricos, a presença de uma liga Ni-Cu, confirmada pelos ensaios termogravimétricos.

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.

Os testes catalíticos, realizados a 250° C e 50 atm, com o sistema AlNiCu N mostraram um alta conversão a álcoois, particularmente a metanol, ao contrário do observado para o catalisador industrial, AlCoCu, que apresentou alta conversão a alcanos, especialmente a metano, nas mesmas condições reacionais.

## ABSTRACT

A new massic catalyst based upon Aluminum, Nickel and Copper oxides was prepared to be used in higher alcohol synthesis, by the same method previously developed by Institut Français du Pétrole (IFP), where Cobalt was used instead of Nickel in a commercial catalyst.

Results obtained by Atomic Absorption, Superficial Area Measurements and X-Ray Diffraction (XRD) showed that the nickel catalysts have physical properties similar to those found for the commercial catalyst.

The reducibility study was performed using Thermal Analysis Technics, as Thermogravimetric Analysis (TGA) and Temperature Programmed Reduction (TPR) and the analysis of reduction profiles indicated a decrease in the reduction temperature of catalysts from 600° C to 220° C when Copper was added to Al-Ni systems. This was caused due to the formation of a Ni-Cu alloy that enhances the reducible ability of the catalyst precursor.

The kinetic tests performed at 250° C and 50 atm for the AlNiCu N catalyst showed a high conversion rate to alcohols, particularly methanol, contrary to those obtained for the industrial catalyst, AlCoCu, where mainly alcanes have been obtained, under the same reaction conditions.

1

introdução

Existe atualmente uma preocupação a nível mundial pela busca de fontes alternativas de energia. Vários fatores como : as reservas escassas de petróleo, o aumento do preço de seus produtos derivados e problemas de contaminação ambiental provocados pela eliminação de compostos de Chumbo nos escapamentos dos automóveis, fazem com que a substituição parcial ou total dos combustíveis obtidos a partir do petróleo seja efetuada. A preferência pelos álcoois superiores não se deve apenas ao efeito nocivo dos antidetonantes à base de chumbo, mas principalmente à possibilidade de utilizá-los propriamente como combustíveis.

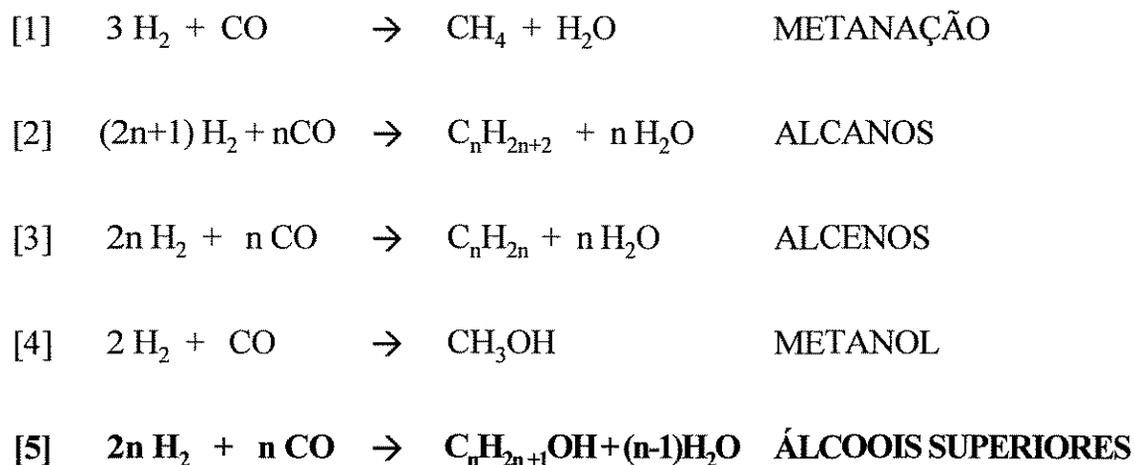
A utilização de compostos oxigenados (álcoois e éteres) como componentes na mistura com gasolina ou como combustíveis para automóveis, é possível devido ao alto número de octanas destes compostos, o que permite eliminar os aditivos à base de Pb geralmente adicionados à gasolina e que provocam sérios problemas de contaminação ambiental. Na prática, o uso de compostos oxigenados como combustíveis se limita a **Metanol, Etanol, MTBE e álcoois superiores (C<sub>1</sub>OH-C<sub>4</sub>OH)**.

LAUX (1977), a serviço da Vulcan Cincinatti Inc., determinou que a presença de álcoois superiores na gasolina proporciona uma melhoria quanto à volatilidade da mistura, tolerância à água e solubilidade em hidrocarbonetos, atuando ainda na melhoria do número de octanagem e aumento de volume dos combustíveis tradicionais.

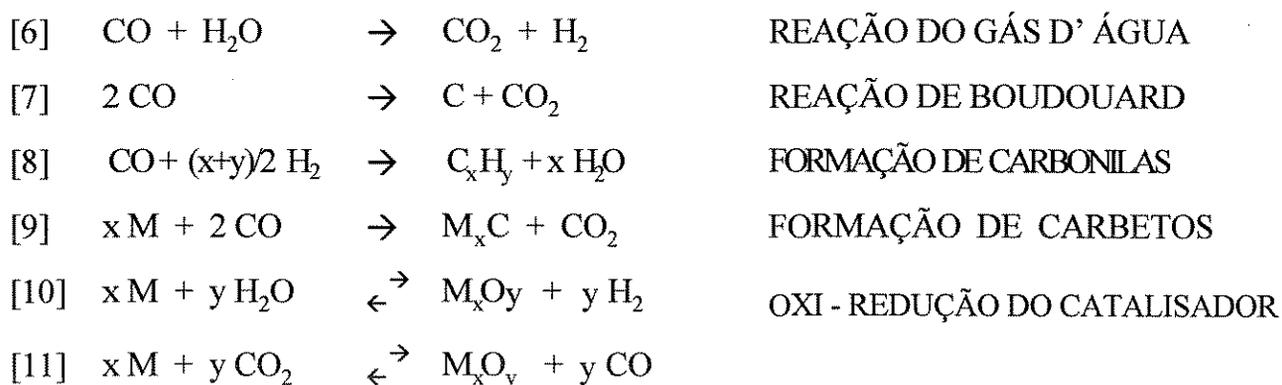
Neste sentido, vários trabalhos vêm sendo realizados de modo a se obter combustíveis alternativos ou ainda a aumentar o número de combustíveis tradicionalmente usados. Uma solução para este problema é a adição de compostos oxigenados à gasolina, os quais podem ser obtidos através do GÁS DE SÍNTESE.

O gás de síntese consiste numa mistura de CO e H<sub>2</sub> e pode ser utilizado diretamente como combustível ou como matéria prima para a síntese de diversos outros produtos.

A conversão catalítica do CO/H<sub>2</sub> pode conduzir simultaneamente à formação de álcoois superiores e outros compostos, de acordo com as condições de trabalho :



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



onde M representa a fase metálica do catalisador.

Para a obtenção de álcoois superiores a partir do gás de síntese, diversos sistemas catalíticos vêm sendo desenvolvidos, dentre os quais, os catalisadores do tipo mássico desenvolvidos pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP), à base de Alumínio, Cobalto e Cobre promovidos com um metal alcalino, apresentaram bons resultados quanto à atividade e seletividade. No entanto, estes catalisadores apresentam ainda algumas reações laterais que levam à formação de alcanos e alcenos.

Em vista disto, outros metais foram citados pelo IFP e alguns autores como possíveis substituintes ao Cobalto na preparação de catalisadores para a síntese de álcoois superiores, entre eles o Níquel, que apresenta como vantagens menor custo e toxicidade, o que torna o produto final bastante atraente do ponto de vista econômico e ambiental.

Apesar dos diversos trabalhos encontrados na literatura a respeito dos sistemas Al-Ni e Ni-Cu suportados, não foram encontrados estudos que tratassem do sistema AlNiCu em sua forma mássica. Desta forma, decidiu-se por realizar um estudo completo da preparação de catalisadores baseados no sistema AlNiCu e sua caracterização físico-química e cinética.

2

revisão

bibliográfica

Comprovada a capacidade de uso da mistura C<sub>1</sub>OH-C<sub>4</sub>OH como combustível de substituição, resta definir como deve-se efetuar a produção desta mistura de álcoois de maneira econômica e em quantidade potencialmente desejável. Uma possibilidade é a utilização de um processo convencional, a partir de olefinas, para obtenção dos álcoois de pesos moleculares mais altos e, em seguida, efetuar-se a mistura. Outra forma é a produção simultânea da mistura a partir do gás de síntese.

A reação de obtenção de álcoois superiores a partir do gás de síntese começou, então, a ser estudada por companhias petrolíferas a partir da década de 70, devido à sua maior economia frente a outras técnicas tradicionalmente empregadas.

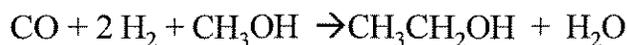
A seguir serão apresentadas algumas vias de síntese para a obtenção da mistura de álcoois superiores.

## II.1 - SÍNTESES ESPECÍFICAS DE ÁLCOOIS SUPERIORES

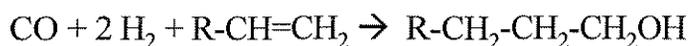
A síntese de álcoois superiores pode ser realizada por duas vias, sendo elas :

**1. Indireta (CO + H<sub>2</sub> + reagente → álcoois)**, que implica processos da catálise homogênea como, por exemplo:

- a homologação do metanol, realizada com catalisadores à base de complexos de ferro, cobalto, rutênio ou ródio (COSTA, 1983) :



- hidroformilação para obtenção de aldeídos e álcoois a partir dos alcenos imediatamente inferiores, utilizando-se catalisadores à base de cobalto ou de ródio análogos aos utilizados na homologação do metanol (SNEEDEN, 1979) :



**2. Direta ( $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{álcoois}$ ),** via principal de síntese, que envolve essencialmente a catálise heterogênea (onde a produção de álcoois superiores é classificada dentro da categoria 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 álcoois  $\text{C}_1\text{OH}-\text{C}_4\text{OH}$ , por via direta, pode ser obtida através do uso de diversos tipos de sistemas catalíticos descritos na literatura, como por exemplo:

**a. de alta pressão :** à base de Cr e Zn e promovidos com K, trabalham em pressões 100 a 250 atm e Temperaturas entre 350 e 400° C. Obtém-se de 10-20% de álcoois nas misturas.

**b. de pressões moderadas :** são catalisadores de síntese de Metanol modificados com a adição de um promotor. Trabalham em pressões 100 a 150 atm e Temperaturas entre 300 e 400° C. A obtenção de álcoois nas misturas é de 20-30% . Pelas condições de trabalho, ocorre sinterização do Cu, reduzindo a vida média do catalisador e também a atividade, favorecendo a formação de hidrocarbonetos (DALMON, 1992).

**c. de baixa pressão :** à base de Cu e Co, Cu e Th ou Al e Cr e impregnados com metal alcalino. As pressões de trabalho variam de 50 a 100 atm e as Temperaturas entre 250 e 300° C. Obtenção de 20-70% de álcoois nas misturas (HINDERMANN, 1984).

**d. catalisadores de Rh e Ru,** são suportados em sílica e óxido de Vanádio ou Tório (experimentais, de escala laboratorial) com pressões de trabalho situadas entre 50 e 100 atm, e Temperaturas de 200 a 300° C. Os produtos principais obtidos na reação são:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e um pouco de álcoois  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ .

Dentre os quatro tipos de catalisadores apresentados, os que apresentam melhores propriedades para as condições de trabalho disponíveis (baixa pressão e temperatura) são os do tipo (c).

## II.2 - CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DA REAÇÃO

A partir de um estudo termodinâmico realizado por MARCHI (1988) - ver Anexo I - sobre a reação de formação de álcoois superiores a partir de gás de síntese, pode-se enumerar as seguintes características para a reação:

- Na síntese de álcoois  $C_1$ - $C_4$ , as concentrações no equilíbrio aumentam à medida que se aumenta o tamanho da cadeia carbônica do álcool. Quanto maior o Peso Molecular do álcool, maior a concentração no equilíbrio. Desta forma, é possível se obter termodinamicamente uma mistura de álcoois com alta concentração de álcoois  $C_3$  e  $C_4$  (Figura AN.2).

- As frações molares dos álcoois no equilíbrio aumentam rapidamente da pressão atmosférica até 25 atm. Acima desta, a concentração dos álcoois aumenta muito pouco no equilíbrio (Figura AN.3).

- A concentração de álcoois superiores diminui com o aumento da temperatura, caindo rapidamente para temperaturas superiores a  $325^\circ\text{C}$  (Figura AN.2).

- A concentração máxima de álcoois ocorre para uma razão  $H_2/CO$  ( $r$ ) = 2. Para  $r < 1$  e  $r > 4$  a concentração de álcoois superiores é baixa (Figura AN.4).

- Para pressões maiores que 50 atm e Temperaturas menores que  $325^\circ\text{C}$ , obtém-se conversão de CO maior que 0,9 (Figura AN.5 e AN.6).

Desta forma, como a diminuição da temperatura acarreta aumento da produção de álcoois na mistura gasosa final, o processo de síntese deve ocorrer à menor Temperatura possível, desde que seja viável cineticamente. A diminuição da temperatura permite ainda que se trabalhe a uma pressão mais baixa para obtenção de determinada conversão e produção de álcoois no equilíbrio. Por outro lado, se a reação ocorrer a  $T > 325^\circ\text{C}$ , devido a fatores cinéticos, será necessário um valor de pressão mais alto para obtenção da mesma conversão e produção dos álcoois.

Concluindo, os estudos termodinâmicos realizados demonstraram ser possível a obtenção de álcoois superiores com uma alta seletividade, nas

condições de trabalho de processos de síntese de baixa pressão. Isto é importante sobretudo no aspecto econômico, o qual faz com que este processo seja competitivo se levado sob condições similares ao do processo de síntese do metanol ( $P=50-60$  atm;  $T= 250-300^{\circ}\text{C}$  e  $r=2-3$ ).

Entretanto, não se deve esquecer que a formação de hidrocarbonetos é termodinamicamente mais favorecida que a obtenção de álcoois, nestas condições. Por isso, o desenvolvimento de um catalisador que seja seletivo para álcoois é extremamente difícil. Na verdade, a maioria dos catalisadores desenvolvidos para síntese a baixas pressões apresentaram reações secundárias de metanação, dependendo dos componentes do catalisador, concentração, condições de preparação e ativação.

### **II.3 - CATALISADORES DO TIPO IFP - SISTEMA AlCoCu**

Dentre os catalisadores seletivos disponíveis, os desenvolvidos pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) apresentam grande interesse devido à sua estabilidade, alta atividade, pressões de trabalho relativamente baixas e maior seletividade em álcoois do que em hidrocarbonetos. Os catalisadores estudados são à base de Cobalto, promovidos com Cobre e um metal trivalente - Alumínio, contendo ainda pequenas proporções de metal alcalino (Na, Li, K, ...). A principal característica deste tipo de catalisador é a presença dos dois metais que promovem a inserção do CO na ligação metal-alquila, etapa que é fundamental para a formação dos álcoois superiores.

O Co favorece o crescimento da cadeia carbonada, enquanto que o Cu é capaz de quimissorver o CO sem dissociá-lo. A proximidade destes dois metais numa liga metálica Co-Cu parece ser a característica favorável do sistema catalítico para a síntese da mistura de álcoois.

Em particular, a obtenção dos catalisadores mássicos modelo IFP implica quatro etapas : preparação do precursor catalítico hidratado; obtenção do

precursor catalítico óxido; alcalinização e ativação. As patentes do IFP (COURTY,1983 e CHAUMETTE, 1985) descrevem de modo geral as condições de coprecipitação contínua para a preparação de catalisadores mássicos à base de Co. Tais condições são relativas às concentrações dos metais na solução, relação Co/Cu, temperatura de coprecipitação, pH e tempo de residência.

### II.3.1 - Descrição da preparação dos catalisadores

Com relação às concentrações dos metais em solução, as seguintes proporções (% em peso do metal) são recomendadas pelas patentes :

- Cu : de 10 a 65% e preferencialmente de 20 a 50%
- Co : de 5 a 50 % e preferencialmente de 9 a 40%
- Al : de 5 a 40% e preferencialmente de 7 a 30%

As composições acima devem seguir as seguintes relações atômicas:

- Co/Cu = 0,1 a 5 e preferencialmente 0,5 a 4,5
- Al/Co = 0,7 a 4 e preferencialmente 0,9 a 2,6

A temperatura de coprecipitação recomendada é de no mínimo 50 °C, com o pH de coprecipitação preferencialmente entre 6 e 8. O tempo de residência médio mínimo no reator deve ser de 2 minutos, e a concentração total dos sais dos metais na solução de 0,1 a 0,6 g/l, enquanto a concentração do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deve ser de 0,2 a 1,2 g/l.

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

Após a coprecipitação, dá-se a maturação do coprecipitado a uma temperatura entre 50 e 100 °C, durante um período de 15 minutos a 5 horas, sendo o processo de preparação finalizado por uma operação de lavagem contínua com água, filtração e secagem do precipitado. Tais operações não estão descritas nas patentes IFP.

Para obtenção do precursor óxido, procede-se à calcinação do precursor hidratado a 450 °C, em atmosfera de ar ou N<sub>2</sub>, visando a desidratação do coprecipitado e a formação dos óxidos metálicos (COBO, 1990).

A alcalinização consiste em impregnar o precursor catalítico 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 (CHAUMETTE, 1985). Após a impregnação, o sólido alcalinizado é seco 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 a 350 °C segundo o protocolo de calcinação utilizado para o precursor catalítico hidratado.

A ativação consiste em submeter o precursor óxido a um fluxo de hidrogênio de 0,5 mL/min com taxa de aquecimento de 2 °C/min. Quando a temperatura de ativação (500 °C) é atingida, esta é mantida por 15 horas.(COBO, 1990).

### II.3.2 - Estrutura do Precursor Hidratado

O precursor catalítico hidratado do catalisador Al-Co-Cu tem uma estrutura do tipo hidrotalcita, que é um mineral com fórmula  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (Figura II.1-a), produzido sinteticamente para ser utilizado como adsorvente ácido e catalisador industrial (MARCHI,1988 e 1992).

Nas hidrotalcitas sintetizadas, o Mg pode ser substituído pelo Fe, Co, Ni e/ou Cu, enquanto o Al pelo Cr e/ou Fe (TAYLOR,1973). A estrutura da hidrotalcita é formada por camadas de brucita, separadas por intercamadas, onde uma camada brucita e uma intermediária formam uma camada elementar (Figura II.1-b). Os sítios catiônicos nas camadas brucita são ocupados por cátions tri- e divalentes ( $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ ).

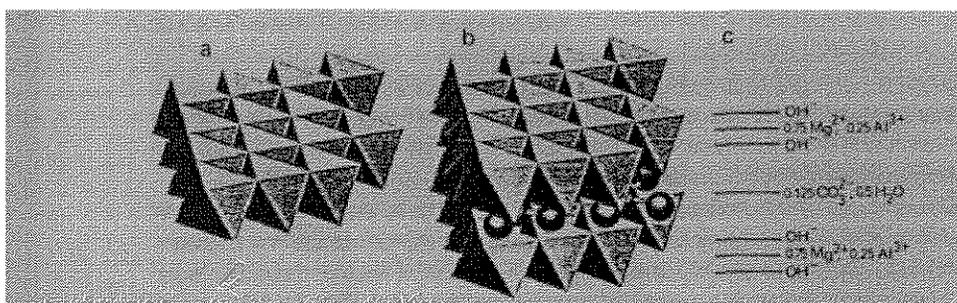


Figura II.1. Representação da estrutura da hidrotalcita (a) e das camadas do tipo brucita (b) e (c) (CAVANI, 1991).

Segundo MARCHI (1988), pode-se dizer que quando se coprecipitam os metais na forma de carbonato, 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 brucita, onde os cátions metálicos se dispõem aleatoriamente, e por intercamadas onde se encontram grupos  $\text{CO}_3^{=}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Tal composto é potencialmente adequado para a obtenção de óxidos mistos de alta área superficial específica, com um bom grau de homogeneidade quanto à distribuição dos cátions  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , a partir da decomposição térmica ou calcinação do mesmo.

### II.3.3 - Identificação de fases nos precursores hidratados

Estudos de difração de raios X dos precursores óxidos, realizados por ARRUDA (1994), revelaram a presença de estruturas cristalinas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  no sistema Al-Co, e  $\text{CuO}$  e  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  para o Al-Cu. Com a adição de cobre ao sistema Al-Co, o caráter amorfo aumentou, levando a uma melhor dispersão das fases óxidas, 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  $\text{C}_{2+}\text{OH}$  (BAILLIARD-LETOURNEL, 1989). No caso do sistema Al-Co-Cu, as fases identificadas foram  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e espinelas  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

### II.3.4 - Influência do Cu e do Na sobre a redução e dispersão do Co

Para compreender a influência da adição de Cu e Na na formação das fases ativas, COBO (1990) realizou estudos de medidas magnéticas, através do acompanhamento da evolução da fração de cobalto no estado metálico e da granulometria das partículas de cobalto metálico em função da temperatura de ativação (DALMON, 1988).

Observou-se que o efeito promotor do cobre sobre a redutibilidade do Co é mais marcante a baixas temperaturas, e independe do teor de Cu adicionado (razão Co/Cu). Com a adição de Na ao sistema Al-Co, verificou-se o efeito positivo do metal alcalino na redução do Co que, neste caso, ao contrário do observado para o promotor Cu, é proporcional ao teor em Na. A presença simultânea do Cu e Na mostrou que o Na continua a produzir um efeito positivo na redução do Co a baixas temperaturas.

Entretanto, a temperaturas mais elevadas ( $T > 500$  C), um efeito negativo do metal alcalino tornou-se predominante. Estes efeitos observados foram confirmados através de técnica de redução à temperatura programada (DALMON, 1988).

Ao mesmo tempo que o cobre produz um efeito favorável sobre a redutibilidade do Co, o mesmo efeito promotor foi observado sobre a dispersão das partículas de cobalto metálico. Quando adicionou-se cobre ao sistema Al-Co obtiveram-se partículas de Co metálico com diâmetro médio inferior a 50 Å. Por sua vez, o Na acarretou sinterização do cobalto, aumentando o tamanho das partículas e, conseqüentemente, diminuindo a dispersão.

### II.3.5 - Estudo da Interação Co-Cu através de FT-IR

Através de espectroscopia de infravermelho de CO adsorvido em sistemas Al-Co e Al-Co-Cu ativados a 500 C, BAILLIARD-LETOURNEL (1989) mostrou que a frequência da banda do CO adsorvido sobre o cobalto metálico ( $\nu_{\text{Co-CO}}$ ) diminui na presença de Cu (Figura II.2). 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  $C_{2+}OH$ .

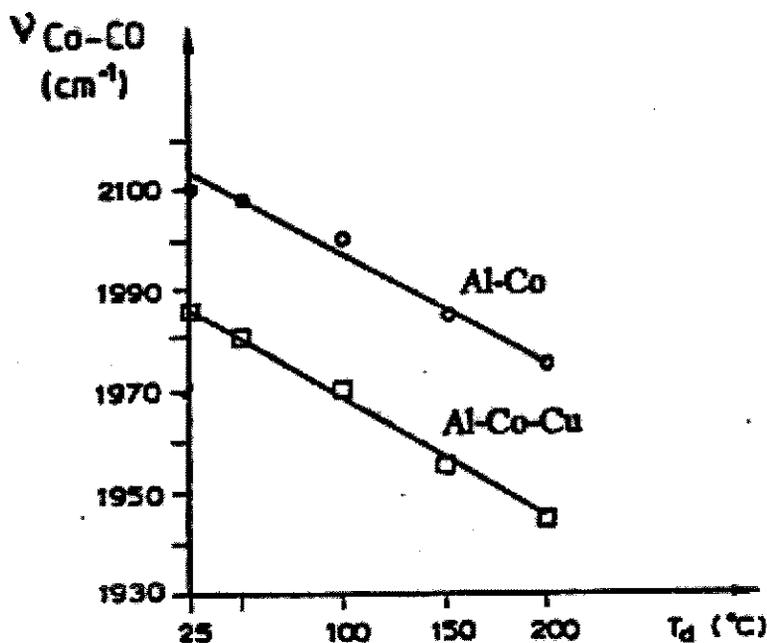


Figura II.2 - Variação do número de onda da banda Co-CO em função da temperatura de dessorção (BAILLARD-LETOURNEL, 1989).

Os efeitos do Na como promotor sobre a interação CoCu foram avaliados por DALMON (1992), que constatou uma importante influência do teor do alcalino:

- Para baixos teores em Na, a liga CoCu é preservada, e observa-se o aparecimento de uma banda a  $1770\text{ cm}^{-1}$ , 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, a interação eletrônica CoCu desaparece, provavelmente devido a uma carbonilação profunda do Co (aparecimento de um conjunto de bandas a  $2035\text{-}1950\text{-}1890\text{ cm}^{-1}$  atribuído à espécie  $NaCo(CO)_4$ ). As

bandas carbonilas também foram observadas no caso do sistema Al-Co com 7% em Na.

### II.3.6 - Comportamento catalítico

O comportamento catalítico de alguns sistemas mássicos na reação CO/H<sub>2</sub> é avaliado em condições padronizadas (COBO, 1990). A Figura II.3 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 seletividade dos sólidos.

- *Sistema Al-Co (Figura II.3-a)* : trata-se de um catalisador típico para produção de hidrocarbonetos saturados, com predominância na produção de metano (metanação).

- *Sistema Al-Co 2%Na (Figura II.3-b)* : 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 visto anteriormente. Assim como o sistema Al-Co, este catalisador é também produtor de metano.

- *Sistema Al-Co-7%Na (Figura II.3-c)* : o catalisador Al-Co contendo teores elevados de sódio 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 (COBO, 1993), que podem ser sítios ativos na reação de hidroformilação e homologação, levando à formação dos álcoois pela via indireta.

- *Sistema Al-Co-Cu (Figura II.3-d)* : o efeito mais marcante da adição de Cu ao catalisador Al-Co é o aparecimento de álcoois superiores, relacionado à presença da liga CoCu de superfície, além da presença dos hidrocarbonetos (alcanos e olefinas).

- *Sistema Al-Co-Cu-Na (Figuras II.3-e,f)* : com baixos teores em alcalino (Figura II.4-e) 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 II.3-f), 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

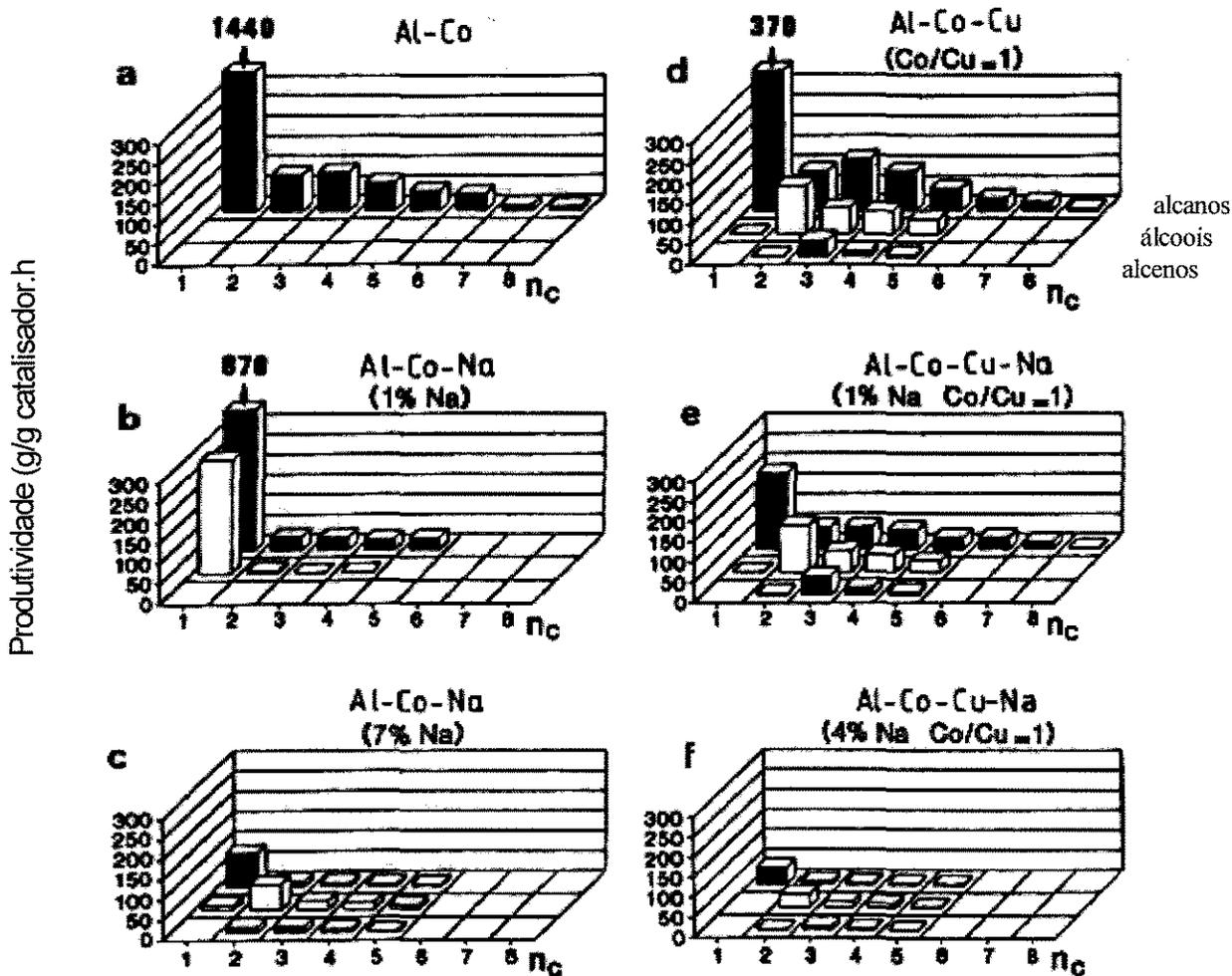
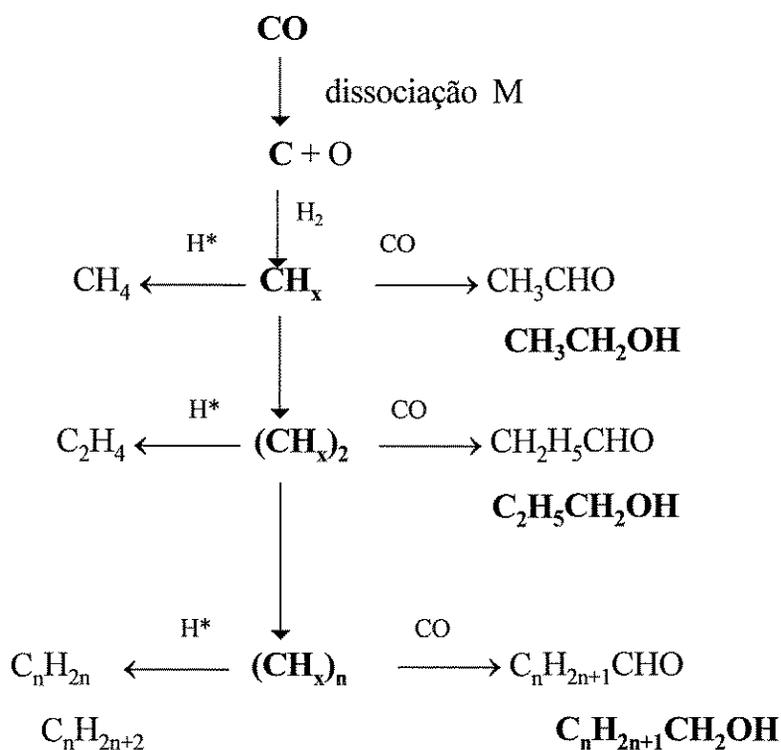


Figura II.3 - Desempenho dos catalisadores modelo industrial na reação de hidrogenação do CO ( $T= 250^{\circ} C$ ,  $P=50$  bar), (a) AlCo, (b) AlCo, 1% Na, (c) AlCo, 7% Na, (d) AlCoCu, (e) AlCoCu, 1% Na e (f) AlCoCu, 4% Na (DALMON, 1992).

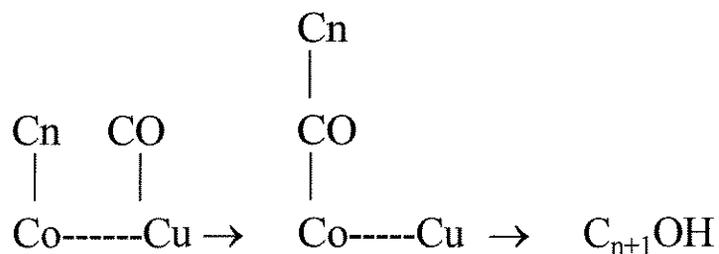
## II.4 - ASPECTOS MECANÍSTICOS

Os numerosos resultados existentes sustentam as hipóteses básicas 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  $\text{CH}_2$ . A hidrogenação e a  $\beta$ -eliminação das espécies alquila conduzem, respectivamente, à formação dos hidrocarbonetos saturados e insaturados. Através da inserção de CO na ligação M-alquila obtêm-se oxigenados  $\text{C}_{2+}$  (álcoois e aldeídos superiores).



Considerando que a adição do Cu ao Co, nos sistemas modelo do tipo IFP, conduz a uma seletividade em álcoois superiores, DALMON (1992) propôs que esta síntese esteja 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-alquila, conduzindo à formação de um álcool, segundo o esquema global:



## II.5- SISTEMA AlNiCu

A literatura não apresenta nenhuma referência a catalisadores mássicos AlNiCu, seja do ponto de vista de caracterização, seja do comportamento cinético na reação de síntese de álcoois superiores.

Alguns sistemas já amplamente estudados na área de catálise heterogênea são o NiCu suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> (BAKER,1993 e HELLANAY, 1984), e AlNi (LAHN, 1991) que serão aqui rapidamente apresentados.

### II.5.1 - Sistema NiCu

Ainda que o mecanismo pelo qual o Ni promove a atividade catalítica do Cu não seja claro, foi observado que a adição de pequenas quantidades de Cu ao sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove sua atividade e seletividade em reações de desidrogenação de ciclohexano (LAHN,1991 e BAKER,1991).

Lahn (1991) realizou um estudo do efeito da adição de Cobre a catalisadores de Níquel suportados em alumina, baseado em resultados previamente obtidos para sistemas contendo Platina. A combinação do Ni com um metal menos ativo, como é o caso do Cu, resultou na supressão da hidrogenólise pelo segundo metal, promovendo apenas as reações não destrutivas.

O efeito bimetalico foi testado em reações de desidrogenação de ciclohexano a benzeno, sendo observado que a adição de pequenas quantidades de Cu ao sistema acarretam uma maior atividade e seletividade, com redução da desativação dos catalisadores.

O estudo da influência da temperatura de calcinação revelou que quanto maior seu valor (a partir de 500° C), menor a atividade dos catalisadores, enquanto que a seletividade permanece inalterada para o sistema bimetalico.

Através da caracterização por redução à temperatura programada, observou-se para a amostra de Ni monometalico um pico de redução a ~650° C,

que é relacionado ao NiO fortemente interagido com o suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), enquanto que a amostra bimetálica apresenta dois picos : um a  $550^\circ\text{C}$  e outro a  $230^\circ\text{C}$ , atribuído a Cu metálico. A diminuição da temperatura de redução do pico à temperatura mais elevada, quando da adição do Cu, indicou a ocorrência de um novo tipo de interação, competindo com aquela entre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o NiO.

O aumento da temperatura de redução na faixa de  $300$  a  $500^\circ\text{C}$  está relacionado com a melhora na atividade e seletividade, sendo que a amostra contendo Cu apresenta um melhor desempenho que a monometálica.

Os resultados dos estudos de desativação do Ni revelaram que a adição do segundo metal pode ter um efeito promotor ou inibidor sobre o Ni, dependendo da temperatura de reação. No caso dos catalisadores monometálicos, o ciclohexano é desidrogenado a benzeno de forma estável e seletiva a  $300^\circ\text{C}$ , enquanto que a  $550^\circ\text{C}$  o Ni é rapidamente desativado e o produto principal da reação é o metano. Ocorre que a altas temperaturas acontece formação de coque, que bloqueia parte dos sítos ativos do Ni responsáveis pela desidrogenação, o que causa uma diminuição da conversão. Já para os catalisadores contendo Cobre observa-se o efeito oposto. A baixas temperaturas ocorre a desativação devido ao envenenamento do catalisador, enquanto que a altas temperaturas eles mantêm sua atividade. Isto pode ser visto como um retardamento da desativação, devido a uma inibição deste processo de quebra hidrogenolítica das ligações C-C.

Concluindo, os autores constataram que a adição do Cu ao sistema Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece a desidrogenação seletiva do ciclohexano de uma forma estável, sendo este efeito observado sob as seguintes condições : temperaturas de reação elevadas e temperaturas de calcinação e redução em torno de  $500^\circ\text{C}$ .

### II.5.2 - Sistemas Al-Ni

A reação de precipitação de nitrato de níquel e alumínio produz um hidroxicarbonato de níquel e alumínio com estrutura similar à hidrotalcita, onde os átomos dos metais estão distribuídos entre duas camadas de grupos hidroxila,

numa camada do tipo brucita, e os íons carbonato e a água de cristalização numa intercamada. Através da calcinação deste hidroxicarbonato obtêm-se óxidos mistos dos metais, os quais apresentam um grande interesse devido às características obtidas para o catalisador final, como alta dispersão metálica e alta estabilidade das partículas frente à sinterização sob condições extremas (LANSINK, 1987 e CLAUSE, 1991).

Um dos modelos propostos por ALZAMORA (1981), para explicar a origem da estabilidade das partículas de níquel após a redução, sugere a nucleação de uma fase alumina na superfície dos cristalitos de níquel à medida que se dá a redução. Esta nucleação aconteceria por difusão dos íons alumínio das próprias partículas de NiO. As fases alumina e alumina dopada com Níquel, formadas durante a calcinação, foram consideradas como um suporte em contato íntimo com as partículas de Níquel, prevenindo a sinterização das partículas.

Para realizar o estudo da estabilidade térmica e redutibilidade dos óxidos mistos de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CLAUSE (1991) efetuou um tratamento em meio fortemente básico (NaOH), onde a alumina dissolve-se mais facilmente e a solubilidade do NiO e Ni(OH)<sub>2</sub> é baixa. Desta forma, uma grande fração de íons Al(III) presentes inicialmente nas amostras passaram para a solução. Observou-se, também, por fluorescência de raios-X, que o tratamento com NaOH não implica na troca de Al<sup>3+</sup> por Na<sup>+</sup> nos precursores calcinados, sendo esta fase do tipo Alumínio dopado com níquel.

Os íons Al(III) remanescentes formaram uma outra fase fora das partículas de NiO e com forte interação com estas. Esta fase constitui o verdadeiro suporte para o NiO, e é responsável pelas propriedades térmicas das hidrotalcitas AlNi calcinadas.

A análise da difração de raio-X dos precursores calcinados não revelou outras fases além do NiO (como alumina ou do tipo espinela), independente da temperatura de calcinação dos precursores hidratados; no entanto, as reflexões características do NiO são localizadas a valores de 2θ superiores àqueles

correspondentes ao NiO puro, sugerindo a presença de íons Al(III) no interior das partículas deste óxido. A fase do tipo espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  só foi observada a temperaturas de calcinação superiores a  $850^\circ\text{C}$ .

O estudo da redutibilidade das partículas de NiO indicou que este composto é a principal fase contendo Níquel nos óxidos mistos.

Tanto a análise por XRD como por TPR sugerem que as propriedades térmicas da fase NiO não possam ser explicadas pela presença de íons Al(III) no interior das partículas do NiO. Fases ricas em Alumínio estão presentes nos precursores calcinados, sendo amorfas em raio-X e contribuindo para uma baixa redutibilidade do NiO.

Ainda, foi proposto um modelo para a decomposição térmica do precursor tipo hidrotalcita  $\text{AlNi}$ . Nos precursores, o Al(III) e o Ni(II) estão homogeneamente distribuídos, em camadas do tipo brucita, onde a morfologia geral é conservada com a calcinação. A decomposição térmica leva a três fases : NiO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopada com Níquel, e composto do tipo espinela.

A fase NiO obtida pela calcinação das hidrotalcitas mostrou uma alta estabilidade térmica quando comparada com o NiO formado pela calcinação do hidróxido de níquel. No entanto, os íons Al(III) estão concentrados na superfície do NiO formando outras fases como alumina ou fases do tipo espinela, de forma que sua superfície esteja completamente modificada.

### **II.5.3 - Formação de liga em sistemas Cu-Ni/SiO<sub>2</sub>**

DELLANAY (1984) efetuou um estudo de redução utilizando catalisadores preparados a partir da impregnação de sílica com nitratos de Ni e Cu, em função da razão Cu/Ni presente nos sistemas. Através da Figura II.4 observa-se que o aumento da razão Cu/Ni resulta num deslocamento progressivo da banda a  $380^\circ\text{C}$  (referente à redução do NiO) para um valor mais baixo, e também de um aumento da intensidade do pico a  $240^\circ\text{C}$  atribuído à redução do CuO. O princípio da contribuição de CuO e NiO foi interpretado pelo autor como

um indício de formação de espécies de Ni e Cu em contato muito íntimo, como um óxido misto.

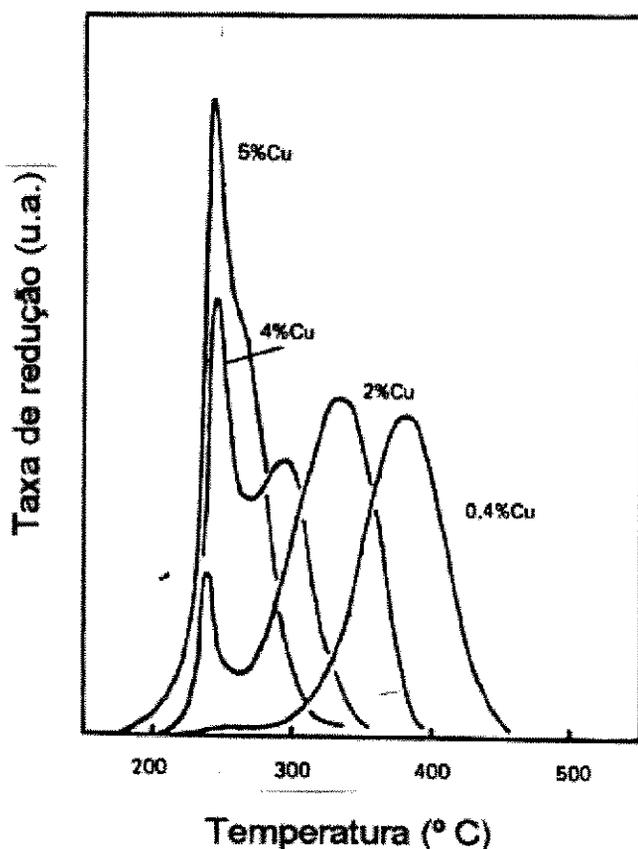


Figura II.4. Influência do teor de Cu sobre os perfis de TPR de precursores óxidos de Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> (DELLANAY, 1984).

Foi observado, também, que o comportamento da redução do catalisador bimetalúico rico em Cu era dependente do pré-tratamento térmico aplicado; após calcinação e posterior resfriamento sob Nitrogênio, o catalisador apresentou dois picos distintos de redução, enquanto que as amostras que foram resfriadas abertas ao ar apresentaram apenas um pico a 200° C; este segundo tipo de comportamento foi também observado quando pequenas quantidades de Hidrogênio foram adicionadas na atmosfera de N<sub>2</sub>. Segundo o autor, isto pode ser devido à adsorção de água, que facilita a redução do NiO enquanto cria um

período de indução na redução do CuO. Uma outra interpretação dos perfis de TPR apresentados foi proposta anteriormente por ROMAN (1973), o qual observou que o formato do pico de TPR do catalisador com baixos teores de Cu corresponde a uma reação de nucleação controlada. Por outro lado, o formato do pico de TPR correspondente à redução do CuO indica uma reação do tipo interface controlada. De acordo com o autor, as partículas de Cu metálico em contato com o partículas de NiO poderiam atuar como centros de nucleação, aumentando a taxa de redução do NiO.

A descrição dos catalisadores preparados, o método de preparação e as técnicas de caracterização empregadas são apresentados a seguir.

3

experimental

## III.1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

### III.1.1 Catalisadores Preparados

Tendo por base o método de preparação descrito pelas patentes do IFP, foi realizado um estudo da influência das variáveis de precipitação, concentração dos metais precursores (AlNiCu-C) e pH (AlNiCu-P). Foram, ainda, preparados catalisadores de Níquel (AlNi) e Cobre (AlCu) para monitoramento, além do catalisador padrão, AlNiCu-N.

Os catalisadores desenvolvidos e suas respectivas condições de preparação são apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1. Condições de preparação dos catalisadores desenvolvidos.

CATALISADORES	CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO						
	$[M^{n+}]$ (M)	$[CO_3^{2-}]$ (M)	T (°C)	pH	% Al	% Ni	% Cu
AlNi	0,4	0,5	60	7,0	27	28	—
AlCu	0,4	0,5	60	7,0	27	—	30
AlNiCu-N	0,4	0,5	60	7,0	27	14	15
AlNiCu-C	0,8	0,5	60	7,0	27	14	15
AlNiCu-P	0,4	0,5	60	9,0	27	14	15

onde :  $[M^{n+}]$  = concentração molar da solução dos nitratos dos metais

$[CO_3^{2-}]$  = concentração molar da solução de carbonato de sódio

% Al, %Ni e %Cu = porcentagem em peso dos metais na composição nominal

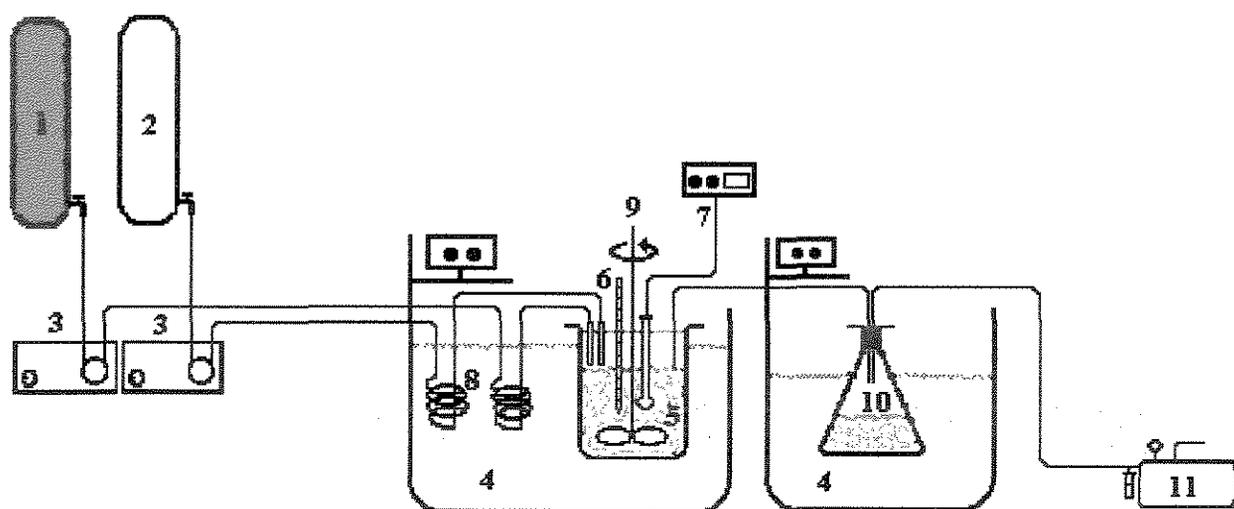
### III.1.2 Reagentes Empregados

- Agentes Precursores :	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (p.a.)	ALDRICH
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (p.a.)	ALDRICH
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O (p.a.)	RIEDEL DE HAËN

- Agente Precipitante :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p.a.) RIEDEL DE HAËN

### III.1.3 Método de Preparação

Os catalisadores descritos neste trabalho foram preparados pelo método de coprecipitação contínua, em um sistema experimental como o descrito na Figura III.1, abaixo.



- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 1 - Alimentação dos agentes precursores | 7 - Potenciômetro                 |
| 2 - Alimentação de agente precipitante  | 8 - Serpentina de pré-aquecimento |
| 3 - Bomba peristáltica                  | 9 - Agitador                      |
| 4 - Banho termostatizado                | 10- Reservatório de maturação     |
| 5 - Reator                              | 11- Bomba de vácuo                |
| 6 - Termômetro                          |                                   |

Figura III.1. Esquema do Sistema de Coprecipitação.

A solução de agentes precursores é preparada a partir do sal de nitrato dos metais, de modo que a concentração final seja de 0,4 M em metais, exceto para o catalisador AlNiCu-C, onde a concentração utilizada é de 0,8 M. Para todos os casos, a concentração da solução de agente precipitante é de 0,5 M.

Os cálculos são feitos de modo a obter-se um precursor óxido com a composição de metais na proporção desejada, como mostrado na Tabela III.1.

As soluções de nitrato e carbonato são pré-aquecidas através de serpentinas em banho termostaticado (60° C), alimentando o reator do tipo CFSTR (500 mL). As vazões das correntes de alimentação são controladas pelas bombas peristálticas de forma que o tempo de residência não seja inferior a 5,0 minutos e que o pH seja mantido constante (7,00±0,05 ou 9,00±0,05). O cuidado no controle do pH é importante, visto que qualquer alteração pode causar uma segregação das fases, prejudicando a homogeneidade de composição e a dispersão das fases óxidas (COURTY, 1978).

A precipitação ocorre sob agitação constante e temperatura controlada (60°C), sendo o precipitado formado transferido para um erlenmeyer (através de sifonação com vácuo), onde permanece por 2 horas à temperatura constante de 60° C, numa etapa de maturação.

Realiza-se, então, a lavagem do precipitado em funil de Büchner (sob agitação), utilizando-se água destilada ( $\approx$  30 L), até que todo sódio residual tenha sido eliminado. Este procedimento é fundamental, uma vez que quantidades da ordem de 4% de Na podem comprometer o desempenho final do catalisador obtido.

O precipitado lavado é filtrado, transferido e levado à estufa para secagem, por 24 h a 70° C, obtendo-se assim o **precursor hidratado**.

O precursor hidratado é moído e peneirado, sendo separadas amostras de duas faixas de granulometria diferentes :  $0,297 \text{ mm} > d > 0,125 \text{ mm}$  e  $d < 0,125 \text{ mm}$ .

O **precursor óxido** é preparado calcinando-se o precursor hidratado em célula de quartzo, a 450°C por 4 h, sob fluxo de ar sintético (60 mL/min), utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5° C/min.

### III.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A interpretação do comportamento do catalisador através de mecanismos de ação catalítica depende de um estudo das propriedades físico-químicas do sólido e de uma avaliação das correlações existentes entre estas propriedades e o desempenho do catalisador.

Desta forma, a caracterização de catalisadores sólidos tem-se tornado de suma importância para explicar e prever algumas de suas principais propriedades, como atividade, seletividade e estabilidade.

As informações obtidas, apesar de serem de naturezas diferentes, estão inter-relacionadas, como no caso de:

1) *composição e estrutura química*, que engloba 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 III.2.

**Tabela III.2.** Métodos frequentemente empregados na caracterização de catalisadores sólidos.

<b>Propriedades</b>	<b>Método de caracterização</b>
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	XRD
Heterogeneidade da superfície e espécies adsorvidas	TPD e IR
Perfil de redução e espécies redutíveis	TPR

Neste trabalho em particular, foram utilizadas as seguintes técnicas :

1. Espectroscopia de Absorção Atômica: análise química elementar do precursor óxido preparado.
2. Método de B.E.T. : determinação da área superficial específica do precursor óxido preparado.
3. Difração de Raios-X (XRD): identificação de fases nos precursores hidratados e óxidos.
4. Redução à Temperatura Programada (TPR): estudo da redutibilidade das fases óxidas.
5. Análise Termogravimétrica (TGA): estudo da calcinação dos precursores hidratados e da redução dos precursores óxidos.
6. Microscopia Eletrônica de Varredura : estudo da distribuição e homogeneidade dos metais no catalisador.
7. Quimissorção Qualitativa: identificação dos sítios de adsorção presentes.

### III.2.1 Técnicas de Análise Físico-Químicas

#### III.2.1.1 - Análise Química Elementar

A porcentagem dos elementos metálicos (Al, Ni e Cu) presentes no precursor óxido preparado foi feita utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Para a abertura das amostras foram pesados 0,500 g de catalisador, aos quais adicionaram-se 50 mL de uma mistura de Ácido Nítrico e água (10:25 v/v). Os béquers de Teflon foram então aquecidos a 150° C por 10 h e a solução resultante transferida para um balão volumétrico (100 mL), completando-se seu volume (BOCK, 1979). Para efetuar-se as análises, as soluções foram devidamente diluídas para um valor de concentração contido na faixa de trabalho dos respectivos metais.

O aparelho utilizado foi o GBC, modelo 905 AA, sendo a análise do Alumínio feita em chama de óxido nitroso - acetileno, e a de Ni e Cu em chama de ar-acetileno.

#### III.2.1.2. - Determinação da área superficial específica ( Método B.E.T.)

A determinação da área superficial específica de materiais porosos é feita através da adsorção física de moléculas de um gás sobre a superfície do sólido. Normalmente é utilizado um gás cuja molécula seja suficientemente pequena para penetrar nos poros do catalisador até poucas dezenas de nanômetros, como por exemplo o N<sub>2</sub>. A área superficial específica é, então, dada diretamente pela quantidade de gás adsorvido numa monocamada, conhecendo-se a área coberta por cada molécula do gás.

Neste trabalho, o método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) foi empregado, sendo o volume de gás adsorvido numa monocamada calculado 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.

O equipamento utilizado foi o MICROMERITICS, Modelo FlowSorb II 2300, onde as medidas de adsorção foram realizadas à temperatura do N<sub>2</sub> líquido (-196° C). Para a determinação da área superficial foi utilizada uma mistura gasosa He/N<sub>2</sub> (13/87 %).

Antes da medida de superfície, o precursor foi pré-tratado a 150°C por 30 minutos sob fluxo da mistura gasosa, com a finalidade de eliminar eventuais condensados nos poros do sólido.

### III.2.1.3 - Difração de raios - X (XRD)

A difração de raios-X é um método de caracterização utilizado para obter-se informações a respeito da estrutura e da composição de materiais cristalinos; essas informações dizem respeito à totalidade da amostra, e não à superfície.

A técnica de difração de raios-X parte do princípio que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, podendo 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.

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

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

onde,  $d$  = distância interplanar, ( Å );

$\theta$  = ângulo de incidência do feixe;

$n$  = número de comprimentos de onda;

$\lambda$  = comprimento de onda, ( Å ).

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

O difratograma é obtido fazendo-se a varredura da amostra, com variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios-X, observando-se 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 (HURST,1982).

As amostras foram analisadas pelo método de pó. O equipamento utilizado para a obtenção dos resultados de XRD foi um difratômetro de raios-X, modelo XD3A, marca Shimadzu, que utiliza um anticátodo de Cu para produção da radiação X (raia do Cu  $K\alpha$ ) e filtro de Níquel.

#### III.2.1.4 - Redução à temperatura programada (TPR)

O método da redução à temperatura programada, TPR, é bastante utilizado na caracterização de catalisadores, permitindo determinar o perfil de redução dos precursores óxidos. Pode, ainda, ser 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:

$$T = T_0 + \beta.t$$

onde,      T = temperatura da amostra, ( $^{\circ}C$ );  
               $T_0$  = temperatura inicial da amostra, ( $^{\circ}C$ );  
               $\beta$  = taxa de aquecimento, ( $^{\circ}C/ min$ );  
              t = tempo de aquecimento (min).

Cada pico de consumo de  $H_2$  obtido 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 à concentração do componente no catalisador.

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



Programador Linear de Temperatura, Detector de Condutividade Térmica e Registrador Potenciométrico.

Além destes, são necessários também: um cilindro de gás redutor, em geral uma mistura contendo um pequeno teor de  $H_2$  diluído num gás inerte ( $N_2$ ); um leito de peneira molecular, para remover a  $H_2O$  formada durante a redução, antes da mesma chegar ao detector de condutividade térmica; um fluxímetro de filme para indicação da vazão gasosa, e um termopar para medição da temperatura do leito catalítico.

Na Figura III.2 encontra-se um esquema da instalação utilizada neste estudo, composta dos principais itens necessários.

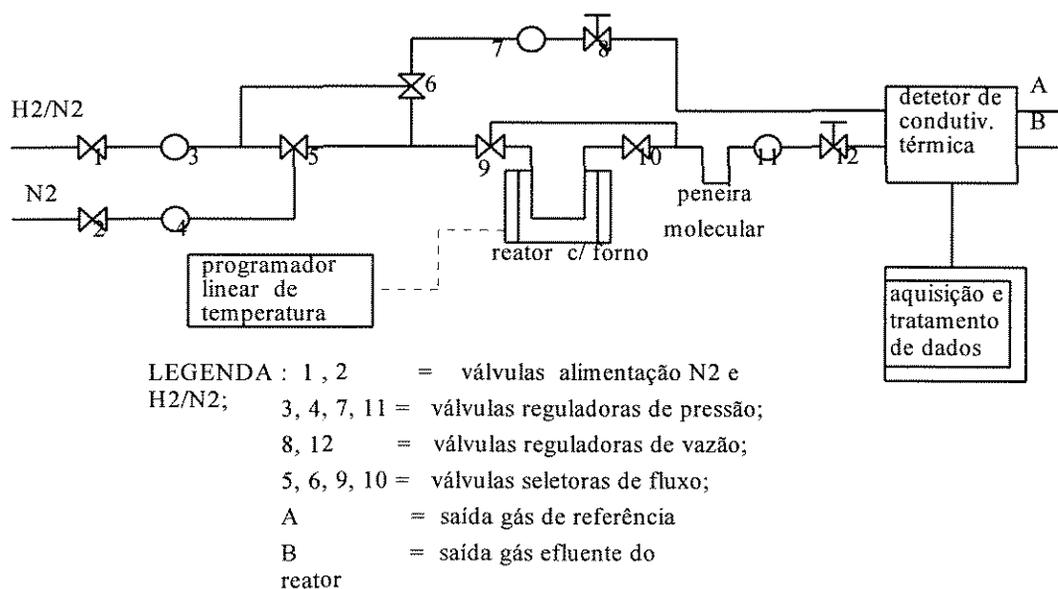


Figura III.2 - Representação esquemática da instalação de TPR.

As condições experimentais utilizadas neste trabalho foram:

- Massa da amostra (precursor óxido): 30 mg;
- Gás redutor :  $H_2/N_2$  (2/98 %)
- Vazão dos gases : 30 mL/min;
- Taxa de aquecimento:  $5^\circ C/min$ .
- Temperatura final de redução:  $900^\circ C$ .

As amostras foram mantidas em estufa à temperatura de 80°C por 12 horas, de modo a remover qualquer umidade existente antes de serem colocadas no reator.

Ao final dos experimentos de TPR, a temperatura foi reduzida a 500°C, onde realizaram-se ensaios de quimissorção "in situ", retirando-se rapidamente o forno aquecido. Este procedimento leva à adsorção das moléculas de H<sub>2</sub> 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.

Tanto para o TPR como para a Quimissorção, a aquisição e tratamento dos dados foi feita através de um programa de software - BORWIN - e um microcomputador 386 DX, o qual se encontra interfaciado com o detector de condutividade térmica.

### **III.2.1.5 - 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 pesá-la simultaneamente.

A curva de TGA obtida 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 t (mg/min). A curva de DTGA pode ser gerada simultaneamente com a curva térmica 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 informatizado de aquisição e tratamento de dados.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer-TGA7, o qual consiste num sistema do tipo representado na Figura III.3.

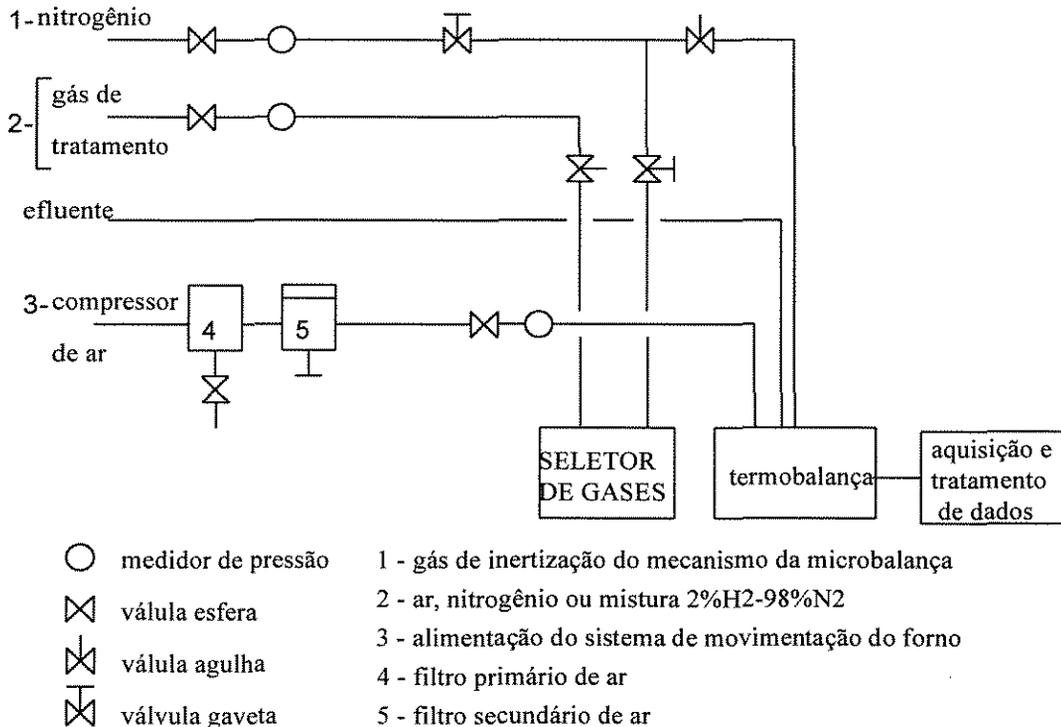


Figura III.3 - Representação da montagem experimental para TGA.

A massa de sólido empregada tanto nos ensaios de calcinação (precursores hidratados) quanto de redução (precursores óxidos) foi de 10 mg, sendo também utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min para todos os experimentos. (ARRUDA, 1994).

Outras condições e cuidados observados nos ensaios foram :

- i) distribuir uniformemente o sólido no porta-amostra;
- ii) pré-tratamento da amostra hidratada com N<sub>2</sub> 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% H<sub>2</sub>/98% N<sub>2</sub>).

### III.2.1.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram preparadas através de metalização por "sputtering" com Ouro, sendo os ensaios realizados em aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-T300. O sistema de microanálise utilizado foi o de EDS, marca NORAN, modelo N5502N

## III.3. TESTES CATALÍTICOS

### III.3.1 - Montagem Experimental

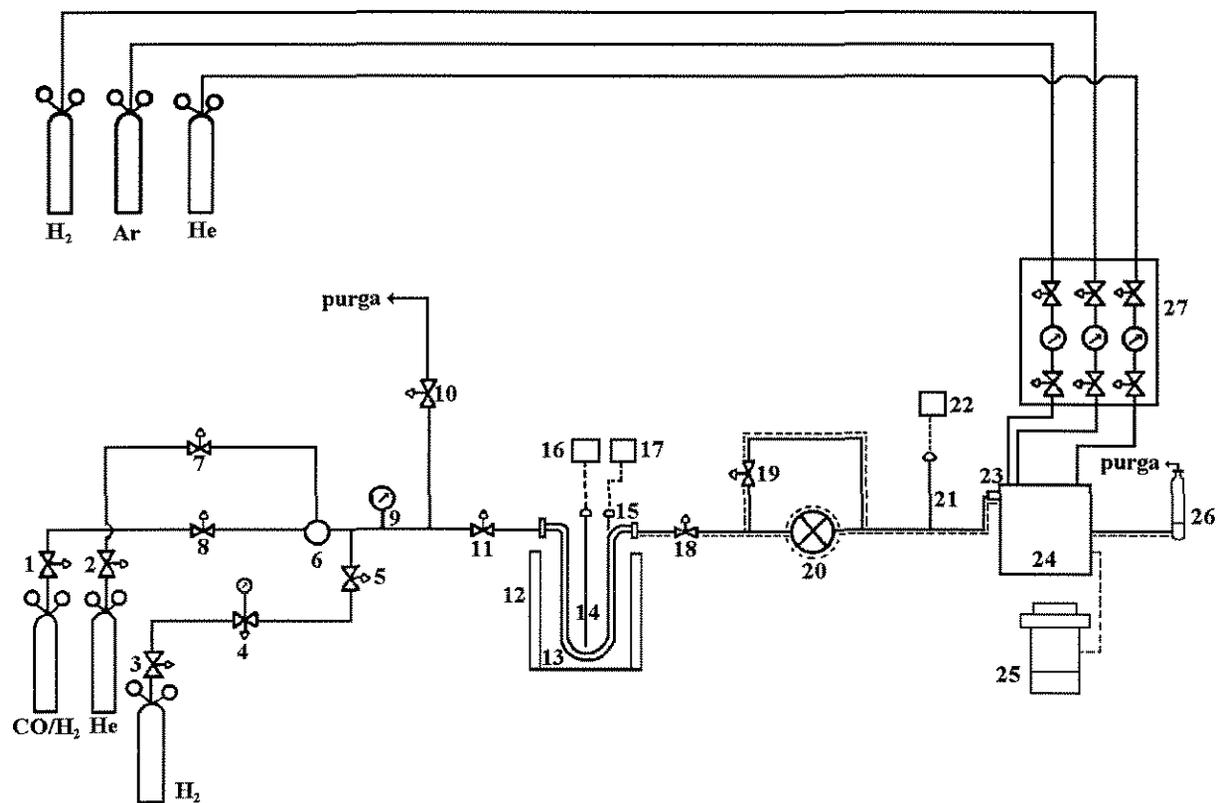
Com o objetivo de analisar o desempenho catalítico dos diferentes sólidos preparados na reação de hidrogenação do monóxido de carbono, foi desenvolvida uma montagem experimental a nível de bancada, para operar desde a pressão atmosférica até 50 atm e temperaturas na faixa de 25 a 500° C. Esta montagem experimental, apresentada na Fig.III.4 é constituída pelos sistemas de alimentação dos reagentes, sistema de reação e análise dos reagentes e produtos.

O sistema de alimentação dos reagentes é constituído por válvulas abre-fecha onde os gases de alimentação He, H<sub>2</sub> e a mistura CO:H<sub>2</sub> (1:2) são introduzidos no sistema, sendo a seleção dos gases feita por uma válvula de três vias. O gás de alimentação é, então, conduzido a um manômetro de precisão, passando em seguida para o sistema de reação que se encontra aquecido por um forno, com resistência elétrica do tipo Ni-Cr. A temperatura é controlada por um programador e controlador de temperatura Eurotherm, modelo 808.

A partir do sistema de reação a mistura gasosa percorre uma linha de aço inoxidável 316 com diâmetro de 1/8" aquecida a 105°C por uma resistência elétrica de ferro-constantan e isolada termicamente por fitas de amianto, de modo a impedir a condensação dos produtos de reação na linha.

O sistema de reação é constituído pelo reator e o seu leito catalítico. O reator foi construído em aço inoxidável 316 utilizando-se um tubo em formato de "U" com diâmetro externo de 5/16" e comprimento de 50 cm. O leito catalítico

normal é depositado entre duas camadas de lã de quartzo, para possibilitar a passagem do gás, sendo posicionado sobre uma tela de aço inoxidável acondicionada na base do reator.



- |   |   |
|---|---|
| 1, 2, 3, 5, 10 - válvulas abre fecha          | 17, 22 - leitores de temperatura                  |
| 4 - válvula agulha com manômetro              | 20 - válvula de assento                           |
| 6 - válvula de três vias                      | 23 - válvula de injeção (dez vias)                |
| 9 - manômetro de precisão                     | 24 - cromatógrafo a gás com DCT e FID             |
| 7, 8, 9, 18, 19 - válvula agulha              | 25 - registrador e integrador                     |
| 12 - forno                                    | 26 - fluxímetro                                   |
| 13 - sistema de reação                        | 27 - painel de controle dos gases do cromatógrafo |
| 14, 15, 21 - pares termoeletricos             | ----- linha aquecida                              |
| 16 - programador e controlador de temperatura |   |

Figura III.4. Montagem experimental do sistema utilizado para o teste catalítico.

A pressão da reação é ajustada através de uma válvula redutora de alta pressão permitindo que se consiga pressões de trabalho entre 1 e 50 atm, seguida de uma válvula micrométrica para ajuste do fluxo.

O sistema de análise é constituído por um cromatógrafo a gás, marca CG 3537, com detectores de ionização de chama (FID) para análise dos álcoois e hidrocarbonetos, e de condutividade térmica (DCT), para análise de CO, CO<sub>2</sub>, He (não ionizáveis) e hidrocarbonetos leves, como metano, etano e etileno. Acoplado ao cromatógrafo se encontra um registrador e integrador, marca CG 300. A seleção dos detectores é feita através de uma válvula de injeção de dez vias, a qual permite que se escolha a análise a ser realizada.

### **III.3.2 - Ativação do catalisador**

A ativação consiste na redução do precursor óxido com hidrogênio realizada "in situ". A amostra de catalisador (100 mg) é acondicionada no reator, sendo utilizada uma vazão de gás de 1 mL/s, com taxa de aquecimento de 2°C/min até 500°C. Atingida esta temperatura, a amostra é mantida neste patamar isotérmico por 6 horas.

### **III.3.3 - Teste catalítico**

Após a ativação o sistema é resfriado lentamente até 250° C, e então pressurizado com Hélio a uma pressão de 50 atm e fluxo de 0,5 mL/s. Após pressurização do sistema inicia-se a alimentação com a mistura de CO e H<sub>2</sub>, com vazão de 0,5 mL/s, mantendo-se a temperatura do reator constante em 250° C. A primeira análise é efetuada após duas horas de reação, e então de duas em duas horas, até um tempo total de reação igual a 10 horas.

### III.3.4 - Análise dos produtos

Os produtos gasosos são analisados, sob as seguintes condições :

- Volume de injeção do loop = 1,0 mL
- Gás de arraste = Hélio
- Vazão do gás de arraste = 50 mL/min
- Coluna tipo PORAPAK Q (3/16" x 3m)
- Corrente máxima dos detectores = 134 mA
- Temperatura do injetor = 150° C
- Temperatura da coluna para DCT = 40° C
- Temperatura da coluna para FID = 40 a 165° C
- Taxa de aquecimento da coluna para FID = 6° C/min
- Temperatura do bloco do detector de condutividade térmica = 211° C
- Temperatura do bloco do detector de ionização de chama = 254° C
- Temperatura da linha = 105° C

Os resultados obtidos através das técnicas apresentadas e dos ensaios cinéticos são mostrados e discutidos nos próximos capítulos.

# 4

## resultados e discussão

Os resultados apresentados a seguir foram todos obtidos utilizando-se amostras do material com granulometria  $d < 0,125$  mm, por apresentar maior homogeneidade para as análises efetuadas. Para a medida de área superficial específica, utilizou-se a faixa de granulometria de  $0,125$  mm  $< d < 0,297$  mm, que corresponde à faixa de trabalho que será utilizada nos testes catalíticos.

#### IV.1 - ABSORÇÃO ATÔMICA

A Tabela IV.1 apresenta as composições obtidas através de Espectroscopia de Absorção Atômica para os precursores óxidos preparados.

Tabela IV.1. Composição Mássica dos precursores óxidos preparados.

CATALISADORES	COMPOSIÇÃO POR A.A. (%)		
	Al	Ni	Cu
AlCu	28,32	0,42	32,29
AlNi	30,99	24,90	0,09
AlNiCu-N	27,12	15,46	16,49
AlNiCu-C	26,06	15,32	16,26
AlNiCu-P	26,09	16,11	16,09

onde : A.A. = Absorção Atômica

A quantidade de Níquel encontrada no sistema AlCu deve-se a impurezas presentes nos sais dos agentes precursores  $Al(NO_3)_3$  e  $Cu(NO_3)_2$ .

## IV.2 - ÁREA SUPERFICIAL (MÉTODO BET)

Os resultados de área superficial dos precursores óxidos preparados são apresentados na Tabela IV.2. Para fins de comparação, é apresentado também o valor obtido para o precursor industrial AlCoCu (DALMON, 1992).

Tabela IV.2. Área Superficial específica dos precursores óxidos preparados.

PRECURSOR ÓXIDO	ÁREA SUPERFICIAL BET (m <sup>2</sup> /g)
AlCu	96 ± 1
AlNi	265 ± 5
AlNiCu N	225 ± 2
AlNiCu C	215 ± 8
AlNiCu P	188 ± 6
AlCoCu	210

Através dos resultados pode-se notar que os precursores catalíticos sistema Níquel-Cobre possuem área superficial de mesma ordem de grandeza que a do catalisador industrial à base de Cobalto.

Observa-se, ainda, que a adição de Cobre ao sistema AlNi acarreta uma diminuição da área superficial dos catalisadores AlNiCu.

Além disso, tanto o aumento da concentração dos metais no precursor, como o valor de pH, provocam uma redução na área superficial.

Os valores obtidos para os catalisadores preparados estão próximos aos encontrados na literatura para o sistema Al-Ni, que são de 219 m<sup>2</sup> (CLAUSE,1992 e CRAIU,1993).

Os altos valores de área superficial obtidos para os precursores óxidos se devem à decomposição da fase cristalina do tipo hidrotalcita, a qual leva à formação de um sólido poroso com poros de diâmetros pequenos.

Através da Figura I.1, pode-se observar a presença de intercamadas entre as camadas adjacentes de brucita onde estão contidos os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na estrutura romboédrica cristalina. Estas espécies podem ser eliminadas com o aumento da temperatura, na forma de  $\text{CO}_2$  (g) e  $\text{H}_2\text{O}$  (g), constituindo-se assim em geradores potenciais de microporos durante a decomposição do precursor, podendo levar a sólidos com altos valores superficiais específicos, se a decomposição se der sob condições adequadas (MARCHI,1988).

### IV.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Os resultados dos valores de  $d$  encontrados nos difratogramas apresentados nas Figuras IV.1 e IV.2 são apresentados nas Tabelas IV.3 e IV.4, respectivamente.

Os valores referenciados na Tabela IV.3 são referentes aos encontrados para a estrutura do tipo hidrotalcita, enquanto que os da Tabela IV.4 são da estrutura do óxido de Níquel - NiO.

Tabela IV.3. Valores de  $d$  observados e teóricos para os picos de difração de raios-X dos precursores hidratados.

AlNi	AlNiCu N	AlNiCu C	AlNiCu P	AlCu	GASTUCHE, 1967	Roy,1953	hkl
7,50	7,44	7,56	7,50	7,50	7,63	7,69	003
4,98	4,72	4,82	4,82	4,80	4,57	-	-
4,37	4,35	4,37	4,40	-	-	-	-
3,81	3,74	3,63	-	3,74	3,81	3,88	006
-	-	-	-	-	2,60	-	101
2,55	2,54	2,58	-	-	-	2,58	012
2,53	2,52	2,54	2,55	-	2,53	-	006
2,46	2,46	2,47	2,46	-			
2,22	2,22	2,23	2,29	-	2,36	2,30	015
-	1,99	-	-	-	2,01	1,96	018
1,90	1,89	-	-	-	1,90	-	00;12
1,72	1,72	1,72	-	-	-	1,75	1;0;10
1,60	1,60	-	-	-	-	1,65	0;1;11
1,50	1,51	1,50	1,50	-	1,52	1,53	110
1,49	1,49	-	-	-	1,49	1,50	113
1,46	1,46	1,46	1,47	-	1,42		116
1,33	1,33	-	-	-	1,32	-	-

Tabela IV.4. Valores de  $d$  observados e teóricos para os picos de difração de raios-X dos precursores óxidos.

AlNi	AlNiCu N	AlNiCu C	AlNiCu P	MEDINA,1993	BUSCA,1991
2,39	2,40	2,42	2,42	2,41	2,49
2,04	2,06	2,05	2,04	2,09	2,11
1,45	1,46	1,46	1,45	1,48	1,48
1,40	1,41	-	-	-	-

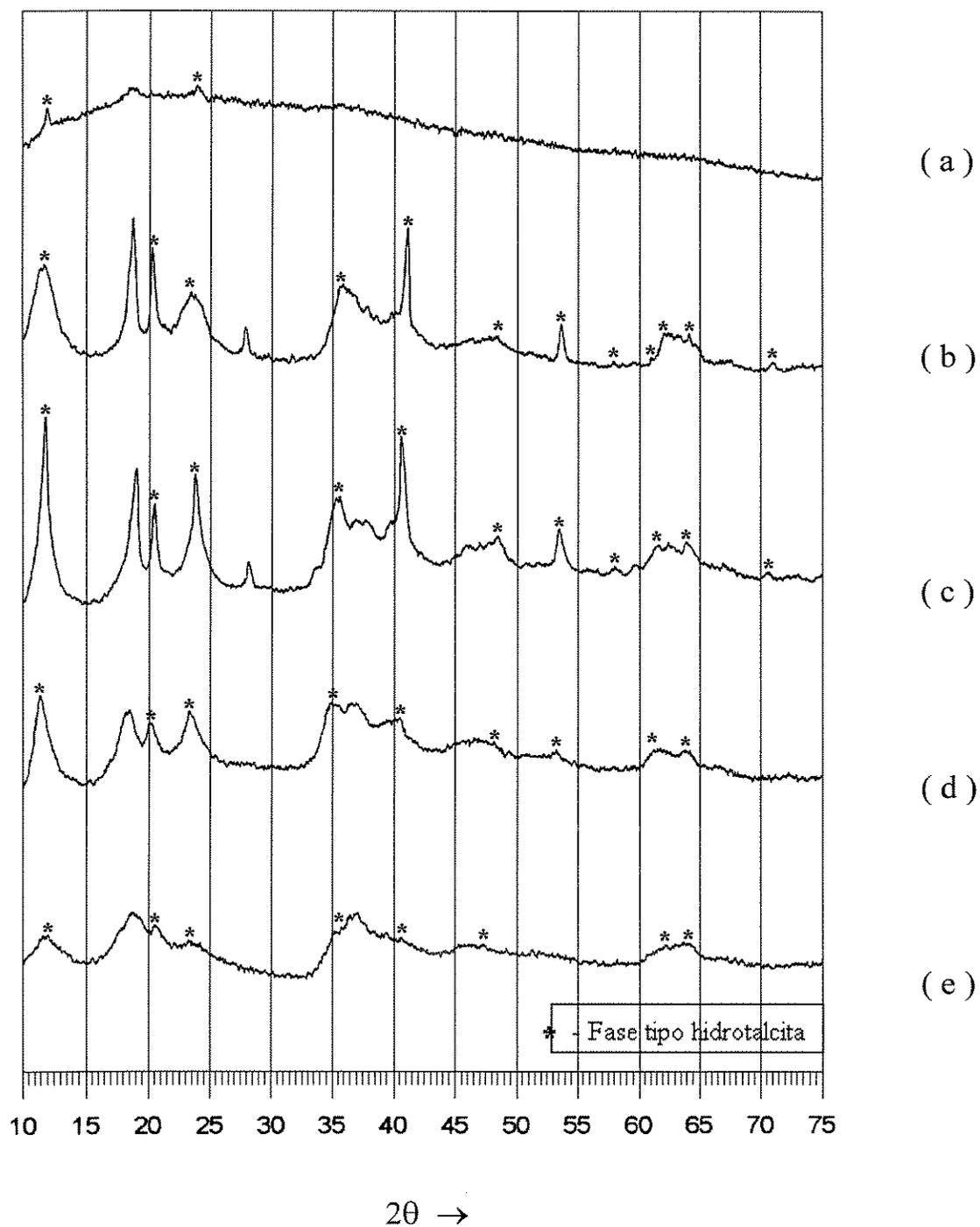


Figura IV.1. Difractogramas de Raios-X dos precursores hidratados AlCu (a), AlNi (b), AlNiCu N (c), AlNiCu C (d) e AlNiCu P (e).

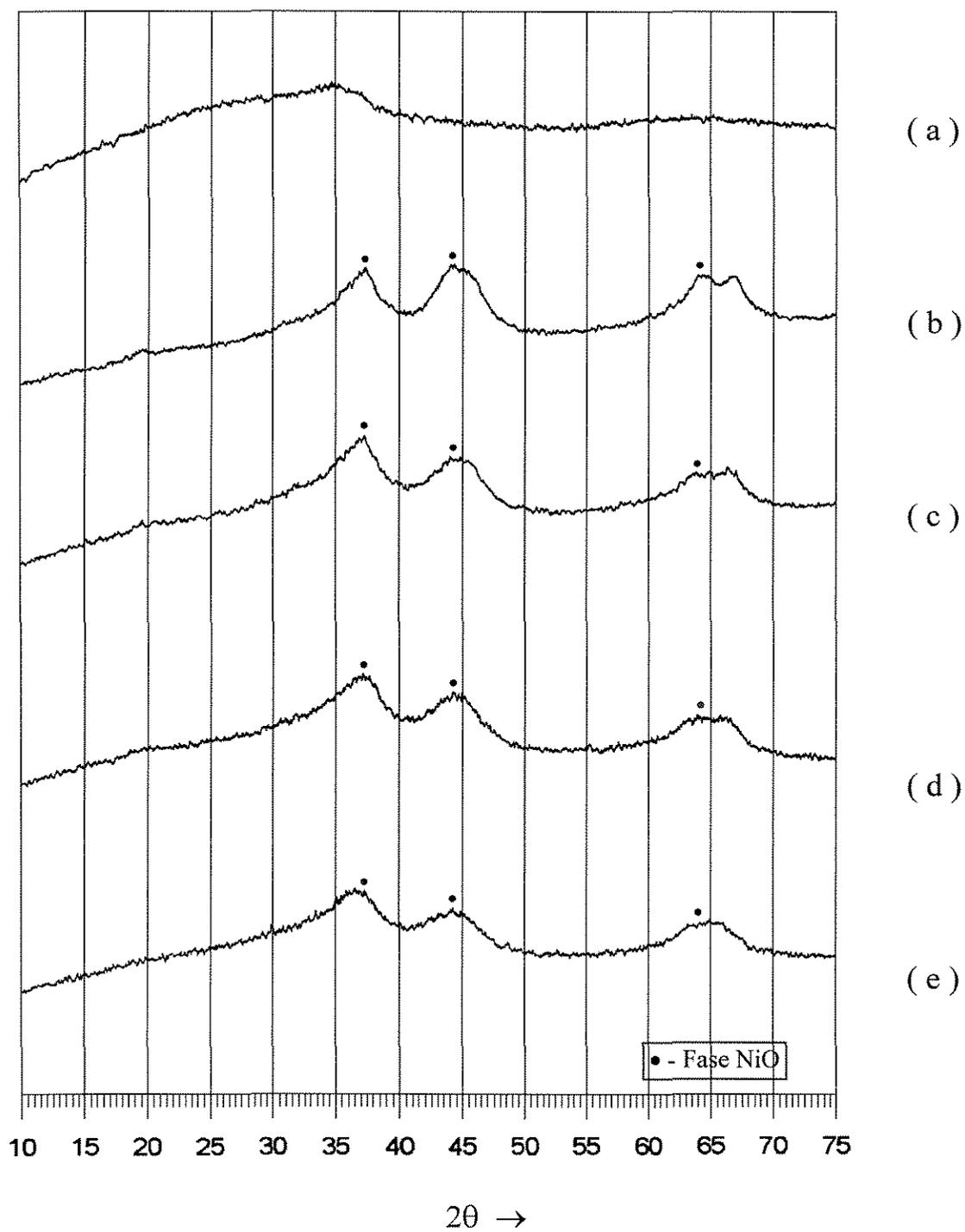


Figura IV.2. Difractogramas de Raios-X dos precursores óxidos AlCu (a), AlNi (b), AlNiCu N (c), AlNiCu C (d) e AlNiCu P (e).

Com base nos resultados de difração de raios-X apresentados (Figura IV.1 e Tabela IV.3), pode-se dizer que o precursor AlNiCu N obtido corresponde a um precipitado cristalino com estrutura isomorfa à hidrotalcita.

Os difratogramas apresentados na Figura IV.1 mostram que os precursores hidratados são cristalinos, com exceção do AlCu (Fig.IV.1-a), que apresenta caráter quase que completamente amorfo. Esta amorficidade apresentada pela amostra de AlCu era esperada, visto que o cobre só forma compostos com estrutura do tipo hidrotalcita quando um outro cátion bivalente está presente, neste caso o Níquel (CAVANI,1991).

As Figuras IV.1-b e IV.1-c apresentam picos finos, intensos e simétricos a baixos valores de  $2\theta$ , e picos mais achatados e assimétricos para altos valores angulares ( $> 35^\circ$ ), uma característica própria de compostos com estrutura do tipo hidrotalcita (CAVANI,1991 e MARCHI,1988). Estes difratogramas, quando comparados a outros de compostos do tipo hidrotalcita, se mostraram bastante semelhantes, confirmando-se, assim, sua formação.

Pode-se dizer que o aumento da concentração (Fig.IV.1-d) leva a uma amorficidade da amostra. Este fenômeno também é observado, em maior grau, no caso da amostra AlNiCu P (Fig.IV.1-e), onde pode-se notar que os picos tornam-se mais achatados e assimétricos. Em ambos os casos, as amostras apresentam uma perda do caráter estrutural do tipo hidrotalcita.

No caso do sistema AlNiCu P, a diminuição do teor cristalino pode ser atribuído à precipitação de uma fase amorfa juntamente com a fase cristalina atribuída ao  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (MARCHI,1988).

Através da análise dos difratogramas obtidos para os precursores óxidos (Fig.IV.2), pode-se detectar a presença de NiO nas amostras que contêm Níquel (b-e), sendo que o AlCu (Fig.IV.2-a) se encontra em estado totalmente amorfo.

Isto acontece visto que quando se obtém uma fase de CuO em presença de Alumínio há a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo e, portanto, não detectável por raio-X (MARCHI,1988).

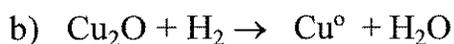
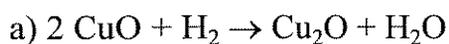
A formação de aluminato de Níquel não é observada e foi totalmente descartada, uma vez que sua obtenção só é possível para temperaturas de calcinação das amostras dos precursores hidratados superiores a 800°C (CLAUDE, 1992, HERNANDEZ, 1984 e SULTAN, 1983).

A atribuição dos picos de NiO foi feita por comparação com padrões, como mostra a Tabela IV.4.

#### IV.4 - REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As Figuras IV.3 e IV.4 apresentam os perfis de TPR obtidos para os precursores óxidos sob atmosfera redutora de hidrogênio (2% em Nitrogênio).

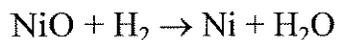
Na Figura IV.3-a, relativa à redução do sistema AlCu, observa-se a presença de dois picos de redução a baixas temperaturas (300° e 340° C) e um a alta temperatura (820° C). Segundo ARRUDA (1994), a redução do CuO puro se dá em duas etapas, levando aos seguintes produtos :



Assim sendo, os picos observados a baixas temperaturas foram atribuídos à redução do CuO. Quando comparados com os valores encontrados na literatura, os valores obtidos experimentalmente para a temperatura de redução do sistema AlCu se mostraram inferiores ao esperado, provavelmente devido à inserção de Alumínio ao sistema, o qual facilita a redutibilidade do Cobre.

O pico a 820° C foi atribuído a uma fase aluminato de Cobre -  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  - segundo dados da literatura (ARRUDA, 1994).

No caso do catalisador AlNi (Figura IV.3-b), o pico principal de redução está em torno de 650° C, o qual segundo a literatura é referente à redução de NiO, conforme a reação :



Ainda na Figura IV.3, observa-se que a adição de Cobre ao sistema AlNi acarreta uma grande diminuição da temperatura de redução, passando esta a ocorrer em torno de 220° C para a redução do Cobre e 550° C, para o NiO.

Os dados obtidos para os sistemas catalíticos estão perfeitamente de acordo com os obtidos por LAHN (1991), muito embora o sistema estudado por ele tenha sido suportado. Em suas análises de TPR, LAHN (§.II.5.1) encontrou um pico de redução a  $\sim 650^\circ\text{C}$  para o NiO fortemente interagido com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enquanto que a amostra bimetálica apresentou dois picos : um a  $550^\circ\text{C}$  e outro a  $230^\circ\text{C}$ , atribuído a Cobre metálico. A diminuição da temperatura de redução a temperaturas mais elevadas, quando da adição do Cu, indicou, segundo o autor, a ocorrência de um novo tipo de interação, competindo com aquela entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e NiO. Esta nova interação pode ser do tipo **Cu-Ni**, do mesmo tipo da que ocorre com Co-Cu, no sistema AlCoCu. Este mesmo comportamento quando da adição de Cobre foi observado por DELLANAY(1984) em sistemas catalíticos Ni/SiO<sub>2</sub>, como mostrado anteriormente no §II.5.3 e Figura II.5.

Pode-se dizer que as variações nas condições de precipitação não acarretaram mudanças quanto à redutibilidade das amostras calcinadas, como mostra a Figura IV.4.

Os resultados da quimissorção qualitativa de hidrogênio são apresentados na Figura IV.5, em forma de duplicata dos picos. Pode-se identificar um único tipo de sítio de quimissorção para os sistemas Al-Cu e Al-Ni-Cu e dois sítios para o Al-Ni, tratando-se de uma análise estritamente qualitativa. Estes resultados estão de acordo com os dados encontrados na literatura (LE PAGE, 1987). Não houve mudanças quanto ao número de sítios disponíveis para quimissorção quando variaram-se as condições de preparação, indicando que estas não exercem influência na formação de sítios ativos.

A quimissorção ocorre de forma dissociativa no caso do Níquel, enquanto que o Cobre quimissorve o Hidrogênio não dissociativamente, podendo, no entanto, quimissorvê-lo também na forma dissociativa quando a altas temperaturas (MARCHI,1988).

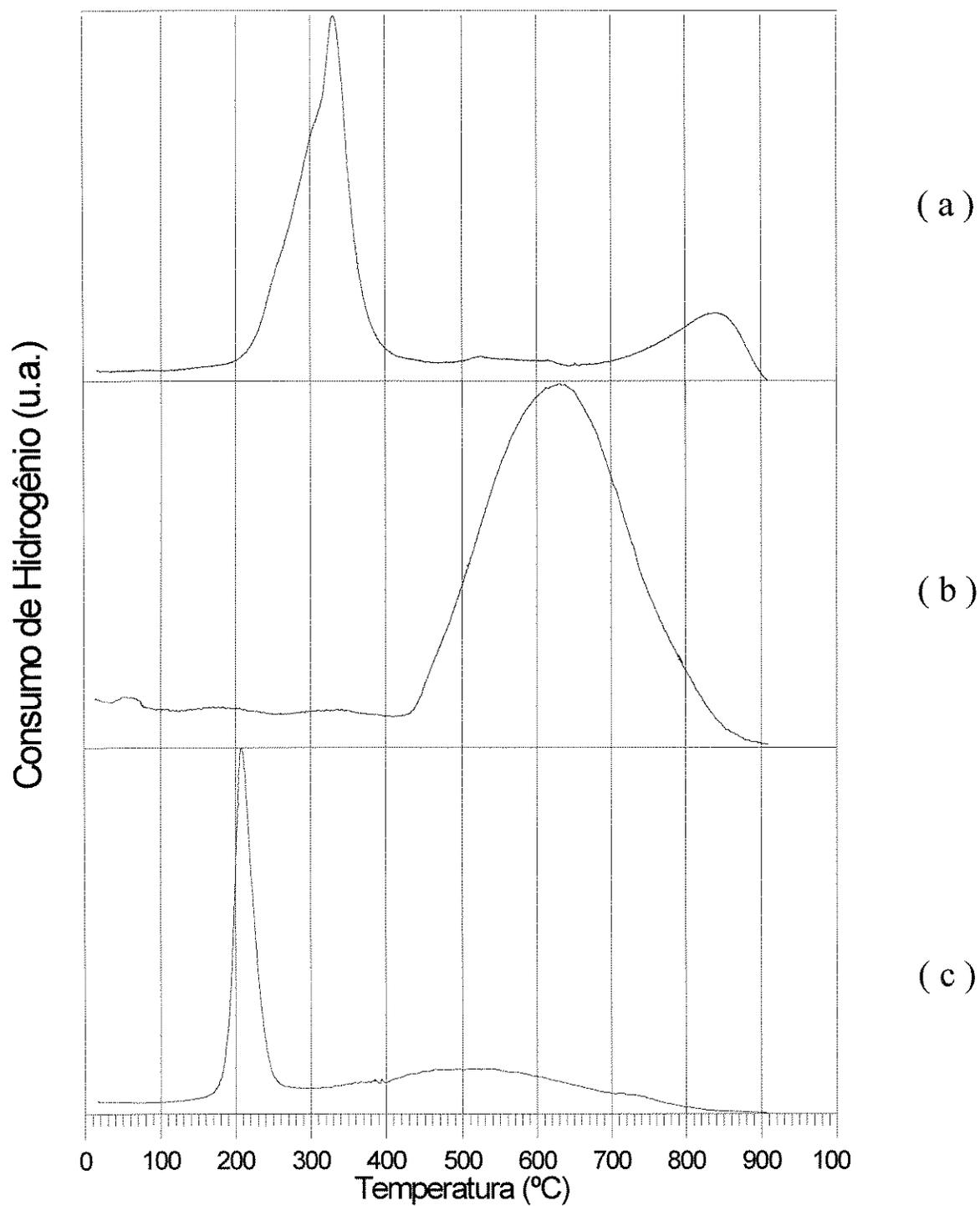


Figura IV.3. Perfil de TPR dos precursores óxidos : AlCu (a), AlNi (b) e AlNiCu-N (c).

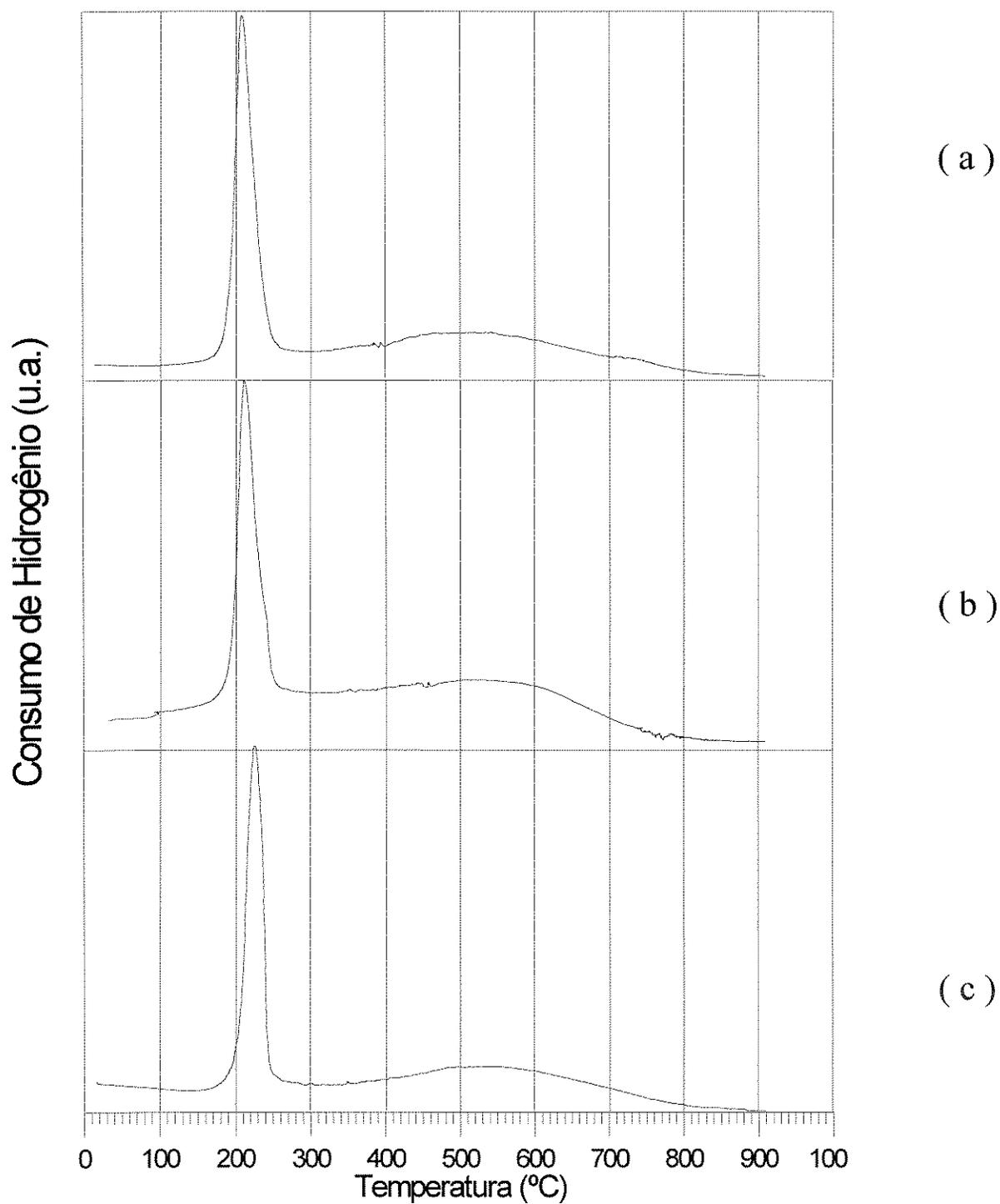


Figura IV.4. Perfis de TPR dos precursores óxidos AlNiCu-N (a), AlNiCu-C (b) e AlNiCu-P (c).

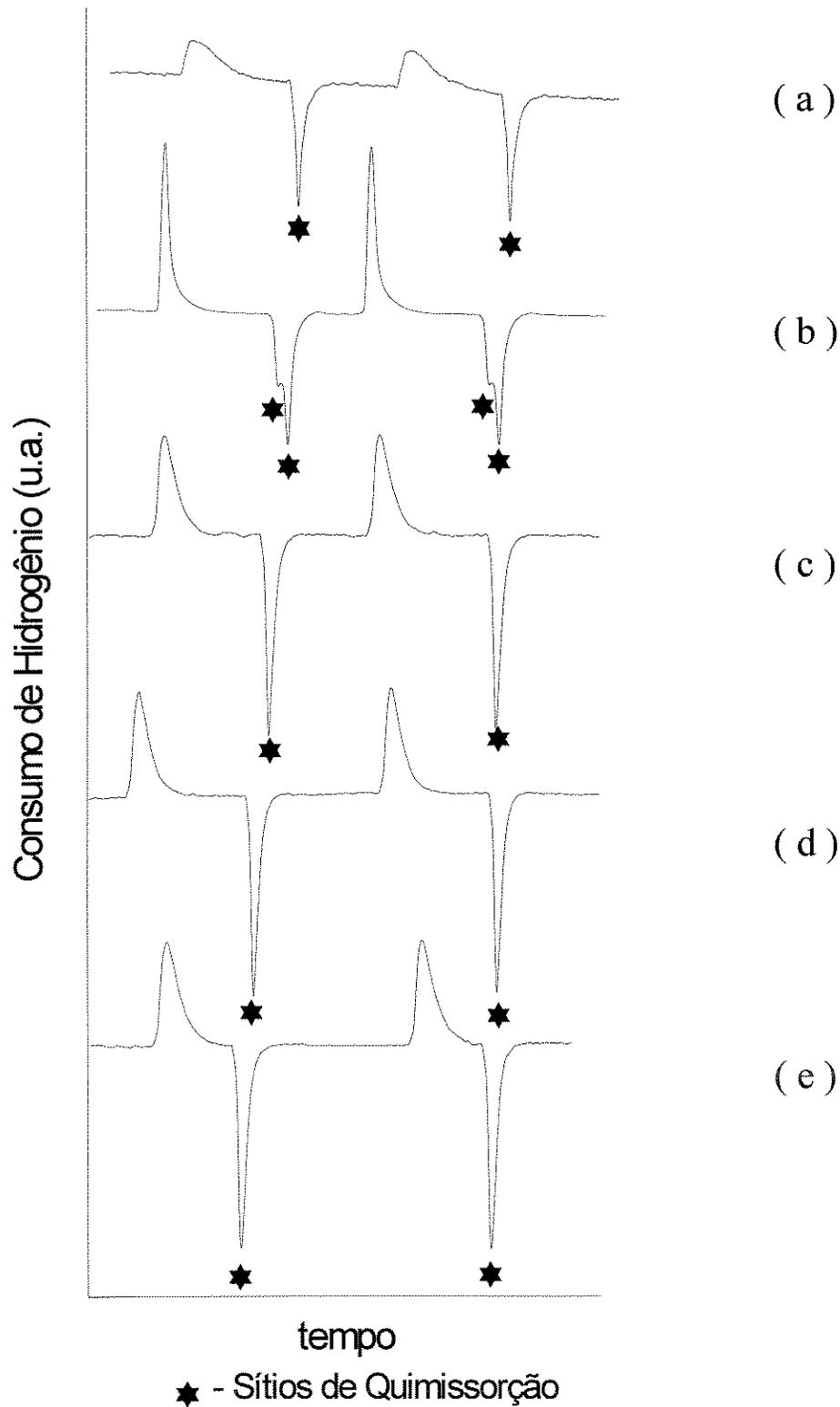


Figura IV.5. Perfis de Quimissorção obtidos a 500° C para os precursores óxidos : AlCu (a), AlNi (b), AlNiCu-N (c), AlNiCu-C (d) e AlNiCu-P (e).

## IV.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para a realização dos ensaios termogravimétricos, efetuaram-se alguns testes preliminares quanto ao tamanho de partícula das amostras, influência do pré-tratamento sobre a etapa de redução e influência da atmosfera de calcinação, sendo os resultados encontrados apresentados no APÊNDICE I.

### IV.5.1 - Estudo termogravimétrico da calcinação dos precursores hidratados em atmosfera inerte.

A análise dos perfis de calcinação dos sistemas apresentados nas Figuras IV.6 e IV.7, indicam a presença de picos na região de 140-170°C correspondentes à perda de água das intercamadas, e de picos acima de 200°C referentes à eliminação de CO<sub>2</sub>(g) e H<sub>2</sub>O hidroxílica, conduzindo à formação dos óxidos mistos (MARCHI,1988).

As fases do tipo hidrotalcita presentes nos catalisadores AlNi (Fig.IV.6-b) e AlNiCu N (Fig.IV.6-c) não apresentam diferenças significativas, indicando que a adição de Cu ao sistema não altera a morfologia dos precursores hidratados.

Ainda através da Figura IV.6, pode-se notar que a temperatura a partir da qual a decomposição dos catalisadores é completa é superior a 900° C para o AlCu (Fig.IV.6-a) e a partir de 400° C tanto para o AlNi (Fig.IV.6-b) como para o AlNiCu N (Fig.IV.6-c).

Analisando-se a Figura IV.7, observa-se que o aumento da concentração provoca uma diminuição da intensidade do pico a  $\approx 230^\circ \text{C}$  (Fig.IV.7-b), sendo esta redução bem mais pronunciada no caso da amostra AlNiCu P, com achatamento deste pico, e também, desaparecimento do pico a 130° C (Fig.IV.7-c).

Para todas as amostras apresentadas na Figura IV.7, observa-se decomposição total a partir de 400° C.

#### IV.5.2 - Estudo termogravimétrico da redução das fases óxidas

Através deste estudo pode-se determinar as etapas de redução dos precursores óxidos.

O perfil de DTGA do catalisador AlCu (Fig.IV.8-a) apresenta um pico bem definido a 350° C, atribuído à redução do CuO. O pico a 830° C foi atribuído, como no caso do TPR, ao  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (ARRUDA,1994).

O catalisador AlNi possui um pico largo de redução em 650° C, que corresponde à redução do NiO a Ni (Fig.IV.8-b).

Pela Figura IV.8-c, observa-se que a adição de Cobre ao sistema AlNi provoca uma queda na temperatura de redução para 220° C, indicando uma possível formação de liga entre o Níquel e o Cobre. Observa-se, ainda, um pico largo na região de 550° C, o qual foi atribuído à redução do NiO.

Observa-se, ainda, que os perfis de redução dos sistemas AlNiCu C e AlNiCu P (Fig.IV.9-b,c), não apresentam nenhuma diferença quando comparados ao catalisador AlNiCu-N, indicando mesma composição de fases redutíveis nos sistemas em estudo.

Observa-se a concordância quase completa dos resultados de TGA/DTGA com os de TPR, exceto para o pico de redução a 300° C para o AlCu, o qual não foi verificado através do TGA, indicando que o TPR ainda é uma técnica mais sensível.

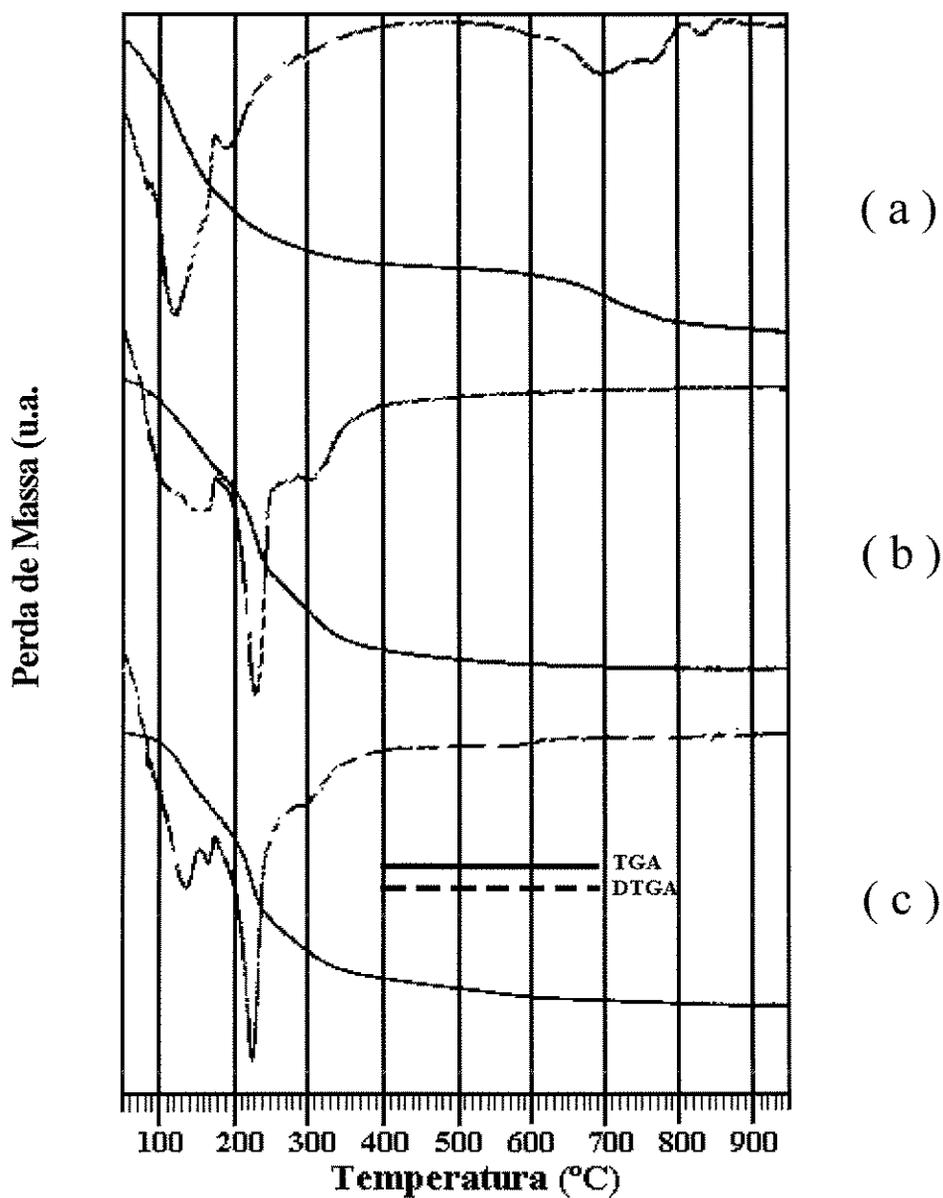


Figura IV.6 - Perfis de TGA/DTGA de calcinação dos precursores hidratados em atmosfera inerte ( $N_2$ ), (a) AlCu, (b) AlNi e (c) AlNiCu N.

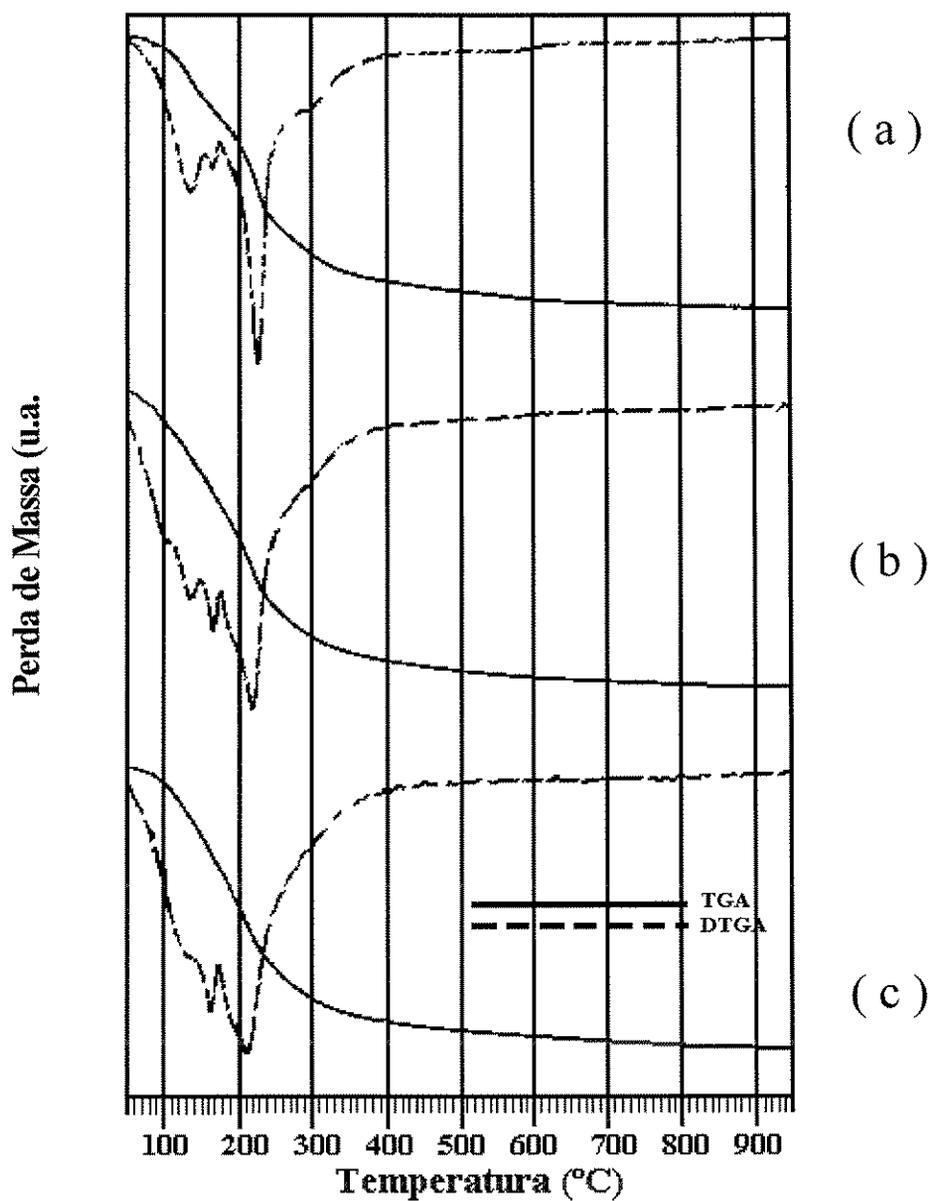


Figura IV.7 - Perfis de TGA/DTGA de calcinação dos precursores hidratados em atmosfera inerte ( $N_2$ ), (a) AlNiCu N, (b) AlNiCu C e (c) AlNiCu P.

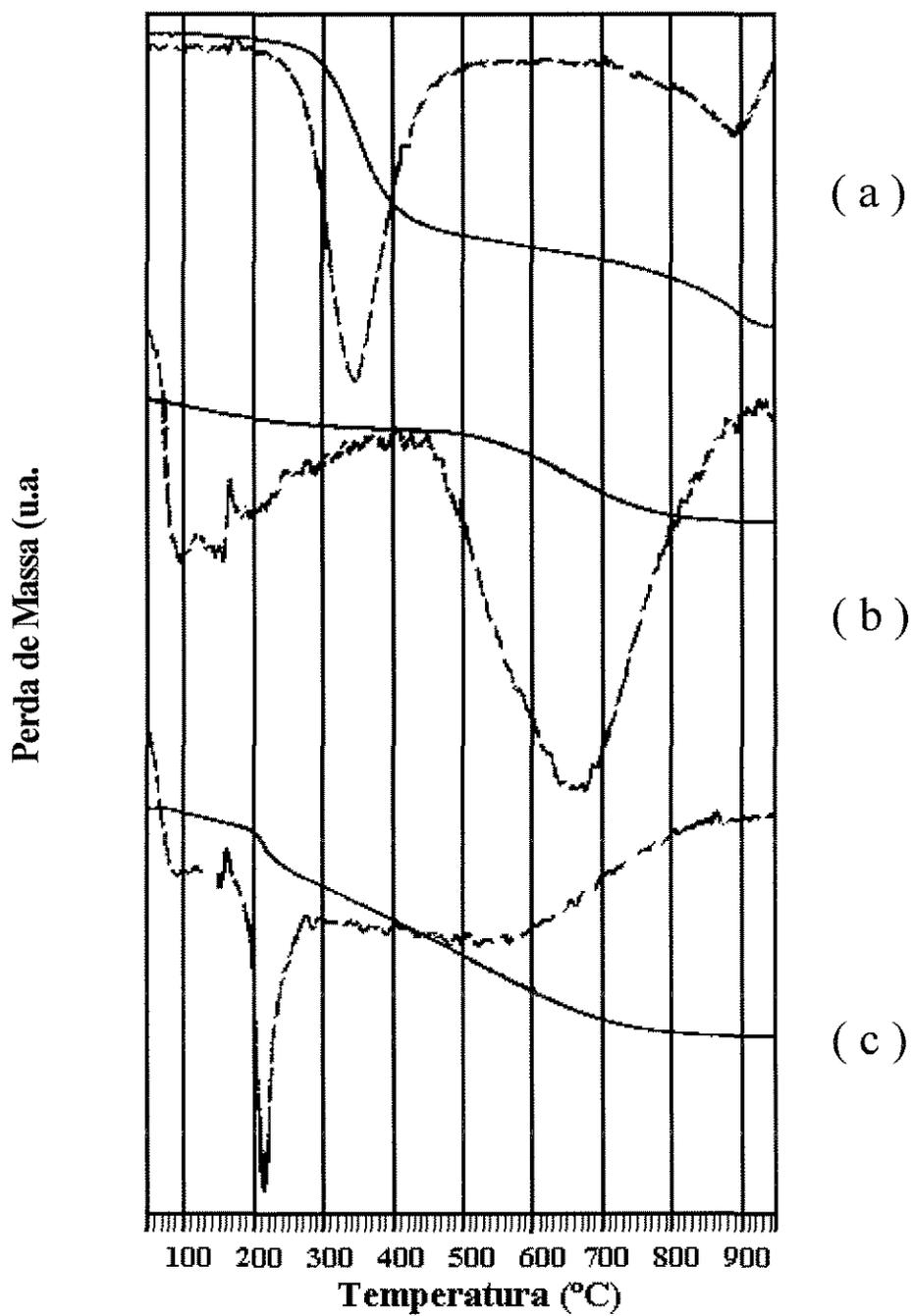


Figura IV.8 - Perfis de TGA/DTGA de redução em atmosfera de  $H_2/N_2$  (2/98 %) dos precursores óxidos ( a ) AlCu, ( b ) AlNi e ( c ) AlNiCu N.

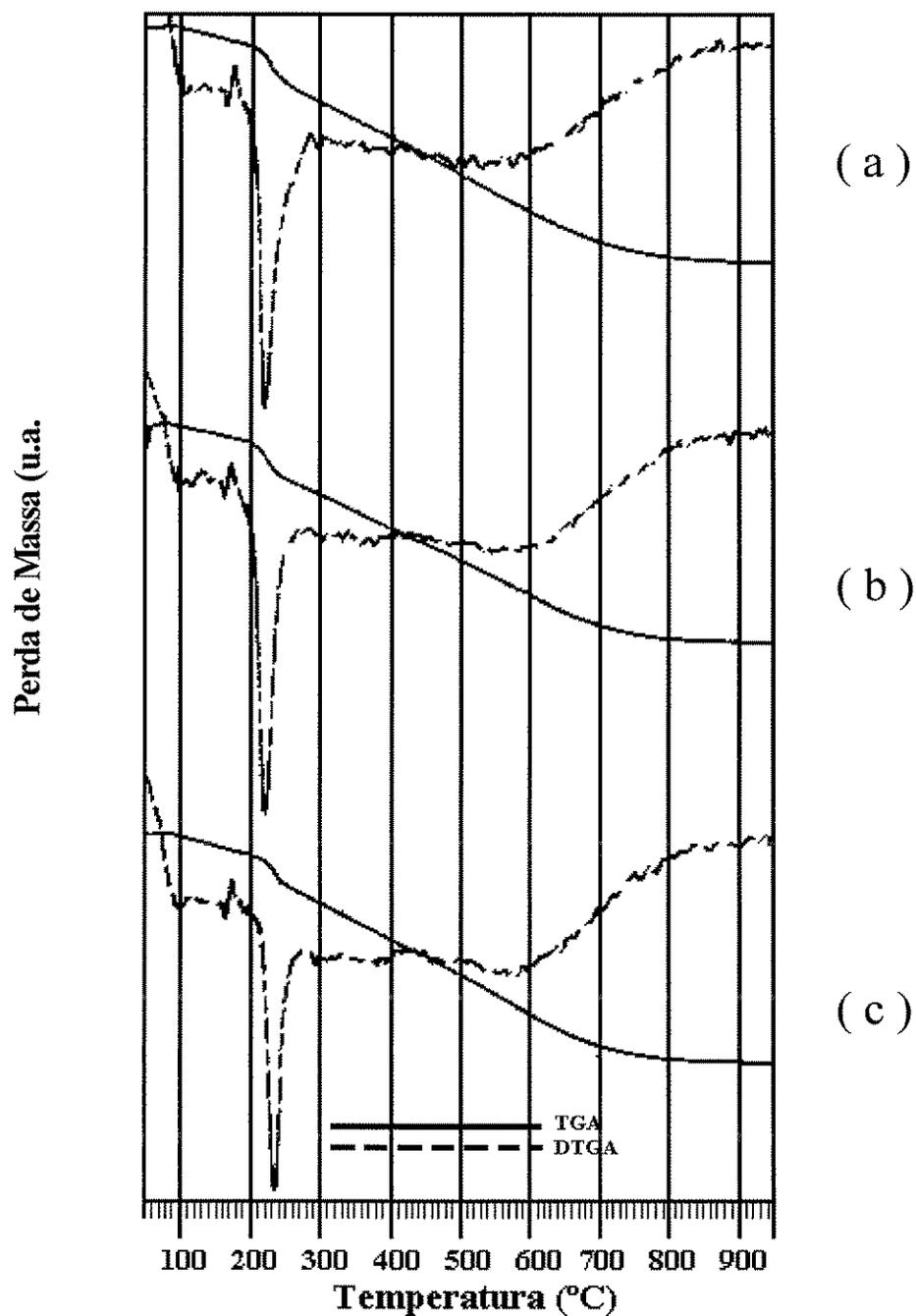


Figura IV.9 - Perfis de TGA/DTGA de redução em atmosfera de  $H_2/N_2$  (2/98 %) dos precursores óxidos (a) AlNiCu N, (b) AlNiCu C e (c) AlNiCu P.

#### IV.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura IV.10 apresenta os resultados de microscopia eletrônica obtidos para o precursor óxido AlNiCu-N. Através da análise das fotos de mapeamento (Fig. IV.10 - b, c e d) observa-se que os metais apresentam-se homoganeamente distribuídos pela superfície da amostra.

A análise microscópica dos demais precursores preparados mostrou o mesmo comportamento apresentado pelo sistema AlNiCu-N.

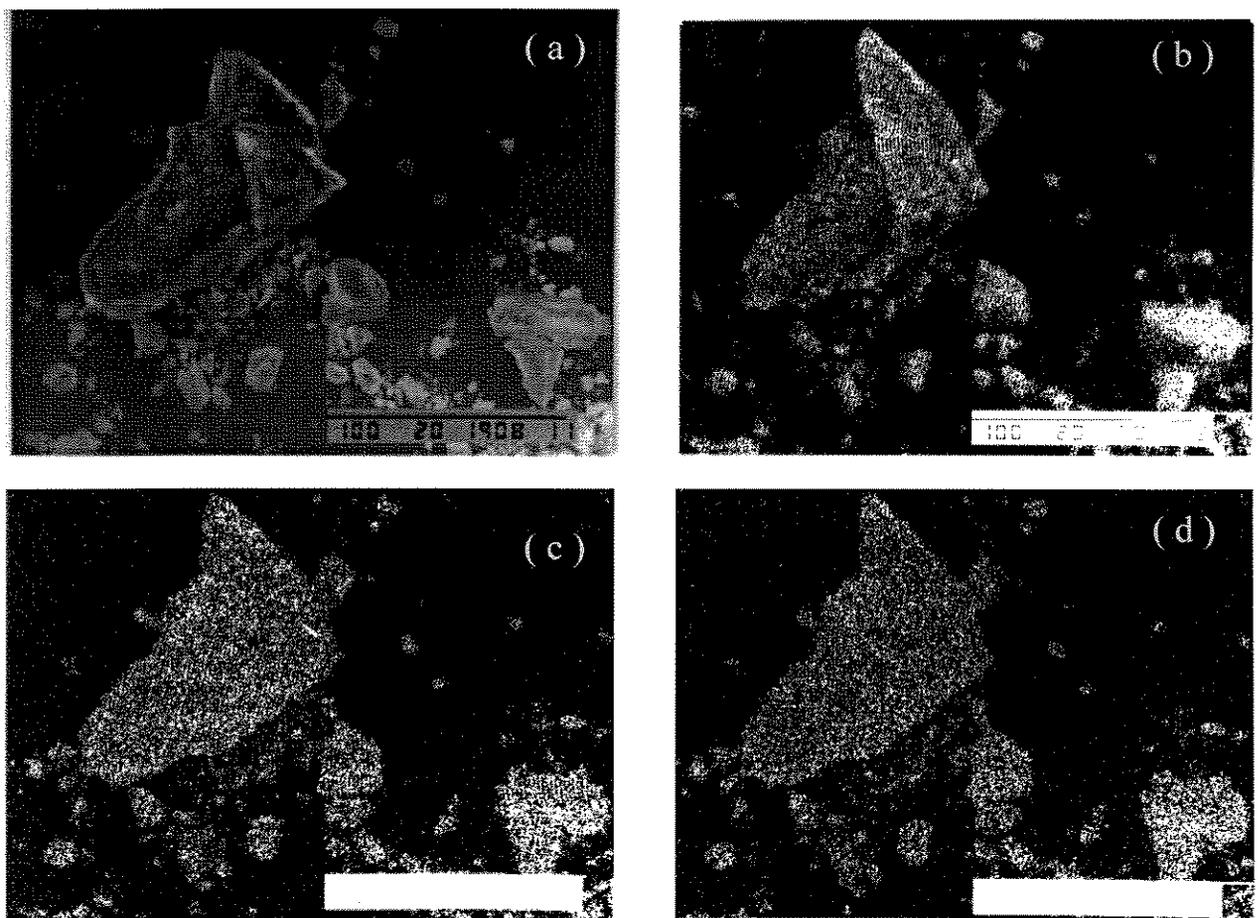


Figura IV.10 - Fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do catalisador AlNiCu-N, onde (a) aumento de 500 vezes, (b) mapeamento do Alumínio, (c) mapeamento do Níquel e (d) mapeamento do Cobre.

## IV.6 - TESTES CATALÍTICOS

As Figuras IV.11 e IV.12 apresentam os resultados obtidos na reação de hidrogenação de monóxido de carbono, na forma de concentração em ppm dos produtos formados, para os catalisadores AlCoCu industrial (modelo IFP) e AlNiCu N, respectivamente.

As concentrações foram calculadas utilizando-se o método de padrão externo, sendo utilizada uma mistura de concentração conhecida de todos os produtos da reação para obtenção do fator de correção cromatográfico.

São apresentados, ainda, os diagramas de conversão aos diferentes produtos obtidos sobre AlCoCu e AlNiCu N nas Figuras IV.13 e IV.14.

Os resultados referentes à produção de alcanos em todos os casos não inclui a formação de metano, que foi tratado separadamente.

Para o catalisador AlCoCu (Fig.IV.11) observa-se uma alta taxa de formação de metano em relação à de álcoois, alcanos e alcenos, que se mantém alta durante todo o tempo de reação investigado. Observa-se, também uma diminuição da concentração de produtos formados após 4 horas de reação, voltando a aumentar em 8 horas e a diminuir no final.

Já no caso do catalisador AlNiCu N (Fig.IV.12), observa-se que houve predominantemente formação de álcoois, enquanto que a formação de metano, alcanos e alcenos foi muito menor que no caso do catalisador industrial, caindo com o tempo até se tornar praticamente constante após 4 horas de reação. No entanto, a concentração de álcoois apresenta o mesmo tipo de comportamento já descrito para o modelo industrial, com um máximo de concentração no início, uma queda após 4 horas, voltando a subir após 8 horas de reação.

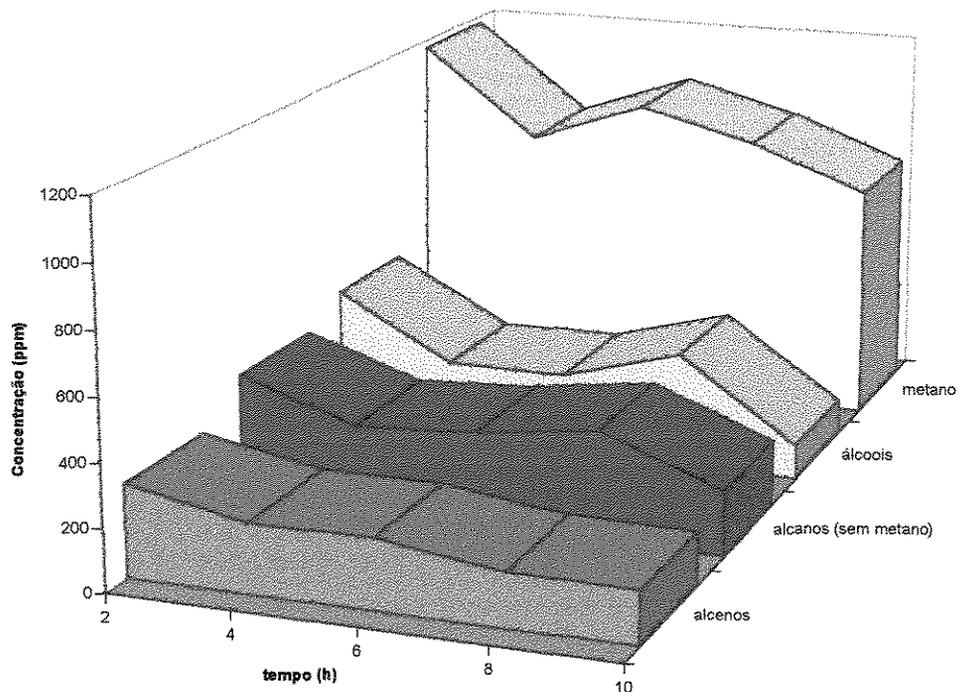


Figura IV.11 - Concentração dos produtos formados na reação em função do tempo de reação utilizando-se o catalisador AlCoCu industrial.

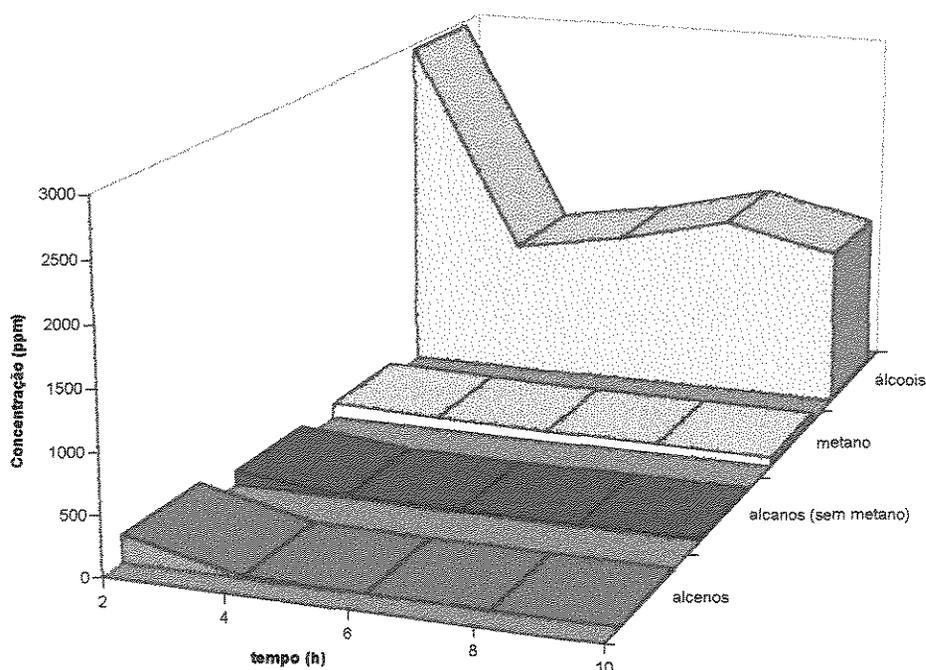


Figura IV.12 - Concentração dos produtos formados na reação em função do tempo de reação utilizando-se o catalisador AlNiCu N.

A conversão total em CO foi praticamente constante durante o tempo de reação para ambos os catalisadores, sendo calculada através da definição de conversão :

$$f_{CO} = \frac{n_{CO}^0 - n_{CO}}{n_{CO}^0}$$

No caso do catalisador industrial (Fig.IV.13) o comportamento das conversões a produtos em função do tempo seguiu a mesma forma irregular observada na Fig. IV.11.

A conversão a álcoois no catalisador AlNiCu N (Fig.IV.13), ao contrário do catalisador industrial, apresentou um aumento com o decorrer da reação, mantendo-se em torno dos 80% no final desta.

A conversão aos demais produtos de reação sob AlNiCu N foi baixa e manteve-se durante quase toda a reação em torno de 15%.

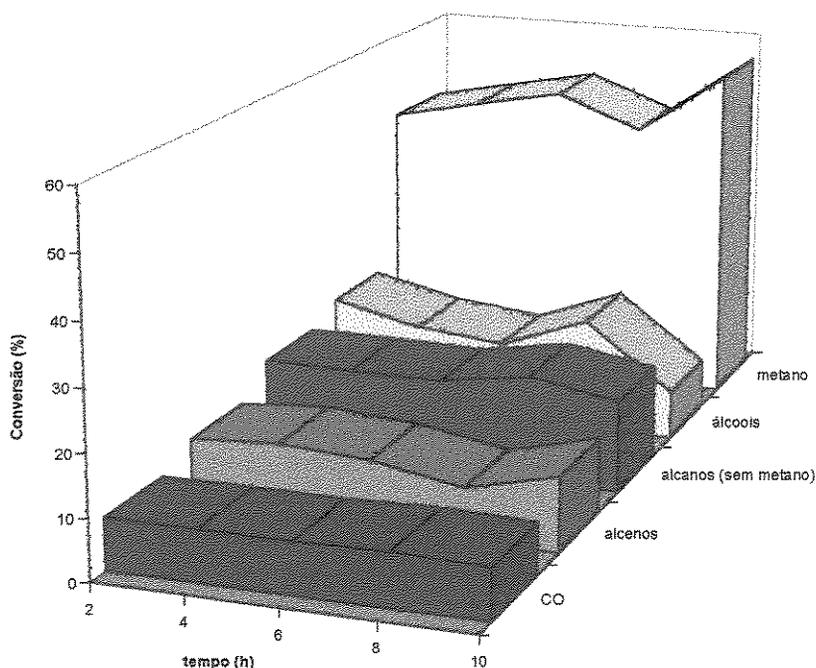


Figura IV.13 - Conversão aos produtos formados na reação em função do tempo de reação utilizando-se o catalisador AlCoCu industrial.

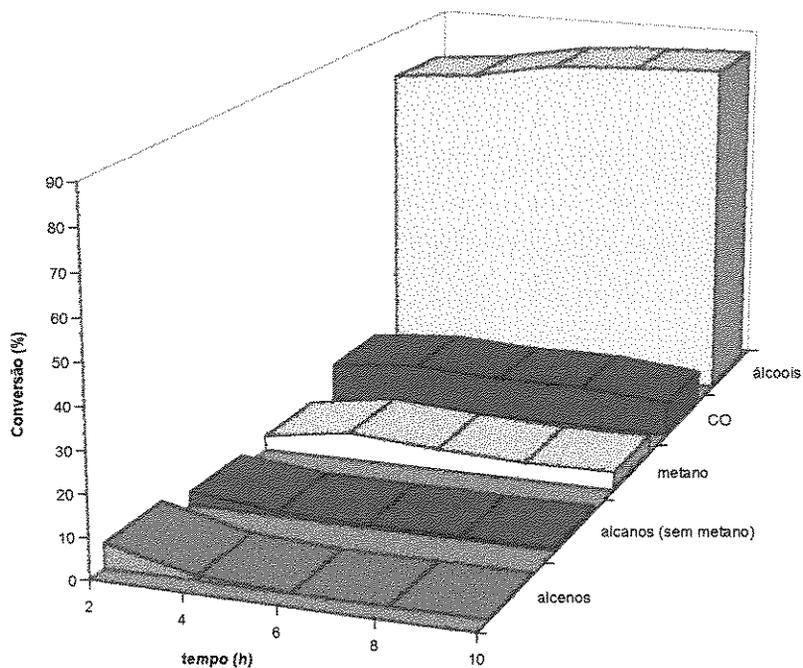


Figura IV.14 - Conversão aos produtos formados na reação em função do tempo de reação utilizando-se o catalisador AlNiCu N.

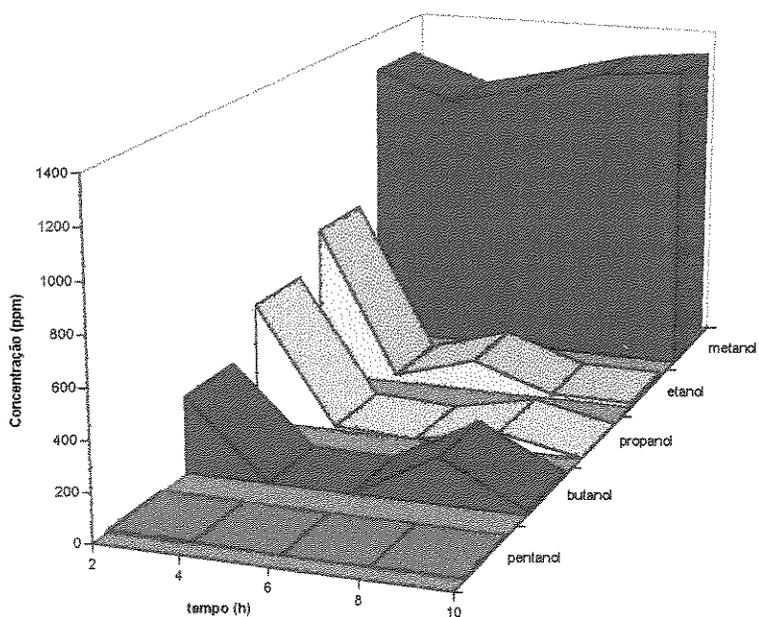


Figura IV.15 - Distribuição em álcoois formados na reação em termos da concentração em função do tempo de reação utilizando-se o catalisador AlNiCu.

A Figura IV.15 mostra a distribuição em álcoois obtida sobre o catalisador AlNiCu N. Observa-se que inicialmente há a formação de todos os álcoois da série C1-C5, com predominância de metanol. Com o decorrer da reação passa a ocorrer praticamente apenas a formação de metanol, sendo que a concentração aumenta continuamente até o final da reação (10 horas).

O comportamento apresentado pelo catalisador AlNiCu N é bastante similar ao do sistema AlCu, como mostra a Figura IV.16. Observa-se que para o AlCu ocorre principalmente formação de metanol e quase não há alcanos e alcenos.

Desta forma acredita-se que haja uma segregação de fases no sistema AlNiCu, onde a fase AlCu predomina na superfície. Isto levaria, ainda, a uma inibição da reação de metanação, característica de sistemas contendo Níquel. No entanto, neste trabalho não foram obtidos dados experimentais para esclarecer este comportamento, como através da técnica de XPS.

Uma outra possibilidade seria a introdução de um promotor ao sistema, que favorecesse o crescimento da cadeia de álcoois, como é o caso do Ródio.

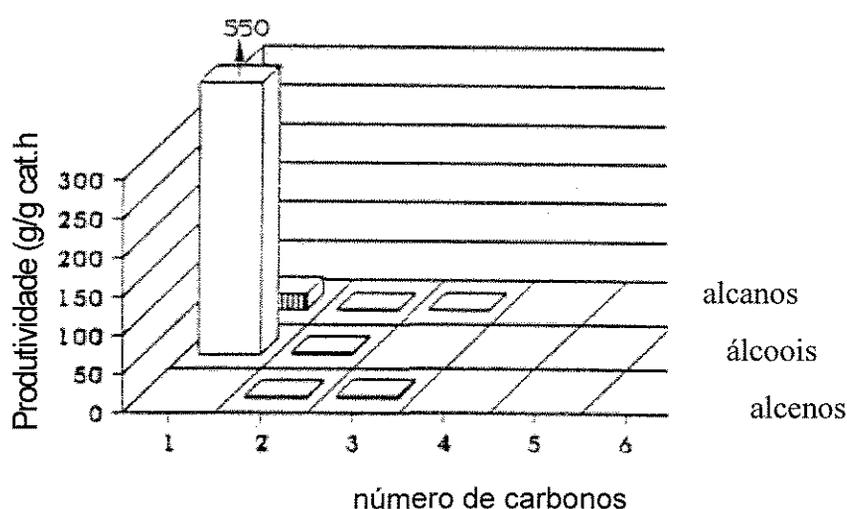


Figura IV.16 - Produtividade do sistema AlCu na síntese de álcoois superiores.

5

# conclusões

conclusões

## CONCLUSÕES

Os precursores hidratados dos catalisadores AlNiCu apresentaram estrutura do tipo hidrotalcita. Isto assegura uma preparação eficiente dos catalisadores, uma vez que já era previsto pela literatura (Capítulo 2-§II.3.2) que o Ni e o Cu podem substituir o Mg na estrutura da hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). A presença da referida fase foi confirmada através de difratogramas de raios-X e da identificação da perda de água e  $\text{CO}_2$  das intercadas por TGA. Por microscopia eletrônica observou-se, ainda, que houve, até a etapa de formação dos precursores óxidos, uma distribuição uniforme do Alumínio, Níquel e Cobre em toda a amostra, conforme indicam as fotografias de mapeamento dos metais.

Por comparação das características físico-químicas apresentadas pelos precursores hidratados dos diferentes catalisadores (AlNiCu N, AlNiCu C e AlNiCu P), vemos que há modificações quanto ao caráter estrutural da fase tipo hidrotalcita, sendo esta diferença mais perceptível no caso AlNiCu P, onde pode-se notar que houve uma perda quase que completa do caráter hidrotalcita, possivelmente provocada pela precipitação de uma fase amorfa  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

No entanto, após calcinação das amostras, os precursores óxidos de Níquel passaram a apresentar o mesmo comportamento, sendo que a análise dos difratogramas de raios-X não revelou outras fases além do NiO. Entretanto, se observarmos os valores de  $d$  (Tabela IV.4) para o NiO puro e para os sistemas AlNiCu, veremos que estes valores são, no primeiro caso, ligeiramente superiores, o que pode ser atribuído à presença de  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura do óxido formado.

Os precursores óxidos obtidos apresentaram estrutura microporosa com valores de área superficial de mesma ordem de grandeza do obtido para o sistema AlCoCu (Tabela IV.2).

Os perfis de redução obtidos para os precursores óxidos através das técnicas de TPR e TGA foram coincidentes, indicando boa concordância entre ambas. Além disso, a análise destes resultados fornece indícios de formação de uma liga Ni-Cu, semelhante à obtida no sistema AlCoCu, Co-Cu.

A análise qualitativa da quimissorção de H<sub>2</sub> indicou que a adição de Cobre ao sistema AlNi reduz os sítios de quimissorção de dois para um nos sistemas AlNiCu, enquanto que o catalisador industrial apresenta três sítios distintos.

Os testes cinéticos para o catalisador AlNiCu N mostraram uma alta seletividade a álcoois, particularmente a metanol, ao contrário do catalisador AlCoCu industrial, onde há predominância de formação de alcanos. Outro fato importante verificado a partir dos dados cinéticos foi que o catalisador desenvolvido manteve, durante toda a reação, a conversão a álcoois, não havendo indícios de desativação do catalisador no período de reação estudado.

Através dos resultados dos testes cinéticos pode-se dizer que o catalisador AlNiCu N se mostra bastante promissor para a reação de síntese de álcoois superiores, necessitando da inclusão de aditivos que facilitem o aumento da cadeia carbônica dos álcoois.

## SUGESTÕES

A fim de que se possa confirmar a formação da liga Ni-Cu, sugere-se a realização de estudos adicionais envolvendo :

- adsorção de CO (molécula sonda) sobre os sistemas preparados e análise por Espectroscopia de Infra-vermelho (FTIR);
- estudo das espécies presentes na superfície dos catalisadores através de técnica de XPS.

A partir dos resultados preliminares obtidos, sugere-se a realização de estudos cinéticos envolvendo :

- testes comparativos entre os três sistemas preparados - AlNiCu N, AlNiCu C e AlNiCu P - para avaliação e confirmação da influência da variação das condições de preparação sobre a atividade e seletividade dos catalisadores;
- variação das condições de reação -pressão, temperatura, massa de catalisador - para avaliar o rendimento, estabilidade e regeneração dos catalisadores;
- adição de aditivos ao sistema AlNiCu que permitam obter álcoois com cadeia carbônica maior;
- adição de um suporte para tornar o catalisador mais estável frente a desativação (prevenindo sinterização) e ainda, atuando sobre a atividade e seletividade por interação com os elementos metálicos.

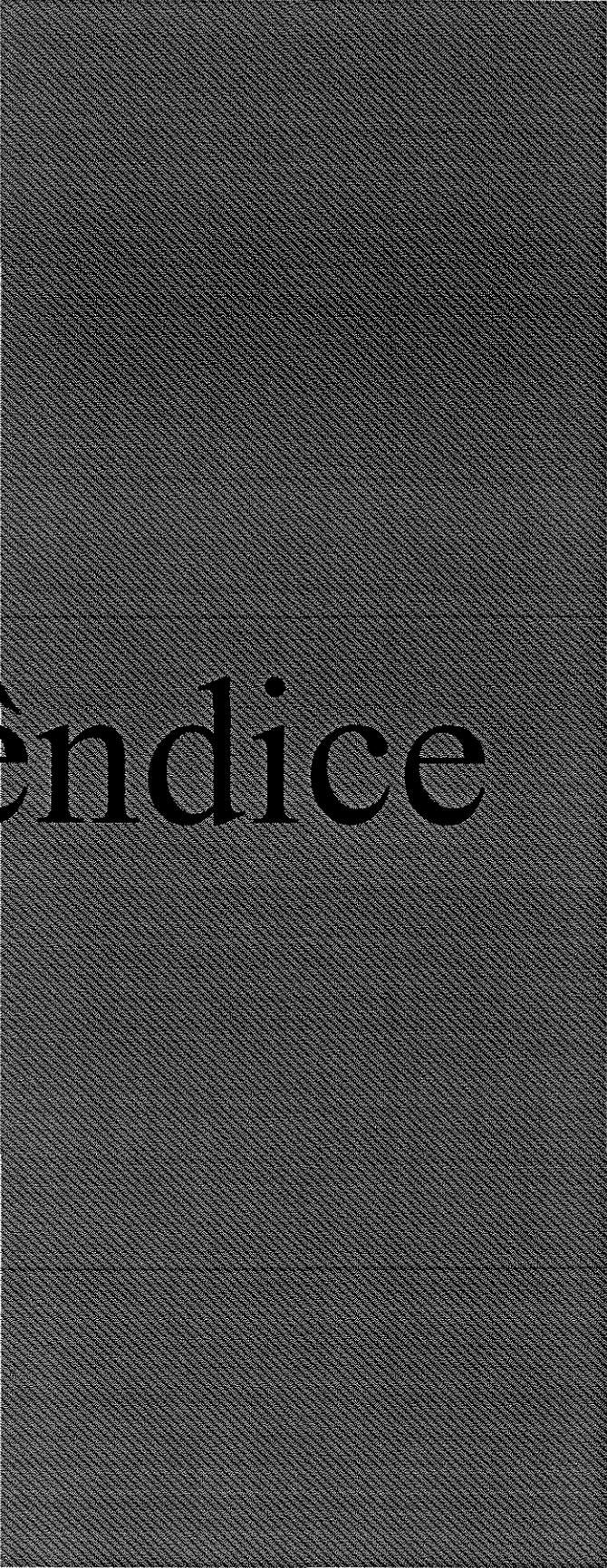
6

referências

- ALZAMORA, L., ROSS, J.R.H., KRUISSINK, E.C. e VAN REIJEN, L.L.; J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 77, 665(1981).
- ARRUDA, A. D.; Tese de Mestrado; UNICAMP; Campinas - S.P.; 1994.
- BAILLIARD-LETOURNEL, R. M., COBO, A. J. G., MIRODATOS, C., PRIMET, M. e DALMON, J. A., Catal. Letters, 2, 149 (1989).
- BAKER, J. E., BURCH, R. e GOLUNSKI, S. E. , Appl. Catal., 53, 279(1989).
- BAKER, R.T.K., RODRIGUEZ, N.M. e KIM, M.S.; J. Catal., 140, 16(1993).
- BAKER, R.T.K., RODRIGUEZ, N.M. E KIM, M.S.; J. Catal., 131, 60(1991).
- BOCK, R.; " A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry"; International Textbook Company, London, p.198, 1979.
- BUSCA, G., LORENZELLI, V., ESCRIBANO, V.S. e GUIDELTI, R., J. Catal, 131, 167(1991).
- CAVANI, F., TRIFIRÓ, F. e VACCARI, A., Catalysis Today, 11 (1991).
- CHAUMETTE, P., COURTY, P., DURAND, D., GRANDVALLET, P. e TRAVERS, C., GB Patent 2158730 (1985).
- CHAUMETTE, P., COBO, A. J. G., DALMON, J. A., PRIMET, M. e MIRODATOS, C., 12th Ibero American Symposium on Catalysis, IBP, Rio de Janeiro, Vol.2, p. 377, 1990.
- CLAUSE, O., REBOURS, B., MERLEN, E., TRIFIRÓ, F. e VACCARI, A., J. Catal. , 133, 231(1992).
- COBO, A.J. G., Tese de Doutorado, Université Claude-Bernard, Lyon, França (1990).
- COSTA, L. C., Catal. Rev. - Sci. Eng. , 25, 325 (1983).
- COURTY, P. e MARCILLY, C., Revue de l' I.F.P. , 33, nº 1, 83 (1978).
- COURTY, P., DURAND, D., SUGIER, A. e FREUND, E., GB Patent 2118061 (1983).

- CRAIU, M., MARCHIDAN, R., IVANA, E., BUTUCELEA, A. e NISTOR, L., *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 50, 27(1993).
- DALMON, J. A., CHAUMETTE, P. e MIRODATOS, C., *Catalysis Today*, 15, 101 (1982).
- DELLANAY, F., "Characterization of Heterogeneous Catalysts, Chemical Industries", Vol.15, Marcel Dekker Inc., NY, 61-64, 1984.
- GASTUCHE, M. C., BROWN, G. e MORTLAND, M., *Clay Minerals*, 7, 177(1967).
- HERNANDEZ, M. J., ULIBANI, M. A., RENDÓN, J.L., e SERNA, C.J., *Thermoch. Acta*, 81, 311(1984).
- HINDERMANN, J. P., RAZZAGNI, A., BREAUULT, R., KIEFFER, R. e KIENNEMANN, A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 26, 221(1984).
- HURST, N. W.; GENTRY, S. J. e JONES, A. , *Catalysis Rev. Sci. Eng.*, 24, 233(1982).
- LAHN, H. D., KHLOAL, N. G., THOANG, H. S. e VÖLTER, J., *J. Catal.*, 129, 58(1991).
- LANSINK, R.H., VAN OMMEN, J.G.e ROSS, J.R.H.; "Preparation of Catalysts IV", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 795-807, 1987.
- LAUX, P.G.; *Proc. Int. Symp. Alcohols Fuels Technol. Methanol-Ethanol (1977)*, Conf.771175.
- LE PAGE, J. F., "Applied Heterogeneous Catalysis", IFP Publications, Editions Technip, p.222, 1987.
- MARCHI, A. J., - Tese de Doutorado, Universidad del Litoral - Santa Fé Argentina (1988).
- MARCHI, A.J. , DI COSIMO, J. I. e APESTEGUÍA, C. R. - *Catalysis Today*, 15, 383(1992).
- MEDINA, F., SALAGRE, P., FIERRO, J. L. G. e SUEIRAS, J. E., *J. Catal.*, 142, 392(1993).
- ROMAN, A. e DELMON, B.; *J. Catal.*, 30, 333(1973).

- ROY, D. M., ROY, R. e OSBORN, E. F., Am. J. Science, 251, 337(1953).
- SNEEDEN, R. P. A., Actualité Chimique, 1, 31(1979).
- SULTAN, E. A., EL-SHOBAKY, G. A. e GHONEIM, N. M., Thermoch. Acta, 63, 39(1983).
- TAYLOR, H. F. W., Mineralogical Magazine, 39 , nº 304 dec. (1973).
- WENDER, I., Ann. Rev. Energy 11, 295(1986).



apêndice

## APÊNDICE

### RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

A seguir serão apresentados alguns resultados referentes a estudos preliminares realizados para otimização das condições experimentais de uso do equipamento de Análise Termogravimétrica. Dentre as variáveis estudadas estão : atmosfera de calcinação, pré-tratamento das amostras óxidas e tamanho de partícula.

#### AP.I.1 - Influência do pré-tratamento nos precursores óxidos.

A Figura AP.1 apresenta perfis de TGA/DTGA do sistema AlNi, quando submetido a pré-tratamento em atmosfera inerte (Fig.AP.1-b) e sem pré-tratamento (Fig.AP.1-a). Observa-se claramente que no caso onde não houve pré-tratamento, o pico em 650°C, apesar de presente, possui baixa resolução, dificultando a análise; quando efetua-se o pré-tratamento em atmosfera de N<sub>2</sub>, o perfil obtido é mais definido. Desta forma, pode-se dizer que o pré-tratamento é de fundamental importância, no caso de precursores óxidos, para a obtenção de perfis de calcinação.

#### AP.I.2 - Influência da atmosfera de calcinação

O objetivo deste estudo foi determinar a influência da atmosfera de calcinação sobre a etapa de calcinação dos precursores hidratados.

Na Figura AP.2 são comparados os perfis de calcinação do precursor AlNi hidratado em atmosfera de ar (Fig.AP.2-a) e de N<sub>2</sub> (Fig.AP.2-b). Como pode-se notar, não houve alteração nos termogramas obtidos, indicando que não há influência da atmosfera de calcinação.

### **AP.I.3 - Influência do tamanho de partícula na redução dos precursores óxidos.**

Analisando-se a Figura AP.3 nota-se que, sob mesmas condições experimentais, o tamanho da partícula utilizada não exerce influência significativa na resposta da redução do precursor óxido. No entanto, optou-se por amostras cujas partículas possuam diâmetro  $< 0.125$  mm, por apresentarem melhor homogeneidade quando dispostas no recipiente de análise.

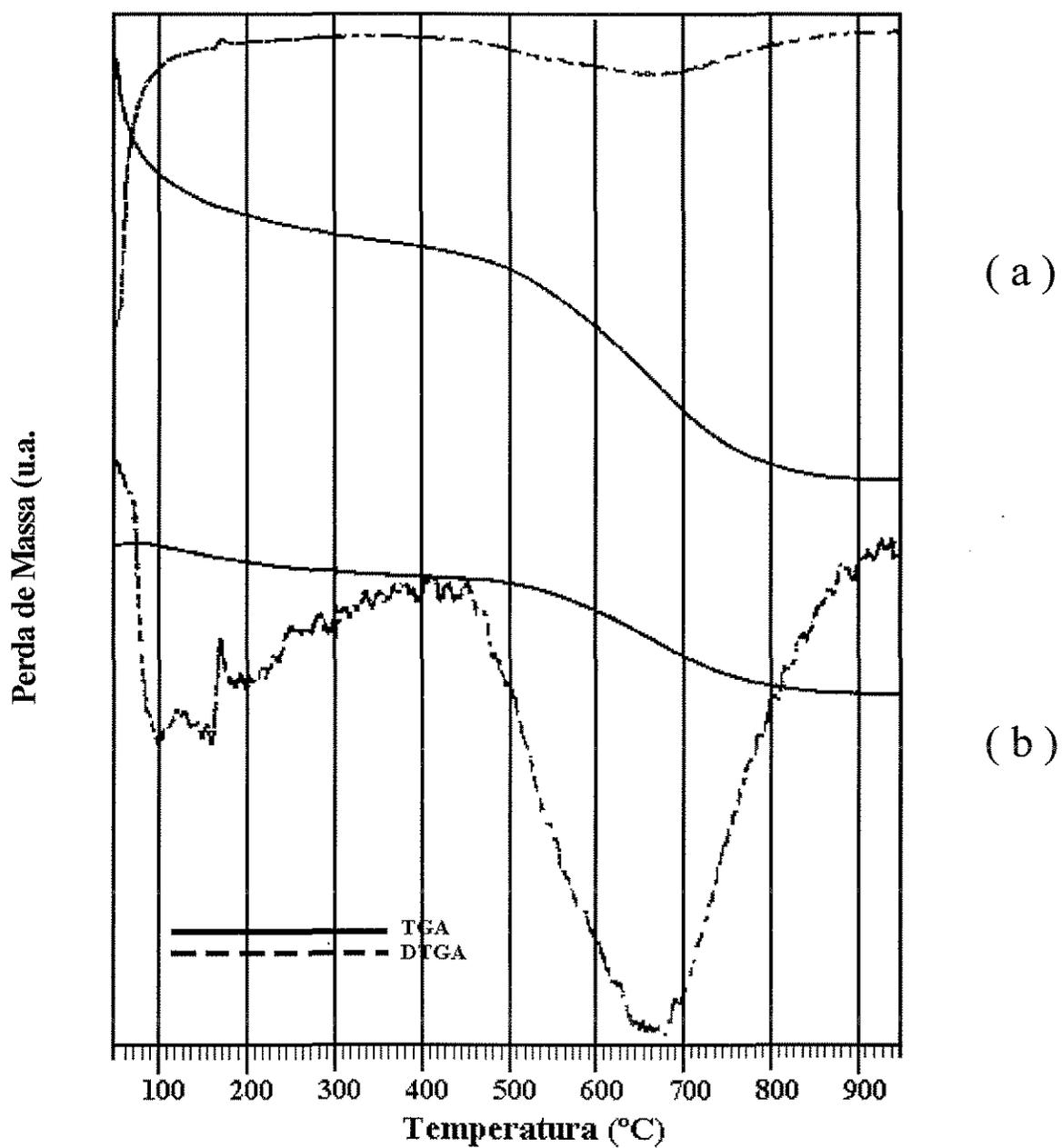


Figura AP.1 - Perfil de TGA/DTGA mostrando o efeito do pré tratamento dos precursores óxidos na redução de AlNi, ( a ) sem pré tratamento e ( b ) com pré tratamento.

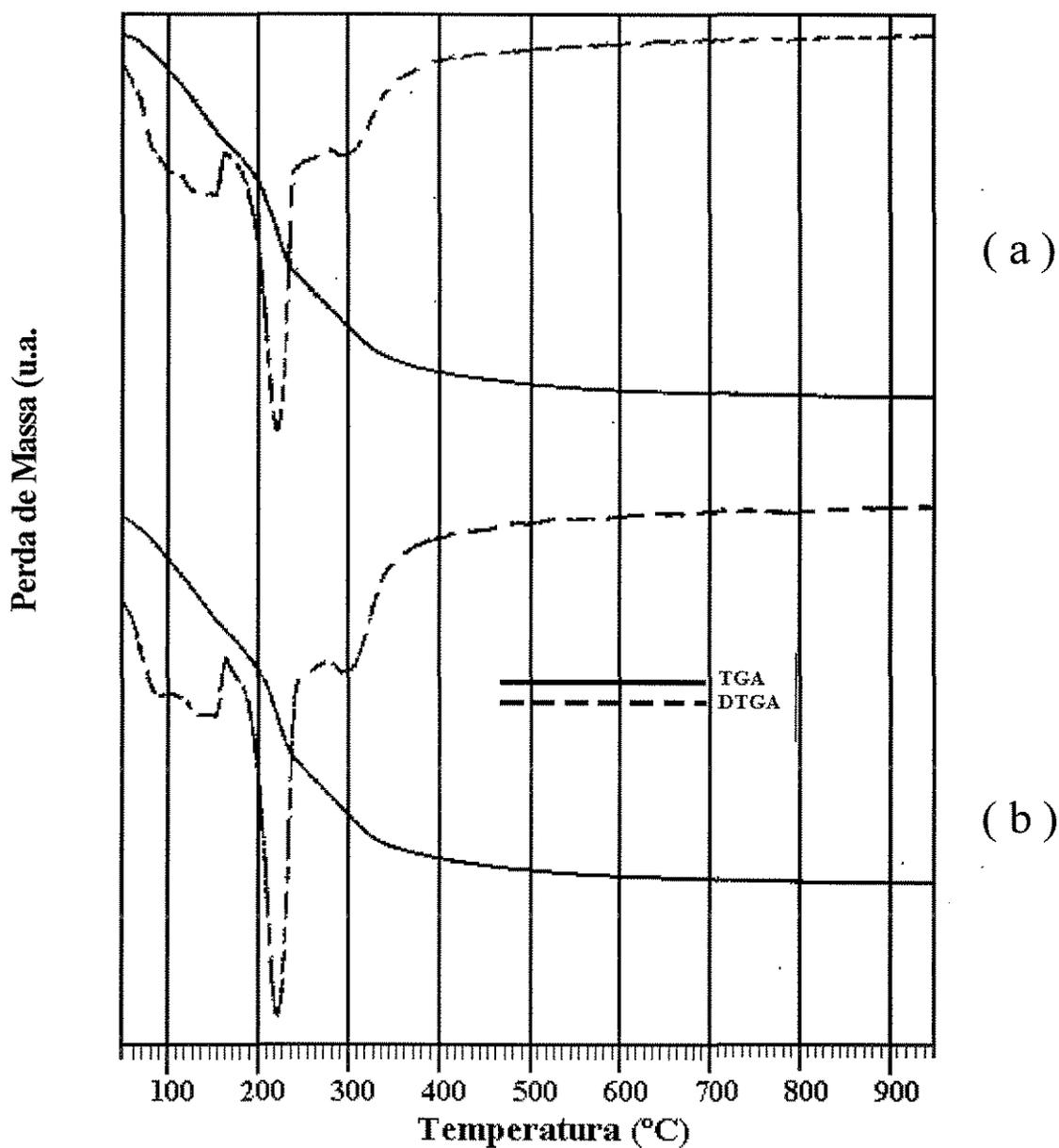


Figura AP.2 - Perfil de TGA/DTGA da influência da atmosfera de calcinação do precursor hidratado AlNi, quando usado ( a ) N<sub>2</sub> e ( b ) ar sintético.

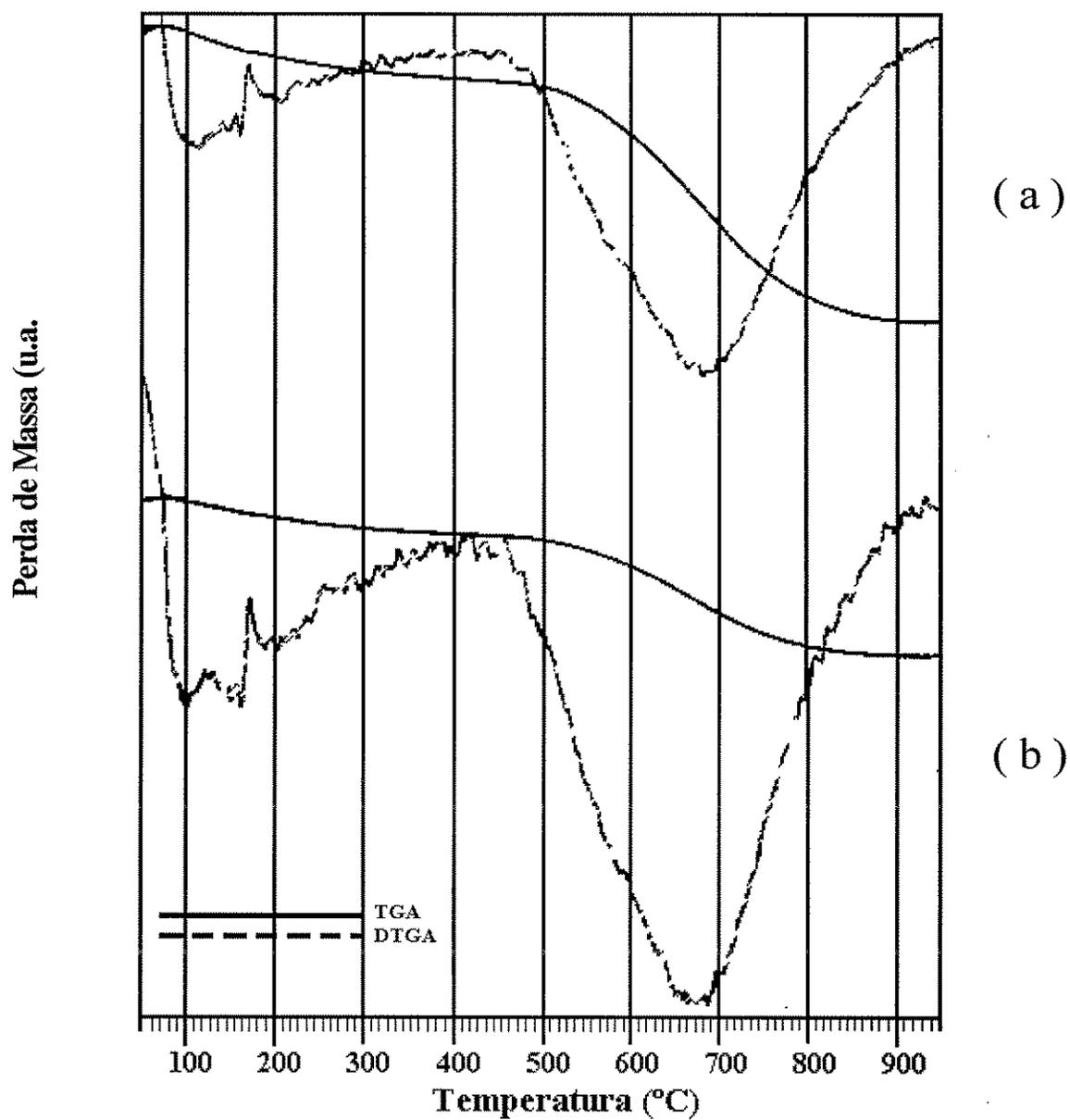
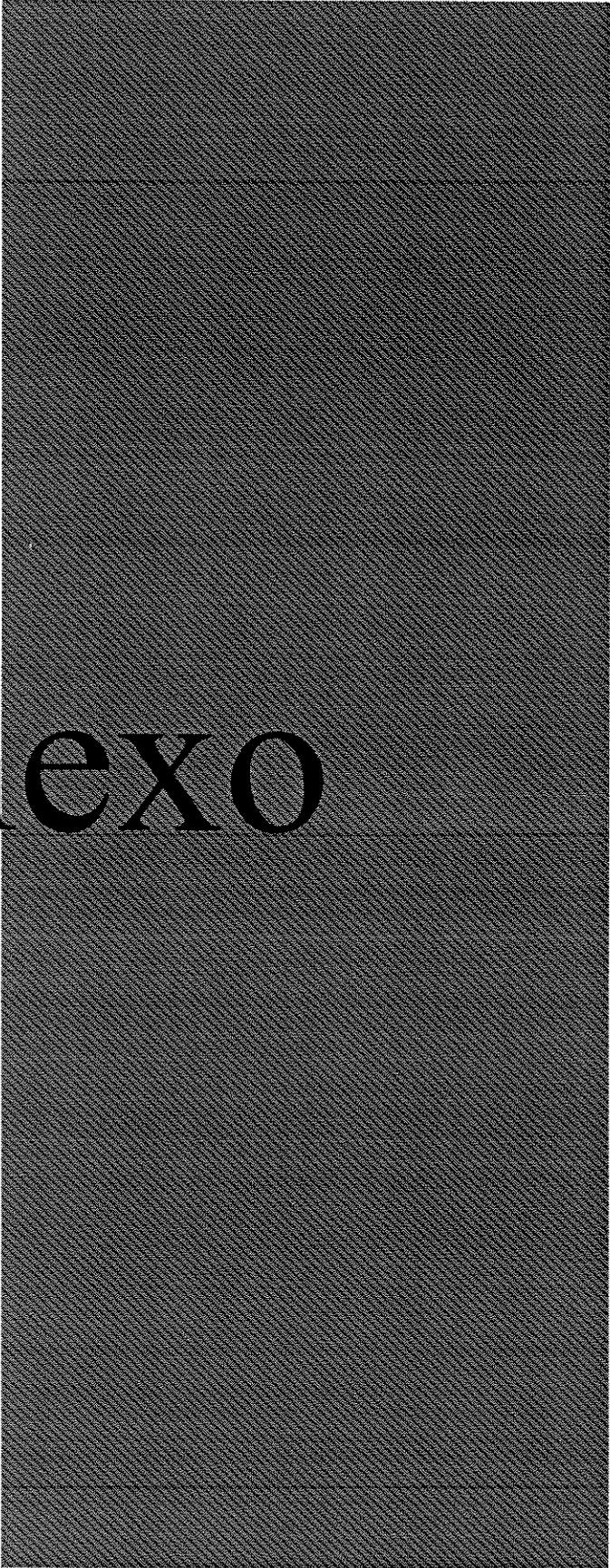


Figura AP.3 - Perfil de TGA/DTGA indicando a influência do tamanho de partícula do precursor óxido AlNi na etapa de redução, para ( a )  $0,125 < d < 0,297$  mm e ( b )  $d < 0,125$  mm.



anexo

**ANEXO****ANÁLISE TERMODINÂMICA**

Para efetuar os cálculos dos valores da constante de equilíbrio  $K_i$  a diferentes temperaturas, utilizou-se a equação 01, e para os valores de coeficiente de fugacidade  $\phi_i$  para cada espécie utilizou-se a equação 02.

$$\ln K_j = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{R.T} \quad (01)$$

onde :  $K_j$  = constante de equilíbrio de cada reação j

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

$\Delta G^\circ(T)$  = variação de energia livre da reação química

$$\ln \phi_i = \frac{Pr}{Tr} \left[ 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.5}} + w \left( 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}} \right) \right] \quad (02)$$

onde :  $\phi_i$  = coeficiente de fugacidade da substância pura

Pr = pressão reduzida (P/Pc)

Tr = temperatura reduzida (T/Tc)

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras AN.1 a AN.6 e permitem observar a influência da temperatura, pressão e a relação dos reagentes sobre a concentração dos álcoois e a conversão de CO no equilíbrio.

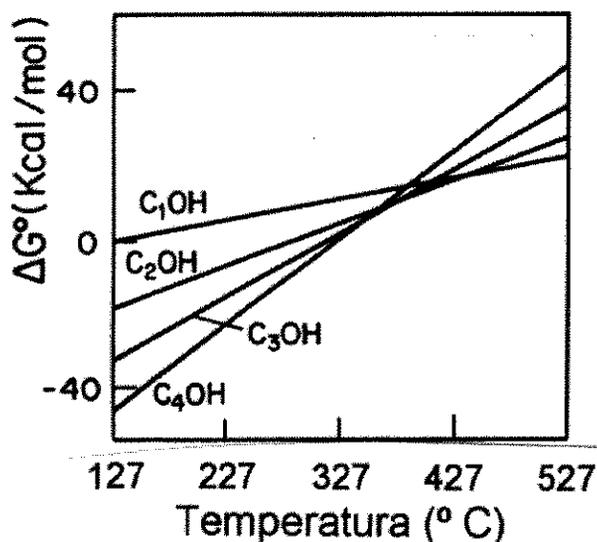


Figura AN.1 - Variação da energia livre com a temperatura para as reações de síntese de álcoois

Da Fig. AN.1 observa-se que :

- o aumento da temperatura desfavorece termodinamicamente as reações químicas para obtenção de álcoois a partir de gás de síntese. À medida que o número de carbonos da cadeia aumenta, a velocidade com que se desfavorece a reação com a temperatura também aumenta.

- na faixa de temperatura entre 127 e 427°C, as reações de síntese de álcoois superiores estão mais favorecidas termodinamicamente que a síntese de metanol ( $\Delta G^\circ < 0$ ); a partir de 400° C esta tendência começa a se inverter. Para a síntese de metanol se tem  $\Delta G^\circ > 0$  para toda a faixa de temperatura.

Na Fig. AN.2 pode-se observar a influência da temperatura sobre a concentração dos álcoois no equilíbrio, para uma pressão  $P=50$  atm e relação de reagentes  $r=2$ . Se pode ver claramente que a concentração de butanol no equilíbrio diminui rapidamente à medida que se aumenta a temperatura, o que está de acordo com o observado para  $\Delta G^\circ$  na Fig. AN.1.

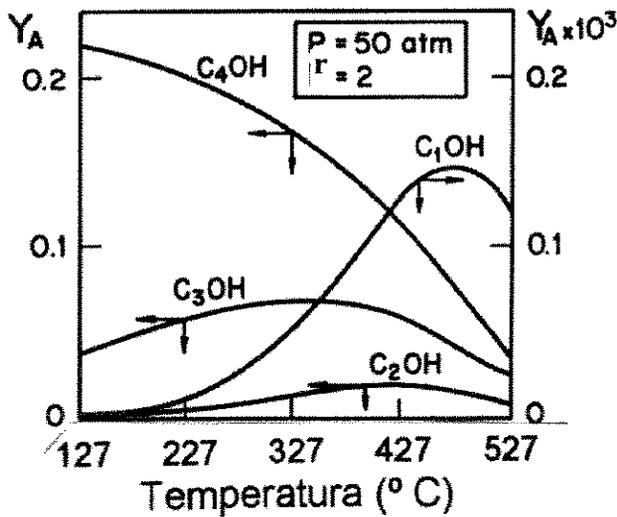


Figura AN.2 - Influência da temperatura sobre a concentração da mistura de álcoois no equilíbrio.

Este decréscimo de concentração é de um fator aproximadamente igual a quatro na faixa  $127^\circ\text{C} < T < 527^\circ\text{C}$ . Por outro lado, as frações molares de metanol, etanol e propanol apresentam um máximo que aparece a temperaturas cada vez menores à medida que se aumenta o tamanho da cadeia carbônica. No entanto, o mais importante é:

- para uma mesma temperatura a concentração aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica dos álcoois.

Na Fig.AN.3 se mostra a influência da pressão sobre a composição da mistura de álcoois no equilíbrio, para uma temperatura de 327° C e uma relação inicial de reagentes  $r=2$ .

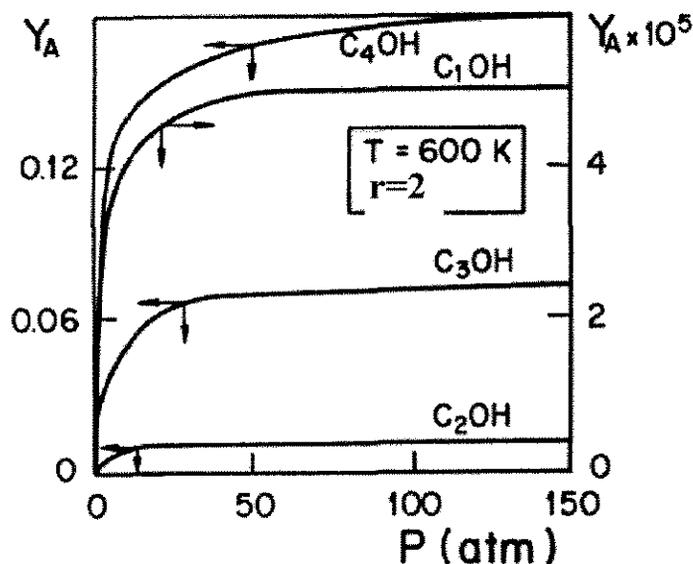


Figura AN.3 - Influência da pressão sobre a concentração da mistura de álcoois no equilíbrio.

Observando-se as equações 03 a 06, pode-se observar que as reações de síntese de álcoois ocorrem com diminuição do número de moles.



Dessa forma, um aumento de pressão deve provocar um deslocamento do equilíbrio para os produtos, havendo maior formação de álcoois. Esta tendência é observada na Fig.AN.3. Na região de pressão analisada pode-se observar que em todos os casos a fração molar de cada um dos álcoois aumenta rapidamente até

uma pressão de aproximadamente 25 atm. Para pressões maiores, a composição no equilíbrio permanece quase que constante, aumentando muito pouco a concentração de butanol e quase nada a dos outros álcoois.

A Fig.AN.4 mostra a influência da relação de reagentes, alimentados inicialmente, sobre a composição da mistura de álcoois no equilíbrio, a uma pressão de 50 atm e temperatura de 327° C.

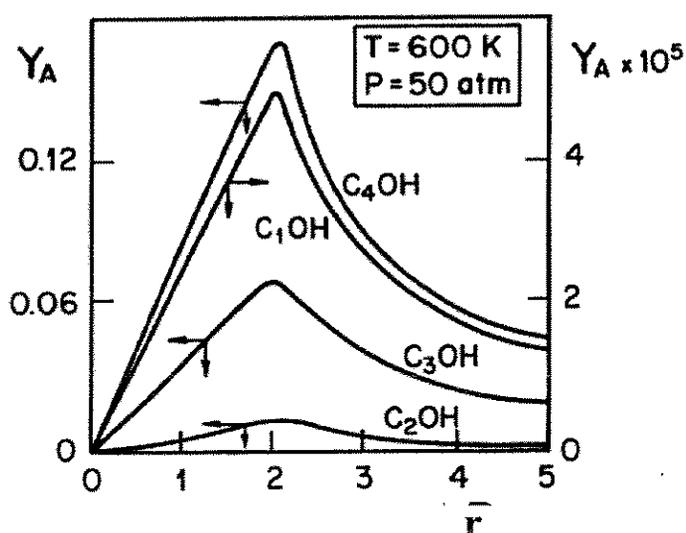


Figura AN.4 - Influência da relação  $r = H_2/CO$  sobre a concentração da mistura de álcoois no equilíbrio.

Para os quatro álcoois a concentração máxima é obtida para uma relação estequiométrica  $r=2$ . Para  $r > 4$  e  $r < 1$  os álcoois se encontram muito diluídos na mistura. No primeiro caso, devido ao excesso de  $H_2$  (g) sem reagir no equilíbrio, e no segundo caso, porque para  $r < 1$  a conversão máxima do CO é menor ou igual a 0,5, restando muito CO(g) sem reagir.

Finalmente, através das Fig. AN.5 e 6 observa-se a influência da pressão, temperatura e relação inicial dos reagentes sobre a conversão do monóxido de carbono.

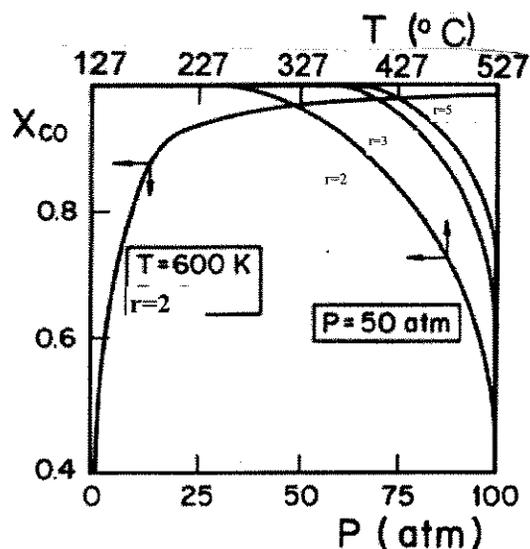


Figura AN.5 - Influência da pressão e da temperatura sobre a conversão de CO no equilíbrio, para diversos valores de  $r$ .

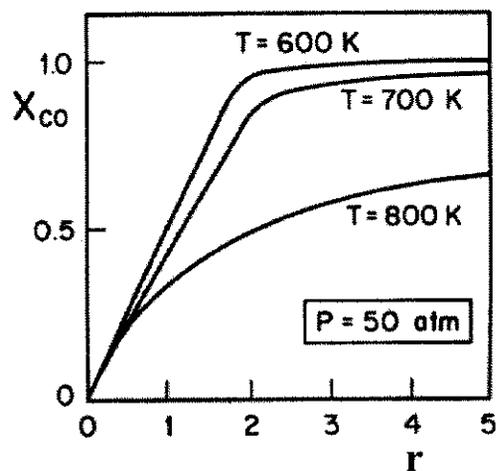


Figura AN.6 - Influência da relação  $r$  sobre a conversão de CO no equilíbrio para diversas temperaturas

Observa-se que :

- a conversão de CO diminui à medida que a temperatura aumenta, o que está de acordo com a Fig. AN.1. Na Fig. AN.5 mostra-se este efeito para três composições iniciais distintas. Para  $T > 427^\circ \text{C}$ , a conversão de CO diminui rapidamente. Por exemplo, para  $r=2$  e  $P=50 \text{ atm}$ , a conversão de CO cai de 0,8 para 0,4 entre 427 e 527° C. Para  $127^\circ \text{C} < T < 327^\circ \text{C}$  a conversão é maior que 0,9 em todos os casos apresentados na Fig. AN.5.

- a conversão total de monóxido de carbono aumenta com o aumento da Pressão, sendo que sob condições :  $P > 25 \text{ atm}$ ,  $T = 327^\circ \text{C}$  e  $r=2$ ,  $X_{\text{CO}} > 0,9$ . Para  $P = 100 \text{ atm}$  a conversão de CO é praticamente de 100%.

- De acordo com o princípio de Le Chatelier, a conversão de CO aumenta com o aumento da razão de reagentes, como observa-se nas Fig. AN.5 e 6. No entanto, uma relação  $r=2$  é suficiente para a obtenção de conversões maiores que 0,9 a  $P = 50 \text{ atm}$  e  $T < 377^\circ \text{ C}$ . Para  $r=1$  a conversão máxima é de 0,5.