



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
Sistemas de Processos Químicos e Informática

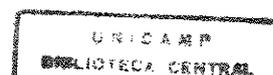
**“Estudo do Comportamento de Catalisadores Mássicos à
base de Alumínio, Níquel e Cobre na Hidrogenação do
Monóxido de Carbono”**

Autor: Marco André Fraga

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elizabete Jordão

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

Agosto / 1996



1407456

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 22 de agosto de 1996
pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



Prof^a Dr^a Elizabeth Jordão

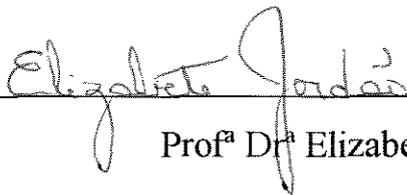


Prof^a Dr^a Heloíse de Oliveira Pastore



Prof. Dr. Antônio José Gomez Cobo

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Marco André Fraga e aprovada pela banca examinadora em 22 de agosto de 1996.


Profª Drª Elizabeth Jordão

À

*minha mãe, Marlene Fraga,
que com amor e dedicação
me apoiou e me conduziu
até aqui.*

À

*minha irmã Maila, e minha
prima Elen, que sempre
me alegoram..*

ÍNDICE

RESUMO -----	i
INTRODUÇÃO -----	1
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	5
I - Influência das condições de reação -----	7
I.1 - Temperatura -----	7
I.2 - Pressão -----	9
I.3 - Razão entre os reagentes H_2/CO -----	9
II - Aspectos Mecanísticos -----	10
III - Sistemas AlCoCu -----	12
III.1 - Influência do Cu e alcalinos sobre a redutibilidade do Co -----	13
III.2 - Interação Co-Cu -----	14
III.3 - Comportamento Catalítico -----	16
IV - Catalisadores a base de Ni e Cu -----	16
IV.1 - A liga Ni-Cu -----	17
IV.2 - A superfície da liga Ni-Cu -----	18
IV.3 - Comportamento Catalítico -----	20
IV.3.1 - Catalisadores de Ni -----	20
IV.3.2 - Catalisadores de Cu -----	22
IV.3.3 - Catalisadores de Ni-Cu -----	23
IV.4 - Sistema Mássico AlNiCu -----	26

CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL -----	29
I - Determinação da Área Superficial Específica -----	30
II - Ensaio Catalítico -----	33
II.1 - Montagem Experimental -----	33
II.2 - Ativação do catalisador -----	35
II.3 - Ensaio Catalítico -----	36
II.4 - Análise dos produtos -----	36
II.5 - Condições de análise -----	37
II.6 - Avaliação do catalisadores -----	37
II.6.1 - Conversão Total -----	38
II.6.2 - Seletividade em CO ₂ -----	38
II.6.3 - Seletividade em álcoois e em hidrocarbonetos sem CO ₂ -----	38
II.6.4 - Produtividade -----	39
III - Hidrogenação à Temperatura Programada (HTP) -----	39
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	42
I - Área Superficial Específica (Método BET) -----	43
II - Hidrogenação à Temperatura Programada (HTP) -----	46
III - Ensaio Catalítico -----	51
III.1 - Conversão Total de CO -----	51
III.2 - Seletividade em álcoois e em hidrocarbonetos -----	54
III.3 - Seletividade em CO ₂ -----	57
III.4 - Produtividade -----	59
III.4.1 - Catalisadores de monitoramento -----	59
III.4.2 - Catalisadores AlCoCu comercial e AlNiCu -----	62
III.4.3 - Variação da temperatura de ativação do catalisador AlNiCu -----	66
III.4.4 - Variação das condições de preparação -----	70

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES E SUGESTÕES -----	75
V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	79
APÊNDICE -----	83
ANEXO 1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES -----	88
ANEXO 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES	90
ABSTRACT -----	97

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento de catalisadores mássicos à base de Al, Ni e Cu na reação de hidrogenação do CO, avaliando-se o seu desempenho em função da temperatura de ativação (275, 385 e 500 °C) e da variação das condições de preparação (pH e concentração das soluções dos sais). Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo, onde os sólidos foram ativados “in situ” e a reação conduzida a 250 °C e 50 bar.

Os resultados das análises de BET indicaram que os sistemas estudados são menos estáveis que o catalisador comercial AlCoCu.

A análise dos produtos de reação indicou uma alta seletividade dos sólidos à produção de álcoois, particularmente o metanol.

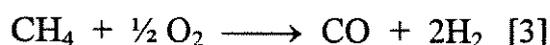
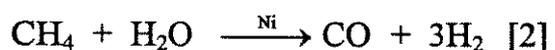
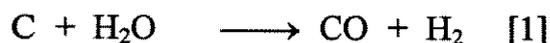
Testes de Hidrogenação à Temperatura Programada (HTP) realizados após a reação indicaram que a formação de espécies carbonadas sobre o catalisador não é significativa.

Esses resultados mostram experimentalmente o processo de segregação da liga Ni-Cu, descritos em estudos teóricos na literatura, ocasionado pela instabilidade termodinâmica da liga nas condições reacionais. A segregação leva à formação de uma liga enriquecida com Cu localizada na superfície do catalisador.

Introdução

As frequentes crises envolvendo os países produtores de petróleo têm aumentado o interesse pelo desenvolvimento de novos processos de produção de combustíveis, principalmente daqueles obtidos a partir de recursos naturais alternativos.

As pesquisas recentes abordam várias rotas de síntese, as quais geralmente são baseadas no gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio em diferentes proporções (H_2/CO), ou no metanol (HINDERMANN *et al*, 1993). Contudo, os esforços têm-se concentrado nas reações com o gás de síntese, pois é facilmente obtido através do carvão [1], pela reação catalítica [2] ou oxidação parcial [3] do gás natural (BOND, 1987). Tendo em vista que as reservas mundiais de carvão e gás natural são muito maiores que as de petróleo essa via de síntese torna-se bastante interessante.



Em geral, o gás de síntese é obtido a partir do gás natural pois é um gás que não exige tratamento para retirada de impurezas, é facilmente transportado por um sistema de tubulações, e principalmente por apresentar um custo menor quando comparado com o carvão.

A reação do gás de síntese permite, a princípio, a obtenção de uma diversidade de compostos orgânicos dentre os quais destacam-se os álcoois, visto que podem ser utilizados diretamente como combustíveis automobilísticos, ou como aditivos na gasolina (KEIM, 1986). A adição de álcoois à gasolina diminui a emissão de CO , NO_x e hidrocarbonetos e aumenta a octanagem do combustível possibilitando a suspensão do uso de aditivos contendo chumbo. Esse fator, em

particular, é de extrema importância visto que diversos países possuem legislações rígidas quanto aos problemas de contaminação ambiental provocados pelos gases de escape dos automóveis.

Baseado nas vantagens econômicas e ambientais do uso de compostos oxigenados, atualmente limitados a metanol, etanol, metil-terc-butil éter (MTBE) e álcoois ($C_1 - C_4$), o objetivo tem sido desenvolver um processo economicamente viável para produzir essa mistura de álcoois em quantidade suficiente.

A primeira alternativa seria a utilização de processos convencionais para obter os álcoois de maior peso molecular e, em seguida, fazer-se a mistura. A segunda possibilidade seria a produção direta da mistura de álcoois, que é mais interessante sob o ponto de vista econômico. Entretanto, surge a necessidade de desenvolver um catalisador adequado para a conversão do gás de síntese à mistura de álcoois.

Neste sentido, os maiores destaques são para o Instituto Francês do Petróleo (IFP), que desenvolveu catalisadores mássicos à base de alumínio, cobalto e cobre, promovidos por metais como o zinco e por alcalinos. Esses sistemas têm apresentado um bom desempenho na reação H_2/CO (COURTY *et al*, 1982).

Mais recentemente, tem-se buscado diminuir o custo do catalisador industrial substituindo-se o cobalto pelo níquel na formulação, uma vez que as propriedades físico-químicas destes metais, como por exemplo raio atômico, são semelhantes.

Apesar de alguns trabalhos encontrados na literatura avaliarem o comportamento de catalisadores contendo esses metais, de forma isolada ou

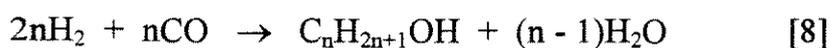
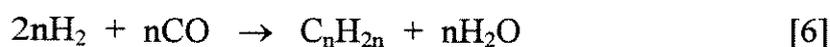
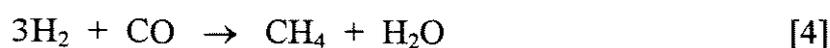
promovido por um outro elemento, um estudo do sistema AlNiCu na forma mássica não foi encontrado. Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento catalítico desse sistema na reação de hidrogenação do CO, sob as mesmas condições de operação usadas pelos catalisadores tipo IFP à base de cobalto, avaliando-se os efeitos causados pela substituição do metal. Propõe-se ainda, observar as possíveis variações de comportamento induzidas pelas diferenças nas condições de preparação, bem como na variação da temperatura de ativação dos catalisadores.

Revisão
Bibliográfica

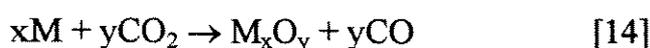
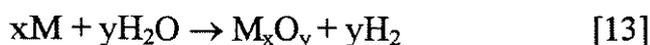
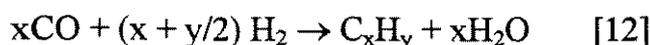
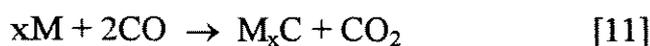
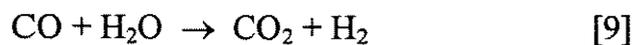
II

Os estudos sobre a hidrogenação do monóxido de carbono foram iniciados em 1902 quando Sabatier e Senderens observaram a formação de metano usando catalisadores de níquel e cobalto. A partir daí, essa reação tem sido muito estudada, e um dos principais trabalhos foi realizado por Franz Fischer e Hans Tropsch na década de 20 com catalisadores à base de ferro suportados e com adição de promotores, onde mostraram a possibilidade da síntese de misturas de hidrocarbonetos. Desde então, essa reação é conhecida universalmente como Síntese de Fischer-Tropsch.

Hoje sabe-se que a reação do gás de síntese apresenta uma grande versatilidade para a produção de compostos orgânicos, os quais podem ser divididos em hidrocarbonetos, principalmente metano [4], alcanos superiores [5] e alcenos [6], e produtos oxigenados, como metanol [7], álcoois superiores [8], ácidos, ésteres, aldeídos, etc. A obtenção de um produto específico depende de um catalisador seletivo ao produto e de condições reacionais termodinamicamente e cineticamente favoráveis.



Observa-se ainda a ocorrência de reações secundárias, destacando-se a reação do gás d'água [9], reação de decomposição do CO, conhecida como reação de Boudouard [10], e a formação de carbetos com a fase metálica (M) do catalisador [11], formação de cadeias carbônicas [12], oxi-redução do catalisador [13], [14], entre outras.



Estudos termodinâmicos, baseados na energia livre de Gibbs das principais reações do gás de síntese, mostram que os produtos obtidos seguem a seguinte ordem preferencial: alcanos > alcenos ~ álcoois (HINDERMANN *et al*, 1993).

Atualmente, algumas das reações possíveis são bem conhecidas. Como exemplo, pode-se dirigir seletivamente a reação para a produção de metano através de catalisadores de níquel e, apesar dos resultados termodinâmicos serem desfavoráveis, para a produção de metanol através de catalisadores de CuO e ZnO com um terceiro componente, geralmente Cr₂O₃ ou Al₂O₃. Nesse caso, trata-se de um exemplo típico de reação controlada cineticamente.

I - Influência das condições de reação

A síntese de um determinado produto é diretamente influenciada pelas condições reacionais. Vários estudos são apresentados na literatura avaliando os principais parâmetros, como temperatura, pressão e a razão molar entre os reagentes H₂/CO.

I.1 - Temperatura

O aumento da temperatura de trabalho aumenta o valor da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) desfavorecendo praticamente todas as reações, como

pode ser observado na Figura I.1 (HINDERMANN *et al*, 1993). Pode-se notar ainda que, dentre os produtos obtidos, o metanol é o menos favorecido.

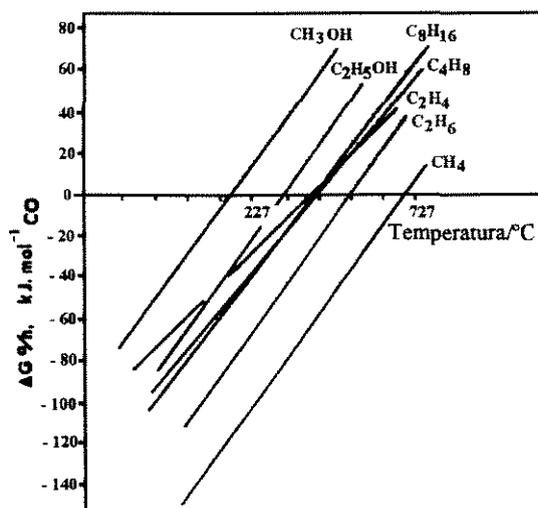


Figura I.1 - Variação da energia livre de Gibbs para formação de produtos a partir do gás de síntese (HINDERMANN *et al*, 1993).

Tomando-se uma série homóloga, constata-se que a baixas temperaturas, o aumento do número de carbonos na cadeia favorece a reação. Entretanto para os álcoois, como pode ser observado na Figura I.2, a partir de temperaturas na faixa de 327 $^{\circ}\text{C}$ esse comportamento se inverte (MARCHI, 1988).

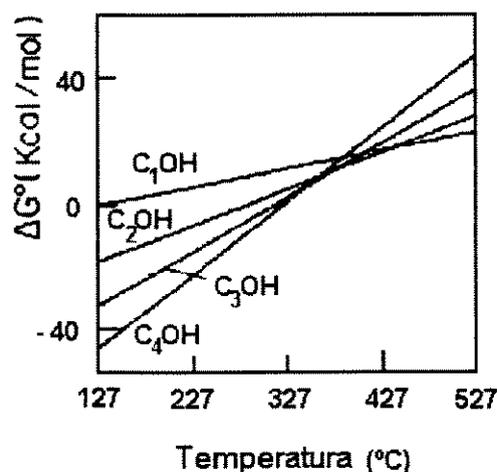


Figura I.2 - Variação da energia livre de Gibbs com a temperatura para as reações de síntese de álcoois (MARCHI, 1988).

I.2 - Pressão

Analisando a estequiometria das reações [4], [5], [6], [7] e [8], pode-se notar que ocorre uma contração no volume, ou seja, uma diminuição no número de moles dos produtos em relação aos reagentes. Portanto, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, espera-se que um aumento de pressão desloque o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

Estudos específicos da síntese de álcoois foram realizados por MARCHI (1988) e mostram que, para mesma temperatura e relação H_2/CO , a fração molar dos álcoois aumenta rapidamente até uma pressão de cerca de 25 bar (Figura I.3). Para pressões maiores, a composição no equilíbrio permanece praticamente constante.

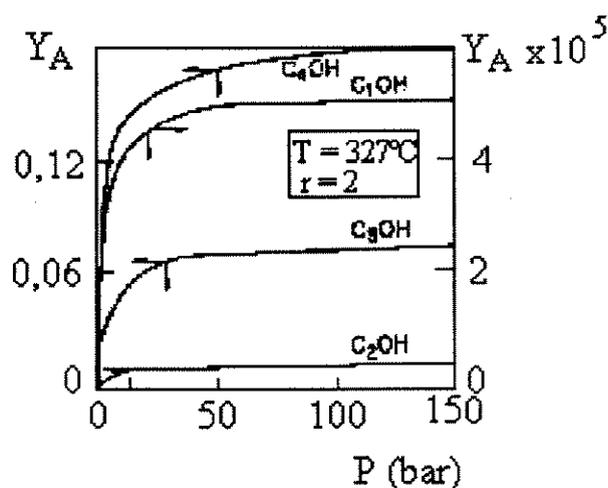


Figura I.3 - Influência da pressão sobre a concentração da mistura de álcoois no equilíbrio (MARCHI, 1988).

I.3 - Razão entre os reagentes H_2/CO

A relação entre os reagentes H_2/CO é difícil de ser avaliada pois a razão estequiométrica é diferente em cada reação. Além disso, a reação secundária do

gás d'água altera a razão dentro do reator. Porém, em termos gerais, pode-se esperar que um valor elevado dessa razão, ou seja, um aumento na pressão parcial do H_2 , contribuirá para manter a atividade do catalisador, mesmo em altas temperaturas, devido à diminuição do coque formado. Em contrapartida, uma razão menor favorece a inserção de CO na cadeia carbônica, levando à produção de álcoois e hidrocarbonetos superiores.

Tomando-se novamente o caso dos álcoois, a concentração máxima de CH_3OH - C_4H_9OH é obtida para uma relação H_2/CO igual a 2, à temperatura de 327 °C e pressão de 50 bar (MARCHI, 1988).

II - Aspectos Mecanísticos

Devido à diversidade de sistemas catalíticos e dos possíveis produtos na reação de hidrogenação do CO, existe uma vasta literatura apresentando propostas sobre os mecanismos reacionais. Embora nenhum deles tenha sido estabelecido com certeza, a grande maioria apresenta uma base comum. Acredita-se que o fator determinante, principalmente para a formação de compostos oxigenados, é a presença de um metal capaz de quimissorver o CO de forma dissociativa e um outro metal que o quimissorva de maneira não-dissociativa. Dessa forma, os sítios metálicos capazes de dissociar a molécula do reagente proporcionam a hidrogenação do carbono adsorvido levando, inicialmente, à formação de metano. Cogita-se ainda, a formação de unidades monoméricas (CH_x) as quais, por mecanismos de polimerização, são usadas na formação de hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica. Por outro lado, os sítios metálicos que não causam o rompimento da molécula reagente, são responsáveis por manterem espécies CO adsorvidas disponíveis para uma inserção na ligação metal-alquila, originando produtos oxigenados ou mesmo serem diretamente hidrogenados produzindo metanol.

Estudos de adsorção de CO possibilitaram dividir os metais de transição quanto à forma de quimissorção, levando em consideração a temperatura, como mostra a Figura I.4 (BRODEN *et al*, 1976).

VI	VII	—	VIII	—	IB
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

dissociativa ← → não-dissociativa

Figura I.4 - Divisão entre os metais que adsorvem o CO de forma dissociativa e não-dissociativa: — 25 °C, = 200 - 300 °C (BRODEN *et al*, 1976).

Tomando-se esses resultados como referência, pode-se estudar diversos sistemas catalíticos com o objetivo de se obter uma produção prevista com base no esquema genérico descrito inicialmente.

Obviamente, deve-se levar em consideração que diversos outros fatores, principalmente as condições reacionais, interferem de maneira significativa no comportamento do catalisador. E ainda o fato do esquema mecanístico apresentado ser baseado em observações muitas vezes obtidas em sistemas isolados, ou seja, onde somente um metal está presente.

De uma forma geral, para ressaltar a relevância dessa observação, pode-se apresentar os produtos geralmente obtidos através de alguns metais de transição (HENRICI-OLIVÉ e OLIVÉ, 1984):

Ni, Pd e Pt - tendem a produzir metano;

Fe, Co e Ru - formam hidrocarbonetos superiores e monoálcoois;

Cu (especialmente com ZnO) - catalisa a produção de metanol;

Os e Ir -reagem muito lentamente com H_2/CO , não são usados como catalisadores nesse caso.

III - Sistemas AlCoCu

O Instituto Francês do Petróleo (IFP) vêm desenvolvendo e patenteando uma série de sistemas catalíticos para atuarem na hidrogenação do CO. Nesse caso especificamente, o interesse principal é a obtenção de um catalisador capaz de produzir uma mistura de álcoois superiores ($C_1 - C_6$) em condições reacionais comparáveis com as utilizadas industrialmente para síntese de metanol (50 bar, 250 °C).

Os principais catalisadores desse grupo são baseados em óxidos alcalinizados de Co e Cu contendo ainda outro óxido de metal trivalente, basicamente Al, Cr e Zn. Após a primeira patente, um grande número de catalisadores têm sido apresentados, por acréscimo de alcalinos como K, Li ou Na; acrescentando outros elementos como elementos de terras raras e metais nobres; substituindo o Cr pelo Re; substituindo total ou parcialmente o Zn pelo Cd; entre outros (XIAODING *et al*, 1987).

Devido aos bons resultados obtidos quanto à seletividade, atividade e estabilidade, vários estudos ainda são realizados utilizando catalisadores do tipo IFP, principalmente sistemas mássicos a base de Al, Co e Cu.

A preparação desses sistemas consiste basicamente de quatro etapas: obtenção do precursor catalítico hidratado, obtenção do precursor catalítico óxido, alcalinização e ativação.

Grande atenção é dada às condições de coprecipitação, sendo importante a concentração total dos sais dos metais na solução, a relação metálica Co/Cu, pH e temperatura de coprecipitação, e tempo de residência mínimo no reator.

As condições de preparação descritas nas patentes do IFP (COURTY, 1983 e CHAUMETTE, 1985) levam a um precursor hidratado com estrutura do tipo hidrotalcita. Essa estrutura é formada por várias camadas sobrepostas de hidróxidos mistos dos cátions presentes, cuja carga elétrica é compensada pelos ânions $\text{CO}_3^{=}$, localizados aleatoriamente na região da intercamada juntamente com a água de cristalização. Os grupos carbonatos e a água podem ser eliminados sem destruir a estrutura, possibilitando a obtenção de óxidos mistos de alta área superficial específica e bom grau de homogeneidade (CAVANI, 1991).

Utilizando Difração de Raios-X, ARRUDA (1994) determinou que o sistema AlCoCu após um processo de calcinação a 450 °C, apresenta as fases CuO, Co_2O_4 e CoAl_2O_4 e que a adição de cobre ao sistema AlCo melhora a dispersão das fases óxidas.

A análise qualitativa da quimissorção de H_2 indicou a presença de três sítios de quimissorção (ARRUDA, 1994).

III.1 - Influência do Cu e alcalinos sobre a redutibilidade do Co

A presença de Cu, independente do teor adicionado, melhora a redutibilidade de todas as formas óxidas do Co. (COBO, 1990). Através do perfil de redução, constata-se que o aumento do teor em Cu inibe a formação da fase CoAl_2O_4 nos precursores óxidos (ARRUDA, 1994).

A adição de alcalinos nesses catalisadores mostra que a redução da fase mista Co_2O_4 e CuO é ligeiramente facilitada segundo a ordem $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$.

No entanto, a redução dos íons Co na estrutura CoAl_2O_4 é favorecida de modo equivalente para todos os alcalinos (AQUINO *et al*, 1995).

III.2 - Interação Co-Cu

BAILLIARD-LETOURNEL *et al* (1989) estudaram a superfície dos catalisadores de Co e Cu avaliando as bandas de absorção do CO adsorvido, através de Espectroscopia de Infravermelho.

A adição de Cu ao catalisador leva ao aparecimento de uma banda a 2105 cm^{-1} atribuída à vibração do CO sobre sítios de Cu metálico. Pode-se observar também, o deslocamento da frequência do CO sobre o Co para valores mais baixos, ou seja, de 2025 cm^{-1} para 1990 cm^{-1} (Figura I.5).

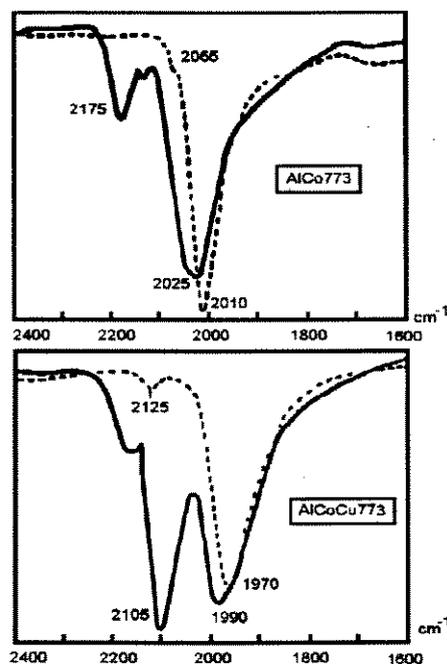


Figura I.5 - CO adsorvido sobre AlCo e AlCoCu reduzidos a 500 °C:

— após adsorção a 25 °C, --- após dessorção a 25 °C

(BAILLIARD-LETOURNEL *et al*, 1989).

Através do acompanhamento da dessorção do CO realizada a vácuo e a diferentes temperaturas, os autores verificaram que o deslocamento das bandas de CO adsorvido linearmente sobre o Co não depende exclusivamente do grau de recobrimento da superfície. Caso contrário, as curvas de variação do número de onda da banda Co---CO em função da temperatura de dessorção para os sistemas AlCo e AlCoCu (Figura I.6) tenderiam a se unir a partir de um determinado ponto.

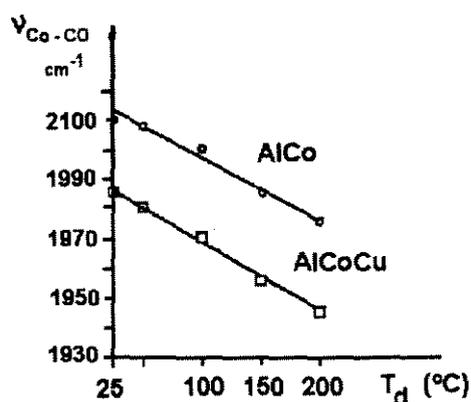


Figura I.6 - Variação do número de onda da banda Co --- CO em função da temperatura de dessorção (BAILLIARD-LETOURNEL *et al*, 1989).

Com base nesses resultados, concluíram que ocorria a formação da liga CoCu, sendo os efeitos eletrônicos induzidos pela liga, ou seja, a transferência de elétrons do Cu para o Co, responsáveis pelo deslocamento das bandas de CO.

Determinaram ainda a presença da fase cobalto puro no catalisador, o que levou à conclusão de que somente a superfície do Co interage com o Cu. A formação dessa liga superficial tem sido proposta como sítio ativo para a síntese de álcoois superiores (DALMON, 1982).

III.3 - Comportamento Catalítico

COBO (1990), estudou o comportamento catalítico do sistema AlCoCu em função dos teores de Cu e Na como promotores.

A atividade inicial apresentada diminui quando o teor de Cu aumenta. Observa-se, para razões Co/Cu entre 0,5 e 2, a formação de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos) e de álcoois superiores mas com apenas traços de metanol. A seletividade em álcool varia entre 19 e 22%.

A atividade inicial também diminui com o aumento do teor de Na. Esses sistemas alcalinizados revelam que baixos teores de Na (1%) diminuem a produtividade em alcanos em cerca de 50%, enquanto que a produtividade em álcoois superiores permanece praticamente constante.

Quantidades maiores de Na (> 2%) levam a uma perda da atividade catalítica global devido ao recobrimento da superfície ativa, das modificações na morfologia dos catalisadores, incluindo a destruição da liga CoCu.

IV - Catalisadores à base de Ni e Cu

Os estudos sobre catalisadores à base de ligas metálicas, especialmente entre os grupos IB e VIII B, foram iniciados na década de 50 para investigar a proposta de Dowden (1950) no que se refere à influência da estrutura eletrônica dos metais sobre a atividade catalítica. Nesse sentido, a liga Ni-Cu tem recebido particular atenção pelo fato de formar uma série de soluções sólidas a temperaturas elevadas. Além disso, o Cu é um metal muito menos ativo que o Ni em muitas reações, conseqüentemente, existe a possibilidade de correlacionar a variação da atividade da liga com as mudanças na estrutura eletrônica do Ni.

As ligas Ni-Cu tem sido amplamente usadas como catalisadores em reações como decomposição do ácido fórmico, metanol, peróxido de hidrogênio e amônia, redução do dióxido de nitrogênio, isomerização, hidrogenólise, desidrogenação e hidrogenação de compostos orgânicos aromáticos e alifáticos, do CO₂ e do CO, entre outras.

IV.1 - A liga Ni-Cu

Quando os metais Ni e Cu, com pontos de fusão 1453 e 1083 °C respectivamente, são fundidos juntos, ocorre a formação de uma solução sólida de ligas binárias em toda faixa de composição como pode ser visto no diagrama de fases mostrado na Figura I.7 (KHULBE e MANN, 1982).

No caso de ligas formadas a partir de óxidos mistos, o mecanismo proposto por TAKEUCHI *et al* (1978) assume a interdifusão dos átomos de Ni na interface da fase Cu, a qual é formada mais rapidamente.

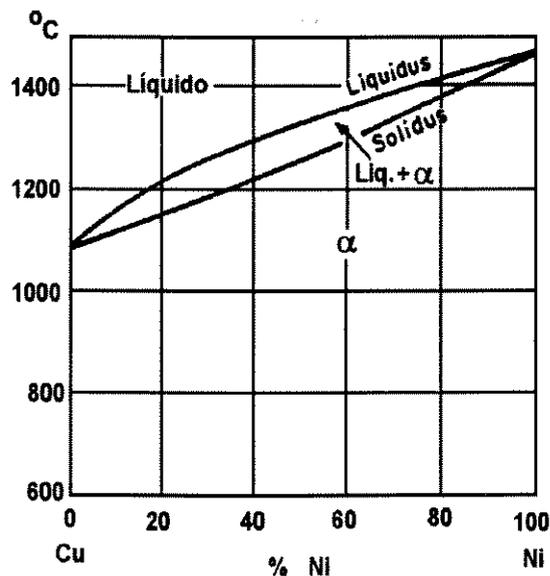


Figura I.7 - Diagrama de fases do sistema Ni-Cu (KHULBE e MANN, 1982).

IV.2 - A superfície da liga Ni-Cu

Ao longo do tempo, observou-se uma discrepância entre os resultados publicados sobre a atividade catalítica dos sistemas Ni-Cu. Tais diferenças podem ser atribuídas a vários fatores, entre eles, às diferentes reações usadas para teste, diferentes métodos de preparação, diferentes condições de redução utilizadas, à interferência da formação de resíduos de carbono durante certas reações e, principalmente, à possibilidade de segregação de um dos constituintes na superfície da liga. Esse último fator recebeu grande atenção devido à íntima relação entre a superfície do catalisador e o seu comportamento na reação. Sendo assim, vários trabalhos se preocuparam com a determinação da composição superficial da liga através de estudos teóricos e técnicas de análise.

SACHTLER e JONGEPIER (1965) através de uma análise termodinâmica feita a 200 °C (Figura I.8), puderam definir uma região onde coexistem duas fases em equilíbrio. Nesse equilíbrio sólido-sólido, todas as ligas com composição entre os pontos tangentes consistem de duas fases distintas, uma contendo cerca de 80% de Cu e a outra constituída praticamente de Ni puro.

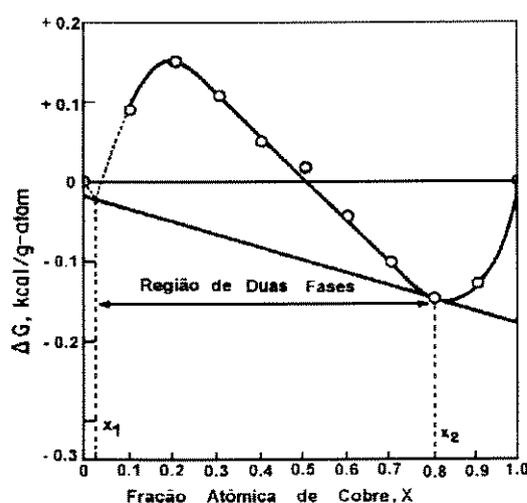


Figura I.8 - Variação da energia livre de Gibbs para a formação da liga Ni-Cu a 200 °C (SACHTLER e JONGEPIER, 1965).

Um dos primeiros trabalhos experimentais sobre o assunto foi publicado por SACHTLER e DORGELO (1965). Eles constataram a formação de liga metálica em filmes de Ni-Cu (razão Ni/Cu 1:1) a 200 °C, sendo o sistema composto de duas fases. Uma fase rica em Cu, contendo aproximadamente 10% de Ni, coexiste com uma segunda fase formada praticamente de Ni puro, possivelmente contendo 1 ou 2% de Cu. Os resultados experimentais sugeriram que a liga rica em Cu ficava localizada na superfície do filme.

CADENHEAD e WAGNER (1968) utilizaram amostras de catalisadores Ni-Cu não suportados obtidos pela calcinação a 400 °C dos carbonatos precipitados a partir da solução dos correspondentes nitratos com NH_4HCO_3 . As amostras cobriram toda uma faixa de composição de 0 a 100% de átomos de Cu. Através da quantidade adsorvida de hidrogênio a baixas temperaturas (-197 a 0 °C) concluíram que a partir de 10% de Cu na liga havia uma diferença entre a composição total (*bulk*) e a da superfície. A composição superficial foi determinada em 23% Ni e 77% Cu, mantendo-se praticamente constante entre 10 e 90% de Cu na amostra.

Os resultados de adsorção de H_2 à temperatura ambiente obtidos por SINFELT *et al* (1972) para catalisadores preparados seguindo o mesmo procedimento anterior, vêm confirmar as conclusões expostas até então. Os autores estimaram ainda que catalisadores contendo 5% de Cu na amostra apresentariam uma superfície com cerca de 40 - 60% de Cu.

Filmes de Ni e Ni-Cu preparados em sistema de ultra-alto vácuo foram estudados por HARBETS *et al* (1977) através da adsorção e dessorção do CO, na faixa de -195 a 22 °C. Também nesse caso, a superfície desses filmes é formada principalmente pela fase com altos teores de Cu. Ressaltaram que a adsorção do CO pode oferecer informações úteis sobre a superfície da liga Ni-Cu mas não tão adequadas quanto às provenientes da adsorção do H_2 . O principal motivo é a ação

corrosiva do CO sobre o Ni ocasionada pela formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mesmo à temperatura ambiente e pressões baixas. Entretanto, o sistema utilizado levou a conclusões idênticas às obtidas anteriormente, tanto para filmes quanto para pós, por outros pesquisadores como CADENHEAD e WAGNER (1968) e SINFELT (1972) já descritos.

Sistemas suportados altamente dispersos (Ni-Cu/SiO_2) estudados por CALE e RICHARDSON (1983) levaram à conclusão de que separação de fases, segregação induzida quimicamente e enriquecimento superficial contribuem para heterogeneidade entre a superfície e a massa total (*bulk*) de maneira semelhante aos sistemas mássicos.

De uma forma geral, a maioria dos estudos experimentais apresentados na literatura indicam a modificação da composição da superfície dos catalisadores. Contudo, resultados contraditórios já foram relatados para sistemas suportados (DALMON, 1979). Desta forma, nenhum mecanismo definitivo foi estabelecido e por isso a liga Ni-Cu ainda desperta grande interesse no meio científico.

IV.3 - Comportamento Catalítico

O comportamento catalítico, especificamente de sistemas mássicos a base de AlNiCu, na reação de hidrogenação do CO não foi apresentado na literatura até então. Entretanto, alguns resultados com catalisadores à base de Ni, Cu, e até mesmo Ni-Cu, tanto suportados quanto mássicos, são encontrados.

IV.3.1 - Catalisadores de Ni

O Ni é o principal catalisador utilizado para a formação de metano a partir do gás de síntese. Esses catalisadores foram muito estudados e são usados há

muitos anos para remover traços de CO, bem como de CO₂, de gases industriais ricos em H₂, como os utilizados nos processos de síntese da amônia (BOND, 1987).

Nos últimos anos esse metal tem sido investigado em sínteses de compostos oxigenados quando devidamente modificados. PEREIRA (1994) avaliou o desempenho de sistemas suportados Ni/SiO₂ alcalinizados a 50 bar e 240 °C. Hidrocarbonetos superiores foram detectados durante toda a reação, com formação principalmente de alcanos (C₂ - C₆), onde o mais abundante foi o etano. A produção de álcoois superiores (cerca de 7% na seletividade) foi observada, sendo que basicamente foi produzido etanol. A produção de hidrocarbonetos e álcoois superiores, considerando uma mesma razão atômica alcalino/Ni, seguiram a mesma sequência: Li > Na > K > não alcalinizado. Já a formação de metanol é mais favorecida na presença de Na.

Através desses estudos, PEREIRA pôde observar o aumento na produção de CO₂ com a alcalinização do catalisador. Esse aumento seguiu aproximadamente a sequência de basicidade do aditivo (K, Na > Li > não alcalinizado) confirmando a existência da ligação entre a basicidade do alcalino e a formação de CO₂, provavelmente via reação do gás d'água.

A produção de álcoois também foi observada sobre catalisadores de Ni-TiO₂ e Ni-MnO preparados por coprecipitação. A seletividade foi de 17,9% a metanol e 15,1% a etanol para o primeiro catalisador. O sistema Ni-MnO mostrou seletividades de 15,7% em metanol e 16,9% em etanol. Os mesmos catalisadores preparados por impregnação mostraram-se seletivos para a produção de metano.

Através de reações à temperatura programada do CO adsorvido sobre os catalisadores de Ni, sugeriram que o CO é fracamente adsorvido nos sistemas

Ni-TiO₂ quando comparado com os outros sistemas estudados (Ni-Al₂O₃, Ni-MnO, Ni-SiO₂ e Ni/TiO₂). A adsorção de CO preferencialmente não-dissociativa sugerida pelas análises é condizente com a formação de grandes quantidades de metanol (HAYASAKA *et al*, 1986).

IV.3.2 - Catalisadores de Cu

Atualmente, os catalisadores à base de Cu são bastante conhecidos pela sua alta seletividade na formação de metanol. Sua aplicação industrial foi possível devido às condições reacionais amenas, 20 - 100 bar e 220 - 270 °C, e aos avanços nos processos de purificação do gás de síntese, sendo hoje possível obter-se valores menores ou iguais a 0,1 ppm de H₂S. Os principais sistemas são Cu/ZnO/Cr₂O₃ e Cu/ZnO/Al₂O₃, nos quais a presença de Cr₂O₃ ou Al₂O₃ não são consideradas essenciais, embora a combinação do Cu e ZnO seja vital (HENRICI-OLIVÉ e OLIVÉ, 1984).

Há alguns anos, vários estudos têm sido realizados com o intuito de se obter álcoois superiores através da modificação com base nesses sistemas. Utiliza-se principalmente, a promoção com metais alcalinos, sendo os mais recomendados K, Rb e Cs. Os álcoois preferencialmente produzidos são o metanol e isobutanol, e pequenas quantidades de etanol e propanol.

No caso desses sistemas modificados, ao contrário do afirmado até então, a presença de Cr₂O₃ ou Al₂O₃ leva a mudanças à nível de seletividade e distribuição de produtos sob as mesmas condições experimentais. O catalisador Cu/ZnO/Cr₂O₃ alcalinizado com Cs aumenta a seletividade a álcoois (79,44%), sendo essencialmente 1-propanol e 2-metil-1-propanol. Já o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ promovido com o mesmo alcalino apresenta uma seletividade ainda melhor (90,44%) mas produzindo basicamente metanol (NUNAN, 1989).

Várias outras modificações são apresentadas na literatura combinando os diversos óxidos e alcalinos adicionados. Entretanto, apesar de aumentarem a seletividade em álcoois em até cerca de 50%, o metanol ainda é o produto oxigenado mais abundante. Além do mais, muitos dos diferentes sistemas demonstram problemas com a diminuição na estabilidade térmica, na atividade inicial e na necessidade de condições de trabalho mais severas, principalmente no que diz respeito à pressão (100 - 250 bar).

IV.3.3 - Catalisadores Ni-Cu

van BARNEVELD e PONEC (1978) mostraram que catalisadores mássicos Ni-Cu preparados por coprecipitação a partir de carbonatos, produziram metano, etano, propano e somente traços de hidrocarbonetos superiores, quando usados na reação com o gás de síntese (mistura reacional 1:1) a 320 °C e 1 bar. O aumento do teor de Cu na liga levou a uma queda na atividade do catalisador, ao mesmo tempo que a seletividade a hidrocarbonetos superiores aumentou. Esse comportamento tornou-se praticamente constante a partir de 10% de Cu na liga.

Durante a realização dos testes, pôde-se notar que quando a alimentação de CO é interrompida, a produção de metano se mantém por um intervalo de tempo considerável. Entretanto, quase que instantaneamente, etano e propano não são detectados a partir dos gases efluentes do reator.

Esses resultados vêm de encontro à proposta anterior, apresentada por ARAKI e PONEC (1976) para catalisadores de Ni, sobre a importância do papel do carbono depositado na superfície do catalisador para a formação de metano. Tal proposta baseia-se na observação de que o primeiro produto formado na reação com o gás de síntese ($T = 250\text{ °C}$, $H_2/CO = 5$) é o CO_2 , seguido pelo metano. Mas essa ordem é invertida ao utilizar-se o mesmo filme, numa segunda reação consecutiva, o qual já apresenta modificações na superfície pela deposição

de carbono. Evidências ainda mais fortes foram dadas com os testes realizados com ^{13}CO . Após sua introdução no sistema, proporcionando a dissociação, a fase gasosa foi retirada através de vácuo. Em seguida, ao iniciar a reação com ^{12}CO e H_2 , detectou-se primeiramente a formação de $^{13}\text{CH}_4$, seguido de CO_2 e $^{12}\text{CH}_4$. Portanto, puderam atribuir a formação de CH_4 à hidrogenação do carbono adsorvido, e que a formação do CO_2 se faz utilizando as moléculas de CO da fase gasosa. Como nenhum $^{13}\text{CO}_2$ ou ^{13}CO foram detectados, estabeleceram que não ocorre a recombinação das moléculas após sua dissociação.

No caso específico da liga Ni-Cu, van BARNEVELD e PONEC (1978) ressaltaram a importância da presença de CO não dissociado no processo de crescimento da cadeia carbônica, levando à formação de hidrocarbonetos superiores. Sendo assim, a presença de Cu aos catalisadores de Ni aumenta as chances de ocorrência de uma molécula de CO não dissociada, explicando o aumento na seletividade a produtos com cadeias carbônicas maiores.

O desempenho dos catalisadores de Ni-Cu/ SiO_2 , testados por PEREIRA (1994) a uma pressão mais elevada (50 bar), mostrou que a presença de Cu nesse sistema contribui para a diminuição da seletividade a hidrocarbonetos superiores, compensada pelo aumento na seletividade a metanol, entretanto, nem etanol ou qualquer outro álcool com cadeia carbônica mais elevada foi detectado. A elevação na temperatura de ativação do catalisador melhorou ainda mais a produção de metanol, tornando-se o principal produto obtido quando o sistema é reduzido a 1000 °C.

A adição de lítio em alguns catalisadores revelou que, nas mesmas condições reacionais, a seletividade a álcoois superiores é favorecida. Dessa forma, puderam concluir que o isolamento de átomos de Ni através da sua diluição com Cu não é suficiente para criar sítios ativos para a produção de

álcoois superiores, e sugeriram que esse sítio pode ser formado por um átomo de metal isolado associado a um ácido de Lewis, como o lítio.

UCHIYAMA *et al* (1988) investigaram os efeitos da adição de cobre e sódio em catalisadores de NiTi coprecipitados. O sistema NiTi inicial apresentou uma alta seletividade à produção de álcoois com grandes proporções de álcoois superiores. Entretanto, a adição do Cu levou a mudanças significativas em relação à produção de álcoois que passou a ser predominantemente de metanol. O catalisador NiCu sem Ti mostrou resultados similares ao NiCuTi. A adição de sódio ao catalisador NiCuTi aumentou significativamente a seletividade a álcoois e as proporções de álcoois superiores. O efeito da adição dos outros alcalinos também foi investigado e concluíram que com o aumento da eletronegatividade do alcalino adicionado, ou seja do Cs para o Na, a seletividade a álcoois diminui drasticamente. Todos os testes foram realizados a 60 bar e razão H₂/CO igual a 2.

Através de análises de dessorção de CO e de Difração de Raios-X verificaram que a formação da liga Ni-Cu pode ocorrer quando o cobre é adicionado aos catalisadores NiTi e NiTiNa. Tendo em vista a distribuição dos produtos e os resultados obtidos por Raios-X, sugeriram que a espécie ativa na reação é a liga Ni-Cu ou os átomos de Ni modificados pelo óxido de titânio.

Como pode ser visto, todos os testes realizados a pressões elevadas mostram que a adição de Cu altera o comportamento de catalisadores à base de Ni. A produção de metanol sempre é favorecida independentemente da temperatura de ativação utilizada. Entretanto, nenhuma conclusão definitiva quanto à natureza do sítio ativo para a produção de compostos oxigenados, principalmente álcoois, foi apresentada até então.

IV.4 - Sistema mássico AlNiCu

FACHINI (1995) realizou estudos de caracterização de catalisadores mássicos à base de Ni e Cu, preparados pelo método de coprecipitação a partir de soluções de nitrato dos metais e adição de carbonato de sódio como agente precipitante. A relação atômica (Ni+Cu)/Al em todos os catalisadores é igual a 0,5. Para avaliar a influência das condições de coprecipitação, foram preparados dois catalisadores onde variou-se a concentração dos metais precursores (AlNiCu-C) e o pH de coprecipitação (AlNiCu-P), além do catalisador padrão segundo as patentes do IFP (AlNiCu-N). Para fins de monitoramento, foram preparados ainda catalisadores de níquel (AlNi) e cobre (AlCu).

As condições de preparação de cada catalisador desenvolvido podem ser encontradas com detalhes na Tabela A1.1 do anexo 1.

As composições mássicas dos precursores óxidos foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica e estão bastantes próximos dos valores desejados como pode ser visto na Tabela A2.1 do anexo 2.

A área superficial desses precursores óxidos, determinada pelo Método BET, é da mesma ordem de grandeza do catalisador industrial à base de cobalto usado para comparação, cerca de 200 m²/g. Foi observado que a adição de cobre ao sistema contendo níquel leva a uma diminuição da área superficial. A alteração dos valores de concentração e pH também contribuem para uma redução da área superficial (Tabela A2.2 - anexo 2).

Através de estudos por Difração de Raios-X (XRD), FACHINI observou que o precursor hidratado AlNiCu-N corresponde a um precipitado cristalino com estrutura isomorfa à hidrotalcita. O aumento da concentração da solução dos metais levou a uma amorficidade da amostra. O precursor preparado a pH = 9,0

também apresenta, em maior grau, uma perda do caráter estrutural do tipo hidrotalcita. Nesse caso, poderia ser atribuída à maior precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ junto com a fase cristalina (Figura A2.1 - anexo 2).

As análises feitas com os precursores óxidos mostraram que, após a calcinação, os catalisadores passaram a apresentar o mesmo comportamento. Foi detectada apenas a presença de NiO nas amostras calcinadas contendo níquel (Figura A2.2 - anexo 2).

Com base nos estudos de redução à temperatura programada dos sistemas óxidos (TPR), FACHINI pôde notar que a adição de cobre ao sistema AlNi leva a uma grande diminuição da temperatura de redução. A redução do cobre passa a ocorrer em torno de $220\text{ }^\circ\text{C}$ ao invés das duas etapas a 300 e $340\text{ }^\circ\text{C}$, e que o níquel passa a se reduzir a $550\text{ }^\circ\text{C}$ ao invés de $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura A2.3 - anexo 2).

As variações nas condições de preparação não provocaram nenhuma alteração no perfil de redução dos precursores óxidos (Figura A2.4 - anexo 2).

A adição de cobre ao sistema AlNi levou à redução dos sítios de quimissorção de H_2 de dois para um nos sistemas AlNiCu . As diferentes condições de preparação não modificou esse perfil (Figura A2.5 - anexo 2).

Fazendo-se uma comparação entre os sistemas AlNiCu e AlCoCu , descrito na seção III, pode-se notar que, independentemente das condições de preparação, os sistemas apresentam características físico-químicas semelhantes.

Todos os sistemas hidratados apresentam estrutura tipo hidrotalcita, à exceção do AlNiCu-P . A adição de Cu ocasiona a diminuição da área superficial e promove a redução das fases óxidas tanto de Co quanto de Ni . A priori, a única diferença entre esses sistemas aparece quando da análise qualitativa da

quimissorção de H_2 . O sistema AlCoCu apresenta três sítios distintos de quimissorção, ao passo que para o AlNiCu somente um sítio é observado.

Baseado nessas comparações físico-químicas, pode-se esperar que, a princípio, o sistema AlNiCu apresente um comportamento catalítico bastante próximo ao AlCoCu. No entanto, a diferença entre os sítios de quimissorção deixa uma incerteza em relação a tal previsão.

Os catalisadores descritos nessa seção são os mesmos utilizados na parte experimental do presente trabalho.

Procedimento
Experimental

III

As técnicas de caracterização dos catalisadores AlNiCu, realizadas num trabalho anterior (FACHINI, 1995), permitiram avaliar suas propriedades físico-químicas e relacioná-las com os diferentes parâmetros adotados na sua preparação como abordado no capítulo precedente.

Para maiores informações a cerca da aplicabilidade desses catalisadores, ou seja, da sua capacidade de promover uma determinada reação química, maximizando a produção, a realização de testes catalíticos é essencial.

A interpretação dos resultados de atividade catalítica obtidos com esses testes pode ser facilitada com o conhecimento da área superficial disponível quando o material é submetido às mesmas condições sob as quais vai operar. Outro fator que contribui para um maior esclarecimento é o conhecimento da ocorrência de possíveis processos de desativação, como a deposição de materiais produzidos durante a reação sobre a superfície do catalisador.

Sendo assim, os valores de atividade e seletividade catalítica, área superficial e hidrogenação de carbono depositado, encerram um primeiro estudo desse material.

Nos itens que se seguem são descritos sucintamente os métodos empregados, incluindo os procedimentos, condições e materiais utilizados neste trabalho.

I - Determinação da Área Superficial Específica

Uma vez que a catálise é um fenômeno de superfície, a medida da área superficial específica é de extrema importância na predição do desempenho do catalisador. Um outro fator importante é a possibilidade de se poder acompanhar

alguns processos de desativação de catalisadores ocasionados por transformações no estado sólido, englobando transições de fase e sinterização, ou mesmo por envenenamento, quando a atividade diminui mais rapidamente do que a área da superfície.

A determinação da área da superfície se baseia no fenômeno da adsorção física de um gás, cujas moléculas sejam suficientemente pequenas para penetrar no interior do material analisado. Esse material é previamente tratado através da passagem contínua de um gás inerte durante o aquecimento para eliminar eventuais resíduos depositados no interior dos poros. A área superficial total é dada diretamente pela quantidade de gás adsorvido numa monocamada.

O método utiliza a Equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) para o cálculo do volume do gás adsorvido. Essa equação foi desenvolvida considerando as seguintes hipóteses básicas :

- ♦ as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis
- ♦ a superfície do sólido é homogênea
- ♦ as moléculas são adsorvidas sem dissociação
- ♦ as forças responsáveis pela adsorção das segunda, terceira, quarta e demais camadas têm a mesma natureza das forças de condensação de um vapor sobre seu líquido, ou seja, forças de Van der Waals
- ♦ no equilíbrio, a velocidade de condensação (adsorção) na superfície limpa é igual à velocidade de evaporação (dessorção) em cada camada.

A forma mais familiar da equação é :

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

onde:

V = volume de gás adsorvido à pressão P

V_m = volume requerido para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular do adsorbato

P_o = pressão de vapor de saturação do adsorbato

P = pressão experimental

C = constante

Com o intuito de detectar a ocorrência de sinterização dos catalisadores estudados, foram feitas medidas de área superficial após a ativação através do método BET à temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C). Trabalhou-se com diferentes temperaturas de ativação no caso do catalisador AlNiCu-N (275, 385 e 500 °C), aqui referidos como AlNiCu-N1, AlNiCu-N2 e AlNiCu-N3 respectivamente, e somente a 500 °C para os catalisadores preparados a diferentes pH e concentração (AlNiCu-P e AlNiCu-C), bem como para o catalisador comercial AlCoCu. O tempo total de ativação foi de 6 horas, sob fluxo de H_2/N_2 (2/98) numa vazão de 1 mL/s e aplicando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C/min.

A ativação foi feita num sistema separado e os efeitos do contato da amostra reduzida com a atmosfera até a realização das análises de área superficial não foram considerados visto que não levaria a uma reversão no processo de sinterização caso este ocorresse.

O equipamento utilizado foi o *MICROMERITICS modelo Flowsorb II 2300*. Para a determinação experimental foi utilizada uma mistura gasosa He/ N_2 (13/87%).

II - Ensaaios Catalíticos

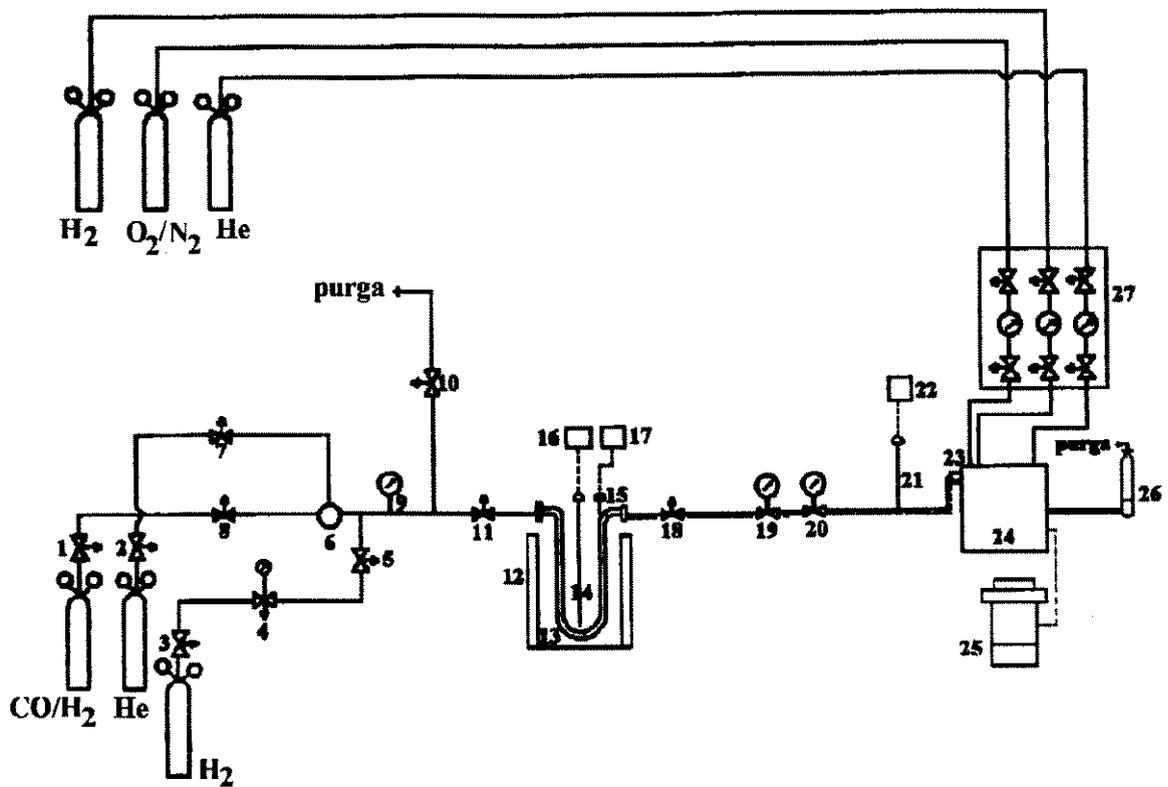
II.1 - Montagem Experimental

A avaliação do comportamento catalítico dos sistemas em estudo na reação de hidrogenação do CO foi realizada em uma montagem experimental, a nível de bancada, capaz de operar em pressões desde a atmosférica até 50 bar e temperaturas desde a ambiente até 500 °C. Esta montagem experimental está representada na Figura II.1, e é constituída pelos sistemas de alimentação dos reagentes, sistema de reação e sistema de análise dos reagentes e produtos.

Os gases He, H₂ e a mistura reacional H₂/CO passam pelo sistema de alimentação constituído de válvulas do tipo abre-fecha. A seleção do gás é feita através de uma válvula de três vias, sua pressão é controlada por um manômetro de precisão e a vazão é ajustada por uma válvula micrométrica.

O sistema reacional é constituído por um microreator e pelo 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 é fixo, onde o catalisador é colocado entre duas camadas de lã de quartzo que permanecem sobre uma tela de aço inoxidável acondicionada na base do reator.

O sistema reacional é aquecido através de um forno com resistência elétrica do tipo Ni-Cr. A temperatura é controlada por um programador e controlador de temperatura *Eurotherm modelo 808*.



- | | |
|---|---|
| 1, 2, 3, 5, 10 - válvulas abre fecha | 17,22 - leitores de temperatura |
| 4 - válvula agulha com manômetro | 19, 20 - válvulas redutoras de pressão |
| 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, 11, 18 - válvulas 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 II.2 - Montagem experimental para a coleta dos dados experimentais.

A mistura gasosa efluente do reator segue para o sistema de análise através de uma tubulação de aço inoxidável 316, com 1/8" de diâmetro. Essa tubulação é aquecida, através de uma resistência elétrica de constantan isolada termicamente com fitas de amianto, a cerca de 105 °C. Desse modo, pretende-se evitar a condensação dos possíveis produtos na linha.

O sistema de análise é constituído por um cromatógrafo a gás, marca *CG modelo 3537*, com detetores de ionização de chama (FID) para análise dos álcoois e hidrocarbonetos, e de condutividade térmica (DCT) para análise de CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves como metano, etano e eteno. Acoplado ao cromatógrafo encontra-se um registrador e integrador, marca *CG modelo 300*. A seleção do detetor é feita através de uma válvula de injeção de dez vias.

Os gases usados nos ensaios foram fornecidos pela White Martins:

- ♦ CO/H₂ - 33,1% CO / 66,8% H₂
- ♦ H₂/N₂ - 2% H₂ / 98% N₂
- ♦ Ar sintético - 80% N₂ / 20% O₂
- ♦ He - 99,995%

II.2 - Ativação do Catalisador

A ativação é realizada *in situ* através da redução de 100 mg do precursor óxido com uma mistura redutora H₂/N₂ a uma vazão de 1 mL/s. O sistema é aquecido seguindo uma programação linear, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. A ativação do material é mantida por 6 horas após ter-se atingido o patamar isotérmico desejado. Após esse período, o sistema é resfriado a uma taxa de 3 °C/min até 180 °C, estando pronto para a reação.

Com o objetivo de avaliar o efeito das condições de ativação, o catalisador tipo IFP AlNiCu-N foi ativado a 275, 385 e 500 °C.

II.3 - Ensaio Catalítico

Após a ativação, o gás redutor é purgado do sistema através da passagem de hélio. Em seguida, a mistura H₂/CO é introduzida no reator a uma pressão de 50 bar e vazão de 0,5 mL/s. Inicia-se então, o aquecimento a 2 °C/min até a temperatura de reação de 250 °C.

O tempo total de reação é de 10 horas, sendo que a primeira análise dos produtos é feita após duas horas de reação, mantendo esse mesmo intervalo para as análises seguintes.

II.4 - Análise dos Produtos

A análise qualitativa foi feita através da comparação dos tempos de retenção dos padrões com os dos produtos da reação.

A análise quantitativa foi feita com base no método de calibração externa. Este método compara a área de um determinado produto da reação com as áreas obtidas deste mesmo produto em amostras com concentrações conhecidas. Devido à disponibilidade de apenas um padrão com concentração conhecida, foi calculado um fator de correção relacionando a concentração do padrão com a área integrada sob o pico.

II.5 - Condições de Análise

A análise cromatográfica dos produtos foi feita sob as seguintes condições:

- ♦ Volume de injeção do loop = 1 mL
- ♦ Gás de arraste = Hélio
- ♦ Vazão do gás de arraste = 50 mL/min
- ♦ Coluna tipo PORAPAK Q (3/16" x 3 m)
- ♦ Corrente máxima dos detetores = 134 mA
- ♦ Temperatura do vaporizador = 130 °C
- ♦ Temperatura da coluna para DCT = 30 °C
- ♦ Temperatura da coluna para FID = 30 a 166 °C
- ♦ Taxa de aquecimento da coluna para FID = 6 °C/min
- ♦ Temperatura do bloco do DCT = 211 °C
- ♦ Temperatura do bloco do FID = 205 °C
- ♦ Temperatura da linha = 105 °C

II.6 - Avaliação dos Catalisadores

A avaliação dos diferentes sistemas catalíticos estudados foi feita com base nos cálculos de conversão, da seletividade em CO₂, álcoois e hidrocarbonetos, e da produtividade dos diferentes produtos (dedução apresentada no apêndice 1).

II.6.1 - Conversão Total

$$X (\%) = \frac{\sum_i n_{pi} \cdot [pi]}{[CO]^o} \cdot 100$$

onde:

n_{pi} = número de carbonos do produto i

$[pi]$ = concentração em ppm do produto i no gás efluente do reator

$[CO]^o$ = concentração em CO em ppm na mistura reacional

II.6.2 - Seletividade em CO₂

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{[CO_2]}{\sum_i n_{pi} \cdot [pi]}$$

onde:

$[CO_2]$ = concentração de CO₂ em ppm efluente do reator

II.6.3 - Seletividade em álcoois (S_{alc}) e em hidrocarbonetos (S_{HC}) sem CO₂

$$S_{alc} (\%) = \frac{\sum_i n_{alc.i} [alc.i]}{\sum_i n_{HC.i} [HC.i] + \sum_i n_{alc.i} [alc.i]} \cdot 100$$

e

$$S_{alc} + S_{HC} = 100\%$$

onde:

$n_{alc.i}$ = número de carbonos do álcool i

$n_{HC.i}$ = número de carbonos do hidrocarboneto i

$[alc.i]$ = concentração em ppm do álcool i efluente do reator

$[HC.i]$ = concentração em ppm do hidrocarboneto i efluente do reator

II.6.3 - Produtividade

$$P_i = \frac{Q^{\circ CO} \cdot 273 \cdot [p_i] \cdot M_{p_i}}{22,4 \cdot M \cdot [CO]^{\circ} \cdot 300}$$

onde:

$Q^{\circ CO}$ = vazão de CO na entrada do reator (l/h)

M_{p_i} = massa molar do produto i (g/mol)

M = massa do catalisador (g)

III - Hidrogenação à Temperatura Programada

Durante a reação de hidrogenação do CO, os processos de adsorção tanto dos reagentes quanto dos hidrocarbonetos formados podem originar depósitos de carbono sobre a superfície do catalisador. Esses depósitos podem apresentar estruturas diversas como as altamente cristalina, no caso do grafite, e até mesmo na forma de carbetos como mostrado na reação [11] do capítulo I. A identificação destas distintas formas pode ser feita através de suas reatividades com hidrogênio, através da técnica de hidrogenação a temperatura programada (HTP). Outros gases podem ser usados para gaseificar o carbono depositado, como por exemplo, CO₂, H₂O ou O₂ (FIGUEIREDO, 1990).

A técnica de HTP consiste em submeter o catalisador, após o período total de reação, a um fluxo contínuo da mistura redutora, acompanhado por um aumento progressivo da temperatura, segundo a equação:

$$T = T_0 + \beta t$$

onde:

T = temperatura da amostra (°C)

T₀ = temperatura inicial da amostra (°C)

β = taxa de aquecimento (°C/min)

t = tempo de aquecimento (min)

O produto proveniente da reação, principalmente o metano, é monitorado a intervalos constantes, através de cromatografia gasosa, e permite obter um gráfico da concentração de metano em função da temperatura, onde pode-se observar picos distintos. Cada ponto máximo de concentração de metano corresponde a uma espécie de carbono e pode ser identificado pela temperatura de ocorrência.

As condições experimentais utilizadas nesse trabalho foram:

gás redutor = H₂/N₂ (2/98%)

pressão do gás = 2 bar

vazão do gás = 0,5 mL/s

taxa de aquecimento = 8 °C/min

temperatura inicial = 200 °C

temperatura final = 500 °C

intervalo de amostragem = aproximadamente 25 °C

A análise cromatográfica do efluente do reator foi realizada utilizando-se o detector de condutividade térmica nas mesmas condições descritas anteriormente para a análise dos produtos da reação.

Os resultados obtidos nas análises de BET, nos ensaios catalíticos e através de HTP são mostrados e discutidos no próximo capítulo.

Resultados e
Discussões

III

Os resultados apresentados nesse capítulo foram obtidos utilizando-se amostras dos diversos catalisadores com faixa de granulometria de $0,125 \text{ mm} < d < 0,297 \text{ mm}$.

As análises físico-químicas dos sistemas catalíticos usadas para fundamentar as discussões aqui apresentadas são provenientes de um estudo anterior descrito no capítulo I. Os resultados dessas análises (XRD, TPR, Absorção Atômica, BET) podem ser encontrados em anexo.

I - Área Superficial Específica (Método BET)

A tabela 1 reúne os valores das áreas superficiais específicas obtidas para os catalisadores após o processo de ativação. Com a finalidade de facilitar a interpretação dos resultados, os valores de área dos catalisadores óxidos e a temperatura na qual foram ativado também são apresentados.

Tabela 1 - Área superficial específica (S_{BET}) dos catalisadores

Catalisador	$T_{\text{ativação}}$ (°C)	S_{BET} (óxido) (m^2/g)	S_{BET} (ativado) (m^2/g)
AlCu	500	96*	73
AlNi	500	265*	181
AlNiCu-N1	275	225*	136
AlNiCu-N2	385	225*	136
AlNiCu-N3	500	225*	123
AlNiCu-C	500	215*	148
AlNiCu-P	500	188*	153
AlCoCu	500	183	158

* FACHINI, 1995

Avaliando-se os catalisadores binários (AlNi e AlCu), observa-se uma perda de área superficial que pode ser atribuída à sinterização das fases óxidas CuO ou NiO durante o processo de redução.

No caso do sistema AlCu a diminuição da área (25%) é menor que para o catalisador AlNi (32%). Essa diferença está relacionada com as características próprias de cada sistema, sendo ainda que para o catalisador AlCu, a presença de aluminato de cobre (CuAl_2O_3) (FACHINI,1995) juntamente com a fase Al_2O_3 amorfa garantem uma maior estabilidade.

A ativação do catalisador AlNiCu-N resulta em uma diminuição drástica da área, cerca de 40%. Essa perda, também atribuída à sinterização de fases óxidas formadas simultaneamente aos óxidos mistos, foi praticamente a mesma para todas as temperaturas de ativação empregadas (275, 385 e 500 °C). Esses resultados podem ser explicados considerando-se a presença de fases alumínicas, principalmente na forma de Al_2O_3 , que tornam os catalisadores mais estáveis durante os tratamentos térmicos.

O catalisador preparado a partir de uma solução mais concentrada dos metais (AlNiCu-C), apesar de apresentarem uma área superficial menor quando na forma óxida, mostram-se um pouco mais estáveis quando submetidos a temperaturas elevadas com diminuição de área é de cerca de 30%.

O catalisador AlNiCu-P, obtido através da coprecipitação a pH mais elevado ($9,00 \pm 0,05$), revelou-se muito mais estável que o catalisador padrão IFP ao processo de ativação a altas temperaturas. A menor perda de área, em torno de 20%, pode ser atribuída à precipitação de maiores quantidades de $\text{Al}(\text{OH})_3$ conjuntamente com a fase cristalina de hidróxidos mistos de Ni e Cu. A formação dessas duas fases simultaneamente se deve à diferença de solubilidade dos cátions no valor de pH trabalhado (MARCHI, 1988). Dessa forma, quando da

calcinação, maiores quantidades de alumina são formadas, conferindo uma maior resistência ao catalisador.

Comparando-se toda a série de catalisadores AlNiCu com o catalisador comercial AlCoCu, percebe-se que este é muito mais estável. Nesse caso, a perda de área dá margens à dúvida quando analisada, pois apresenta um valor muito pequeno e bastante próximo ao erro atribuído à análise. Esse comportamento corresponde ao descrito na literatura (COBO, 1990).

II - Hidrogenação à Temperatura Programada (HTP)

A hidrogenação de possíveis espécies carbonadas adsorvidas sobre a superfície do catalisador foi feita imediatamente após a reação. A Figura III.1 mostra a curva de HTP obtida com o catalisador comercial AlCoCu.

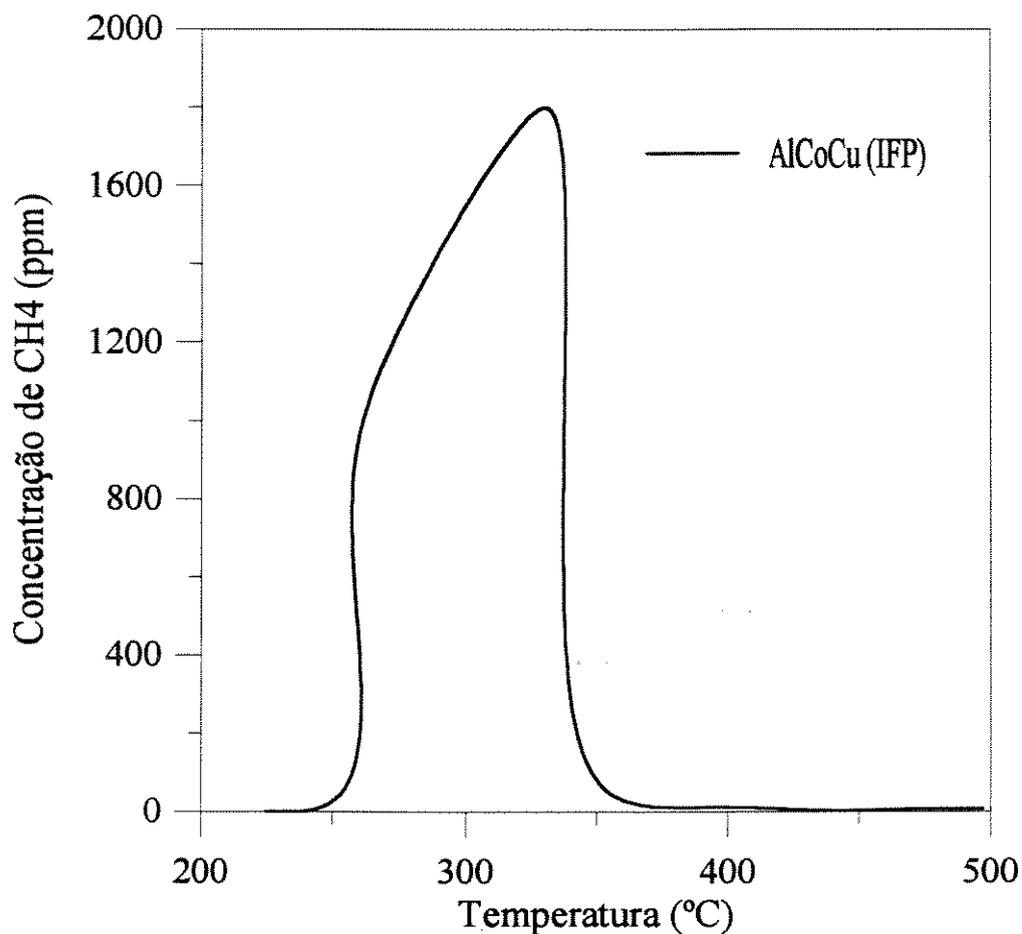


Figura III.1 - Perfil de HTP do catalisador AlCoCu (IFP).

O perfil de HTP desse catalisador apresenta somente um pico com o máximo em torno de 330 °C, estando próximo ao encontrado na literatura. Esse pico pode ser atribuído a espécies do tipo carbeto de superfície formadas durante a hidrogenação do CO (COBO,1990).

Avaliando-se qualitativamente o perfil de HTP para o sistema contendo Ni correspondente ao sistema anterior, ou seja, AlNiCu-N3, percebe-se a presença de um pico a 325 °C e dois ombros em torno de 400 e 450 °C (Figura III.2).

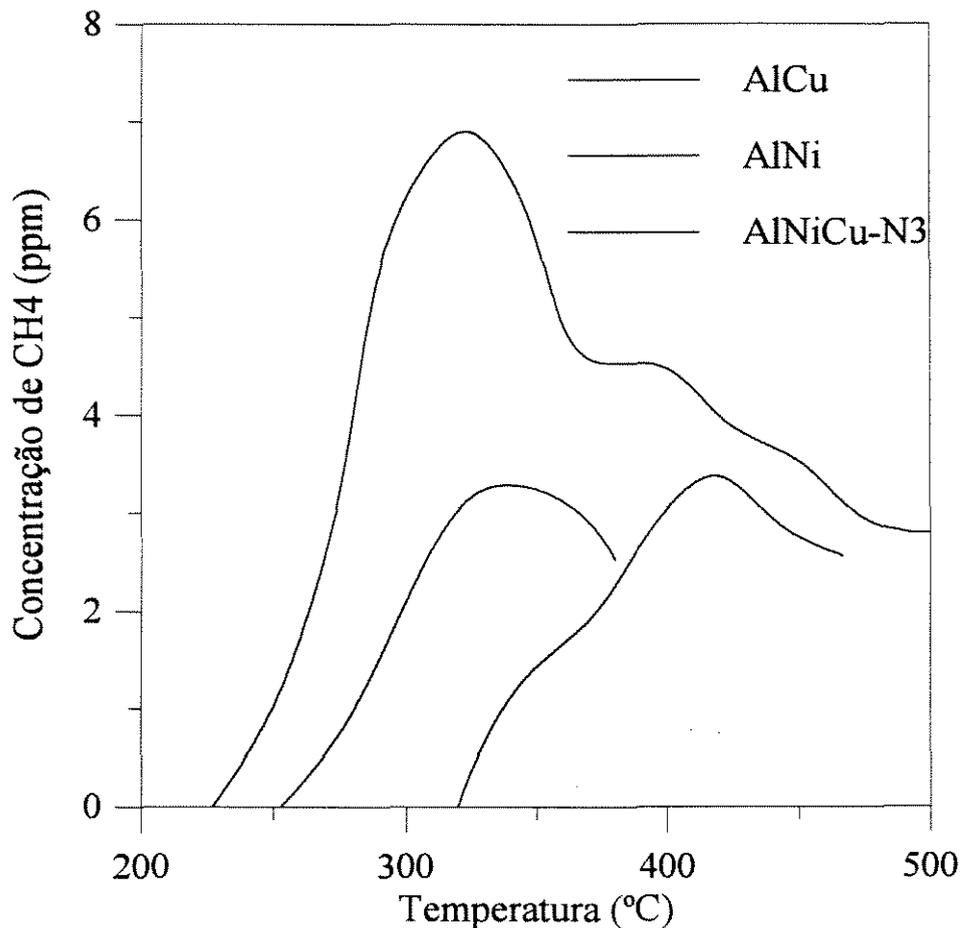


Figura III.2 - Perfis de HTP para os catalisadores AlNi, AlCu e AlNiCu.

Comparando-se com o perfil obtido para os catalisadores AlNi e AlCu, pode-se sugerir que o pico a temperatura mais baixa (325 °C) está associado à presença de espécies carbonadas adsorvidas em sítios de Cu metálico com uma pequena contribuição de Ni, ao passo que os demais, tomando-se como base os estudos de McCARTY e WISE (1979), são provenientes da hidrogenação de carbono amorfo (β -carbono) depositado na superfície do Ni.

Esse comportamento sofreu suaves modificações quando a temperatura de ativação do catalisador é alterada (Figura III.3). Pode-se notar que quanto menor a temperatura melhor a definição dos picos, levando à sugestão de que em temperaturas da ordem de 275 °C apenas uma espécie é formada sobre os sítios de Ni. A medida que a temperatura se eleva, proporciona o aparecimento de uma segunda espécie.

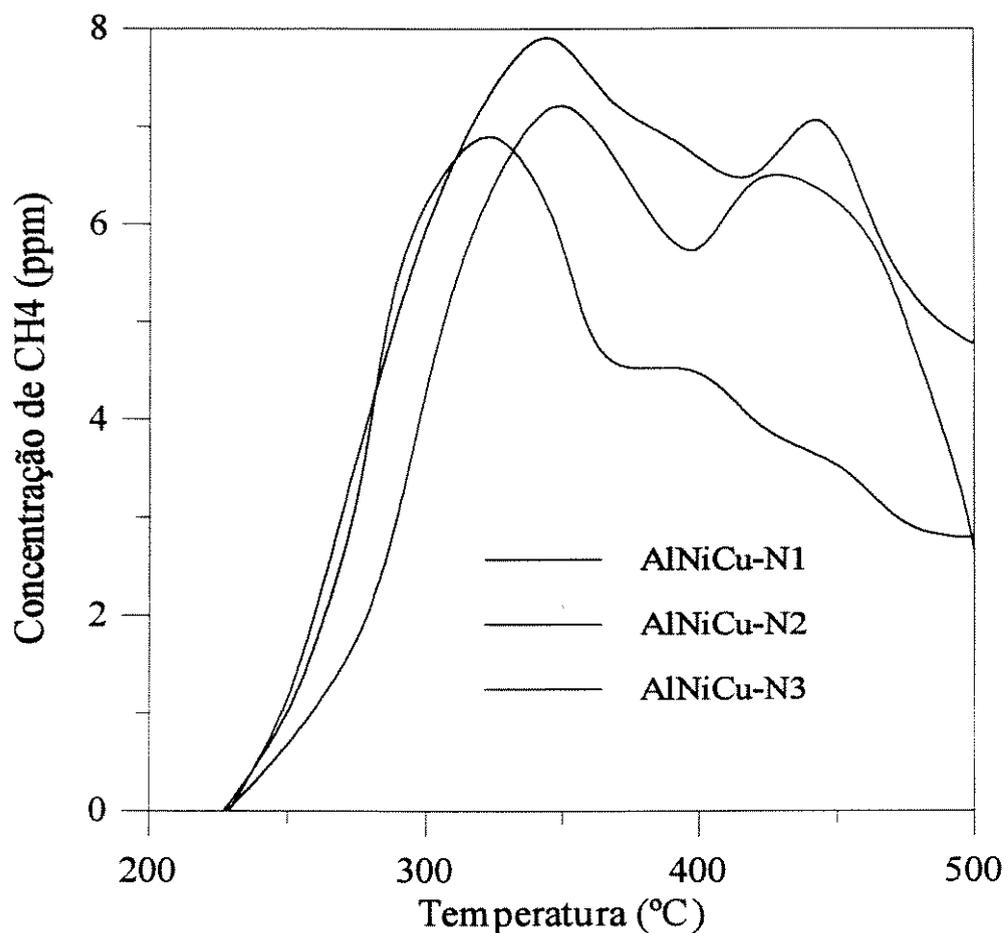


Figura III.3 - Perfis de HTP para os catalisadores ativados em diferentes temperaturas: AlNiCu-N1 (275 °C); AlNiCu-N2 (385 °C) e AlNiCu-N3 (500 °C).

As condições de precipitação causam grandes alterações na deposição de material na superfície, principalmente quando se trabalha com concentrações mais elevadas da solução dos metais (Figura III.4). Analisando o catalisador

AlNiCu-C, percebe-se a presença de um pico em torno de 300 °C que se prolonga até cerca de 500 °C. Entretanto, é possível que um deslocamento na posição dos picos à temperaturas mais elevadas dificultem a separação e distinção.

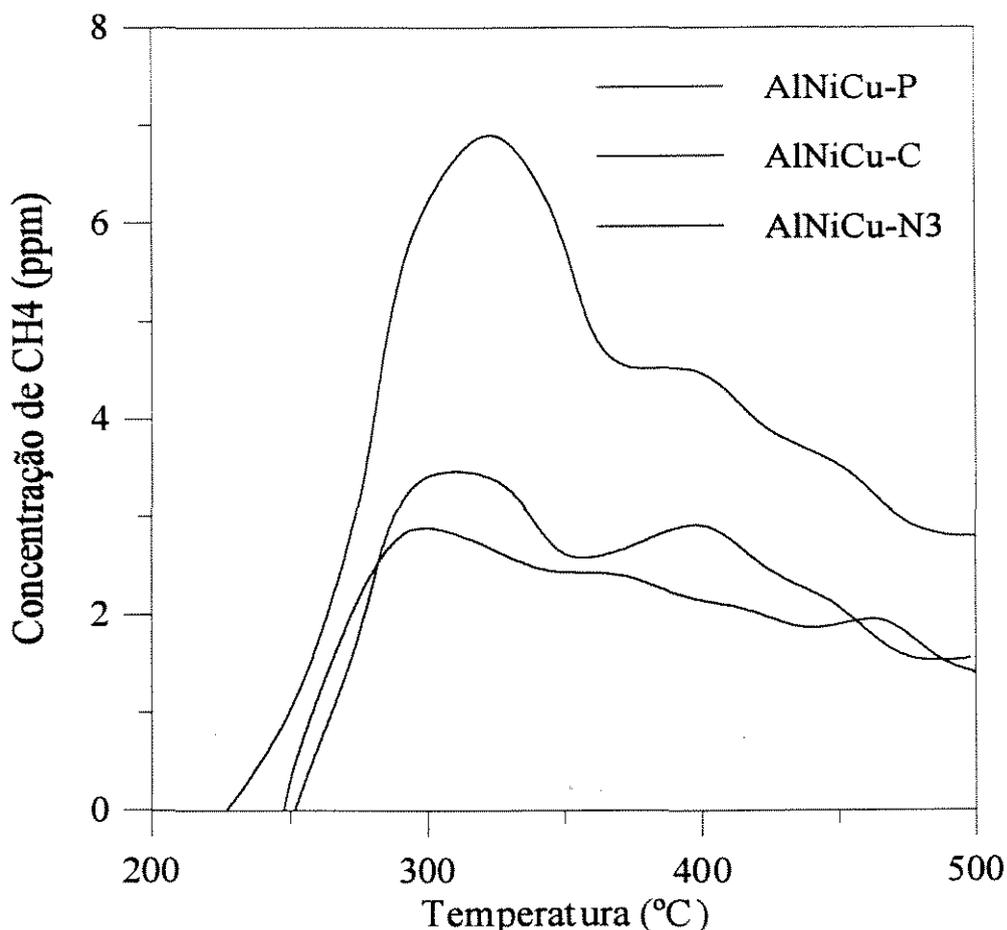


Figura III.4 - Perfis de HTP para diferentes condições de preparação: AlNiCu-N3 AlNiCu-C e AlNiCu-P.

De uma forma geral, apesar de uma análise qualitativa, devemos ressaltar que sob o ponto de vista quantitativo, para os catalisadores AlNiCu a produção de metano obtido por HTP é desprezível quando comparada ao sistema AlCoCu.

Essa baixa produção sugere que à superfície desses sólidos não ocorre a presença de sítios capazes de dissociar as moléculas de CO, o que levaria à

produção de depósitos de carbono. Dessa maneira, levando em consideração o comportamento dos metais, estudados por BRODEN *et al* (1976), pode-se suspeitar da presença de Cu na superfície preferencialmente ao Ni, uma vez que aquele não rompe a ligação C-O. Esse comportamento o torna eficiente para a formação de metanol.

As pequenas quantidades de metano produzidas com o catalisador AlNi, pode ser um indicativo de que o processo de desativação desse sólido não está diretamente relacionado à formação de espécies carbonadas. Neste caso, a sinterização pode ser cogitada uma vez que a temperatura na qual o catalisador é exposto (500 °C) é superior à temperatura de Hütting ($T_H = 0,3 T_f = 435,9$ °C), temperatura na qual aceita-se que a sinterização começa a ter lugar (FIGUEIREDO, 1990).

III - Ensaio Catalítico

Os resultados do comportamento dos diferentes sistemas obtidos através dos ensaios catalíticos foram avaliados quanto à conversão, seletividade e produtividade dos principais produtos detectados.

III.1 - Conversão Total de CO

A Figura III.5 mostra a evolução da conversão em função do tempo de reação para os catalisadores AlCoCu e AlNiCu.

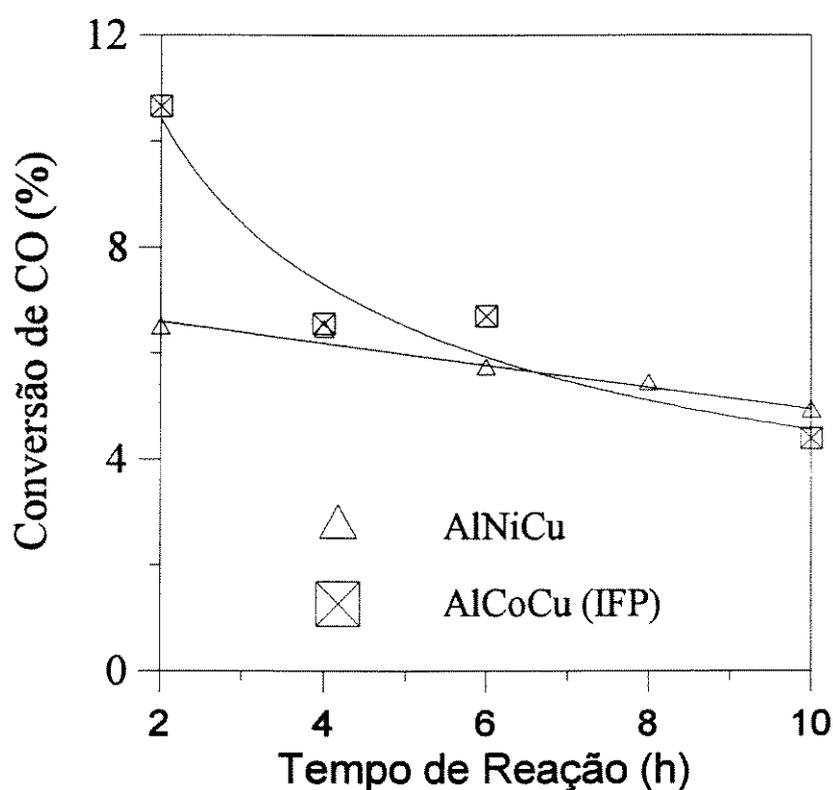


Figura III.5 - Conversão total de CO ao longo da reação: comparação AlCoCu e AlNiCu-N.

O catalisador AlNiCu é inicialmente menos ativo quando comparado com o catalisador comercial AlCoCu. Este, entretanto, sofre uma forte desativação

principalmente durante as duas primeiras horas de reação. O perfil de HTP desse catalisador, mostrado na seção precedente, revela a presença de um depósito importante de espécies carbonadas sobre a superfície, o que pode explicar a forte desativação observada durante o ensaio catalítico.

A utilização de temperaturas de redução diferentes para o sistema AlNiCu evidenciam uma diferença quanto à atividade do catalisador (Figura III.6). Essa diferença no comportamento se mantém durante todo o período de reação.

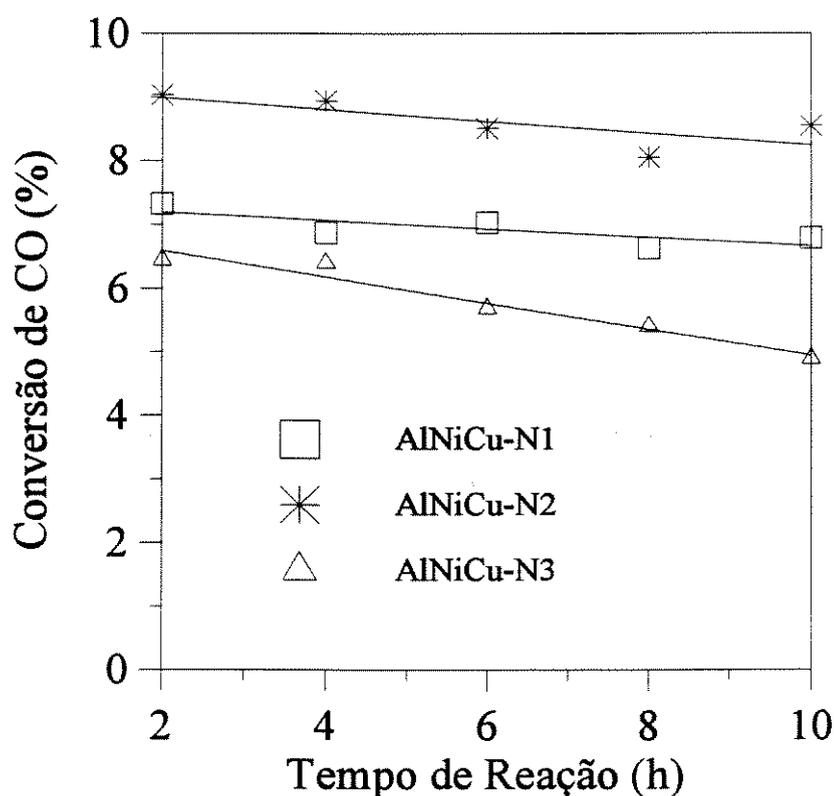


Figura III.6 - Conversão total de CO ao longo da reação: variação da temperatura de ativação do catalisador AlNiCu-N.

O catalisador AlNiCu é bastante estável quando ativado a 275 °C (AlNiCu-N1) e a estabilidade desse sistema diminui visivelmente à medida que a

temperatura de redução se eleva. Pode-se estabelecer a seguinte sequência de estabilidade de acordo com a temperatura:



A Figura III.7 mostra que as condições de preparação desse catalisador também provocam grandes alterações quanto a atividade e estabilidade.

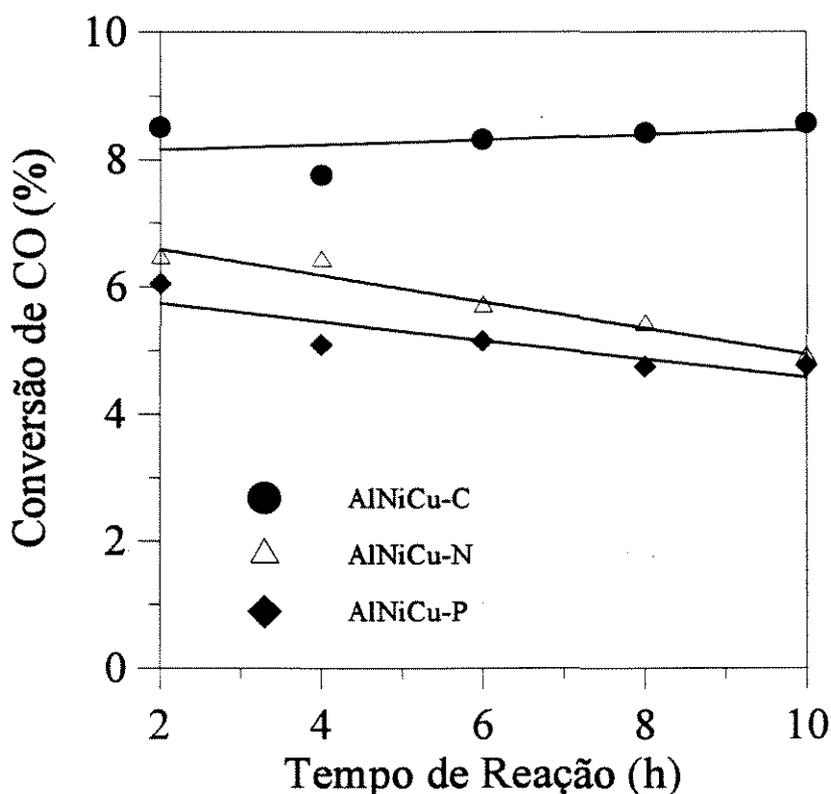


Figura III.7 - Conversão total de CO ao longo da reação: variação das condições de preparação do catalisador AlNiCu.

O catalisador AlNiCu-C revela-se o mais ativo e extremamente estável durante toda a reação. O comportamento do catalisador AlNiCu-P é bastante próximo do catalisador padrão AlNiCu-N, tanto em atividade quanto em estabilidade.

Como analisado através dos estudos de HTP, a deposição de espécies carbonadas sobre toda a série de catalisadores AlNiCu não pode ser indicada como responsável pelo processo de desativação. Para um melhor entendimento, seria necessário uma identificação dos mecanismos de desativação para todas as amostras estudadas as quais, provavelmente, variam de um catalisador para outro.

III.2 - Seletividade em álcoois e em hidrocarbonetos

Avaliando-se a seletividade dos diferentes sistemas, verifica-se que todos os catalisadores AlNiCu, independentemente da metodologia de preparação ou de ativação, são altamente seletivos para a produção de álcoois (Figuras III.8a, b).

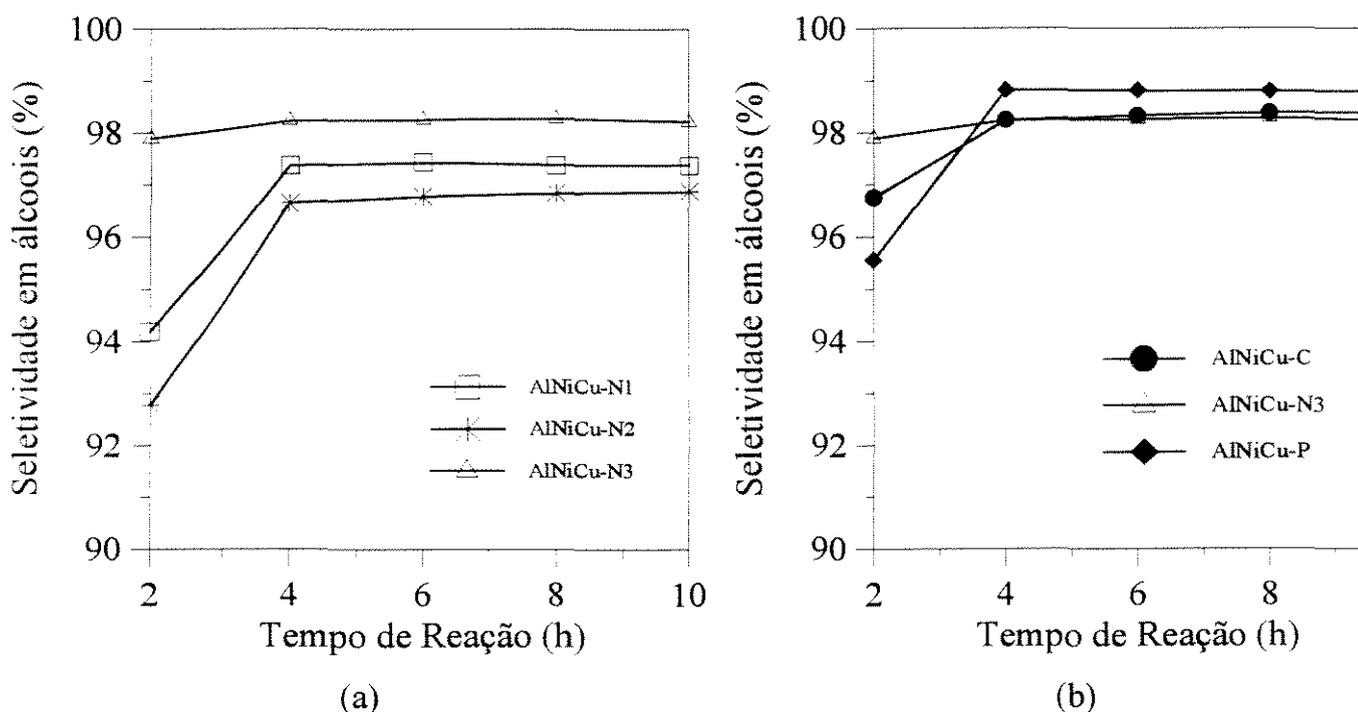


Figura III.8 - Seletividade em álcoois em função do tempo:

- (a) variação da temperatura de ativação do catalisador AlNiCu-N;
- (b) variação nas condições de preparação.

A seletividade em álcoois fica entre 93 e 99% nesses catalisadores devendo-se ressaltar que a seletividade inicial aumenta após as duas primeiras horas de reação em decorrência da diminuição da produção de hidrocarbonetos (Figuras III.9a, b). Esse comportamento pode estar relacionado a uma mudança na superfície dos catalisadores no decorrer da reação.

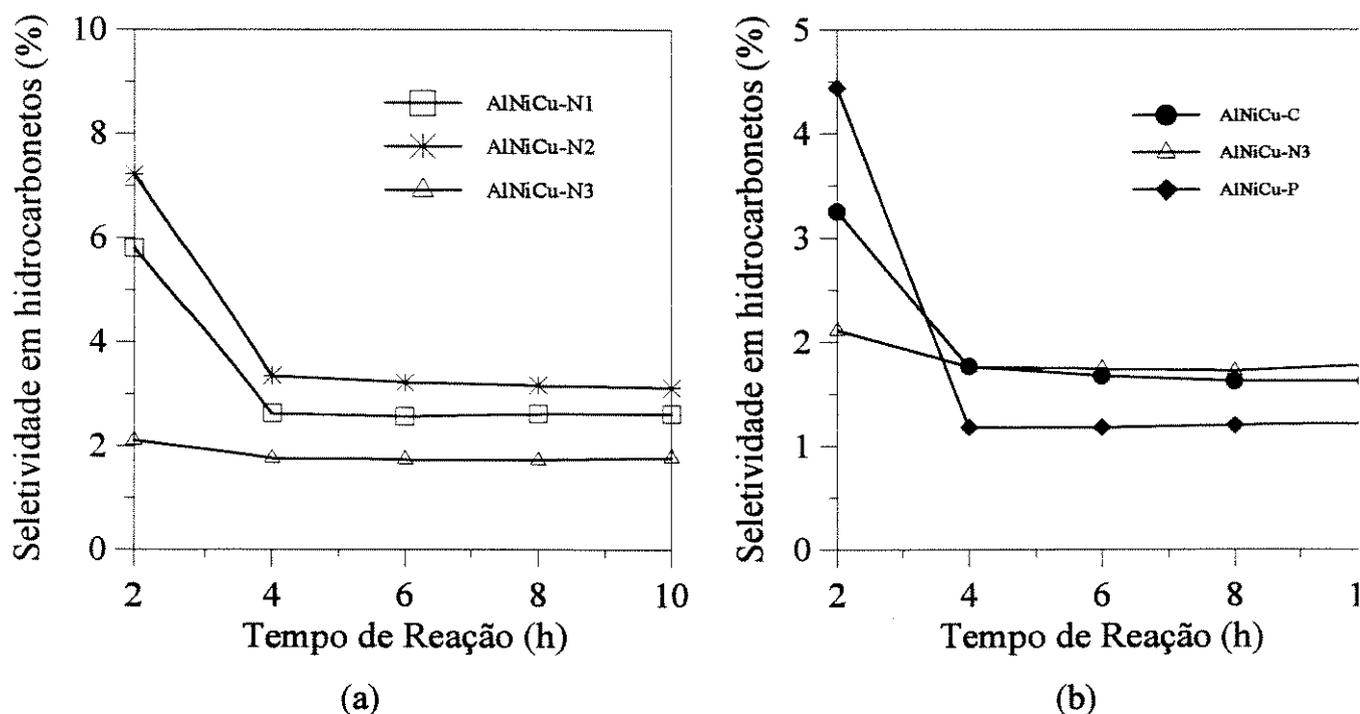


Figura III.9 - Seletividade em hidrocarbonetos em função do tempo:

(a) variação da temperatura de ativação do catalisador AlNiCu-N;

(b) variação nas condições de preparação.

Para o catalisador comercial AlCoCu a seletividade em álcoois atinge um máximo de cerca de 50% logo nas primeiras horas de operação, caindo rapidamente. No decorrer da reação o catalisador torna-se mais seletivo a hidrocarbonetos (Figura III.10).

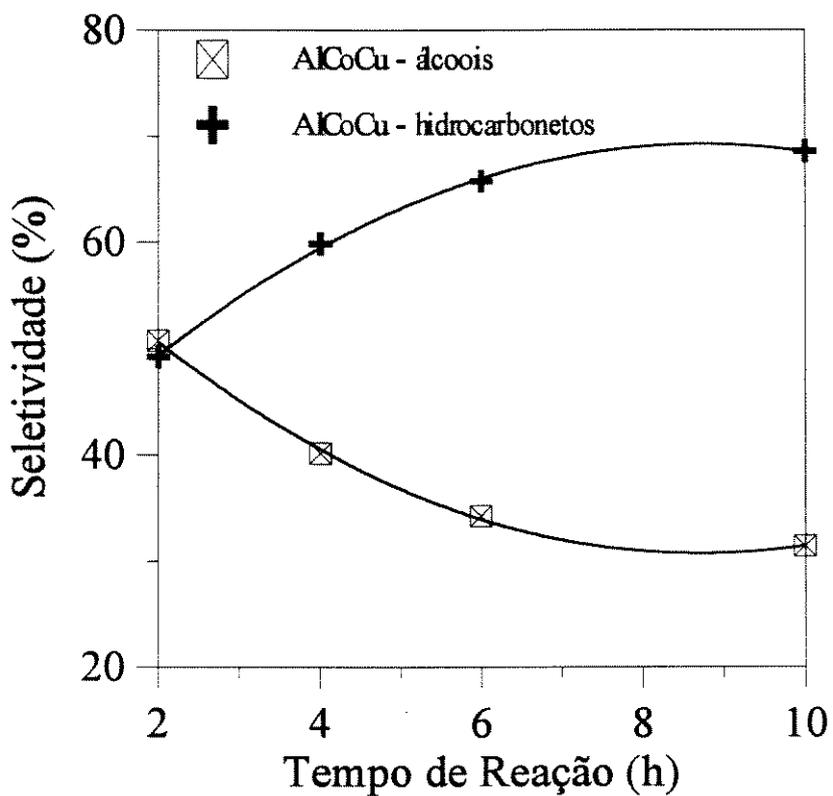


Figura III.10 - Seletividade em álcoois e em hidrocarbonetos para o catalisador comercial AlCoCu.

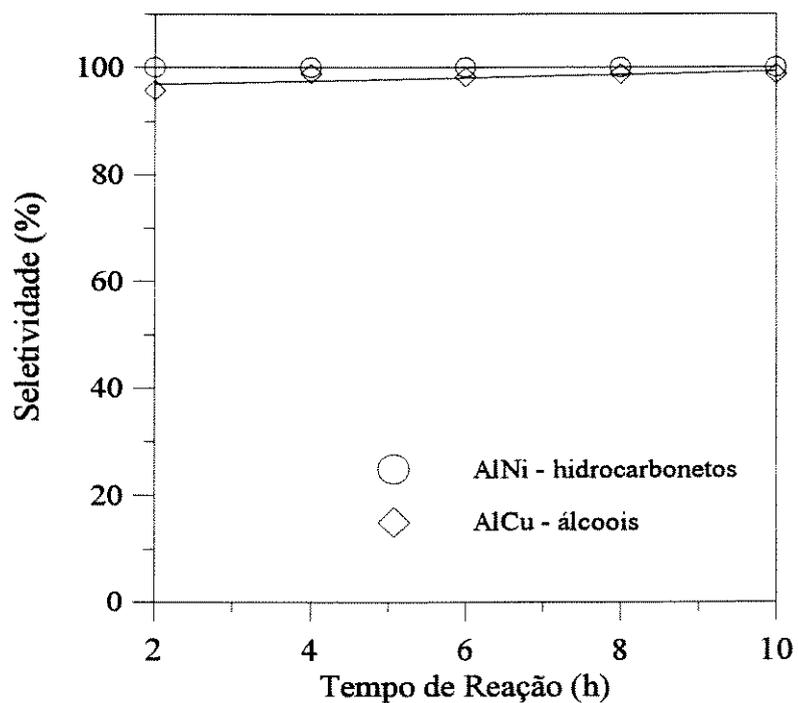


Figura III.11 - Seletividade em álcoois e em hidrocarbonetos para os catalisadores AlNi e AlCu.

Os catalisadores de monitoramento mostram resultados coincidentes com os relatados na literatura. O catalisador AlNi confirma-se bastante seletivo a hidrocarbonetos, apresentando 100% de seletividade, e o catalisador AlCu com cerca de 98% a álcoois.

III.3 - Seletividade em CO₂

Comparando os catalisadores de referência, pode-se observar que o sistema AlCu apresenta um comportamento completamente diferente com relação ao AlNi quanto à seletividade em CO₂ (Figura III.12).

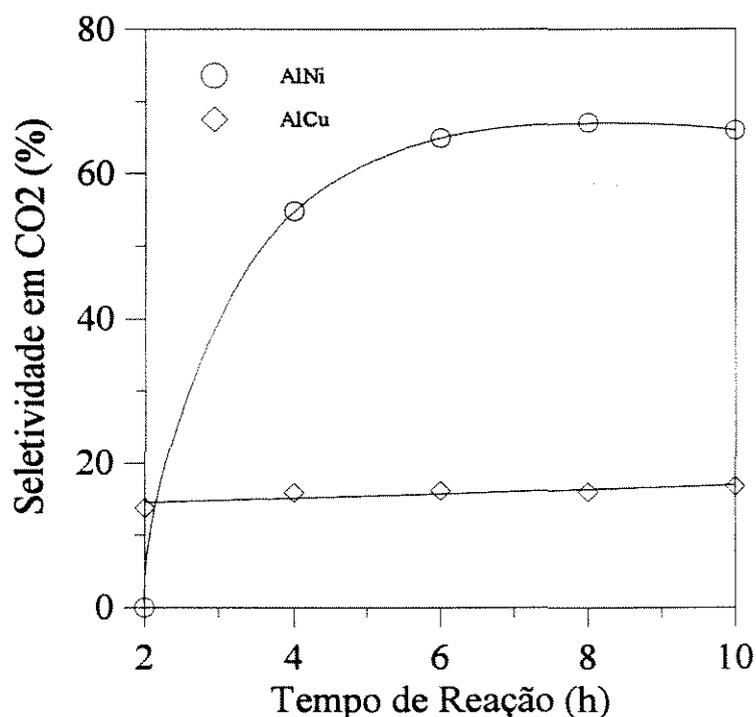


Figura III.12 - Seletividade em CO₂ em função do tempo para os catalisadores de monitoramento.

Comparando os catalisadores de referência com o sistema AlNiCu, pode-se observar que a adição de Cu no catalisador AlNi muda completamente o comportamento quanto à seletividade em CO₂ (Figura III.13).

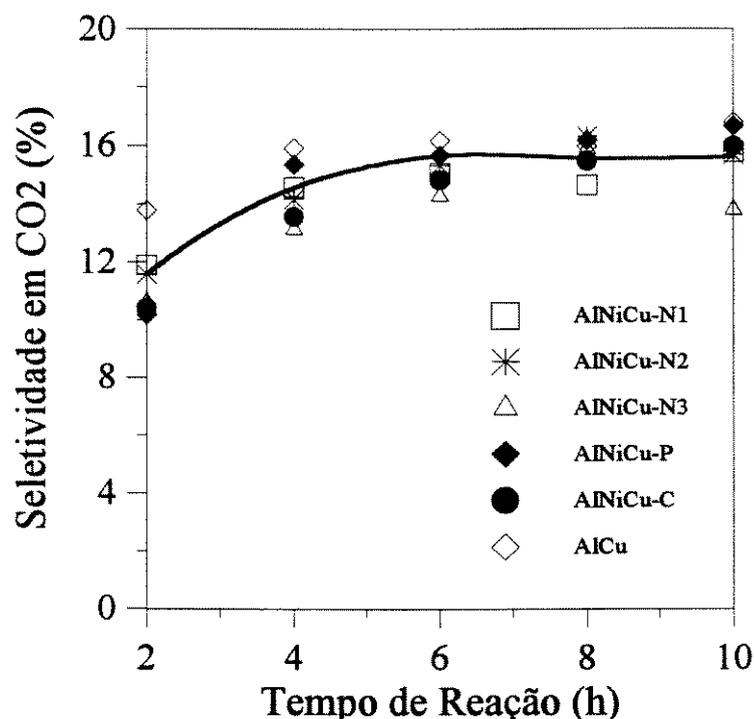


Figura III.13 - Seletividade em CO₂ em função do tempo.

Todos os catalisadores AlNiCu apresentam o mesmo comportamento com relação à seletividade em CO₂. Independente da temperatura de ativação e das condições em que foram preparados, os catalisadores mostram um aumento na seletividade desse gás, principalmente após as primeiras horas de operação, permanecendo constante até dez horas de reação.

A produção de CO₂ sobre esses catalisadores pode ser atribuída principalmente à reação do gás d'água [9], uma vez que os resultados de HTP nos levam a descartar as reações de desproporcionamento do CO [10] e de formação de carbetos [11].

III.4 - Produtividade

O desempenho dos catalisadores estudados são apresentados sob a forma de diagrama de distribuição de produtos, os quais mostram as produtividades em alcanos, alcenos e álcoois no decorrer da reação.

III.4.1 - Catalisadores de monitoramento

As Figuras III.14 e III.15 apresentam os resultados obtidos nas reações com os catalisadores de monitoramento AlNi e AlCu respectivamente.

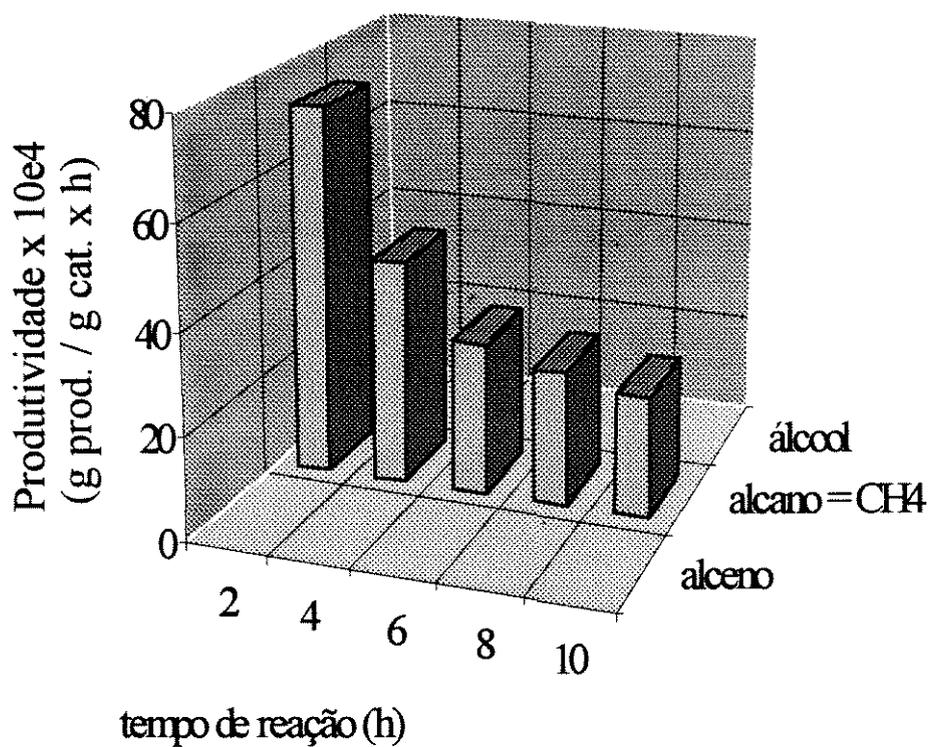


Figura III.14 - Diagrama de distribuição de produtos para o catalisador AlNi.

Para o catalisador AlNi observa-se a formação somente de metano durante todo o período de reação investigado, vindo de encontro aos trabalhos publicados. Percebe-se também que, sob as condições reacionais utilizadas, a produtividade do AlNi é baixa comparada com o sistema AlCu.

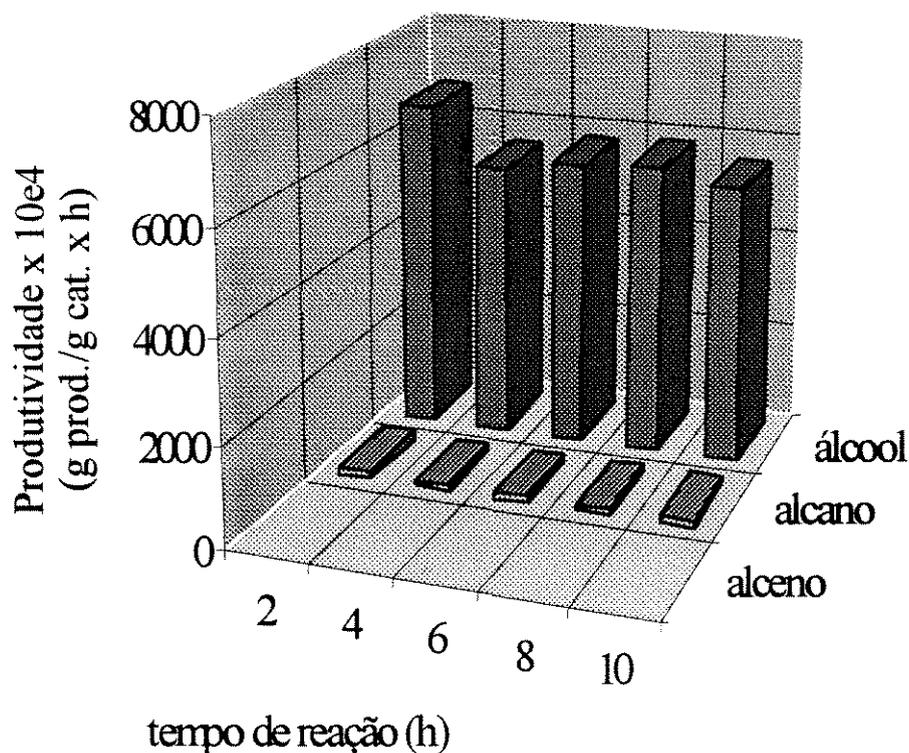


Figura III.15 - Diagrama de distribuição de produtos para o catalisador AlCu.

O catalisador AlCu conduz seletivamente à produção de álcoois. Observa-se, entretanto, que uma pequena quantidade de alcanos, principalmente metano, também é formada. A produtividade de metano fica em torno de $22 \cdot 10^{-4}$ g

produto/g catalisador x h e essa produção pode ser proveniente de uma reação secundária do metanol sobre o Cu metálico (COBO, 1990):



Na verdade, durante toda a reação, é detectada a presença de CO_2 como pôde ser verificado na Figura III.13. Essa produção pode ser proveniente de reações como [9], [16].

Avaliando-se a produção de álcoois (Figura III.16) nota-se que ocorre basicamente a formação de metanol, evidenciando o comportamento típico de um metal que não dissocia, ou dissocia quantidades muito pequenas, de CO. Pode-se observar também a formação de pequenas quantidades de etanol logo nas duas primeiras horas de reação.

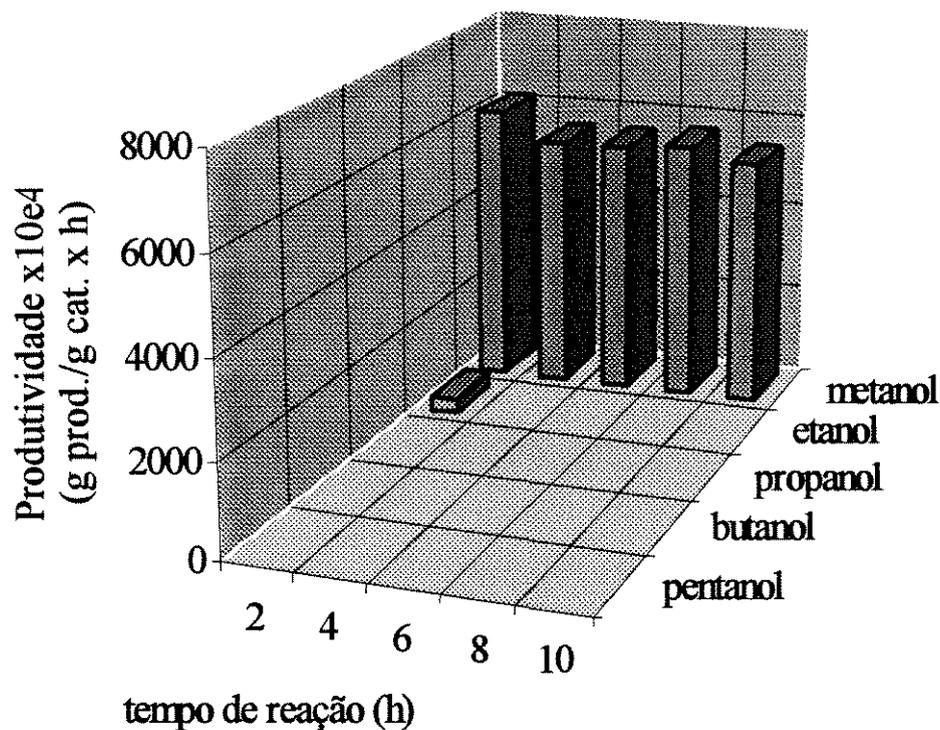


Figura III.16 - Distribuição de álcoois para o catalisador AlCu.

III.4.2 - Catalisadores AlCoCu comercial e AlNiCu

Avaliando-se o catalisador comercial AlCoCu e o catalisador em estudo, AlNiCu, observa-se uma drástica diferença quanto à distribuição de produtos de reação.

O catalisador AlCoCu (Figura III.17) leva à formação de hidrocarbonetos, tanto alcanos quanto alcenos, e à formação de álcoois.

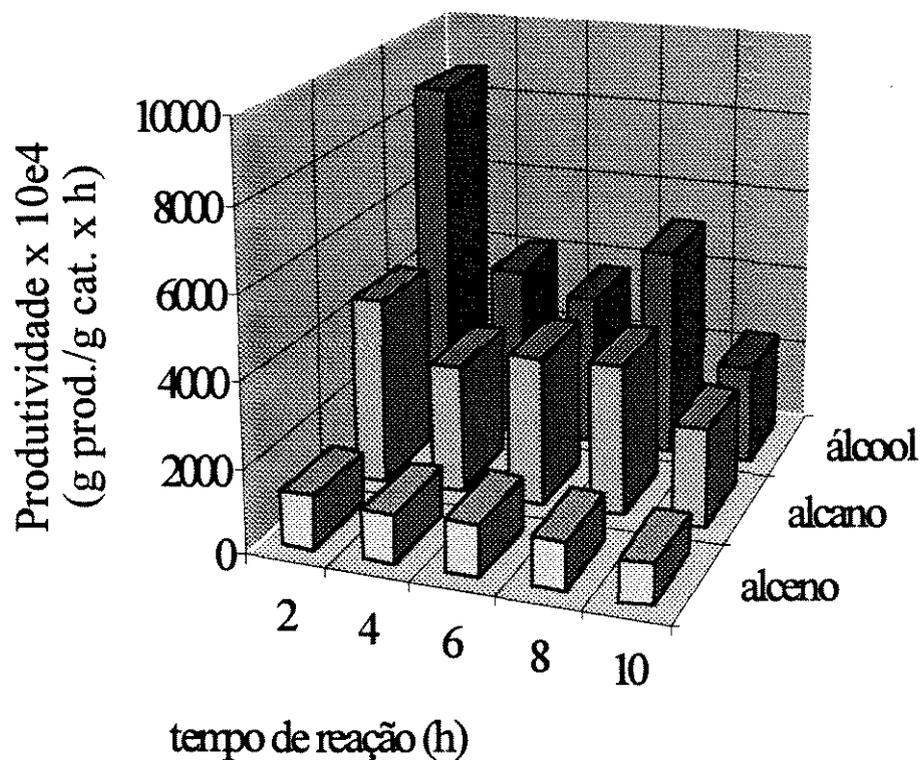


Figura III.17 - Distribuição de distribuição de produtos para o catalisador comercial AlCoCu.

Já no caso do sistema AlNiCu (Figura III.18), observa-se que este mostra-se muito mais favorável à produção de álcoois, produzindo quantidades muito pequenas de alcanos e inibindo totalmente a formação de alcenos.

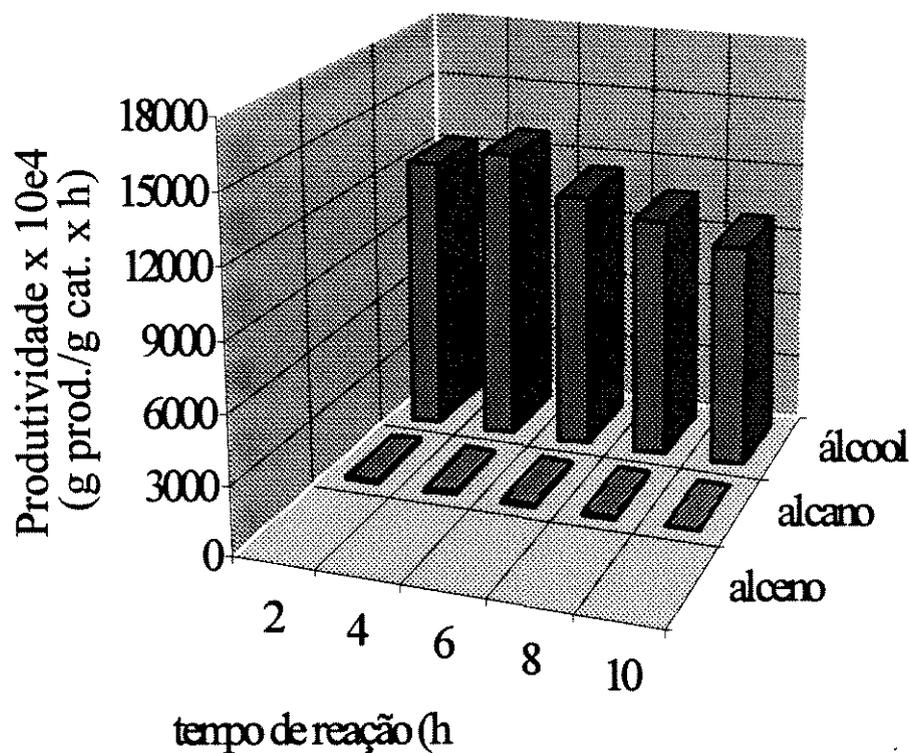


Figura III.18 - Diagrama de distribuição de produtos para o catalisador AlNiCu-N3.

Dentre os alcanos formados, destacam-se o metano e o etano com produtividades em torno de $85 \cdot 10^{-4}$ e $18 \cdot 10^{-4}$ g produto/g catalisador \times h, respectivamente. Traços de hidrocarbonetos superiores, propano e butano, são detectados nas duas primeiras horas de reação desaparecendo logo em seguida.

Voltando a atenção para a produção de álcoois, pode-se verificar que o desempenho desses catalisadores difere totalmente, principalmente, no que diz respeito ao tipo de álcool produzido.

usadas para o catalisador comercial, é bastante seletivo à produção de metanol. Nota-se ainda que essa produção não sofre grandes alterações ao longo da reação, mantendo-se em torno de $11000 \cdot 10^{-4}$ g produto/g catalisador x h.

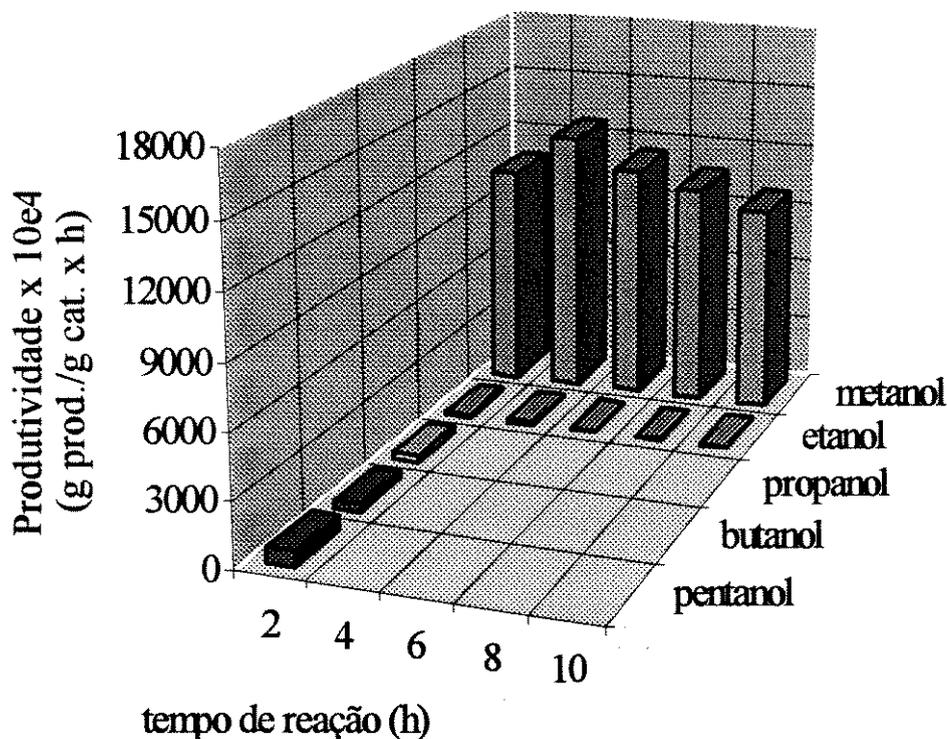


Figura III.20 - Distribuição de álcoois para o catalisador AlNiCu-N3.

Detecta-se ainda uma discreta produção de álcoois superiores contudo, com exceção do etanol, a produção é inibida após as duas primeiras horas de reação.

III.4.3 - Variação da temperatura de ativação do catalisador AlNiCu

A modificação da temperatura de ativação do sistema AlNiCu não provoca fortes alterações no desempenho do catalisador. Observa-se que, a $275\text{ }^{\circ}\text{C}$

(Figura III.21) e a 385 °C (Figura III.22), o catalisador mantém a tendência à formação de álcoois, produzindo pequenas quantidades de alcanos e, no caso da ativação a 385 °C, também de alcenos.

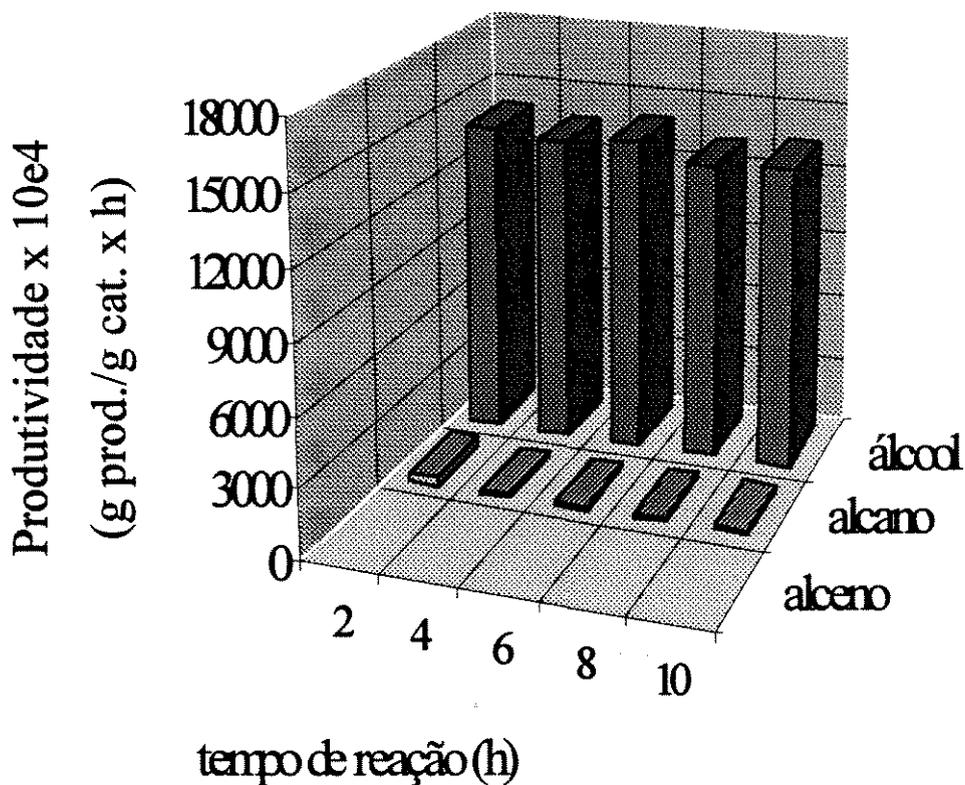


Figura III.21 - Diagrama de distribuição de produtos para o catalisador AlNiCu: temperatura de ativação - 275 °C (AlNiCu-N1).

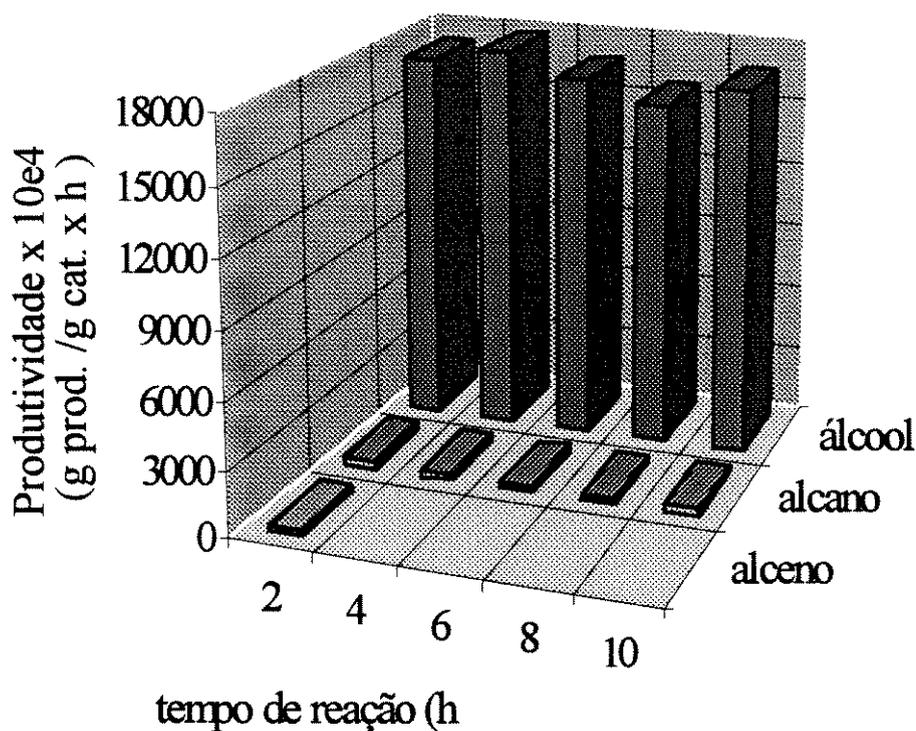


Figura III.22 - Diagrama de distribuição de produtos para o catalisador AlNiCu: temperatura de ativação - 385 °C (AlNiCu-N2).

Como no caso do catalisador AlNiCu-N3, dentre os alcanos produzidos, o metano é o mais favorecido. Entretanto, a temperaturas inferiores a 500 °C, detecta-se também a presença de traços de hidrocarbonetos superiores, nesse caso de C₂ - C₆.

A formação de alcenos na temperatura de ativação de 385 °C é verificada somente nas duas horas iniciais de reação e constitui-se basicamente de propeno e buteno com produtividades de 29.10⁻⁴ e 34.10⁻⁴ g produto / g catalisador x h respectivamente.

A produção de álcoois é bastante semelhante para qualquer temperatura empregada (Figuras III.23 e III.24).

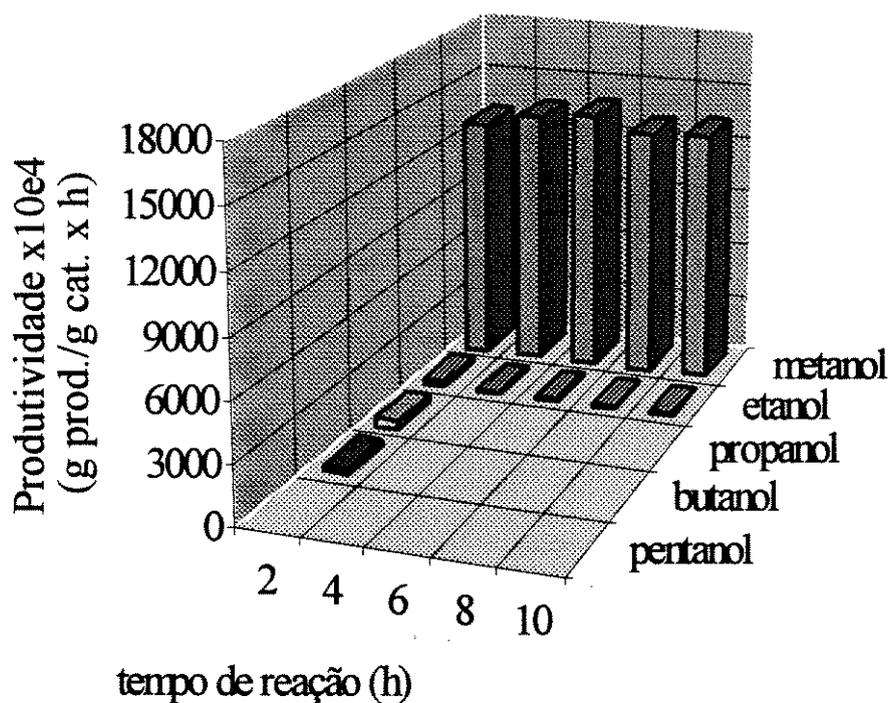


Figura III.23 - Distribuição de álcoois para o catalisador AlNiCu:
temperatura de ativação - 275 °C (AlNiCu-N1).

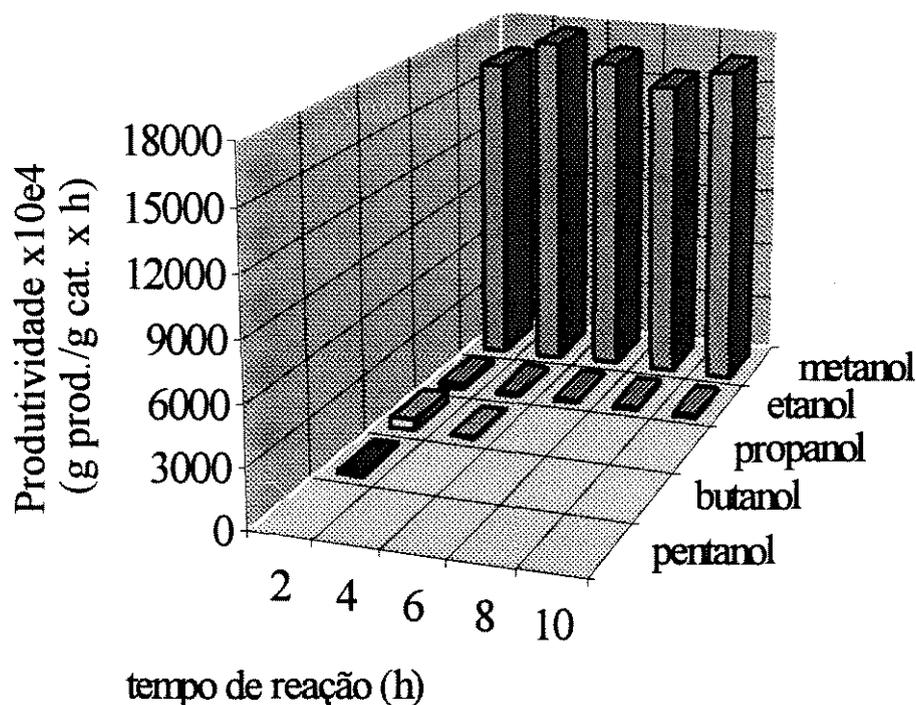


Figura III.23 - Distribuição de álcoois para o catalisador AlNiCu:
temperatura de ativação - 385 °C (AlNiCu-N2).

O catalisador revela-se altamente seletivo à formação de metanol e a produtividade desse álcool é praticamente constante durante todo o período investigado. Durante as duas horas iniciais, a formação de álcoois superiores é detectada sendo que, a temperaturas abaixo de 500 °C não ocorre a formação de pentanol.

III.4.4 - Variação das condições de preparação

De uma forma geral, os catalisadores preparados com soluções mais concentradas ou com pH de precipitação mais elevado apresentam o mesmo comportamento do catalisador AlNiCu preparado sob as mesmas condições

descritas pelas patentes IFP. Tanto o AlNiCu-C quanto o AlNiCu-P mostram-se altamente seletivos à produção de álcool. A produção de alcanos é pequena, sendo que alcanos superiores são detectados apenas nas primeiras horas de reação. Esses sistemas não produzem alcenos.

O comportamento quanto à produção de álcoois assemelha-se bastante ao apresentado até então (Figuras III.24 e III.25).

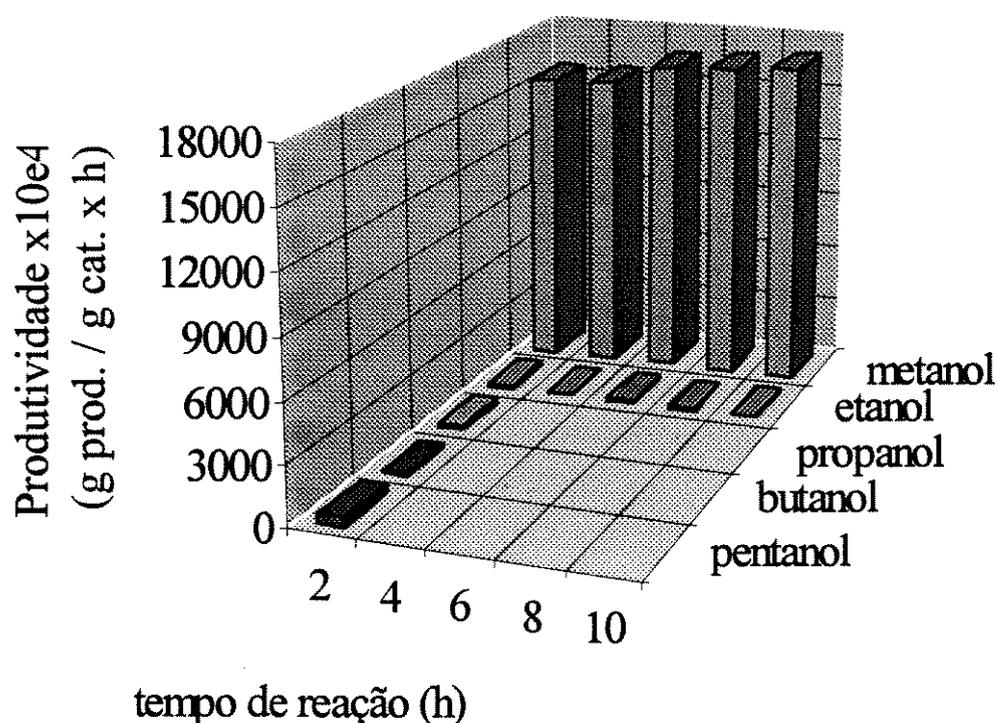


Figura III.24 - Distribuição de álcoois para o catalisador AlNiCu-C.

Os catalisadores são bastante seletivos a metanol com uma produtividade praticamente constante durante as dez horas estudadas. A produção de álcoois superiores, C₂ - C₅, é detectada somente nas horas iniciais, desaparecendo totalmente após duas horas, com exceção do etanol.

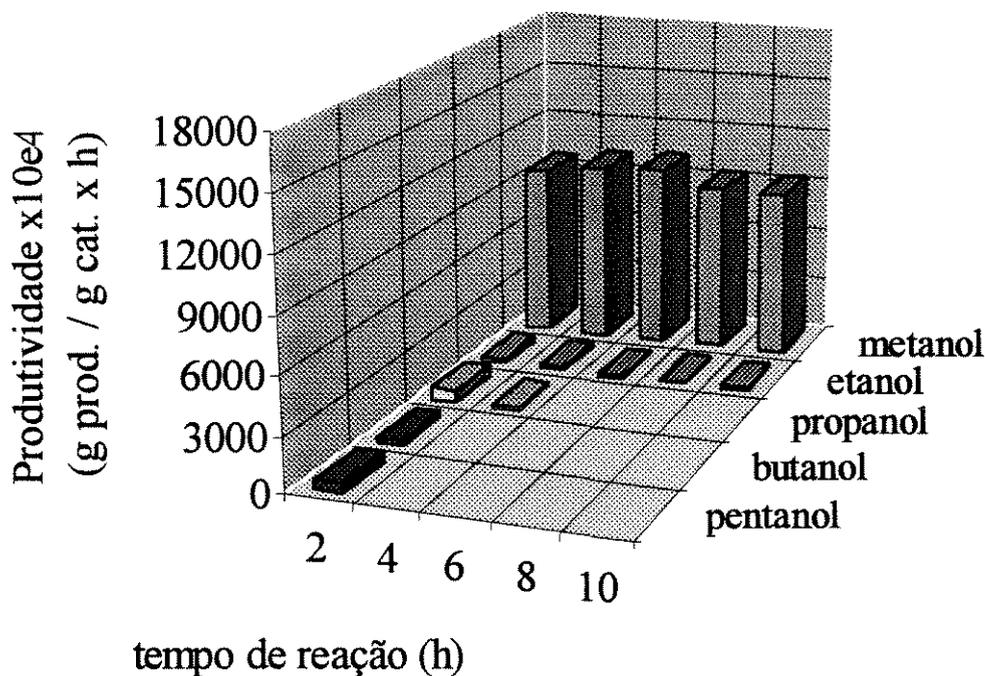


Figura III.25 - Distribuição de álcoois para o catalisador AlNiCu-P.

Para melhor comparar o efeito da temperatura de ativação e das condições de preparação dos catalisadores com relação à formação de álcoois, as produtividades são discriminadas na Tabela III.2. Os valores apresentados correspondem à produtividade após duas horas de reação.

Tabela III.2 - Produtividade em álcoois após duas horas de reação.

Catalisadores	T _{ativação} (°C)	Produtividade x 10 ⁴ (g produto / g catalisador x h)				
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol
AlNiCu-N1	275	12900	298	420	265	-
AlNiCu-N2	385	16160	267	537	121	-
AlNiCu-N3	500	10715	139	346	351	712
AlNiCu-C	500	15388	440	265	70	495
AlNiCu-P	500	9575	216	670	263	479

O catalisador AlNiCu-N apresenta a seguinte sequência de produção de álcoois:



Cabe ressaltar que, apesar do sistema AlNiCu-N2 mostrar-se mais ativo como visto na Figura III.6, a produtividade em álcoois superiores é praticamente a mesma que para o sistema AlNiCu-N1. Portanto, esse aumento na temperatura favoreceu ainda mais a formação de metanol.

O catalisador AlNiCu-P revela-se o mais favorável à síntese de álcoois superiores, visto que possibilita uma maior produção de álcoois, inclusive pentanol, ao passo que diminui a produtividade em metanol.

Avaliando-se todos os sistemas estudados e a alteração do comportamento dos catalisadores com o tempo, independente da temperatura ou modo de preparação, pode-se questionar sobre a natureza dos sítios disponíveis à reação ao longo do tempo. Não se pode descartar a possibilidade de ocorrer, inicialmente, a formação de uma liga metálica Ni-Cu, tendo em vista a solubilidade desses metais verificada pelo diagrama de fases (Figura I.7).

Espelhando-se no catalisador comercial, que apresenta a liga superficial Co-Cu como sítio ativo para a síntese de álcoois superiores (DALMON, 1982), pode-se pensar na formação da liga Ni-Cu como responsável pela produção de álcoois superiores no início da reação. Entretanto, esse comportamento se altera completamente após as duas horas iniciais, podendo-se cogitar uma modificação da composição superficial dos diferentes catalisadores no decorrer da reação.

À luz dos estudos termodinâmicos realizados por SACHTLER e JONGEPIER (1965) apresentados no capítulo I, essa modificação pode ser

atribuída à instabilidade da liga, uma vez que foi formada a 500 °C (temperatura de ativação) e foi exposta por tempo prolongado a uma temperatura mais baixa, de 250 °C (temperatura de reação). Essa instabilidade termodinâmica permitiria a formação de uma liga enriquecida em Cu.

Com efeito, podemos verificar a semelhança no comportamento dos catalisadores AlNiCu com o catalisador de monitoramento AlCu. Esses sistemas apresentam basicamente a formação dos mesmos produtos, destacando-se a produção de metanol e também de CO₂ como produto secundário. Essa semelhança também se revela quando da análise dos perfis de HTP como mostrados anteriormente.

Dessa forma, a liga constituída praticamente de Cu puro, prevista naquele modelo termodinâmico, estaria localizada na superfície do grão, encobrindo a liga rica em Ni. Estes resultados para catalisadores mássicos, estariam de acordo com os relatados por SACHTLER e DORGELLO (1965) para filmes metálicos e CALE e RICHARDSON (1983) para sistemas suportados em SiO₂.

Conclusões e Sugestões

IV

CONCLUSÕES

Os catalisadores AlNiCu preparados são menos estáveis a tratamentos térmicos quando comparados com o sistema comercial AlCoCu. Este, por sua vez, não apresenta perda de área superficial relevante após o processo de ativação.

Modificações no método de preparação levam a uma alteração na estabilidade do sistema AlNiCu quando comparado às condições descritas nas patentes IFP. O catalisador se mostra bem mais estável através da coprecipitação a um pH mais elevado ($9,00 \pm 0,05$). Quando mantém-se o pH em $7,00 \pm 0,05$ (patenteado), e utiliza-se soluções mais concentradas dos sais, o catalisador torna-se um pouco mais estável que o catalisador padrão AlNiCu-N. Este, apresenta uma diminuição drástica da área (cerca de 40%) atribuída à sinterização de fases óxidas (NiO, CuO) formadas juntamente com os óxidos mistos. O catalisador AlNiCu-N apresenta a mesma perda de área em todas as temperaturas de ativação estudadas (275, 385 e 500 °C).

Através dos ensaios catalíticos, observa-se que a substituição do Co pelo Ni nesses catalisadores não influencia drasticamente a conversão, permanecendo em uma mesma faixa de valores. Entretanto, a seletividade da reação é influenciada diretamente.

Os catalisadores AlNiCu mostram-se altamente seletivos à produção de álcoois. Esse comportamento é praticamente o mesmo para todos os sistemas AlNiCu estudados. A distribuição dos álcoois formados durante a reação é bastante semelhante, independente das variações nas condições de preparação ou mesmo no processo de ativação dos catalisadores. Basicamente, ocorre a formação de metanol durante todo o período investigado, com apenas pequenas

quantidades de etanol. A presença de álcoois superiores é detectada somente nas duas primeiras horas de reação, sendo inibida totalmente após esse período.

Esses resultados experimentais de produção de metanol, CO_2 como principal produto secundário, e o fato de que praticamente não ocorre a formação de espécies carbonadas sobre o catalisador, verificado por HTP, vêm de encontro ao estudo termodinâmico sobre a liga Ni-Cu realizado por SACHTLER e JONGEPIER (1965). Pode-se constatar que a superfície do catalisador AlNiCu é constituída basicamente de Cu, uma vez que apresenta o mesmo comportamento do catalisador de monitoramento AlCu. Dessa forma, a liga constituída praticamente de Cu puro, prevista pelo modelo teórico, estaria encobrindo uma segunda liga rica em Ni.

O desempenho dos catalisadores AlNiCu mostrou que a presença de Cu no sistema, embora permita a produção de metanol tornando-se o principal produto obtido, não é suficiente para criar sítios ativos para a produção de álcoois superiores, necessitando portanto da adição de um outro elemento que o segundo a literatura poderia ser o Li.

SUGESTÕES

A fim de que se possa investigar melhor a importância da liga Ni-Cu na síntese de álcoois superiores, sugere-se a realização de algumas modificações no catalisador:

- utilizar uma razão atômica Ni/Cu maior (1,5, 2, ...), ou seja, diminuir o teor de Cu no catalisador numa tentativa de tornar a liga mais estável;
- adicionar um alcalino, particularmente o Li, como aditivo com o intuito de propiciar o crescimento da cadeia carbônica;
- adicionar um suporte para tornar o catalisador mais estável e atuar sobre a seletividade pela interação com a liga metálica. Propõe-se a utilização do TiO₂, tendo em vista promissores resultados na literatura com sistemas mássicos;
- realizar estudos complementares com técnicas de análise superficial adequadas, que permitam determinar a composição na superfície dos catalisadores ao longo do tempo (adsorção de CO, XPS dos materiais reduzidos, etc.).

Referências
Bibliográficas

V

QUINO, A. D., CASTRO, S. G. C., JORDÃO, E., COBO, A. J. G.; 8º Seminário Brasileiro de Catálise - RJ, 174 (1995).

RAKI, M., PONEC, V.; *J. Catal.*, 44, 439 (1976).

ARRUDA, A.; Tese de Mestrado, UNICAMP - Campinas, SP (1994).

BAILLIARD-LETOURNEL, R. M., COBO, A. J. G., MIRODATOS, C., PRIMET, M., DALMON, J. A.; *Cat. Letters*, 2, 149 (1989).

BOND, G. C.; "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications" (1987).

BRODEN, G., RHODIN, T. N., BRUCKNER, C. F., BENBOW, R., HURVICH, Z.; *Surf. Sci.*, 59, 593 (1976).

CADENHEAD, D. A., WAGNER, N. J.; *J. Phys. Chem.*, 72, 2775 (1968).

CALE, T. S., RICHARDSON, J. T.; *J. Catal.*, 79, 378 (1983).

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A.; *Cat. Today*, 11, (2), (1991).

CHAUMETTE, P., COUTRY, P., DURAND, D., GRANVALLET, P., TRAVERS, C.; GB Patent 2158730 (1985).

COBO, A. J. G.; Tese de Doutorado, Université Claude Bernard, Lyon - França (1990).

COURTY, P., DURAND, D., FREUND, E., SUGIER, A.; *J. Mol. Cat.*, 17, 241 (1982).

COURTY, P., DURAND, D., SUGIER, A., FREUND, E.; GB Patent 2118061 (1983).

DALMON, J. A., CHAUMETTE, P., MIRODATOS, C.; *Cat. Today*, 15, (1), 101 (1982).

DALMON, J. A.; *J. Catal.*, 60, 325 (1979).

FACHINI, A.; Tese de Mestrado - UNICAMP - Campinas, SP (1995).

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R.; “Catálise Heterogênea”, Fundação Calouste Gulbenkian (1990).

HARBETS, J. C. M., BOURGONJE, A. F., STEPHAN, J. J., PONEC, V.; *J. Catal.*, 47, 92 (1977).

HAYASAKA, T., OBAYASHI, Y., UCHIYAMA, S., KAWATA, N.; *Chem. Letters*, 1405 (1986).

HENRICI-OLIVÉ, G., OLIVÉ, S.; *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide* (1984).

HINDERMANN, J. P., HUTCHINGS, G. J., KIENNEMANN, A.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 35, (1), 1 (1993).

KEIM, W.; *Pure & Appl. Chem.*, 58, (6), 825 (1986).

KHULBE, K. C., MANN, R. S.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 24, (3), 311 (1982).

MARCHI, A. J.; Tese de Doutorado, Universidade del Litoral, Santa Fé - Argentina (1988).

McCARTY, J. G., WISE, H.; *J. Catal.*, 57, 406 (1979).

NUNAN, J. G., HERMAN, B. G., KLIER, K.; *J. Catal.*, 116, 222 (1989).

PEREIRA, P. B. ; Tese de Doutorado, Lyon - França (1994).

SACHTLER, W. M. H., DORGELO, G. J. H.; *J. Catal.*, 4, 654 (1965).

SACHTLER, W. M. H., JONGEPIER, R.; *J. Catal.*, 4, 665 (1965).

SINFELT, J. H., CARTER, J. L., YATES, D. J. C.; *J. Catal.*, 24, 283 (1972).

TAKEUCHI, T., TAKAYASU, O., TANADA, S.; *J. Catal.*, 54, 197 (1978).

UCHIYAMA, S., OHBAYASHI, Y., HAYASAKA, T., KAWATA, N.; *Appl. Catal.*, 42, 143 (1988).

van BARNEVELD, W. A. A., PONEC, V.; *J. Catal.*, 51, 426 (1978).

XIAODING, X., DOESBURG, E. B. M., SCHOLTEN, J. J. F.; *Cat. Today*, 2, 125 (1987).

Apêndice

I - Cálculo da Produtividade

Considerações iniciais:

À temperatura constante: $\dot{m} \propto \dot{Q}$;

onde: \dot{m} = vazão mássica

\dot{Q} = vazão volumétrica

À vazão constante: $\dot{m} \propto 1/T$

donde: $\dot{m} \propto \dot{Q}/T$,

sendo portanto: $\dot{m} = \frac{k\dot{Q}}{T}$, onde k = constante de proporcionalidade

$$k = \frac{\dot{m}T}{\dot{Q}}$$

Considerando-se:

- (1) condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e
- (2) condições de trabalho tem-se:

$$k_1 = k_2$$

$$\frac{\dot{m}_1 \cdot T_1}{\dot{Q}_1} = \frac{\dot{m}_2 \cdot T_2}{\dot{Q}_2}$$

$$\dot{m}_2 = \frac{\dot{m}_1 \cdot T_1 \cdot \dot{Q}_2}{T_2 \cdot \dot{Q}_1}$$

sendo o reagente o Monóxido de Carbono, tem-se que:

$$\dot{m}_1 = 28 \text{ g/h}$$

$$T_1 = 0 \text{ °C} = 273 \text{ K}$$

$$\dot{Q}_1 = 22,4 \text{ l/h}$$

$$T_2 = 27 \text{ °C} = 300 \text{ K}$$

$$\dot{m}_2 = \frac{28 \times 273 \times \dot{Q}_2}{22,4 \times 300} \text{ (g/h)},$$

como o índice 2 representa as condições de trabalho, pode-se escrever:

$$\dot{m}_{CO} = \frac{28 \times 273 \times \dot{Q}_{CO}}{22,4 \times 300} \text{ (g/h)}$$

Transformando-se a vazão mássica em vazão molar, tem-se:

$$\dot{n}_{CO} = \frac{\dot{m}_{CO}}{PM_{CO}} = \frac{28 \times 273 \times \dot{Q}_{CO}}{PM_{CO} \times 22,4 \times 300}$$

Sendo o peso molecular do CO igual a 28 g/mol:

$$\dot{n}_{CO} = \frac{273 \times \dot{Q}_{CO}}{22,4 \times 300} \text{ (mol/h)} \quad [1]$$

Analisando a reação em si, concluímos:

$$n_{pi} = n_{cot} \cdot \text{fração } i \quad [2]$$

onde: n_{pi} = número de moles do produto i

n_{cot} = número de moles de CO total

Pode-se definir a fração i como:

fração i = (concentração do produto i na saída do reator) / (concentração total de produtos + concentração de CO na saída do reator)

ou seja:

$$\text{fração } i = \frac{[Pi]}{\sum [Pi] + [CO]}$$

Considerando-se que $[Pi]$ é muito pequeno em relação a $[CO]^o$, tem-se:

$$\sum [Pi] + [CO] = [CO]^o$$

Portanto:

$$\text{fração } i = \frac{[Pi]}{[CO]^o} \quad [3]$$

substituindo [3] em [2]:

$$npi = n \cot x \frac{[Pi]}{[CO]^o} \quad [4]$$

Transformando para vazão molar:

$$\dot{n}pi = \dot{n} \cot x \frac{[Pi]}{[CO]} \quad [4.1]$$

e substituindo a [1] em [4.1]

$$\dot{n}_{pi} = \frac{273}{22,4.300} x \dot{Q}_{cox} \frac{[Pi]}{[CO]}_o \text{ (mol/h)}$$

Retornando para vazão mássica, obtém-se:

$$\dot{m}_{pi} = \frac{273}{22,4.300} x \dot{Q}_{cox} \frac{[Pi]}{[CO]}_o \cdot PMi \text{ (gproduto i/h)} \quad [5]$$

Como:

produtividade i = (massa de produto i) / (massa de catalisador.h),

tem-se:

$$Pi = \frac{273}{22,4.300} x \dot{Q}_{cox} \frac{[Pi]}{[CO]}_o \cdot \frac{PMi}{mcat.} \text{ (gproduto i/gcatalisador.h)}$$

Anexo II

Tabela A1.1 - 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 : [Mⁿ⁺] = concentração molar da solução dos nitratos dos metais

[CO₃²⁻] = concentração molar da solução de carbonato de sódio

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

Anexo II

Tabela A2.1 - 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

Tabela A2.2 - Área Superficial específica dos precursores óxidos preparados.

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

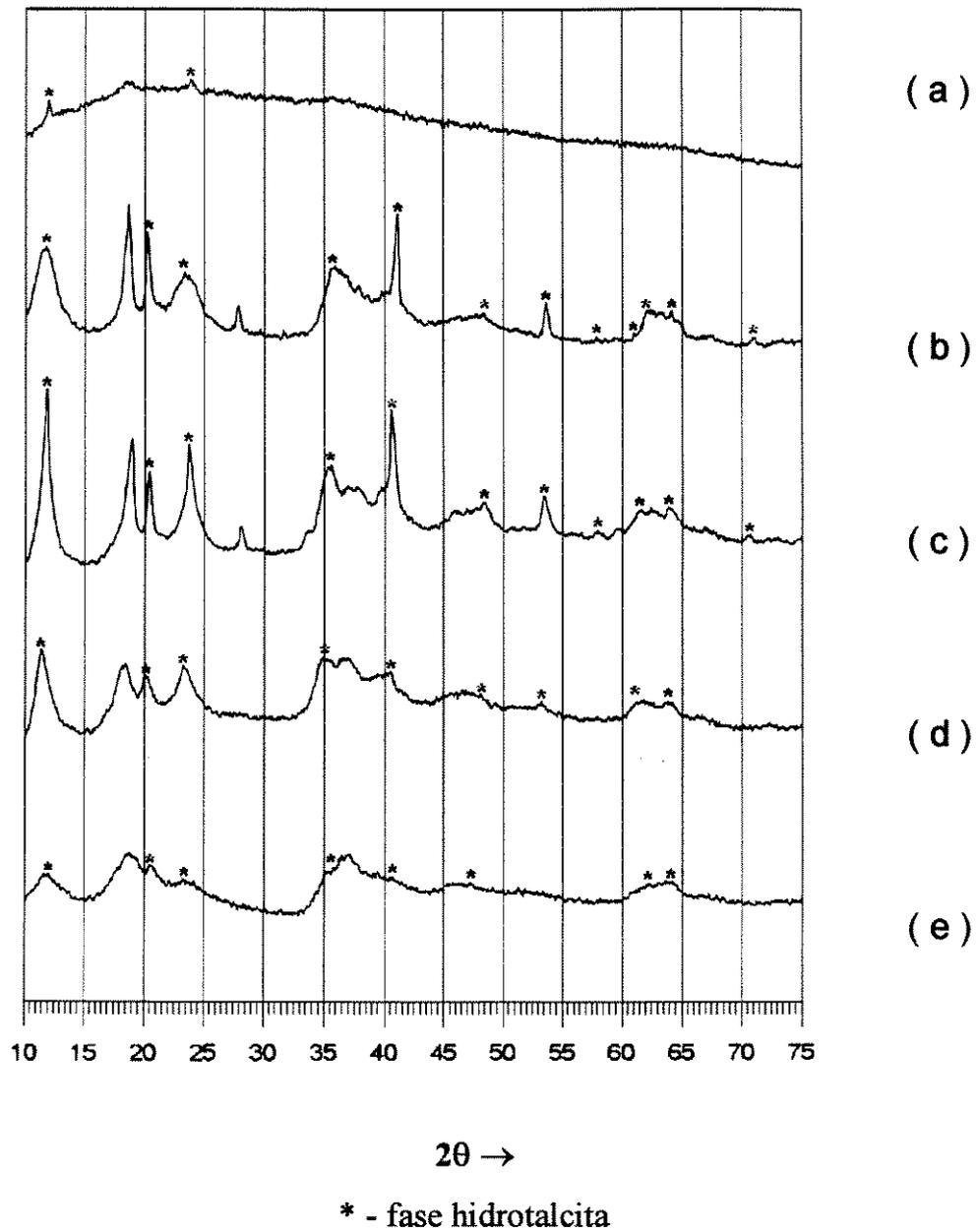


Figura A2.1 - Difratoogramas de Raios-X dos precursores hidratados

AlCu (a), AlNi (b), AlNiCu-N (c), AlNiCu-C (d) e AlNiCu-P (e)

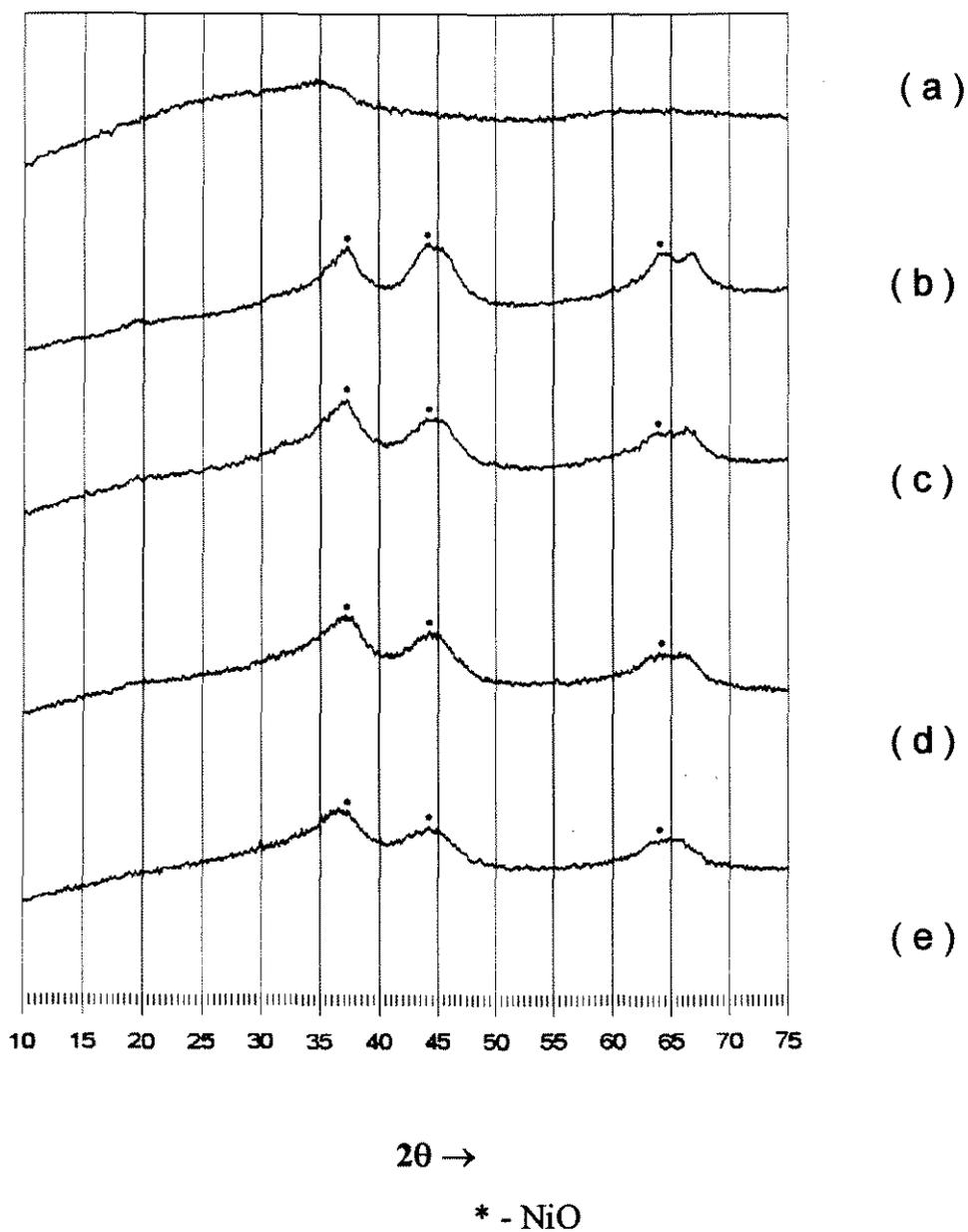


Figura A2.2 - Difratogramas de Raios-X dos precursores óxidos
 AlCu (a), AlNi (b), AlNiCu-N (c), AlNiCu-C (d) e AlNiCu-P (e)

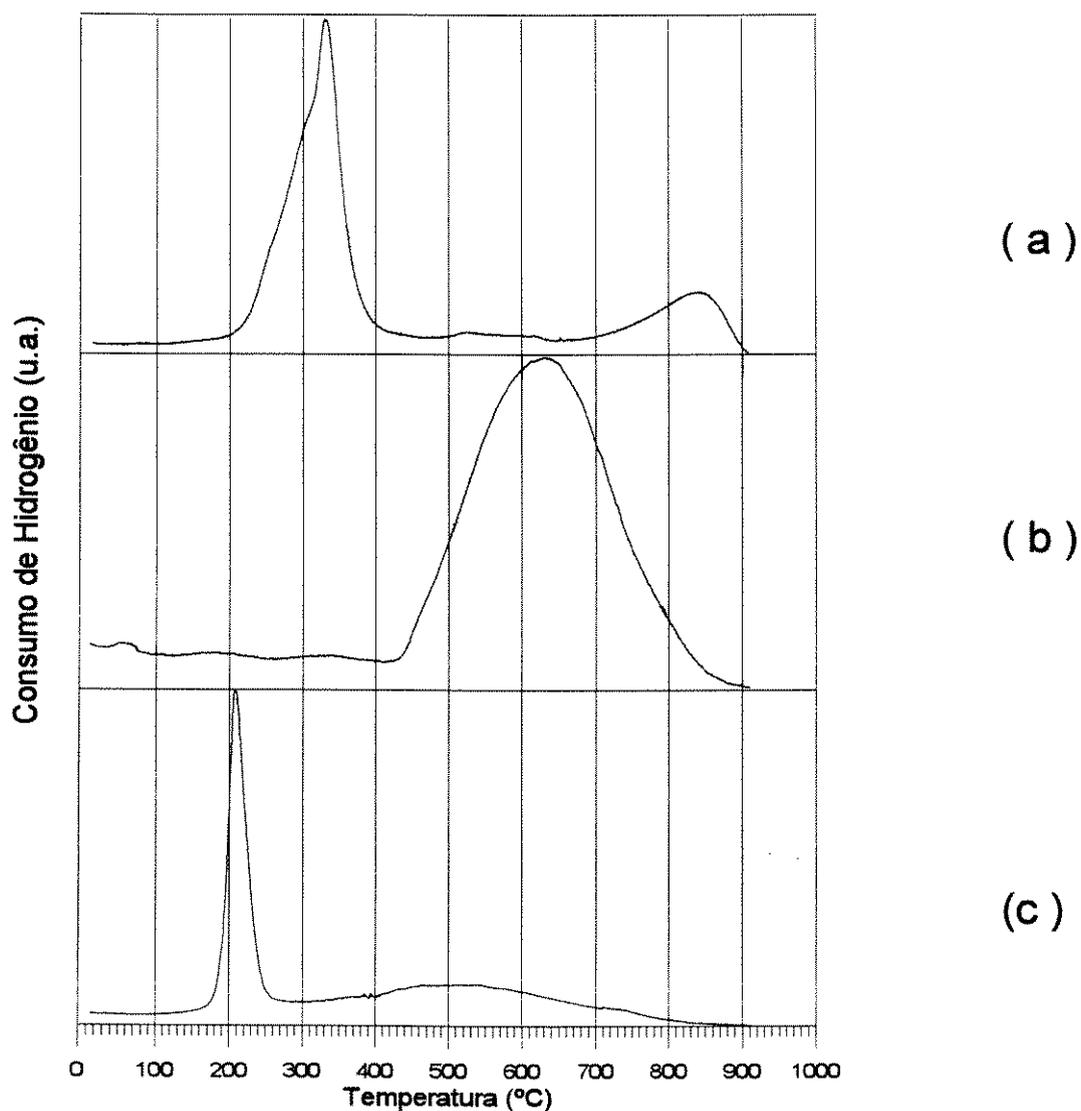


Figura A2.3 - Perfis de TPR dos precursores óxidos AlCu (a), AlNi (b) e AlNiCu-N (c)

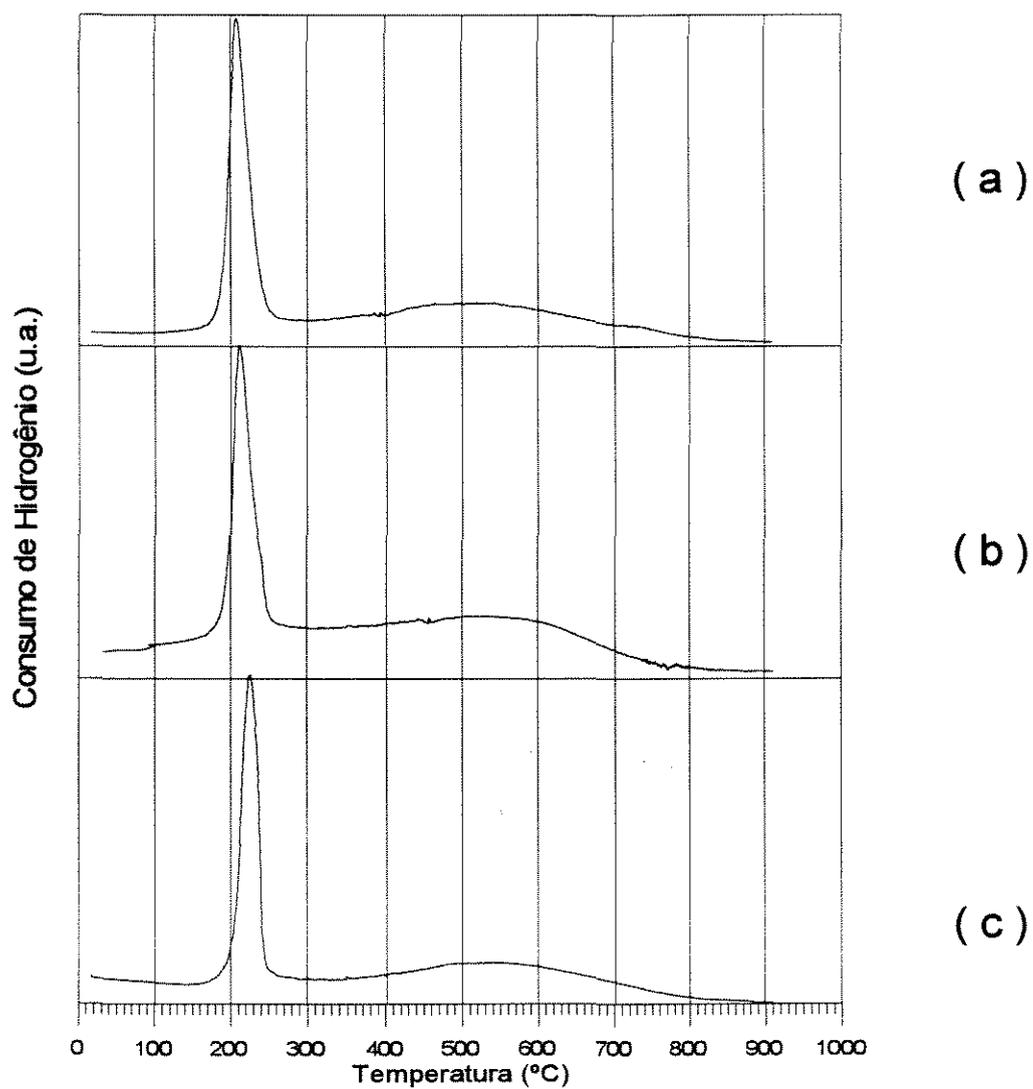


Figura A2.4 - Perfis de TPR dos precursores óxidos AlNiCu-N (a), AlNiCu-C (b) e AlNiCu-P (c)

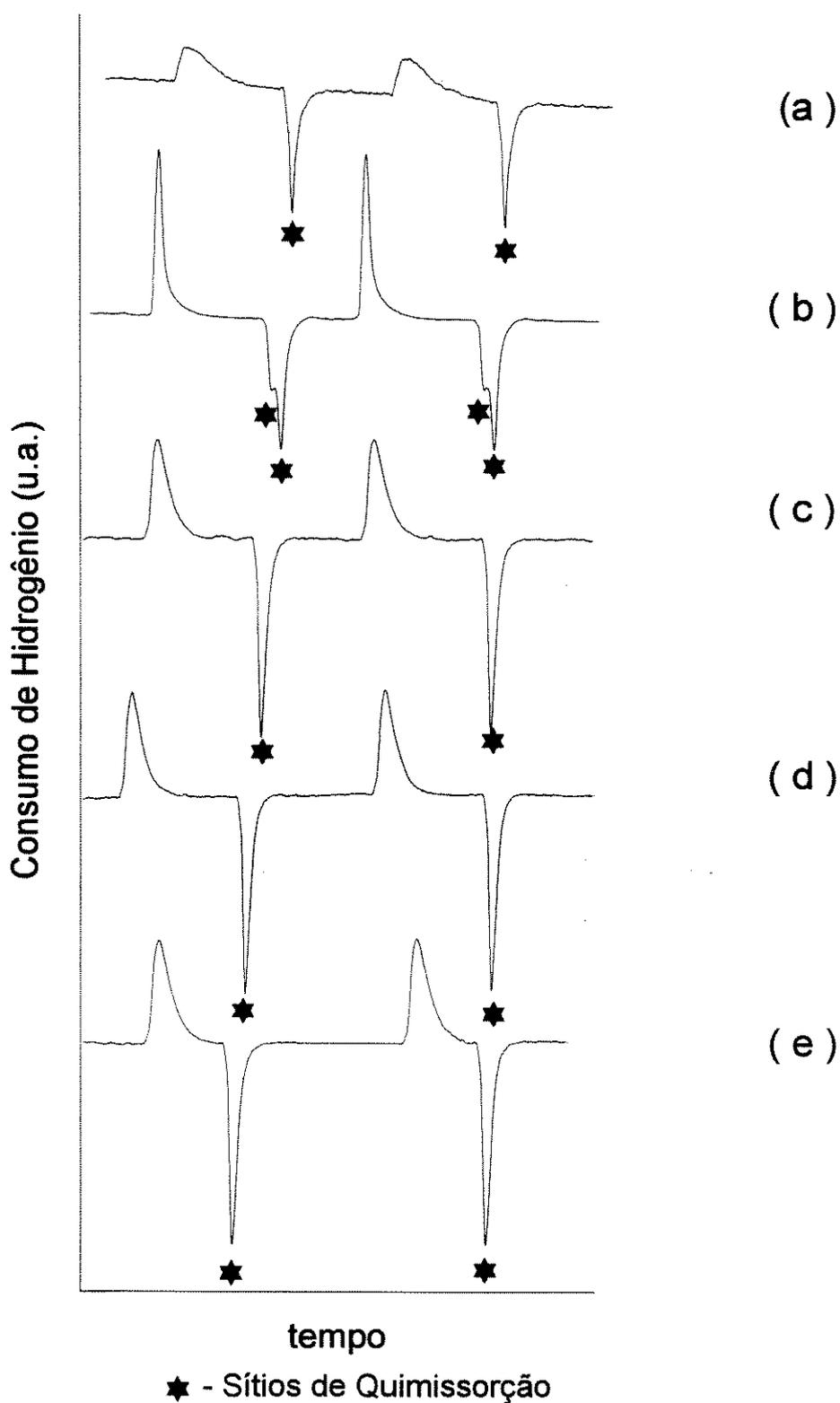


Figura A2.5 - Perfis de Quimissorção obtidos a 500°C para os precursores óxidos : AlCu (a), AlNi (b), AlNiCu-N (c), AlNiCu-C (d) e AlNiCu-P (e).

ABSTRACT

In this work it was studied the behaviour of bulk Al, Ni and Cu based-catalysts in the CO hydrogenation reaction, evaluating their performance as a function of activation temperature (275, 385 and 500 °C) and preparation conditions (pH and salt solutions concentration). The catalytic tests were developed in a fixed-bed tubular reactor, where the solids were activated "in situ" and the reaction was carried out at 250 °C and 50 bar.

Results of BET analysis showed that the investigated systems are less stable than commercial catalyst AlCoCu.

Reaction products analysis indicated a high selectivity of these solids to alcohol, particularly methanol.

Temperature Programmed Hydrogenation tests (HTP), performed after reaction, indicated that the surface carbon formation is not significant.

These results showed experimentally that the segregation process of the Ni-Cu alloy, described in theoretical studies in the literature, is caused by alloy thermodynamic instability at reaction conditions. The segregation leads to an alloy enrichment in Cu, located on the catalyst surface.