



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃ - INFLUÊNCIA DO CLORO: PARTE III

RELATÓRIO FINAL DO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Larissa Azevedo Soares (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: larissa.so@hotmail.com

Dr. Turíbio Gomes Soares Neto (LCP/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: turibio@lcp.inpe.br

COLABORADORES

Msc. Jorge Benedito Freire Jofre

Julho de 2008

FOLHA DE APROVAÇÃO

*A meus pais,
LEOPOLDO A. C. SOARES FILHO e
VALÉRIA H. DA SILVA A. SOARES,
as minhas irmãs
LOUISE e LISANDRA,
ao meu namorado DOUGLAS,
e á minha família e amigos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro de 27 meses de bolsa de Iniciação Científica.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Dr. Jose Augusto Jorge Rodrigues e a Dra. Marisa Aparecida Zacharias pelo fornecimento da alumina sintetizada no LCP/INPE.

Ao Sr. Tertulino F. de Lacerda pela realização das análises de quimissorção de H_2 , ao Sr. Jorge Damião de Souza pelos experimentos de redução dos catalisadores e a MSc. Sayuri Okamoto pelas realizações das análises de adsorção de N_2 no BET.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Ao orientador Prof. Dr. Turibio Gomes Soares Neto pelo conhecimento passado, e pela orientação e apoio na realização deste trabalho e principalmente pela pessoa especial que demonstrou ser.

Ao Msc. Jorge Benedito Freire Jofre pela orientação, apoio na realização deste trabalho e amizade.

À minha família e amigos por sempre acreditarem na importância do estudo e pela força que sempre me deram nas horas difíceis.

RESUMO

Três lotes de catalisadores Ru/Al₂O₃, contendo cerca de 2,4% em massa de Ru, foram preparados. O Lote 1 foi preparado pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl₃.xH₂O como precursor metálico e, posteriormente os materiais foram submetidos a tratamento térmico de calcinação a 400 °C e reduzidos sob fluxo de hidrogênio entre 400 e 700°C por um tempo de 4h. O Lote 2 foi preparado pelo método de impregnação incipiente usando a mesma solução ácida de RuCl₃.xH₂O como precursor metálico, seguida apenas de tratamento térmico de redução nas temperaturas de 400 e 600°C. O Lote 3 foi preparado pelo método de impregnação úmida usando como precursor metálico uma solução de Ru(acac)₃ tendo como solvente o benzeno e, o tratamento térmico aplicado para esse catalisador com precursor metálico não-clorado foi de calcinação a 380 °C seguida de redução sob fluxo de hidrogênio a 400°C também por um tempo de 4h. Todos os catalisadores foram suportados em grânulos de alumina na forma de partículas esferoidizadas com diâmetro médio de partícula de alumina compreendido entre 0,42 e 0,50 mm. A caracterização dos catalisadores foi efetuada através das técnicas de gravimetria, quimissorção de H₂, adsorção de N₂, TPR e TG com a finalidade de investigar a influência do cloro residual nas propriedades dos catalisadores de Ru. Concluiu-se que a presença de cloro residual subestima as medidas de quimissorção de H₂ em catalisadores Ru/Al₂O₃.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ru/Al₂O₃ CATALYSTS - INFLUENCE OF CHLORINE: PART III

ABSTRACT

Three lots of the Ru/Al₂O₃ catalysts were prepared containing about 2.4% in mass of Ru. The Lot 1 was prepared by the wet method of impregnation using an acid solution of RuCl₃.H₂O as metallic precursor and, then the materials were subjected to heat treatment of calcination to 400 °C and a reduced flow of hydrogen between 400 and 700 °C for a time of 4 hours. The Lot 2 was prepared by the method of incipient impregnation using the same acid solution of RuCl₃.xH₂O as metallic precursor, then only the heat treatment of reduction in temperatures of 400 and 600 °C. The Lot 3 was prepared by the wet method of impregnation using as a metallic precursor solution of Ru(acac)₃ with the solvent benzene and heat treatment applied to the catalyst metallic precursor non-chloride was calcination to 380 °C followed by reduction in flow of hydrogen at 400 °C also for a time of 4 hours. All catalysts were supported by granules of alumina in the form of particles with an average diameter of alumina particles between 0.42 and 0.50 mm. The characterization of the catalysts was held through the techniques of gravity, H₂ chemisorption and N₂ adsorption, TPR and TG with the purpose of investigating the influence of residual chlorine on the properties of the catalysts of Ru. It was concluded that the presence of residual chlorine underestimate the measures of H₂ chemisorption in Ru/Al₂O₃ catalysts.

SUMÁRIO

	PÁG
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE SÍMBOLOS.....	10
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	11
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	12
1.1- Considerações Iniciais.....	12
1.2 – Estudos e Objetivos	13
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	14
2.1 - Revisão Bibliográfica	14
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	18
3.1 – Preparação dos Catalisadores	18
3.1.1 – O Suporte	18
3.1.2 – As soluções Precursoras.....	20
3.1.3 – Impregnação	21
3.1.4 – Redução	25
3.2 – Caracterização	27
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
4.1 – Caracterização	29
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
ANEXO I	40

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.....	12
FIGURA 2 – DESENHO DO DISPOSITIVO EMPREGADO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO ÚMIDO.....	19
FIGURA 3 – DISPOSITIVO EMPREGADO NA IMPREGNAÇÃO A SECO.....	22
FIGURA 4 – DISPOSITIVO EMPREGADO PARA IMPREGNAÇÃO POR EXCESSO.....	24
FIGURA 5 – DISPOSITIVO DE REDUÇÃO PORTÁTIL.....	26
FIGURA 6 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS BJH DOS MATERIAIS DO LOTE 1.....	31
FIGURA 7 - SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS – CATALISADORES CLORADOS E REDUZIDOS A 400°C.....	32
FIGURA 8 - SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS – CATALISADORES CLORADOS E REDUZIDOS A 600°C.....	33
FIGURA 9 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS BJH DOS MATERIAIS REDUZIDOS A 400 °C	33
FIGURA 10 – EVOLUÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO.....	35
FIGURA 11 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CATALISADOR PNC1.....	36
FIGURA 12 – PERFIL DE RTP.....	37

LISTA DE SÍMBOLOS

- g** - Gramas
- m** - mili
- N** - Normal(medida de concentração)
- φ - Diâmetro de partículas
- μ - micro
- V_p** - volume poroso da alumina
- V_{wp}** - volume de H₂O no “wet point”
- M_s** - massa seca da alumina
- CSI** - concentração da solução de impregnação em g/mL
- V_p** - volume de poroso do suporte em mL/g
- %M** - porcentagem final de metal
- n** - número de impregnações

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- LCP - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- RTP - Redução à Temperatura Programada
- PC1 - Catalisador preparado com RuCl_3 , calcinado e reduzido a 400°C .
- PC2 - Catalisador preparado com RuCl_3 , calcinado e reduzido a 500°C .
- PC3 - Catalisador preparado com RuCl_3 , calcinado e reduzido a 600°C .
- PC4 - Catalisador preparado com RuCl_3 , calcinado e reduzido a 700°C .
- PC5 - Catalisador preparado com RuCl_3 , somente reduzido a 400°C .
- PC6 - Catalisador preparado com RuCl_3 , somente reduzido a 600°C .
- PNC1 - Catalisador preparado com $\text{Ru}(\text{acac})_3$, calcinado a 380°C e reduzido a 400°C .

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

Catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são utilizados na decomposição de hidrazina em sistemas micropropulsivos de satélites visando o controle de sua atitude e órbita e gerando gases como H_2 , N_2 e NH_3 . Tais catalisadores também são empregados em outros sistemas geradores de gases e, tem-se como exemplo, o sistema de emersão de submarinos em emergência em substituição ao sistema convencional a ar comprimido com grandes vantagens. Um sistema micropropulsivo é composto por um reservatório, onde é armazenados um gás pressurizante (He) e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula, e o corpo do micropropulsor. Este dispositivo é mostrado esquematicamente a seguir na FIGURA 1.

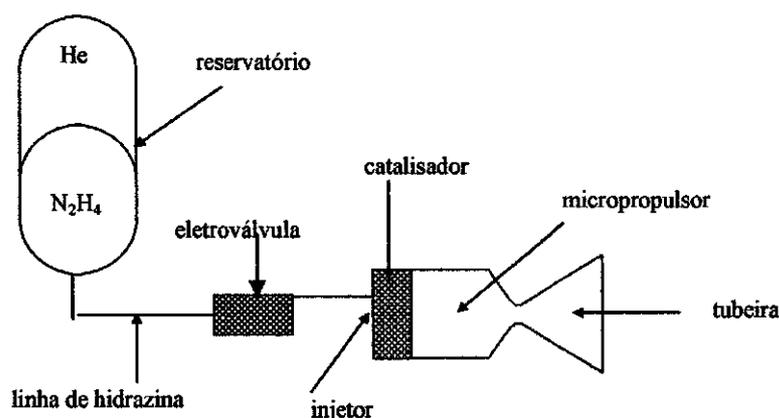


FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.

Problema da descloração:

Sabe-se que quando se preparam catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de precursores metálicos clorados, o cloro residual pode ficar associado ao rutênio e bloquear a quimissorção de H_2 quando se utiliza tal gás para quantificar os sítios metálicos superficiais. A descloração dos catalisadores faz-se através de tratamento térmico de redução com H_2 . No presente trabalho utilizou-se um precursor metálico clorado e por este motivo foi necessário o estudo para se definir a melhor temperatura de redução a

fim de se promover uma maior descloração obtendo medidas de quimissorção mais precisas.

1.2 – Estudos e Objetivos

O presente trabalho agrupa os principais resultados e conclusões referentes a um conjunto de estudos relacionados a seguir:

Preparação dos catalisadores:

- Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ com cerca de 2,4% de teor de metal a partir de precursor metálico clorado utilizando o método de impregnação por excesso. Os tratamentos térmicos usados foram os de calcinação e redução e, esses catalisadores compõem o Lote 1;
- Preparação de catalisadores Ru/Al₂O₃ também com cerca de 2,4% de teor de metal utilizando precursor metálico clorado utilizando o método de impregnação incipiente. Os materiais foram reduzidos sem pré-tratamento de calcinação e, esses catalisadores compõem o Lote 2;
- Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ também com cerca de 2,4% de teor de metal, porém utilizando precursor metálico não clorado. Os tratamentos térmicos usados foram os de calcinação e redução e, esse catalisador compõe o Lote 3;
- Determinação da temperatura ideal para a redução dos catalisadores;

Todos os lotes de catalisadores foram preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE.

Caracterização:

- Utilização de técnicas de caracterização como: quimissorção de H₂; adsorção de N₂; gravimetria; análise termogravimétrica; e redução à temperatura programada.
- Comparação dos resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterizações dos catalisadores Ru/Al₂O₃ preparados a partir de precursores metálicos clorados com os não clorados.

A interpretação e a discussão dos resultados, comparadas com aqueles já divulgados na literatura, permitirão formular as conclusões para este trabalho, notadamente quanto à determinação das condições ideais de temperatura para a redução dos catalisadores.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

A fim de se familiarizar com o assunto de catálise e para melhor interpretação e discussão dos resultados foram consultados livros e artigos que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos. Como referência pode-se citar.

2.1 - Revisão Bibliográfica

Existem várias referências na literatura sobre a preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃. Neste relatório citaremos algumas delas que julgamos importante. A seguir são destacados alguns trabalhos onde se procurou citar as informações mais importantes.

Narita *et al.* (1987) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃ contendo 10,8% em massa de Ru pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl₃ (RuCl₃ · 3H₂O) como precursor metálico. A caracterização dos catalisadores foi efetuada através das técnicas de quimissorção de CO e H₂ pelo método de pulso dinâmico, quimissorção de O₂, RTP (redução à temperatura programada) e Fluorescência de Raios-X. Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio entre 600 à 900K por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. O estudo da interferência do cloro no catalisador suportado com alumina (60-200 mesh) foi comparado com estudos realizados anteriormente com os suportados em SiO₂. Foi verificado em catalisadores Ru/Al₂O₃ que quando a temperatura de redução é aumentada à 900K, o cloro associado às partículas de Ru da superfície é removido fazendo com que a adsorção de CO (CO/Ru) e hidrogênio (H/Ru) sejam quase iguais, porém é importante ressaltar que a adsorção de CO aumenta por um fator de dois, e que, a diminuição na concentração do íon cloro foi muito maior do que este fator de dois, mostrando que uma quantidade de cloro ainda permanece no suporte. Isto está em contraste aos estudos similares em Ru/SiO₂ em que a maioria do cloro é eliminada depois da redução em H₂ à 900K. Quando o catalisador foi lavado com uma solução diluída da amônia observa-se, por medidas de fluorescência de Raios-X, que todo o cloro é removido. Pode-se então notar que as seguintes conclusões emergem deste estudo. Os íons residuais do cloreto envenenam a quimissorção do CO e do H₂ em

Ru/Al₂O₃; uma fração significativa do cloreto é ligada ao suporte; e as temperaturas da redução de 900K são requeridas eliminar completamente o cloro do suporte.

Lu e Tatarchuk (1987) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃, por impregnação incipiente do suporte com RuCl₃ e por decomposição de Ru(CO)₁₂ em fase vapor. Os autores estudaram os efeitos de átomos de cloro, pré-adsorvidos sobre os catalisadores de Ru/Al₂O₃, nas propriedades de quimissorção de H₂. Segundo os autores, a eletronegatividade dos átomos de cloro parece diminuir a densidade eletrônica local na superfície dos átomos de rutênio, criando uma alta energia de adsorção para o hidrogênio (aproximadamente 16kcal/mol), o que diminui a quantidade de hidrogênio quimissorvido, à temperatura ambiente. O comportamento de uma quimissorção ativada de H₂ foi observado apenas para catalisadores preparados a partir de RuCl₃, indicando que uma quantidade significativa de cloro é retida na superfície das amostras secadas, calcinadas e reduzidas sob fluxo de hidrogenação a 673K. A adição de cloro ao catalisador preparado com Ru(CO)₁₂ também produziu um aumento na energia de ativação para a adsorção de H₂ (bem como o envenenamento de sítios), minimizada quando a adsorção é ativada a 100°C. A partir dessas observações, os autores concluíram que as medidas de quimissorção de H₂ realizadas à temperatura ambiente podem conduzir a valores de áreas metálicas específicas significativamente subestimadas, recomendando que as medidas sejam realizadas na temperatura de 100°C.

Mieth Schwarz (1989) empregaram métodos de impregnação úmida e seca na preparação de catalisadores Ru/Al₂O₃. Os precursores metálicos utilizados foram nitrosilnitrato de Ru, RuCl₃, espécies cloradas de Ru(III)/Ru(IV) ou mistura de complexos Hidrazina-Ru(II). Os autores estavam interessados em determinar os efeitos do cloro residual sobre o comportamento catalítico desses materiais, na reação de hidrogenação do CO. Anteriormente, **Narita *et al.* (1987)** já haviam constatado que os íons cloro migravam sobre a superfície do catalisador durante a redução (para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃ e, cerca de 50% de cloro é incorporado à alumina). Tal constatação foi totalmente contrária ao caso de Ru/SiO₂, onde todo o cloro pôde ser removido pelo aumento de temperatura de redução, tem sido proposto pelos autores que o cloro associado ao rutênio bloqueia a quimissorção de CO, tornando os sítios potenciais para a hidrogenação inacessíveis. Anteriormente, os resultados obtidos por **Blanchard e Charcosset (1982)** já haviam sugerido que a presença de cloro é uma indicação da redução incompleta de Ru⁺³ a Ru⁰, enquanto que **Chen e While (1984)**

demonstram que a presença de íons Cl^- afeta a força de ligação C-O e, conseqüentemente, a reatividade da molécula de CO.

Mazzieri *et al.* (2002) prepararam catalisadores Ru/ Al_2O_3 pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl_3 como precursor metálico na concentração adequada para obter os catalisadores com 5% de Ru. A caracterização foi feita através das técnicas de quimissorção de H_2 , RTP (redução à temperatura programada) e XPS(espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X). Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. Foi verificado que a dispersão metálica medida por quimissorção do hidrogênio não muda quando o tempo da redução é aumentado de 3 a 6 horas, sendo aproximadamente de 10%. Por XPS, foi visto que a maioria das espécies eletro-deficientes requer mais de 3 horas para serem eliminados completamente. As amostras reduzidas por 6 horas não apresentaram picos correspondentes aos maiores estados de oxidação do Ru, indicando que esta última espécie é mais facilmente reduzida que as espécies menos eletro-deficientes. A relação atômica superficial de $\text{Ru}^0/\text{Ru}\delta^+$ para o catalisador reduzido durante 3 horas é 0.8 e, para o catalisador reduzido durante 6 horas é 4.2, mostrando que a razão atômica $\text{Ru}^0/\text{Ru}\delta^+$ aumenta com o tempo de redução, entretanto, nem todo rutênio é reduzido, porque uma porcentagem pequena de $\text{Ru}\delta^+$ permanece. Assim, pode-se concluir que o aumento do tempo de redução de 3 para 6 horas é importante tanto para a redução do rutênio como para a eliminação do cloro de catalisadores preparados com cloreto do rutênio como o precursor metálico. Isto pode também influenciar na atividade e na seletividade dos catalisadores resultantes.

Mazzieri *et al.* (2003) Prepararam catalisadores Ru/ Al_2O_3 contendo 4% em massa de Ru. O precursor metálico utilizado foi o RuCl_3 e, o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de quimissorção de H_2 , redução a temperatura programada, FTIR e XPS. Após a impregnação os catalisadores foram divididos em cinco lotes e cada um foi submetido a um tratamento térmico diferente, como calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h, calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h seguido de lavagem com solução NH_4OH , redução a $400^\circ\text{C}/6$ h, calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h seguido de redução a $400^\circ\text{C}/6$ h e calcinação a $500^\circ\text{C}/6$ h seguido de lavagem com solução de NH_4OH e posterior redução a $400^\circ\text{C}/6$ h. Observou-se um decréscimo na razão atômica Cl/Al após calcinação seguida ou não de redução, e este decréscimo foi maior ainda após lavagem com solução de amônia. A etapa de redução foi mais efetiva

na eliminação do cloro quando comparada com a calcinação, mas apesar disto, o cloro não foi completamente eliminado em nenhum dos lotes. Os catalisadores calcinados apresentam dispersões cerca de 4 vezes menores que os catalisadores reduzidos. Como conseqüências dos diferentes tratamentos térmicos após a impregnação, várias espécies de Ru com diferentes estados de oxidação aparecem nos catalisadores: Ru⁰, RuCl₃, óxidos e oxicloretos de Ru. O tratamento que consistiu de calcinação, lavagem com amônia seguida de redução foi mais eficaz na obtenção da espécie Ru⁰ quando comparado com os outros tratamentos térmicos apresentados neste trabalho, mas mesmo assim ainda foi encontrada uma grande quantidade de oxicloretos de Ru.

Jofre (2008) preparou catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 30% em peso, empregando vinte etapas de impregnação e utilizando uma alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. Os catalisadores de Ir e Ir-Ru foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru foram preparados a partir de dois precursores metálicos: um clorado e um precursor orgânico não clorado. Neste caso, o catalisador originado do precursor clorado foi preparado por impregnação incipiente, enquanto que o catalisador originado do precursor orgânico foi preparado pelo método de impregnação por excesso de volume. Todos os catalisadores foram caracterizados antes e depois dos testes em micropropulsor pelas técnicas: absorção atômica, para a determinação do teor metálico; fisissorção de nitrogênio, para determinações de área específica e distribuição do volume de mesoporos; quimissorção de hidrogênio e MET, para determinações da dispersão e do diâmetro médio das partículas metálicas (d_{QH} e d_{MET}). Os catalisadores foram testados na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor de 5N e comparados com o catalisador comercial Shell 405. Os resultados mostraram que os catalisadores contendo Ir apresentaram desempenho similar ao catalisador comercial e que os catalisadores de Ru não devem ser usados em partidas frias.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão apresentados os métodos experimentais utilizados durante o projeto de pesquisa deste trabalho de iniciação científica com o objetivo alcançar as propostas feitas no CAPÍTULO 1.

3.1 – Preparação dos Catalisadores

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações que vai desde a seleção e peneiramento do suporte à escolha dos precursores metálicos e métodos de impregnação.

3.1.1 – O Suporte

O suporte utilizado foi uma alumina originária do lote Al01E preparada pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE. Os grãos de alumina utilizados na preparação dos catalisadores foram separados por peneiramento e utilizou-se o lote com faixa granulométrica de $0,42 < \varphi < 0,50$ (mm), onde φ é o diâmetro médio das partículas do suporte. Após a separação granulométrica da alumina, os grãos foram lavados com água destilada e deionizada a fim de retirar o pó decorrente do processo de esferoidização e então secada em estufa a 120°C por 24 h. Amostras de 1 grama da alumina lavada foram separadas para serem utilizadas no experimento de determinação do volume poroso da alumina.

Determinação do Volume poroso

A determinação do volume poroso é essencial para definir a concentração da solução a ser utilizada para impregnar o suporte e assim preparar o catalisador com o teor metálico de Ru desejado.

Para realização do teste que determina o volume poroso da alumina, amostras de 1 grama do suporte foram separadas, tal teste é explicado a seguir:

Com o auxílio de uma pipeta de 500 µL, adicionou-se água ao suporte previamente seco em estufa a 120 °C, gota a gota, até que a aparência externa da alumina se mostrasse úmida e os grãos de alumina ficassem aglomerados. Determinou-se a massa de água utilizada, a qual foi convertida para volume utilizando-se o valor tabelado de densidade na temperatura do experimento. Este procedimento foi realizado em triplicata, tendo sido tomado o valor médio dos três valores obtidos de volumes específicos de poros do suporte. O dispositivo utilizado no experimento pode ser visualizado na FIGURA 2.



FIGURA 2 – DESENHO DO DISPOSITIVO EMPREGADO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO ÚMIDO.

A fórmula seguinte foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em mL/g:

$$V_p = \frac{V_{wp}}{M_s}$$

Onde:

V_p = Volume poroso da alumina;

V_{wp} = volume de H₂O no wet point;

M_s = massa seca da alumina.

O volume poroso obtido foi de 0,381 mL/ g. Esse valor já era esperado devido a testes realizados por outros pesquisadores com alumina semelhante.

3.1.2 – As soluções Precursoras

Foram preparadas duas soluções precursoras metálicas diferentes: a primeira obtida a partir de uma solução de cloreto de rutênio (III) hidratado - $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e a segunda, não-clorada, obtida a partir de uma solução de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ tendo como solvente o benzeno.

Lote 1 e Lote 2:

O precursor metálico utilizado na preparação da solução precursora foi o cloreto de rutênio (III) hidratado - $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A solução foi preparada por diluição do RuCl_3 hidratado sólido em água destilada e deionizada numa concentração 0,065gRu/mL a fim de se obter um catalisador com teor metálico cerca de 2,4% em uma única impregnação. Utilizou-se nesta solução uma acidez livre de 0,3N de HCl para melhor dispersar o metal na superfície do suporte.

$$CSI = \frac{\%M/100}{(1 - \%M/100) * n * Vp}$$

Onde,

CSI = concentração da solução de impregnação em g/mL;

Vp = volume de poroso do suporte em mL/g;

%M = porcentagem final de metal;

n = número de impregnações;

Lote 3:

A solução foi preparada por diluição do $\text{Ru}(\text{acac})_3$ sólido em benzeno numa concentração de 129,42g/L a fim de obter-se um catalisador com cerca de 2,4% de teor metálico em uma única impregnação.

$$CSI = 2 * \frac{\%M/100}{(1 - \%M/100) * n * Vp}$$

Onde,

CSI = concentração da solução de impregnação em g/mL;

V_p = volume de poroso do suporte em mL/g;

%M = porcentagem final de metal;

n = número de impregnações;

3.1.3 – Impregnação

Lote 1:

O método empregado na preparação dos catalisadores de rutênio suportado foi a da impregnação úmida, também chamada de impregnação por excesso. A impregnação seguiu uma série de etapas:

Calcinação antes da impregnação

A calcinação antes da impregnação é necessária para retirar a umidade do suporte. Aqueceu-se o suporte a uma temperatura de 350°C, sob fluxo de ar sintético com vazão de aproximadamente 100mL/min e deixado por 4 horas nessa temperatura.

Vácuo

Vácuo realizado a temperatura ambiente a fim de retirar o ar da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

Contato suporte-solução

O procedimento utilizado é descrito a seguir: Foi colocado certo volume da solução impregnante em uma barquinha e uma massa de 10,7931g de alumina foi adicionada à solução. O suporte então foi deixado mergulhado na solução durante 15 minutos e após este tempo o excesso da solução foi retirado com auxílio de uma pipeta volumétrica de 500μL.

Vácuo

Esse segundo vácuo, também a temperatura ambiente, tem como finalidade de retirar a água da solução rapidamente e assim permitir uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte.

Calcinação após a impregnação

A calcinação após a impregnação é necessária para a decomposição do sal RuCl_3 , formando óxido com o metal. A calcinação foi realizada nas mesmas condições e temperatura da calcinação realizada antes da impregnação.

Lote 2:

O método empregado na preparação dos catalisadores de rutênio suportado foi a da impregnação incipiente, também chamada de impregnação a seco. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

Calcinação antes da impregnação

A calcinação antes da impregnação é necessária para retirar a umidade do suporte. Aqueceu-se o suporte a uma temperatura de 350°C , sob fluxo de ar sintético com vazão de aproximadamente $100\text{mL}/\text{min}$ e deixado por 4 horas nessa temperatura.

Vácuo

Vácuo realizado a temperatura ambiente a fim de retirar o ar da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

Contato suporte-solução

A partir da massa seca de alumina calculou-se o volume de solução necessário para a impregnação. Durante a preparação da solução impregnante determinou-se o valor de sua densidade e, com deste valor pode-se determinar a massa da solução a ser impregnada. Trabalhando-se com massa, e não volume, consegue-se uma maior precisão. A solução então foi gotejada sobre a alumina e misturada cuidadosamente a fim de obter-se um material o mais homogêneo possível.

O dispositivo utilizado na impregnação a seco pode ser visualizado na FIGURA 3.



FIGURA 3 – DISPOSITIVO EMPREGADO NA IMPREGNAÇÃO A SECO.

Lote 3:

O método empregado na preparação dos catalisadores de rutênio suportado foi a da impregnação úmida, também chamada de impregnação por excesso. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

Calcinação antes da impregnação

A calcinação antes da impregnação é necessária para retirar a umidade do suporte. Aqueceu-se o suporte a uma temperatura de 350°C, sob fluxo de ar sintético com vazão de aproximadamente 100mL/min e deixado por 4 horas nessa temperatura.

Vácuo

A amostra foi colocada sob vácuo durante 1h na temperatura ambiente.

Contato suporte-solução

Foi colocado certo volume da solução impregnante em um tubo de ensaio e em seguida uma massa de alumina é imersa nesta solução. O suporte então é deixado mergulhado nesta solução durante 1 h.

O dispositivo utilizado na impregnação por excesso pode ser visualizado na FIGURA 4.



FIGURA 4 – DISPOSITIVO EMPREGADO PARA IMPREGNAÇÃO POR EXCESSO.

A fórmula descrita abaixo foi utilizada para determinar o volume da solução, em mL, necessária para impregnar a massa de 1,995g de alumina, sendo que esse volume é calculado a partir do volume poroso do suporte já determinado experimentalmente de 0,38 mL/g.

$$V = 2 * V_p * M_s$$

Onde:

V = Volume da solução que deverá ser colocada em contato com a alumina;

V_p = Volume poroso do suporte;

M_s = Massa seca da alumina a ser impregnada.

O volume necessário encontrado foi de 1,52mL.

Vácuo

A seguir a alumina já impregnada foi colocada sob vácuo novamente, por 2h, também a temperatura ambiente com a finalidade de se retirar o excesso de solvente no suporte.

Calcinação

A calcinação após a impregnação é necessária para que ocorra a decomposição do

$\text{Ru}(\text{acac})_3$, formando óxido do metal ligado na superfície da alumina. A calcinação foi realizada a 380°C sob fluxo de ar sintético por 2h.

3.1.4 – Redução

Lote 1:

A massa final de catalisador obtida após a calcinação foi dividida em 4 partes, e cada porção foi reduzida sob fluxo de H_2 de 100 mL/min em diferentes temperaturas:

PC1 – reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas;

PC2 – reduzido à temperatura de 500°C por 4 horas;

PC3 – reduzido à temperatura de 600°C por 4 horas;

PC4 – reduzido à temperatura de 700°C por 4 horas.

Após o tratamento térmico de 4 horas sob H_2 , os 4 catalisadores foram resfriados sob fluxo de hidrogênio até atingirem a temperatura de 190°C , onde o gás foi então trocado para hélio e mantido uma vazão de 60mL/min até atingir a temperatura ambiente.

Como todo o processo de redução é realizado em ausência de oxigênio, se retirássemos o material sem nenhum pré-tratamento no reator haveria uma forte oxidação que poderia causar danos ao material. Por isso, foi utilizado um procedimento chamado passivação que faz com que a oxidação superficial do catalisador seja branda.

Na passivação, foi utilizada uma mistura de ar sintético e hélio numa proporção de 1/10 com vazão de aproximadamente 100mL/min.

Lote 2:

O material obtido após a impregnação foi dividido em duas partes, e cada porção foi reduzida sob fluxo de H_2 de 100 mL/min em duas diferentes temperaturas.

PC5 – reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas;

PC6 – reduzido à temperatura de 600°C por 4 horas.

Após o tratamento térmico de 4 horas sob H_2 , os 2 catalisadores foram resfriados sob fluxo de hidrogênio até atingirem a temperatura de 190°C , onde o gás foi então trocado para hélio e mantido uma vazão de 60mL/min até atingir a temperatura ambiente.

trocado para hélio e mantido uma vazão de 60mL/min até atingir a temperatura ambiente e então, após o resfriamento, os catalisadores foram passivados com fluxo de 100 mL/min de uma mistura de ar sintético e He numa proporção 1/10 com vazão de aproximadamente 100mL/min.

Lote 3:

A massa final de catalisador obtida após a calcinação foi reduzida sob fluxo de H₂ na temperatura de 400°C por um tempo de 4h.

PNC1 – reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas;

Após o tratamento térmico de 4 horas sob H₂, como foi feito em todos os catalisadores anteriormente, o catalisador foi resfriado sob fluxo de hidrogênio até atingir a temperatura de 190°C, onde o gás foi então trocado para hélio e mantido uma vazão de 60mL/min até atingir a temperatura ambiente e então, após o resfriamento, o catalisador foi passivado com fluxo de 100 mL/min de uma mistura de ar sintético e He numa proporção 1/10 com vazão de aproximadamente 100mL/min.

O dispositivo de redução utilizado pode ser visualizado na FIGURA 5.

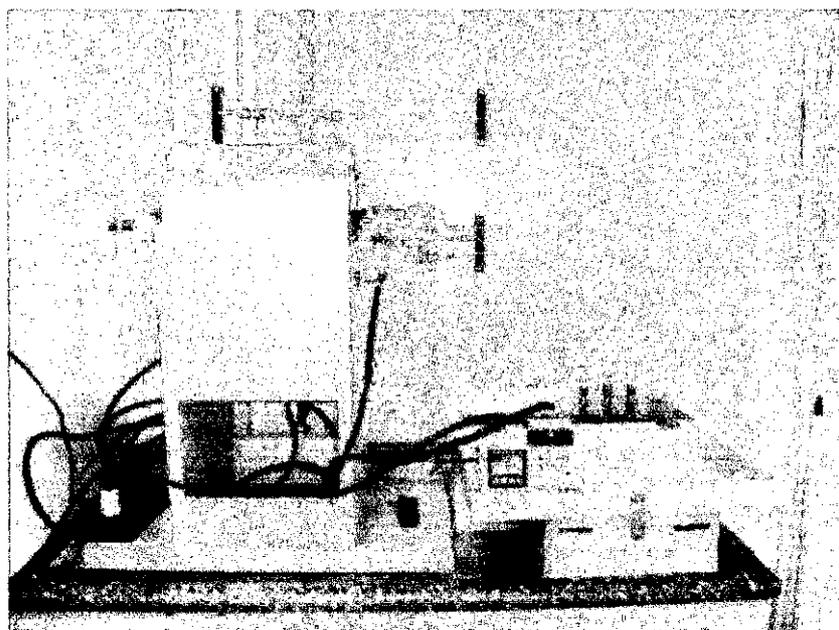


FIGURA 5 – DISPOSITIVO DE REDUÇÃO PORTÁTIL

3.2 – Caracterização

A caracterização físico-química dos catalisadores é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades como atividade, seletividade e estabilidade.

Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição dos poros de um catalisador serão importantes na interpretação da atividade catalítica.

Após a preparação de um catalisador é necessário conhecer a sua composição química. Muitos catalisadores são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna, por isso a caracterização textural é muito importante para compreender o comportamento cinético do catalisador, e exige a determinação de alguns parâmetros como área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros.

Os métodos utilizados neste projeto para caracterizar os catalisadores preparados foram:

- Gravimetria;
- Adsorção de N_2 ;
- Quimissorção de H_2 ;
- Análise Termogravimétrica;
- TPR – Redução a temperatura programada.

Gravimetria

Determinação da perda de massa que ocorreu nos catalisadores durante o tratamento de redução a que foram submetidos.

Adsorção de N_2

O método de caracterização denominado de BET (em homenagem aos autores que desenvolveram a técnica - Brunnauer, Emmet e Teller) é baseado na técnica de adsorção de gás nitrogênio na superfície de sólidos na temperatura do nitrogênio líquido. Este método de análise permite que se calcule o número de moléculas (ou número de mols) adsorvido na superfície. De posse desse número é calculada a área superficial do sólido

em questão. Para tanto, basta saber a área de uma molécula sonda, no caso nitrogênio, cuja área molecular é igual a aproximadamente $0,162\text{nm}^2$.

A partir deste método de análise determinaram-se valores relacionados à volume dos mesoporos, distribuição desse volume dos mesoporos e área específica do catalisador.

Quimissorção de H₂

Uma das técnicas mais utilizadas para se determinar a área metálica e a dispersão de um metal num suporte é a quimissorção seletiva. A quimissorção de H₂ conduz a uma relação entre o número de átomos de H adsorvido e o número de átomos metálicos expostos na superfície. A dispersão (D) é definida pela relação entre número de átomos de H adsorvidos e o n^o total de átomos metálicos impregnados ($H_{\text{Ads}}/\text{Átomos de Ru impregnado}$).

Análise Termogravimétrica

Utilizou-se uma termobalança da marca Setaram, modelo TGA92, pertencente ao LCP/INPE, para se determinar as condições ideais da etapa de calcinação do catalisador de rutênio não clorado. Segundo Plyuto et al. (1999), o precursor acetilacetato de rutênio inicia sua decomposição térmica sob ar em 200°C e se completa em 320°C. O pico exotérmico da curva ATD indica que a remoção do ligante do acetilacetato está acompanhada por sua destruição por oxidação (combustão) e que ambos os processos ocorrem simultaneamente. Os autores concluem que ativação do Ru suportado, em atmosfera oxidante, exige temperaturas altas em torno de 350°C, a fim de assegurar uma remoção completa dos ligantes do acetilacetato do precursor do catalisador.

RTP

O aparelho consiste, basicamente, de um reator de quartzo em U, no qual o catalisador é submetido a uma corrente gasosa constituída de uma mistura de 98% N₂ e 2% H₂. Desse modo, é medido o consumo de H₂ (através de um detector de condutividade térmica) em função do aumento de temperatura. Através desse método, obtêm-se os perfis de redução, os quais podem ser comparados com os perfis de redução de outros materiais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização

Neste item serão apresentados os principais resultados obtidos na caracterização dos catalisadores.

Gravimetria

Durante as reduções pode-se acompanhar, por gravimetria, a perda de massa dos materiais. Quanto maior a temperatura de redução, maior foi a perda de massa:

Lote 1:

- PC1 = perda de 3,43% da massa inicial após redução;
- PC2 = perda de 3,60% da massa inicial após redução;
- PC3 = perda de 4,8% da massa inicial após redução;
- PC4 = perda de 5,10% da massa inicial após redução.

Essa perda de massa indica que provavelmente houve maior descloração nos catalisadores reduzidos em maiores temperaturas.

Lote 2:

- PC5 = perda de 7,31% da massa inicial após redução;
- PC6 = perda de 6,57% da massa inicial após redução.

Lote 3:

- PNC1 = perda de 10,77% da massa inicial após calcinação;
- PNC1 = perda de 1,48% da massa calcinada após redução;

Adsorção de N₂

Pode-se através desse método de caracterização obter valores relacionados à área específica e volume e distribuição de mesoporos. Na TABELA 1 pode-se verificar a evolução destas propriedades para os diferentes materiais preparados.

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA E MESOPOROS

Sólido	Área Específica [m ² /g]	Volume de Poros ¹ [cm ³ /g]
Alumina	169,7	0,299
PC1	153,8	0,284
PC2	150,4	0,287
PC3	151,9	0,286
PC4	144,0	0,281
PC5	160,5	0,260
PC6	157,4	0,261
PNC1	165,5	0,280

1 - Total de volume de poros para todo diâmetro de poro menor que 200Å.

Pode-se observar nos resultados apresentados acima que praticamente não há uma evolução significativa da área específica com as diferentes temperaturas utilizadas na redução dos catalisadores. O catalisador preparado a partir do precursor não clorado apresentou a maior área específica. Ocorreu apenas um ligeiro decréscimo para os catalisadores calcinados e reduzidos quando comparados somente reduzidos diretamente. O catalisadores do Lote 1 apresentaram uma menor diminuição de volume de poros.

A TABELA 2 mostra a distribuição do volume de poros por faixa de diâmetro de poros. Pode-se notar que a maior incidência de volume de poros nos catalisadores PC5, PC6 e PNC1 foi na faixa entre os diâmetros de 30 a 50nm, enquanto que nos demais catalisadores o maior volume de poros ficou na faixa entre 50 a 100 nm.

A FIGURA 6 mostra a faixa de diâmetro com maior incidência de poros para os materiais do Lote 1, fazendo uma sobreposição de curvas.

Analisando a distribuição do volume de poros observa-se que houve uma redução importante de volume de poros para todos os catalisadores na faixa de 0 a 50 nm de

TABELA 2– EVOLUÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS POR FAIXA DE DIÂMETROS DE POROS

Sólido	Vp(d) ⁽¹⁾ [cm ³ /g]				Vp ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	0-30	30-50	50-100	100-200	
Alumina	0,004	0,145	0,123	0,027	0,299
PC1	0,006	0,096	0,144	0,038	0,284
PC2	0,007	0,096	0,140	0,044	0,287
PC3	0,009	0,087	0,149	0,042	0,286
PC4	0,004	0,074	0,158	0,045	0,281
PC5	0,004	0,171	0,074	0,011	0,260
PC6	0,005	0,160	0,087	0,008	0,261
PNC1	0,004	0,170	0,091	0,014	0,280

1 - Volume específico por faixa de diâmetro dos poros

2 - Volume específico total de poros

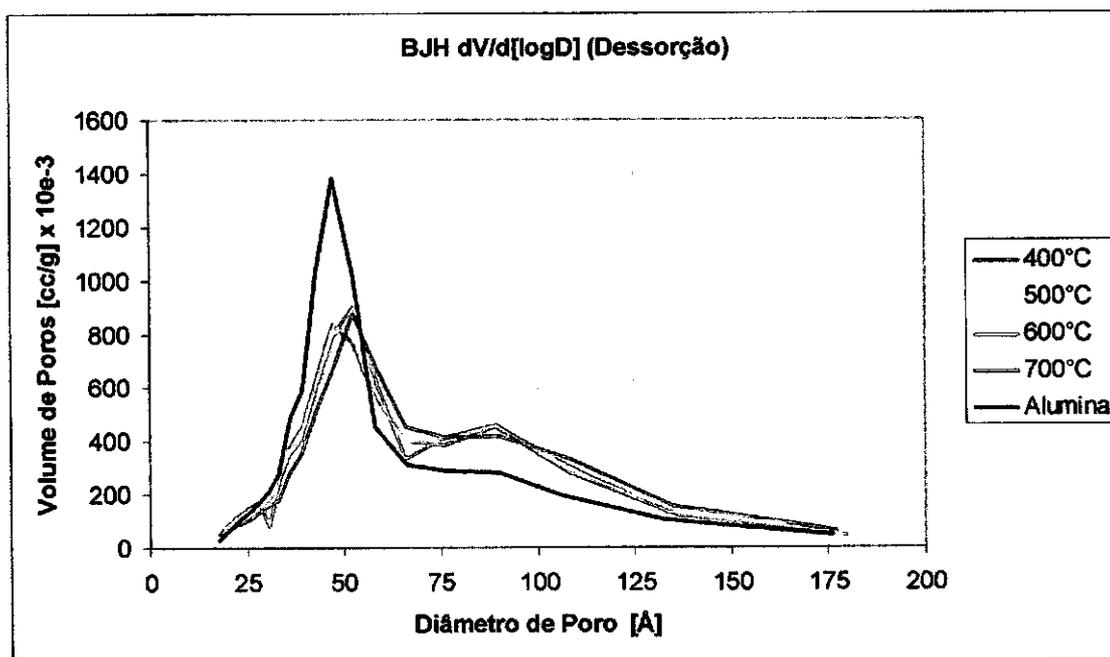


FIGURA 6 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS BJH DOS MATERIAIS DO LOTE 1

diâmetro, sendo mais significativa na faixa de 30 a 50 nm com cerca de 30% de queda. Isto nos indica que a entrada de metal pode estar bloqueando estes poros, ou pode estar acontecendo um alargamento desses poros pelo ataque da acidez livre de HCl

empregada na solução. Está ocorrendo um aumento do volume de poros na faixa de 50 a 200 nm. Com este aumento praticamente fica inalterado o volume total de poros nos catalisadores quando comparados com o suporte alumina.

A fim de se comparar a evolução das medidas de diâmetro e volume de poros obtidos pela análise no BET, foram plotados outros dois diferentes gráficos mostrados a seguir nas FIGURAS 7 e 8.

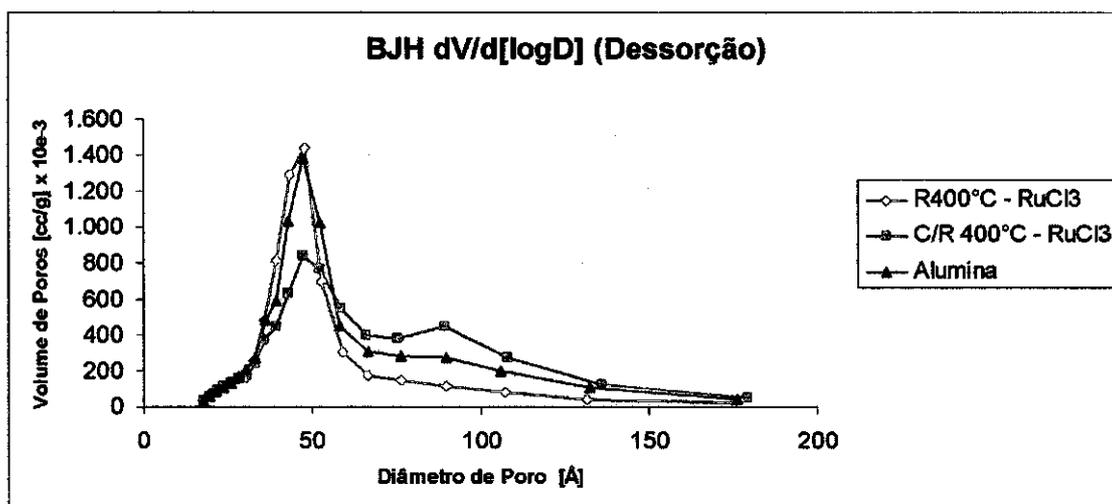


FIGURA 7 -- SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS – CATALISADORES CLORADOS E REDUZIDOS A 400°C.

Analisando a distribuição do volume de poros para os catalisadores preparados a partir de precursor metálico clorado e reduzidos a 400°C observa-se que no catalisador o qual foi calcinado antes de reduzir houve uma redução importante de volume de poros na faixa de 0 a 50 nm de diâmetro, sendo mais significativa na faixa de 30 a 50 nm com cerca de 34% de queda. Observa-se também um aumento no volume de poros na faixa de 50 a 100nm. Isto nos indica que provavelmente a entrada de metal pode estar bloqueando os poros na faixa de 30 a 50 nm nos catalisadores que passam primeiramente por pré-tratamento de calcinação antes da redução.

Para os catalisadores preparados a partir de precursor metálico clorado e reduzidos a 600°C observa-se um resultado semelhante aos catalisadores preparados a partir do mesmo precursor metálico que este e reduzidos à temperatura de 400°C, mostrando que

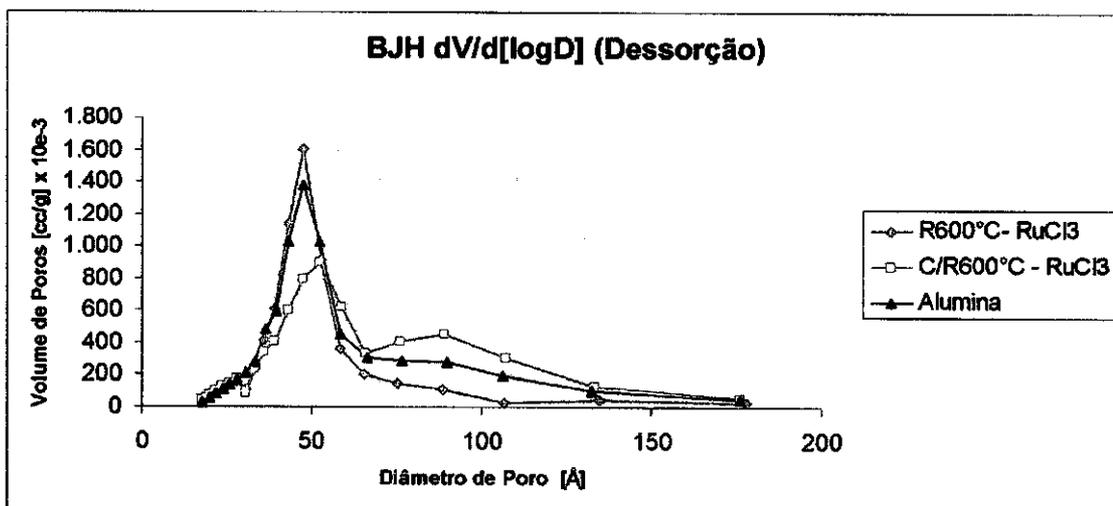


FIGURA 8 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS – CATALISADORES CLORADOS E REDUZIDOS A 600°C.

o catalisador que passa pela calcinação antes da redução diminui o volume de poros na faixa entre 30 e 50nm e aumenta na faixa entre 50 a 100nm.

Na FIGURA 9 a seguir, buscou-se comprar os catalisadores calcinados e reduzidos nas mesmas condições, porém um preparado a partir de precursor metálico clorado e o outro com precursor metálico não-clorado.

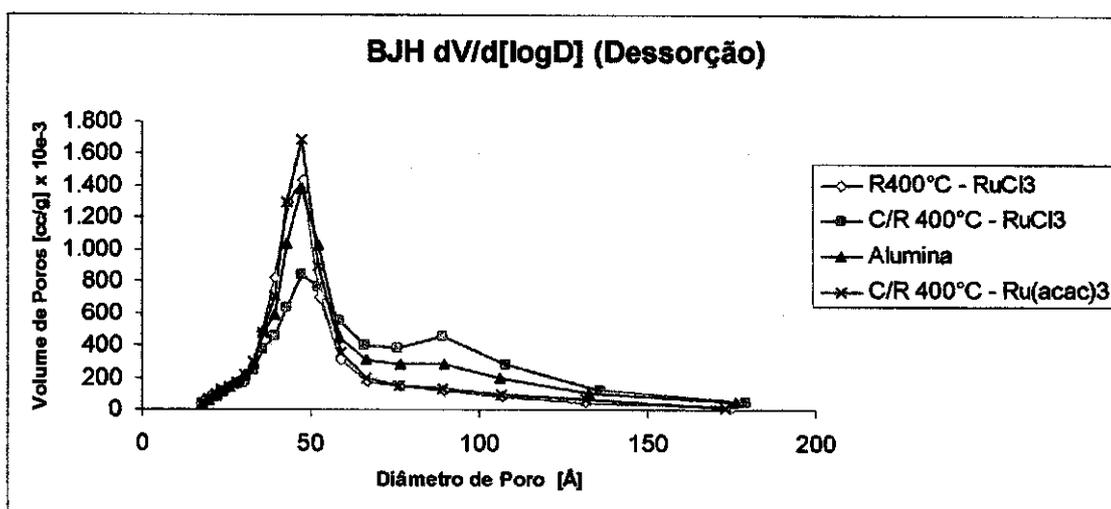


FIGURA 9 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS BJH DOS MATERIAIS REDUZIDOS A 400 °C.

Comparando a distribuição de volume de poros do catalisador preparado a partir de precursor metálico não clorado com os catalisadores preparados a partir de precursor metálico clorado reduzido com e sem pré-tratamento de calcinação, observa-se que há uma semelhança na distribuição de volume de poros entre os catalisadores PNC1 e PC5. Nota-se, nesses catalisadores que a maior incidência de volume de poros é na faixa de 0 a 50nm e que há uma diminuição de cerca de 34% no volume de poros na faixa de 50 a 100nm. No entanto, para o catalisador PC1, observa-se, ao contrário dos catalisadores mencionados anteriormente, que há uma diminuição no volume de poros na faixa de 0 a 50nm. Porém, na faixa entre 50 a 100nm observa-se um aumento no volume de poros mostrando que há um deslocamento na distribuição no volume de poros em relação à alumina.

Quimissorção de H₂

O método da quimissorção de H₂ permitiu o cálculo de valores de área metálica, dispersão(D) e através da fórmula abaixo também é possível calcular o diâmetro de partícula (d_p) em nm.

$$d_p = \frac{90}{D}$$

A TABELA 3 apresenta os resultados de quimissorção de hidrogênio obtidos para os diferentes materiais.

TABELA 3 – RESULTADOS DE QUIMISSORÇÃO DE H₂

Catalisadores	QH ¹	A _M ² [m ² /g _{cat.}]	Dispersão (D)	\bar{d}_p^3 [nm]
PC1	4,60	0,33	4,20	21,4
PC2	5,53	0,40	5,08	17,7
PC3	17,01	1,25	15,62	5,8
PC4	9,04	0,66	8,30	10,8
PC5	—	—	—	—
PC6	4,71	0,34	3,9	5,9
PNC1	7,02	0,51	5,90	15,25

1- μ moles de H₂ Quimissorvido/g_{cat.}; 2- Área Metálica Específica; e 3- Diâmetro médio de Partículas

Metálicas. 3 - O diâmetro médio de partículas metálicas, \bar{d}_p .

Para os catalisadores do Lote 1 podemos observar que o catalisador PC3 quimissorveu cerca de 3,7 vezes mais do que o catalisador PC1.

Os resultados com catalisadores reduzidos nas mesmas temperaturas, porém preparados a partir de precursores metálicos diferentes, indicam que o catalisador PNC1 preparado a partir de fonte não clorada quimissorveu cerca de 1,5 vezes a mais que o catalisador PC1 cuja preparação foi a partir de fonte clorada.

A FIGURA 10 apresenta a evolução do diâmetro das partículas metálicas em função da temperatura de redução.

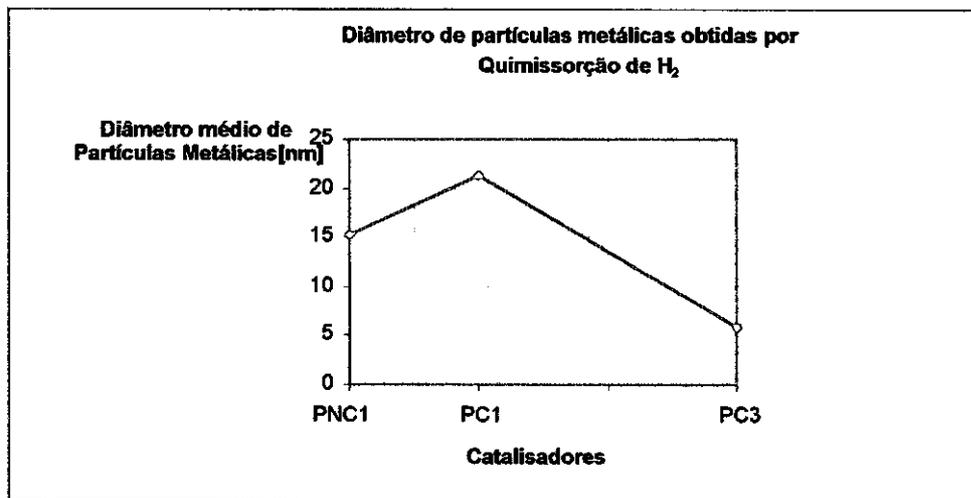


FIGURA 10 - EVOLUÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO.

Observa-se um aparente decréscimo no diâmetro das partículas metálicas dos catalisadores PNC1 e PC3. Nota-se que mesmo os catalisadores PNC1 e PC1 passando pelo os mesmos tratamentos térmicos o catalisador preparado a partir de precursor metálico não clorado apresenta menor diâmetro médio de partícula metálica. Sabe-se da literatura que a presença de cloro subestima a quantidade de hidrogênio que pode ser quimissorvido na superfície de catalisadores Ru/Al₂O₃. A subestimação do cloro nas medidas de quimissorção se estende se compararmos as medidas entre o catalisador PC1 e PC3 que mostra um aumento nas quantidades de moléculas de H₂ quimissorvidas quando se aumenta a temperatura de redução para 600 °C indicando que há maior descloração quando a temperatura de redução é maior. Então, a eliminação deste cloro residual é importante quando se deseja estimar tanto o número de sítios ativos quanto o diâmetro médio das partículas metálicas por quimissorção de hidrogênio.

Análise Termogravimétrica

Com os resultados obtidos da análise termogravimétrica foi possível estabelecer a temperatura de calcinação para o catalisador Ru/Al₂O₃ não clorado (PNC1), acrescida de uma boa margem de segurança para assegurar a total oxidação do precursor metálico. Por esta razão, a temperatura estabelecida para calcinação foi de 380°C.

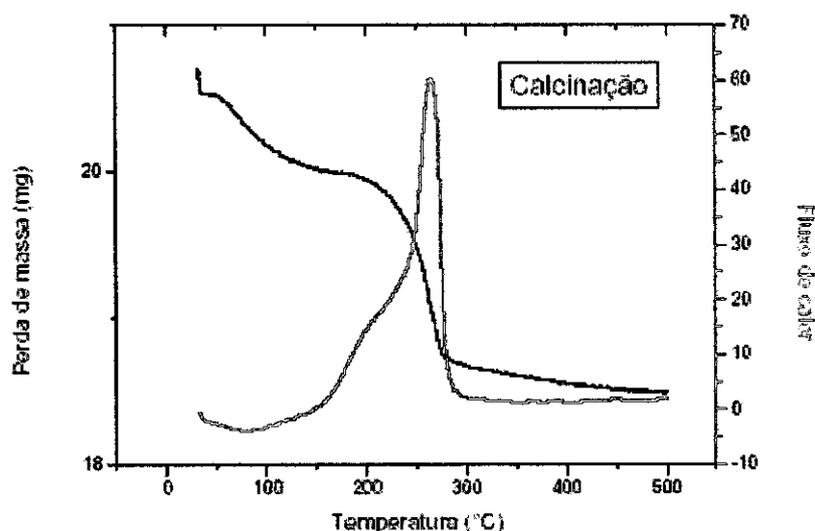


FIGURA 11 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CATALISADOR PNC1.

Redução a temperatura programada (TPR)

A FIGURA 12 apresenta uma comparação dos perfis de TPR para os catalisadores do Lote 1 e Lote 3.

A comparação dos perfis de TPR mostrou que houve um deslocamento dos máximos de consumo para temperaturas mais baixas e uma concomitante diminuição no consumo total de H₂ à medida que se aumentou a temperatura de redução nos catalisadores, confirmando que na temperatura de 400°C o catalisador não está totalmente reduzido. O catalisador PNC1 também apresentou um baixo consumo de H₂, similar ao catalisador PC3.

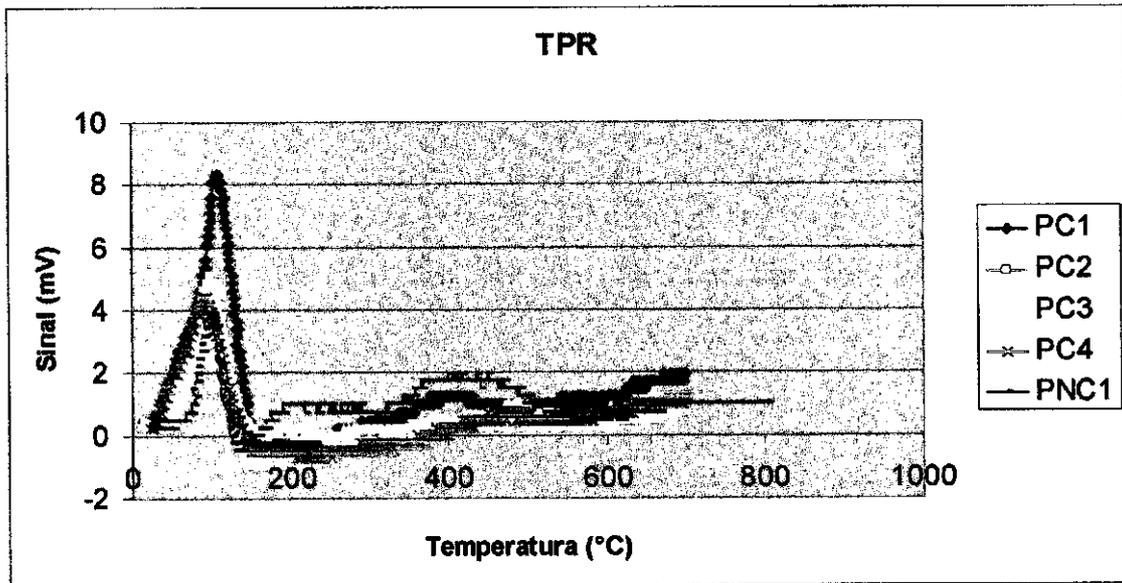


FIGURA 12 – PERFIL DE RTP

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a presença de cloro realmente subestima as medidas de quimissorção em catalisadores Ru/Al₂O₃ reduzidos a temperaturas inferiores à 600°C, sendo que esta parece ser a temperatura ideal de redução. Um indício da interferência do cloro é que o catalisador PNC1 preparado a partir de precursor metálico não clorado apresentou um diâmetro de partícula 1,4 vezes menor que o catalisador PC1 preparado a partir de fonte clorada, mesmo este sofrendo tratamentos térmicos idênticos.

Observou-se que quanto maior a temperatura de redução, menor foi o diâmetro da partícula metálica indicando uma melhor e mais precisa quantificação dos sítios metálicos, pois menor foi a interferência do cloro.

Deve-se reduzir o catalisador na maior temperatura possível a fim de se promover uma maior descloração do material, desde que não se comprometa à dispersão das partículas metálicas na superfície através de sua sinterização, como ocorreu na temperatura de 700°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLANCHARD, G.; CHARCOSSET, H., Characterization of (Bi) metallic (Platinum, Ruthenium) Supported Catalysts by Means of an Automated Chromatographic Apparatus. **J. Chem Phys.**, v. 79, p.189,1982.
- CHEN, H. W.; WHILE, J. M., Carbon Monoxide Chemisorption on Ruthenium/Silicon Dioxide: The influence of Coadsorbates. **Journal of Catalysis**, v. 90, pg. 119, 1984.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- FREIRE JOFRE, J. B., *Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ Aplicados em Sistemas Propulsivos*, Dissertação de Mestrado, EEL/USP, Lorena, 2008.
- IBP/Comissão de Catálise, *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro, 1984.
- LU, K.; TATARCHUK, B.J., Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium - I. Influence of Adsorbed Chlorine on Accurate Surface Area Measurements. **Journal of Catalysis**, v.106, p.166-175, 1987a.
- MIETH, J.A.; SCHWARZ, J.A., The Effect of Catalysts Preparation on the Performance of Alumina-supported Ruthenium Catalysts. I. The Impact of Catalytic Precursor on Particle size and Catalytic Activity. **Journal of Catalysis**, v.118, p.203-217, 1989a.
- NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.; HONDU, H.; SUGIYAMA, K. MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D., The Effect of Reduction Temperature on the Chemisorptive Properties of Ru/Al₂O₃: Effect of Chlorine. **Applied Catalysis**, v.32, p.185-190, 1987.
- MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N.; **React. Kinet. Catal. Lett.** , 76, 53-59, 2002.
- MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P. C. e FÍGOLI, N. S., **Appl. Surf. Sci.**, 9884, 1, 2003.
- SOARES NETO, T. G., *Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para Decomposição de Hidrazina*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.

SOARES NETO, T.G; COBO,A. J. G.; CRUZ, G. M., Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis A – General**, Noruega, v. 250, p. 331-340, 2003.

SOARES NETO, T.G; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M., Ir-Ru/Al₂O₃, Catalysts Used in Satellite Propulsion. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Brasil, v. 20, n. 03, p. 273 – 282, 2003.

SOARES NETO, T.G; COBO,A. J. G.; CRUZ, G. M., Evolution of morphologic properties on the preparation of Ir/Al₂O₃ catalysts with high metallic contents. **Applied Surface Science**, Noruega, v. 240, p. 355 – 365, 2005.

INTRODUÇÃO

Catalisadores Ru/Al₂O₃ podem ser preparados a partir do precursor metálico clorado RuCl₃.xH₂O. Este é o sal mais barato disponível no mercado. Porém durante sua preparação, mesmo após tratamento de redução com H₂ a 900K, ainda existe a presença cloro residual (Miura *et al.*, 1988). A técnica de quimissorção de hidrogênio é freqüentemente utilizada para se determinar a área metálica superficial desses catalisadores. A literatura mostra que esse cloro residual pode ficar associado ao rutênio ou mesmo ligado simultaneamente ao suporte (Mazzieri *et al.*, 2002; Mazzieri *et al.*, 2003). Este cloro interfere na quimissorção de H₂ quando se utiliza tal gás para quantificar os sítios metálicos superficiais, subestimando grosseiramente a quantidade destes sítios metálicos superficiais (Lu e Tatarchuk 1987(A,B)); Narita *et al.*, 1987; Wu *et al.*, 1992).

O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar catalisadores Ru/Al₂O₃ com baixo teor metálico utilizando-se um precursor metálico clorado e uma alumina sintetizada pela equipe do LCP/INPE. Definir a melhor temperatura de redução a fim de promover uma maior descloração, sem provocar a sinterização das partículas metálicas. Obter medidas de quimissorção de H₂ mais precisas.

EXPERIMENTAL

Suporte

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi uma alumina originária do lote Al01E preparada pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE. Este suporte foi selecionado numa faixa granulométrica de 0,42<φ< 0,50(mm), onde φ é o diâmetro das partículas. Após a separação granulométrica da alumina, os grãos foram lavados com água destilada e deionizada a fim de retirar-se o pó decorrente do processo de esferoidização e então secada em estufa a 393K por 24 h. O método do ponto úmido foi empregado para se determinar o valor do volume específico de poros do suporte (V_p). Substituindo-se o valor do volume de wet point (V_{wp}) e o valor da

massa seca da alumina (M_s) na Equação 1 obtém-se o valor do volume específico de poros do suporte (V_p) em mL/g.

$$V_p = \frac{V_{wp}}{M_s} \quad (1)$$

O valor do volume específico de poros do suporte encontrado foi 0,38 mL/g.

Solução Precursora

O precursor metálico foi o cloreto de rutênio (III) hidratado - RuCl₃.xH₂O. Preparou-se a solução de impregnação com concentração necessária para que com uma única impregnação fosse obtido um catalisador Ru/Al₂O₃ contendo 2,4% em peso de metal. Utilizou-se nesta solução uma acidez livre de 0,3N de HCl para melhor dispersar o metal na superfície (Cruz *et al.*, 1989). A concentração em g/mL da solução para impregnar o suporte (CSI) pode ser calculada a partir da Equação 2, substituindo-se %M pela porcentagem final de metal desejada, n pelo número de impregnações, que neste caso é 1 e, V_p o volume poroso do suporte em mL/g.

$$CSI = \frac{\%M / 100}{(1 - \%M / 100) * n * V_p} \quad (2)$$

A concentração necessária para impregnar o suporte foi calculada obtendo-se um valor de 0,065 gRu/mL.

Impregnação

O método empregado na preparação dos catalisadores de rutênio suportado foi a da impregnação úmida, também chamada de impregnação por excesso de solvente. A impregnação seguiu uma série de etapas:

Calcinação antes da impregnação: A calcinação antes da impregnação foi necessária para retirar a umidade do suporte. Aqueceu-se o suporte a uma temperatura de 623K, sob fluxo de ar sintético com vazão de aproximadamente 100mL/min tendo este permanecido por 4 horas nessa temperatura.

Vácuo: Vácuo de 1,33 x 10⁻⁶ kPa realizado a temperatura ambiente durante 1h, a fim de retirar-se o ar da alumina e facilitar a entrada da solução no interior dos poros do suporte.

Contato suporte-solução: Foi colocado um certo volume da solução impregnante em contato com uma massa de cerca de 10,8 g de alumina. O suporte então foi deixado mergulhado na solução durante 15 minutos e após este tempo o excesso da solução foi drenado.

Vácuo: Esse segundo vácuo de $1,33 \times 10^{-6}$ kPa por um período de 1 h, também a temperatura ambiente, teve como finalidade retirar a água da solução rapidamente e assim permitir uma melhor dispersão do precursor metálico na superfície do suporte.

Calcinação após a impregnação: A calcinação após a impregnação foi necessária para a decomposição do sal RuCl_3 . Esta calcinação foi realizada nas mesmas condições de calcinação aplicadas ao suporte antes da impregnação.

Redução

A massa final do catalisador após a calcinação foi dividida em 4 lotes, e cada lote foi reduzido sob fluxo de H_2 de 100 mL/min em diferentes temperaturas. Após a redução os catalisadores foram passivados a 298 K com fluxo de 100 mL/min de uma mistura de ar sintético e He numa proporção 1/10.

Lote 1 (C/R 673) – reduzido à temperatura de 673K por 4 horas;

Lote 2 (C/R 773) – reduzido à temperatura de 773K por 4 horas;

Lote 3 (C/R 873) – reduzido à temperatura de 873K por 4 horas;

Lote 4 (C/R 973) – reduzido à temperatura de 973K por 4 horas.

Caracterização

A fim de analisar a evolução das propriedades texturais dos catalisadores, os materiais foram caracterizados de acordo com as seguintes técnicas:

Gravimetria: Determinação da perda de massa que ocorreu nos catalisadores durante o tratamento de redução a qual foi submetido.

Adsorção de N_2 : A medida da área superficial específica dos sólidos foi determinada pela adsorção de N_2 à 77.3K e em 1 atm, de acordo com o método clássico. Previamente, os catalisadores foram tratados termicamente por 2 horas em 573K, sob vácuo de $1,33 \times 10^{-6}$ kPa.

Foram obtidos valores relacionados à área específica (S_G), volume (V_M) e distribuição de mesoporos. Foi realizado também um estudo sobre a evolução dos diâmetros dos poros na faixa entre 0 e 20 nm, empregando-se um modelo matemático (Barret *et al.*, 1951).

Quimissorção de H_2 : As medidas de quimissorção de H_2 foram executadas pelo método estático, empregando-se um aparelho volumétrico convencional. Após a purga do sistema, sob vácuo de $1,33 \times 10^{-6}$ kPa e a 298K, a amostra foi aquecida sob fluxo de H_2 de $60\text{cm}^3/\text{min}$ até 393 K na taxa de 10K/min, e mantido nesta temperatura por 30 min. A seguir, a amostra foi aquecida até a temperatura de 673K na taxa de 10K/min, e mantido nesta temperatura por 1h. Posteriormente, a amostra foi submetida a um fluxo de He a 673 K por uma 1 hora e vácuo de $1,33 \times 10^{-6}$ kPa por 30 min para a remoção do H_2 adsorvido. A seguir, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, sob o mesmo vácuo. As medidas relativas às isotermas de adsorções total e reversível foram obtidas com o uso de H_2 . A quantidade de H_2 adsorvido irreversivelmente na amostra foi determinada pela diferença entre tais isotermas, extrapolando a região linear de alta pressão das isotermas à pressão zero. A estequiometria de adsorção química adotada para o Ru foi de um átomo do hidrogênio para cada átomo metálico de superfície. A quimissorção de H_2 permitiu avaliar-se a dispersão (D) do metal (número dos átomos de superfície/número total de átomos), a área metálica (A_M) e o diâmetro de partícula metálica (d_p), cujo valor é calculado segundo a Equação 3. Onde, D é expressa em porcentagem e d_p em nm.

$$d_p = \frac{90}{D} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme a Tabela 1 pode-se verificar a perda de massa dos materiais durante os tratamentos de redução.

Tabela 1: Perda de massa na redução.

sólidos	Perda de massa (%)
C/R 673	3,43
C/R 773	3,60
C/R 873	4,8
C/R 973	5,10

A perda de massa foi mais significativa nos catalisadores reduzidos em temperaturas superiores a 773K. Isso indica que provavelmente houve maior descloração nesses catalisadores. Assim, tem-se que o material reduzido a 973K foi o mais desclorado.

Na Tabela 2 pode-se verificar a evolução da área específica e do volume de mesoporos para os diferentes materiais preparados. Observa-se que os catalisadores reduzidos até 873K apresentaram a mesma evolução de área específica e volume de mesoporos quando comparada ao suporte alumina, apresentando valores médios de área específica e volume de mesoporos respectivamente de 152 m²/g e 0,266 cm³/g. O catalisador reduzido a 973K apresentou a menor área específica, sendo que tal fato pode indicar que em temperaturas superiores a 873K deve ter ocorrido uma ligeira sinterização dos mesoporos, principalmente aqueles de diâmetro até 5,0 nm, de acordo com

Tabela 2: Evolução da área específica (S_G) e volume de mesoporos (V_M).

Sólidos	S _G [m ² /g]	V _M ¹ [cm ³ /g]
Alumina	169,7	0,278
C/R 673	153,8	0,264
C/R 773	150,4	0,264
C/R 873	151,9	0,271
C/R 973	144,0	0,264

1 - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

os dados de distribuição do volume de mesoporos por faixa de poros mostrados na Tabela 3. Analisando a distribuição do volume de poros nesta tabela, observa-se que houve uma redução importante de volume de poros para todos os catalisadores na faixa de 0 a 5 nm de diâmetro, sendo mais significativa na

faixa de 3.0 a 5 nm com cerca de 30% de queda. Isto indica que a entrada de metal pode estar bloqueando estes poros, ou pode estar acontecendo um alargamento desses poros pelo ataque da acidez livre de HCl empregada na solução (Soares Neto, 1998). Pode-se observar também que está ocorrendo um aumento do volume de poros na faixa de 5 a 20.0 nm. Com este aumento, praticamente fica inalterado o volume total de poros nos catalisadores quando comparados com o suporte alumina. Na Figura 1 pode-se melhor visualizar esta evolução da mesoporosidade.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de quimissorção (QH), área metálica (A_M), dispersão (D) e de diâmetro médio de partículas metálicas (d_p) obtidos para os diferentes materiais. Observa-se que o catalisador reduzido a 873K foi o que apresentou a maior quimissorção, cujo valor foi cerca de 3,7 vezes maior do que aquele reduzido a 673K.

Conforme a Tabela 1 o material reduzido a 973K foi o mais desclorado, porém quimissorveu apenas o dobro daquele reduzido a 673K. Esse fato pode estar relacionado a uma sinterização das partículas metálicas e uma provável pequena oclusão de metal nos poros.

A Figura 2 apresenta a evolução do diâmetro das partículas metálicas em função da temperatura de redução.

Tabela 4: Resultados de quimissorção de H₂.

sólidos	QH ⁽¹⁾	A _M ⁽²⁾	D ⁽³⁾	d _p ⁽⁴⁾
C/R 673	4,60	0,33	4,20	21,4
C/R 773	5,53	0,40	5,08	17,7
C/R 873	17,01	1,25	15,62	5,8
C/R 973	9,04	0,66	8,30	10,8

1- μ moles de H₂ Quimissorvido/g_{cat.};

2- (m²/g_{cat.}); 3 - (%); 4- (nm).

Observa-se que está ocorrendo um aparente decréscimo no diâmetro das partículas metálicas à medida que se aumenta a temperatura de redução até 873K.

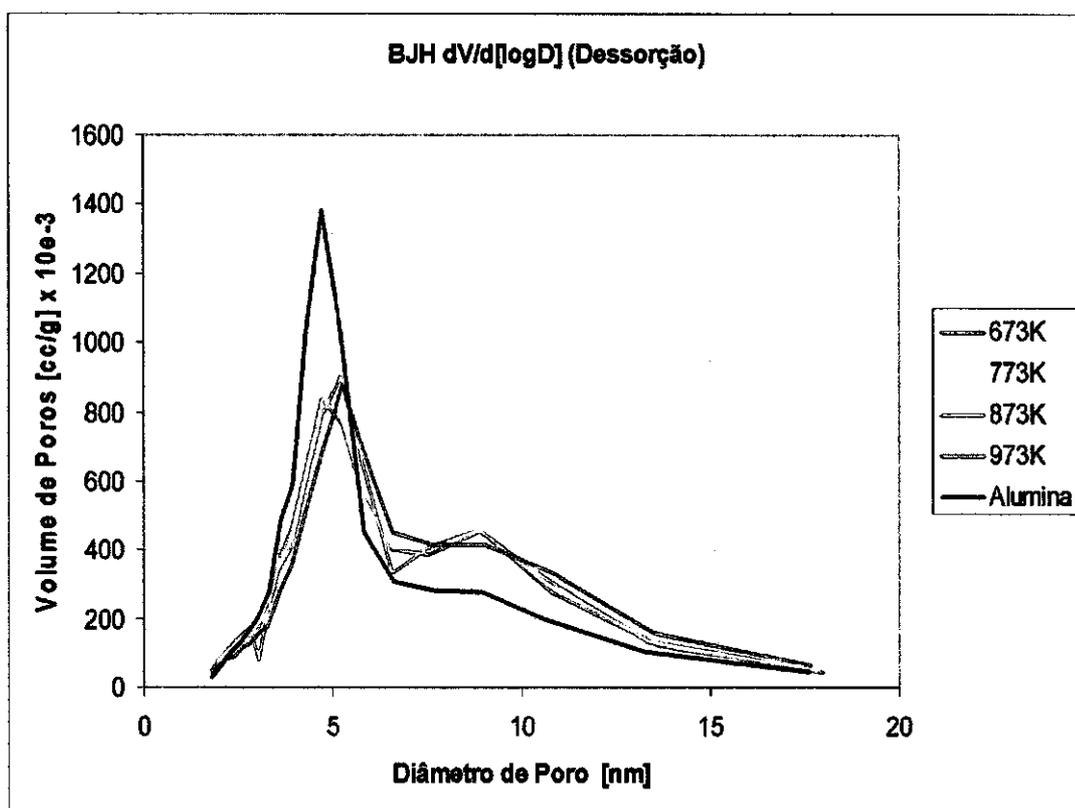


Figura 1- Evolução do volume específico de mesoporos em relação ao diâmetro de poros.

Tabela 3: Evolução do volume específico de poros por faixa de diâmetros de poros.

Sólidos	$V_M(d)^{(1)}$ [cm ³ /g]				$V_M^{(2)}$ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]				
	0 - 3	3 - 5	5 - 10	10 - 20	
Alumina	0,089	0,091	0,074	0,023	0,278
C/R 673	0,077	0,066	0,090	0,031	0,264
C/R 773	0,075	0,067	0,088	0,035	0,264
C/R 873	0,080	0,063	0,093	0,035	0,271
C/R 973	0,071	0,0570	0,098	0,038	0,264

1 - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

2 - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

Nesta temperatura obtém-se um diâmetro de partícula na ordem de 5,8 nm. A 973K já começa a haver uma sinterização das partículas metálicas na superfície do suporte alumina.

Sabe-se que a presença de cloro subestima a quantidade de hidrogênio que pode ser quimissorvido na superfície de catalisadores Ru/Al₂O₃ (Narita *et al.*, 1987).

Então, a eliminação deste cloro residual é importante quando se deseja estimar tanto o número de sítios ativos quanto o diâmetro

médio das partículas metálicas por quimissorção de hidrogênio. Porém, o limite máximo desta temperatura é o valor onde não ocorra sinterização destas partículas metálicas e evolução de área específica e volume de poros, que neste catalisador foi 873K.

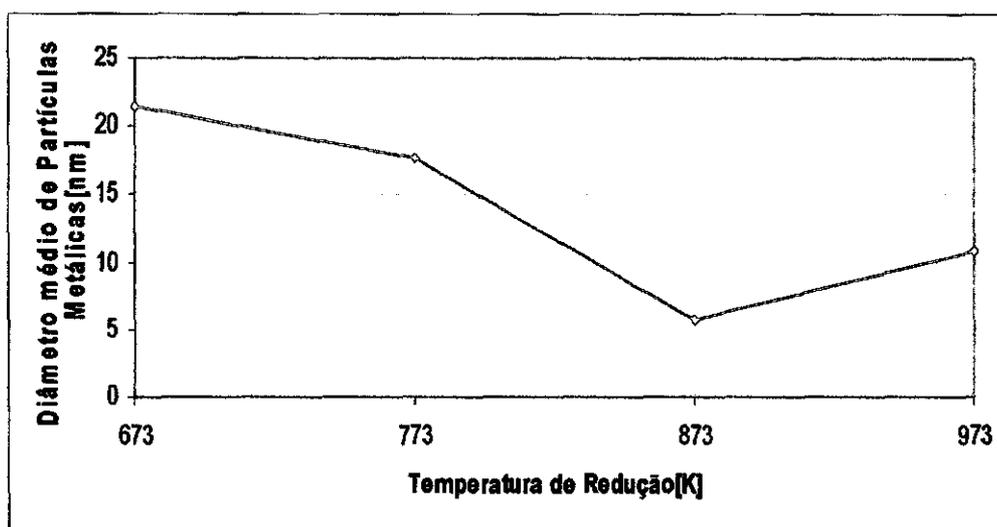


Figura 2- Evolução do diâmetro das partículas metálicas com a temperatura de redução

CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos, comparando as evoluções das propriedades texturais dos catalisadores, pode-se chegar às seguintes conclusões:

A presença de cloro realmente subestima as medidas de quimissorção em catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzidos a temperaturas inferiores à 873K, sendo que esta parece ser a temperatura ideal de redução.

Deve-se reduzir o catalisador na maior temperatura possível a fim de se promover uma maior descloração do material, desde que não se comprometa à dispersão das partículas metálicas na superfície através de sua sinterização, como ocorreu na temperatura de 973K.

REFERÊNCIAS

- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. (1951). *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 377.
- CRUZ, G. M.; CUNHA, D. S.; RODRIGUES, J. A. J.; FREITAS, A. G. (1989), "Correlation Between Metal Content and Types of sites in $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts". *Catalysis Today*, 5, 473.
- LU, K.; TATARCHUK, B.J. (1987a), B.J., "Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium - I. Influence of Adsorbed Chlorine on Accurate Surface Area Measurements". *Journal of Catalysis*, 106, 166-175.
- LU, K.; TATARCHUK, B.J. (1987b), "Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium - II. Effects of Crystallite Size and Adsorbed Chlorine on Accurate Surface Area Measurements". *Journal of Catalysis*, 106, 176-187.
- MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N. (2002), "Preparation of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts from RuCl_3 ". *React. Kinet. Catal. Lett.*, 76, 53-59.
- MAZZIERI, V. A.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P. C. e FÍGOLI, N. S. (2003), "Effect of Chlorine on the Properties of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2269- 2272.
- MIURA, H. HONDOU, H.; SUGIYAMA, K.; MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D. (1988), "The Effect of Residual Chlorine on the Adsorptive and Catalytic Properties of Supported Noble Metal Catalysts". *Int. Congr. Catal.*, 9th, 3, 1307-1313.
- NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.; HONDOU, H.; SUGIYAMA, K. MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D. (1987), "The Effect of Reduction Temperature on the Chemisorptive Properties of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Effect of Chlorine". *Applied Catalysis*, 32, 185-190.
- SOARES NETO, T. G. (1998), "Catalisadores de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para

Decomposição de Hidrazina”, UNICAMP, Campinas-SP (tese de doutorado).

WU, X.; GERSTEIN, B.C.; KING, T.S. (1992), “The Effect of Chlorine on Hydrogen Chemisorption by Silica-Supported Ru Catalysts: A proton NMR Study.”. *Journal of Catalysis*, 135, 68-80.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa PIBIC vinculada ao INPE; ao Eng. Jorge Benedito Freire Jofre pelo auxílio na preparação dos catalisadores; aos Dr. José Augusto Jorge Rodrigues e Dr^a. Marisa Aparecida Zacharias pela preparação do suporte; e a FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo 05/03605-4).