

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Mônica Pires Nery**

**Estudo da Interação Metal-Suporte em Catalisadores  
de Rutênio promovidos por Bário e Césio  
para a Síntese de Amônia**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Maria Isabel Pais da Silva

Rio de Janeiro, dezembro de 2004.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Mônica Pires Nery**

**Estudo da interação metal-suporte em  
catalisadores de rutênio promovidos por bário e  
césio para síntese de amônia**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof<sup>a</sup>. Maria Isabel Pais da Silva**  
Orientadora  
Departamento de Química - PUC-Rio.

**Prof<sup>a</sup>. Judith Felcman**  
Departamento de Química - PUC-Rio.

**Dr<sup>a</sup>. Paula Mendes Jardim**  
Departamento de Metalurgia - PUC-Rio.

**Prof<sup>a</sup>. Wilma de Araújo Gonzalez**  
Instituto Militar de Engenharia - IME.

**Prof. Cláudio Alberto Téllez Soto**  
Universidade Federal Fluminense - UFF

**Prof. José Eugenio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro  
Técnico Científico - PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 21 de dezembro de 2004.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### Mônica Pires Nery

Formou-se em Técnico em Química em 1978. Graduiu-se em Química Industrial na Faculdades Reunidas Prof. Nuno Lisboa em 1994. Trabalhou durante quatorze anos em indústria química no acompanhamento de produções industriais, otimização e/ou implementação de novos produtos e processos, controle analítico químico e físico-químico de matérias primas, produtos intermediários e acabados. Obteve o grau de Mestre em Química Inorgânica na Pontifícia Universidade Católica em 1999, apresentando a tese *“Hidrogenação do Óleo de Mamona com Catalisadores de Níquel suportados em Zeólitas NaY e HBeta”* e publicou um trabalho na revista *“Materials Letters, v. 45, p. 197-202, 2000”*, referente ao tema estudado na tese de mestrado: *“Castor oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy”*.

#### Ficha Catalográfica

Nery, Mônica Pires

Estudo da Interação Metal-Suporte em Catalisadores de Rutênio promovidos por Bário e Césio para a Síntese de Amônia. / Mônica Pires Nery; orientador: Maria Isabel Pais da Silva - Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2004.

v.150 f. : il. ; 30 cm

1. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Catalisador de rutênio. 3. Síntese de Amônia. 4. Cátions promotores. I Silva, Maria Isabel Pais da. II Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Maria Isabel Pais da Silva pelo apoio e orientação.

A PUC-RIO, em especial a coordenadora de Pós-graduação do Departamento de Química Prof<sup>ª</sup>. Isabel Maria Neto da Silva Moreira, pela valiosíssima compreensão por ocasião da doença e falecimento de meu pai.

Aos técnicos da Pontifícia Universidade Católica (PUC- Rio) pela boa vontade e pelas análises de caracterização efetuadas durante a execução da experimental deste trabalho.

Ao funcionário Noberto Lemos e ao técnico Henrique Meira da Silva (PUC) pelo carinho, paciência e colaboração durante as dificuldades encontradas no trabalho experimental.

Aos colegas e amigos da Pós-Graduação, pela ajuda, companheirismo e incentivo nos momentos de dificuldades durante toda a trajetória.

As amigas Maria Dunlop e Cecília Archanjo pelas palavras sempre positivas e encorajadoras nos momentos de dificuldades e desânimo.

A Química Selma Cunha e a Dr<sup>a</sup> Alessandra Rangel do CENPES/Petrobrás pela grande colaboração com as análises de TGA de emergência.

Ao Engenheiro Marco André Fraga do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e sua equipe pelas análises de Infravermelho.

A Dr<sup>a</sup> Paula Mendes Jardim pela realização das análises de MET.

## Resumo

Nery, Mônica Pires; Silva, Maria Isabel Pais da. **Estudo da Interação Metal-Suporte em Catalisadores Rutênio promovidos por Bário e Césio para a Síntese de Amônia**. Rio de Janeiro, 2004. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O processo industrial para a síntese de amônia utiliza um catalisador de ferro triplamente promovido, operando em condições drásticas a temperaturas entre 400 e 700°C e a uma pressão bastante elevada ( $\cong$  300 atm). Novos catalisadores vêm sendo estudados, em substituição ao ferro, para aumentar ainda mais a produção de  $\text{NH}_3$ . A principal vantagem dos catalisadores a base de rutênio é que eles são menos sensíveis à contaminação pela amônia que os catalisadores a base de ferro. O objetivo deste trabalho foi avaliar catalisadores de rutênio suportados em zeólitas e hidrotalcita promovidos por cátions básicos para a síntese de amônia. Foi verificada a influência do tipo de suporte nos catalisadores de rutênio, do tipo e forma de introdução dos precursores de rutênio, o papel da adição de cátions promotores (Ba e Cs) sobre a interação metal-suporte e na atividade dos catalisadores de rutênio na reação de síntese de amônia. Os catalisadores de rutênio suportados na hidrotalcita apresentaram as maiores conversões na reação de síntese de amônia. Eles apresentaram os mais altos níveis de dispersão e redução das partículas metálicas. O bário, apesar de ter diminuído menos a interação do rutênio com o suporte, se mostrou um promotor mais efetivo na reação de síntese de amônia que o césio. A ordem de introdução do bário apresentou efeitos diferentes, dependendo do suporte, sobre o desempenho dos catalisadores de rutênio. O método de impregnação com carbonila de rutênio se mostrou o mais efetivo, conduzindo a catalisadores de rutênio mais básicos e mais ativos na reação de síntese de amônia.

Palavras – chave:

Interação metal-suporte, catalisadores de rutênio, síntese de amônia.

## Abstract

Nery, Mônica Pires; Silva, Maria Isabel Pais da. **The study of metal-support interaction on barium and cesium promoted ruthenium catalysts for the ammonia synthesis.** Rio de Janeiro, 2004. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The industrial ammonia synthesis process uses a triple promoted iron catalyst, operating at drastic temperature conditions between 673K and 973K, and high pressure (300atm). New catalysts have been studied, replacing iron, to increase NH<sub>3</sub> production. The main advantage of Ru-based catalysts is that they are less sensitive to poisoning by ammonia than Fe-based catalysts. The aim of this work was to evaluate ruthenium catalysts supported on zeolites and hydrotalcite promoted by basic cations for ammonia synthesis reaction. The influence of the support type on the ruthenium catalysts and of introduction way of the ruthenium precursors was verified. Also the role of the cationic promoters (Ba and Cs) on the metal-support interaction and on the ruthenium catalysts activity in the ammonia synthesis reaction was examined. The ruthenium catalysts supported on hydrotalcite had the highest conversion in the ammonia synthesis reaction. They presented the highest degrees of dispersion and reduction of metallic particles. The barium, despite having decreased the interaction between the ruthenium and the support, showed to be a more effective promoter on the synthesis of ammonia than the cesium. The barium introduction order resulted in different effects over the ruthenium catalysts performance depending on the support. The impregnation method with ruthenium carbonyl was the most effective, leading to more basic ruthenium catalysts and more active in the ammonia synthesis reaction.

### Keywords

metal-support interaction, ruthenium catalysts, ammonia synthesis.

## Sumário

1 - Introdução	20
2 – Revisão Bibliográfica	25
2.1 – Reações e Equilíbrio:	25
2.2 – Mecanismo e Cinética da Reação de Síntese de Amônia	27
2.3 – Suportes dos Catalisadores de Rutênio	30
2.3.1 - Suportes Zeolíticos	33
2.3.1.1 – Zeólita L	35
2.3.1.2 – Zeólita BETA	38
2.3.1.3 – Hidrotalcita	41
2.4 – Catalisadores de Rutênio	45
2.5 - Condições para ativação do catalisador	70
3 - Metodologia Experimental	72
3.1 – Síntese dos Catalisadores	72
3.1.1 – Suportes	72
3.1.1.1 – Zeólita L	72
3.1.1.2 – Zeólita Beta	72
3.1.1.3 – Hidrotalcita	72
3.1.2 – Introdução dos Metais	73
3.1.2.1 – Introdução dos Cátions Promotores	73
3.1.2.1.1 – Nos Suportes Zeolíticos	73
3.1.2.1.1.1 – Troca Iônica com Césio (Cs)	73
3.1.2.1.1.2 – Troca Iônica com Bário (Ba)	74
3.1.2.1.2 – Na Hidrotalcita	74
3.1.3 – Decomposição dos Precursores	74
3.1.4 – Introdução do Rutênio	75
3.1.4.1 – Introdução do Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> por troca iônica	75
3.1.4.2 – Introdução do Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> por impregnação	75
3.1.5– Ativação do Catalisador	76

3. 2 - Caracterização dos Catalisadores	79
3.2.1 - Composição Química	79
3.2.1.1 – Método para abertura da amostra para análise em espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPOES).	79
3.2.1.2 – Método para abertura da amostra para análise em espectrofotometria de absorção atômica (EAA).	80
3.2.2 – Análise Termogravimétrica (TGA)	80
3.2.3 – Área Específica, Volume e Diâmetro de Poros (BET)	81
3.2. 4 – Difração de Raios-X	81
3. 2. 5 - Redução/Oxidação com Temperatura Programada (TPR/TPO)	82
3.2.6 - Quimissorção de Hidrogênio	82
3.2.7– Espectroscopia no Infravermelho	83
3.2.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	84
3.2.9 – Avaliação Catalítica dos Catalisadores na Síntese de Amônia.	85
3. 2. 9.1 – Reagentes:	85
3.2.9.2 – Equipamento:	85
3.2.9.3 – Preparo das amostras:	86
3.2.9.4 – Condições Operacionais:	87
4 - Resultados e Discussões	88
4.1 – Caracterização dos suportes e seus respectivos catalisadores.	88
4.1.1 – Composição Química	88
4.1.1.1 – Zeólita Beta	88
4.1.1.2 – Zeólita KL	89
4.1.1.3 – Hidrotalcita	91
4. 1. 2 - Análise termo-gravimétrica – TGA	92
4.1.2.1 - Zeólita Beta	92
4.1.2.2 – Zeólita KL	95
4.1.2.3 – Hidrotalcita	100
4.1.3 – Difração de Raios-X (DRX)	103
4.1.3.1 – Zeólita Beta	103
4.1.3.2 – Zeólita KL	104



4.1.3.3 – Hidrotalcita	108
4. 1 .4 – Propriedades Texturais	109
4.1.4.1 – Zeólita Beta	109
4.1.4.2 – Zeólita KL	110
4.1.4.3 – Hidrotalcita	112
4.1.5 – Espectroscopia de Infravermelho (IR)	113
4.1.5.1 – Zeólita Beta	113
4.1.5.2 – Zeólita KL	119
4.1.5.3 – Hidrotalcita	130
4. 1.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	133
4. 1 .7 – Quimissorção de Hidrogênio	137
4. 1 .8 – Redução e oxidação com temperatura programada (TPR / TPO)	139
4.1.8.1. – Zeólita Beta	140
4.1.8.2 – Zeólita KL	142
4.1.8.3 – Hidrotalcita	147
4.2 - Avaliações Catalíticas	151
4.2.1 - Influência do Suporte:	153
4.2.2 - Influência da ordem de introdução do cátion promotor:	153
4.2.3 - Influência do método de introdução do metal rutênio:	154
4.2.4 - Influência dos cátions promotores:	154
5 – Conclusões:	158
6 – Sugestões:	160
7 – Bibliografia	161
8 – Apêndice:	167

## Lista de figuras

- Figura 1: Rendimento de amônia em diversas temperaturas e pressões [1]. 28
- Figura 2: Esquema do processo de reação da síntese de amônia [11]. 29
- Figura 3: Estrutura geométrica da zeólita L [25]. 36
- Figura 4: Estrutura da zeólita L mostrando as ligações das unidades  $\epsilon$ -D6R- $\epsilon$  e a posição dos sítios A,B,C,e E. [26]. 37
- Figura 5 – Representação esquemática do sistema de canais da zeólita Beta.Estrutura tridimensional vista ao longo do eixo [010] [25]. 38
- Figura 6: Estrutura dos anéis de 12 átomos vista ao longo dos eixos [100] (a) e [001] (b), respectivamente [25]. 39
- Figura 7: Simulação de uma estrutura de hidrotalcita: Al ou Mg ocupam o centro do octaedro e os ânions (círculos grandes) o espaço entre as camadas [37]. 42
- Figura 8: Taxa de síntese de amônia a 400°C (673K), sob 101atm de pressão, com catalisadores de Ru/MgO 2%(p/p) com diferentes precursores de rutênio ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  e  $\text{RuCl}_3$ ) correlacionados com a temperatura de tratamento com  $\text{H}_2$  [13]. 47
- Figura 9: Taxa de síntese de amônia a 400°C sob 101atm de  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  e catalisador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  com diferentes precursores em função da temperatura de redução [57]. 47
- Figura 10: Curvas de conversão versus temperatura na síntese de amônia para a amostra Ru/KA. A curva de equilíbrio foi calculada para uma pressão total de 1 atm e relação  $\text{H}_2/\text{N}_2$  estequiométrica [59]. 49
- Figura 11: Conversão (em  $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) versus temperatura característica de 3 amostras de catalisadores. A ordenada reduzida por um fator de 10 indica a razão entre a produção de  $\text{NH}_3/\text{m}^2\text{Ru}$  apresentada pelos catalisadores testados e a do catalisador padrão *Haldor Topsøe KM1*, medida sob condições similares [17]. 50
- Figura 12: Conversão expressa como percentual (%) de eficiência relativa para conversão de catalisadores de ferro promovidos diferentemente. Os valores foram corrigidos para as diferentes áreas de superfície (BET) dos materiais [67]. 52

Figura 13: Taxa de síntese de amônia a 350°C sob 101kPa de  $N_2 + 3H_2$  com catalisador  $Ru/Al_2O_3$  promovido com vários nitratos de metais alcalinos em função da razão molar (M/Ru);  $Ru_3(CO)_{12}$  como precursores: tratamento com  $H_2$  a 350°C por 4 horas [57]. 53

Figura 14: Curva de Arrhenius para catalisador 2% massa  $Ru/MgO$  promovido com vários nitratos de metais alcalinos (M/Ru molar = 1) na reação de síntese de amônia sob 80kPa de pressão. (○)  $Cs^+$ , (■)  $Rb^+$ , (Δ)  $K^+$ , (◇)  $Na^+$ , (●) sem promotor [13]. 56

Figura 15: Curvas de Arrhenius da reação de síntese de amônia sob 80kPa de pressão sobre 2% massa  $Ru/MgO$  promovido com vários nitratos de metais alcalinos terrosos (M/Ru molar = 1). (○)  $Ba^{2+}$ , ( )  $Sr^{2+}$ , (Δ)  $Ca^{2+}$ , (●) sem promotor [13]. 57

Figura 16: Curvas de Arrhenius da reação de síntese de amônia sob 80kPa sobre 2% massa  $Ru/MgO$  promovido com vários nitratos de lantanídeos (M/Ru molar = 1). (●)  $La^{3+}$ , (★)  $Ce^{3+}$ , (●)  $Pr^{3+}$ , (Δ)  $Nd^{3+}$ , (◇)  $Sm^{3+}$ , (○)  $Gd^{3+}$ , ( )  $Dy^{3+}$ , ( ) sem promotor [13]. 57

Figura 17: Taxa da síntese de amônia a 315°C sob 101kPa de  $N_2 + 3H_2$  como função de M/Ru (M= lantanídeo) em 2% massa  $Ru-M_2O_3 / Al_2O_3$ . O catalisador  $Ru_3(CO)_{12}/Al_2O_3$  foi tratado com  $H_2$  a 350°C por 4 horas [61]. 59

Figura 18: Concentração de efluente de  $NH_3$  usando um fluxo total de  $40ml \cdot min^{-1}$  com  $P_{N_2} / P_{H_2} = 1/3$  à pressão atmosférica. As curvas A – C (de baixo para cima) foram obtidas com  $Ru/MgO$ ,  $K-Ru/MgO$  e  $Cs-Ru/MgO$  [63]. 60

Figura 19: Atividade versus temperatura. Perfil comparativo de vários catalisadores  $RuX$ : (■)  $RuKX$ , (●)  $RuNaX$ , (▲)  $RuCsX$  e (▼)  $RuX$  [15]. 61

Figura 20: Comparação das taxas de síntese de amônia para os catalisadores de rutênio suportados na MCM-41 e na zeólita X [14]. 62

Figura 21: Variação da atividade (TOF) com a temperatura na síntese de amônia sobre rutênio suportado em (●)  $KX$  e (■)  $CsX$  [14]. 63

Figura 22 Taxas da síntese da amônia em função da temperatura com catalisador de rutênio suportado em  $BaX$  (○), em  $CaX$  (Δ), e em  $CsX$  (□) [14]. 64

Figura 23: TOF's para a síntese da amônia a 20 bar com o catalisador  $Ru/KX$  com diferentes teores de hidróxido de potássio ( $N_2: H_2 = 1: 3$ ;  $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) [16]. 67

Figura 24: TOF's para a síntese da amônia a 2 0bar com o catalisador  $Ru/BaX$  com diferentes teores de hidróxido de bário ( $N_2:H_2 = 1: 3$ ;  $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) [16]. 67

Figura 25 : Picos de Ru 3d do catalisador Ru/NaY 8% após troca iônica, após redução “in-situ” a 350°C, após oxidação a 350°C e após re-redução a 350°C [60]. 71

Figura 26: Esquema da aparelhagem utilizada para o processo de impregnação. 76

Figura 27: Esquema de preparação dos catalisadores suportados na zeólita KL. (1) troca iônica com  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , (2) troca iônica com  $\text{CsNO}_3$ , (3) troca iônica com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e (4) Impregnação em rotavapor com  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . 77

Figura 28: Esquema da preparação do catalisador suportado na zeólita Beta. (1) troca iônica com  $\text{CsNO}_3$ , (2) troca iônica com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e (3) troca iônica com  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . 78

Figura 29: Esquema da preparação dos catalisadores suportados na hidrotalcita. (1) troca iônica com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , (2) troca iônica com  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  e (3) Impregnação em rotavapor com  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . 78

Figura 30: Esquema da unidade catalítica. 86

Figura 31: Perfil de TGA do suporte zeolítico HBeta. 93

Figura 32: Perfil de TGA do suporte zeolítico HBeta na forma CsBeta. 93

Figura 33: Perfil de TGA do suporte zeolítico HBeta na forma BaCsBeta. 94

Figura 34: Perfil de TGA do catalisador RuBaCsBeta. 94

Figura 35: Perfil de TGA do suporte zeolítico KL. 96

Figura 36: Perfil de TGA do suporte zeolítico KL na forma CsKL. 96

Figura 37: Perfil de TGA do suporte zeolítico KL na forma BaCsKL. 97

Figura 38: Perfil de TGA do catalisador RuKL. 97

Figura 39: Perfil de TGA do catalisador RuCsKL. 98

Figura 40: Perfil de TGA do catalisador BaRuCsKL. 98

Figura 41: Perfil de TGA do catalisador RuBaCsKL (T.I.). 99

Figura 42: Perfil de TGA do catalisador RuBaCsKL (IMP). 99

Figura 43: Perfil de TGA do suporte Hidrotalcita. 101

Figura 44: Perfil de TGA do suporte BaHT. 101

Figura 45: Perfil de TGA do catalisador RuBaHT.	102
Figura 46: Perfil de TGA do catalisador BaRuHT.	102
Figura 47: Difratoograma de raios-X dos suportes HBeta, CsBeta, BaCsBeta e do catalisador RuBaCsBeta (3,3%).	104
Figura 48: Difratoograma de raios-X dos suportes KL, CsKL e BaCsKL .	105
Figura 49: Difratoograma de raios-X do suporte KL e do catalisador RuKL.	106
Figura 50: Difratoograma de raios-X dos suportes KL e CsKL e do catalisador RuCsKL.	106
Figura 51: Difratoograma de raios-X dos catalisadores RuBaCsKL e BaRuCsKL.	107
Figura 52: Difratoograma de raios-X dos catalisadores RuBaCsKL (T.I.) e RuBaCsKL (IMP.).	107
Figura 53: Difratoograma de raios-X dos suportes Hidrotalcita, BaHT e dos catalisadores RuBaHT (1,5%) e BaRuHT (1,0%).	109
Figura 54: Espectro na região de 4000 a 3000cm <sup>-1</sup> do suporte HBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.	115
Figura 55: Espectro na região de 1400 a 1800cm <sup>-1</sup> do (A) suporte HBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C, (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução do pico 1446 cm <sup>-1</sup> da amostra dessorvida a 250°C.	116
Figura 56: Espectro na região de 4000 a 3000cm <sup>-1</sup> da amostra CsHBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.	116
Figura 57: Espectro na região de 1400 a 1800cm <sup>-1</sup> da amostra (A) CsHBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C ,(c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução do pico 1442 cm <sup>-1</sup> da amostra dessorvida a 250°C.	117
Figura 58: Espectro na região de 4000 a 3000cm <sup>-1</sup> da amostra BaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.	117

Figura 59: Espectro na região de  $1400$  a  $1800\text{cm}^{-1}$  da amostra (A) BaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ , (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (B) deconvolução do pico  $1442\text{cm}^{-1}$  da amostra dessorvida a  $250^\circ\text{C}$ . 118

Figura 60: Espectro na região de  $4000$  a  $3000\text{cm}^{-1}$  do catalisador RuBaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ . 118

Figura 61: Espectro na região de  $1400$  a  $1800\text{cm}^{-1}$  do catalisador (A) RuBaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ , (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (B) deconvolução do pico  $1444\text{cm}^{-1}$  da amostra dessorvida a  $250^\circ\text{C}$ . 119

Figura 62: Espectro na região de  $3800$  a  $3300\text{cm}^{-1}$  do suporte zeolítico KL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ . 122

Figura 63: (A) Espectro na região de  $1800$  a  $1300\text{cm}^{-1}$  do suporte zeolítico KL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ , (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (B) deconvolução da banda  $1439\text{cm}^{-1}$ . 122

Figura 64: Espectro na região de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$  da piridina pura. 123

Figura 65: Espectro na região de  $3800$  a  $3300\text{cm}^{-1}$  do suporte zeolítico CsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ . 123

Figura 66: (A) Espectro na região de  $1800$  a  $1300\text{cm}^{-1}$  do suporte zeolítico CsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ , (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (B) deconvolução da banda  $1439\text{cm}^{-1}$ . 124

Figura 67: Espectro na região de  $3800$  a  $3300\text{cm}^{-1}$  do suporte zeolítico BaCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ . 124

Figura 68: (A) Espectro na região de  $1800$  a  $1300\text{cm}^{-1}$  do suporte zeolítico BaCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$ , (c) após a dessorção de piridina a  $250^\circ\text{C}$  e resfriamento sob vácuo a  $25^\circ\text{C}$  e (B) deconvolução da banda

1439cm<sup>-1</sup>.

125

Figura 69: Espectro na região de 3800 a 3300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C. 125

Figura 70: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C ,(c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm<sup>-1</sup>. 126

Figura 71: Espectro na região de 3800 a 3300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C. 126

Figura 72: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm<sup>-1</sup>. 127

Figura 73: Espectro na região de 3800 a 3300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuBaCsKL (T.I.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C. 127

Figura 74: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuBaCsKL (T.I.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm<sup>-1</sup>. 128

Figura 75: Espectro na região de 3800 a 3300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuBaCsKL (IMP.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C. 128

Figura 76: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm<sup>-1</sup> do catalisador RuBaCsKL (IMP.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C ,(c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm<sup>-1</sup>. 129

Figura 77: Espectro na região de 3800 a 3300cm<sup>-1</sup> do catalisador BaRuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a

250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C. 129

Figura 78: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm<sup>-1</sup> do catalisador BaRuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C, (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1440cm<sup>-1</sup>. 130

Figura 79: Espectro na região de 1000 a 4000cm<sup>-1</sup> do suporte hidrotalcita a 25°C (A), deconvolução do pico na região de 1200 a 1800cm<sup>-1</sup> (B) e deconvolução do pico na região de 2000 a 4000cm<sup>-1</sup> (C). 131

Figura 80: Espectro na região de 1000 a 4000cm<sup>-1</sup> do suporte BaHT a 25°C (A) e deconvolução do pico na região de 2400 a 4000cm<sup>-1</sup> (B). 132

Figura 81: Espectro na região de 1000 a 4000cm<sup>-1</sup> do catalisador RuBaHT 1,5% a 25°C (A) e deconvolução do pico na região de 2200 a 4000cm<sup>-1</sup> (B). 132

Figura 82: Espectro na região de 1000 a 4000cm<sup>-1</sup> do catalisador BaRuHT 1,0% a 25°C (A) e deconvolução do pico na região de 2200 a 4000cm<sup>-1</sup> (B). 133

Figura 83: Micrografia do catalisador RuCsKL: (A) e (B) previamente calcinado e (C) e (D) reduzido diretamente com o gás de síntese (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 3 :1). 135

Figura 84: Micrografia do catalisador RuBaCsKL(T.I.) : (A) e (B) previamente calcinado e (C) e (D) reduzido diretamente com o gás de síntese (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 3 :1). 136

Figura 85: Perfil de TPR do suporte CsKL. 139

Figura 86: Perfil de TPR do suporte BaCsKL. 140

Figura 87: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaCsBeta 3.3% preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a oxidação (2) e (B) TPO do catalisador RuBaCsBeta 3.3% preparado por troca iônica. 141

Figura 88: (A) Perfil de TPR do catalisador RuKL preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação. 144

Figura 89: (A) Perfil de TPR do catalisador RuCsKL preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação. 145

Figura 90: (A) Perfil de TPR do catalisador BaRuCsKL preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação. 145



Figura 91: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaCsKL (T.I.) preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação. 146

Figura 92: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaCsKL (IMP.) preparado por impregnação, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2). Deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação (B) e após a reoxidação (C). 146

Figura 93: (A) Perfil de TPR dos suportes HT e BaHT preparados por troca iônica e (B) deconvolução do pico de TPR do suporte BaHT . 149

Figura 94: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaHT 1,5% preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação . 150

Figura 95: (A) Perfil de TPR do catalisador BaRuHT 1,0% preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação . 150

Figura 96: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e cério e suportados nas zeólitas KL, Beta e na hidrotalcita. 155

Figura 97: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário, variando a ordem de introdução, e suportados na hidrotalcita. 156

Figura 98: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e cério, variando a ordem de introdução do bário, e suportados na zeólita KL. 156

Figura 99: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e cério, suportados na zeólita KL, variando o método de introdução dos cátions promotores. 157

Figura 100: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e cério, suportados na zeólita KL. Efeito dos cátions promotores. 157

## Lista de tabelas

Tabela 1: Utilização da Amônia [2].	21
Tabela 2: Especificação técnica da amônia anidra [2]:	23
Tabela 3: Correlação entre a temperatura de reação e a constante de equilíbrio para a síntese de amônia [3].	26
Tabela 4: Efeito das modificações efetuadas no suporte MgO com catalisador 2% massa de Ru/óxido alcalino-MgO <sup>a</sup> na síntese de amônia sob 101atm de pressão [13].	32
Tabela 5: Síntese de amônia catalisada por rutênio suportado em zeólita X [14].	32
Tabela 6: Características das zeólitas [20].	34
Tabela 7: Taxa de síntese de amônia e quimissorção de hidrogênio em vários catalisadores <sup>a</sup> Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 2% preparados com vários precursores [57].	46
Tabela 8: Atividade dos catalisadores Ru-zeólita <sup>a</sup> [15].	48
Tabela 9: Efeito promotor (M) no catalisador Ru/MgO a 2% (M/Ru = 1mol) <sup>a</sup> para a síntese de amônia sobre 80kPa de N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> [13].	55
Tabela 10: Síntese de amônia catalisada por rutênio suportado em MgO [14].	65
Tabela 11: Taxa de síntese de amônia sobre catalisadores de rutênio suportados, a 20 atm de pressão e alimentação estequiométrica de N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> [16].	68
Tabela 12: Resumo do estudo sobre os diversos tipos de precursores e cátions promotores de rutênio encontrados na literatura.	69
Tabela 13: Resumo do pré-tratamento efetuado nos catalisadores de rutênio.	83
Tabela 14: Composição percentual mássica obtida por absorção atômica dos suportes e do catalisador de rutênio, preparado por troca iônica, suportado na zeólita BaCsHBeta.	88
Tabela 15: Fórmula das celas unitárias dos suportes e catalisador de rutênio preparados por troca iônica, suportados na zeólita HBeta.	89

Tabela 16: Composição percentual mássica obtida por absorção atômica dos suportes e dos catalisadores de rutênio preparados por troca iônica e impregnação, suportados na zeólita KL.	90
Tabela 17: Fórmula das celas unitárias dos suportes e dos catalisadores de rutênio preparados por troca iônica e impregnação, suportados na zeólita KL.	90
Tabela 18: Composição percentual mássica obtida por absorção atômica para os suportes e os catalisadores de rutênio suportados na hidrotalcita preparados por troca iônica.	91
Tabela 19: Resultados de área específica e volume de poros dos suportes e catalisador de rutênio suportado na zeólita HBeta promovida por Ba e Cs.	110
Tabela 20: Resultados de área específica e de volume de poros dos suportes e dos catalisadores de rutênio suportados na zeólita KL promovida por Ba e Cs.	111
Tabela 21: Resultados de área específica e volume de poros dos suportes e dos catalisadores de rutênio suportados na Hidrotalcita promovida por Ba.	112
Tabela 22: Graus de dispersão dos catalisadores de rutênio suportados nas zeólitas tipo KL e Beta e na Hidrotalcita.	137
Tabela 23: Consumo de Hidrogênio e grau de redução do catalisador RuBaCsBeta 3.3% preparado por troca iônica.	142
Tabela 24: Consumo de Hidrogênio dos catalisadores de rutênio suportados na zeólita KL.	147
Tabela 25: Consumo de hidrogênio dos catalisadores RuBaHT 1,5% e BaRuHT 1,0% preparados por troca iônica.	151
Tabela 26: Percentual de conversão obtido na síntese de amônia utilizando catalisador de rutênio suportado em diversos suportes.	152