

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITOS DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES  
Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE CATALÍTICA NA  
PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE ETANOL**

Ivan Jefferson Marochio

Engenheiro Químico, UEM, 1996

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte do necessário à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

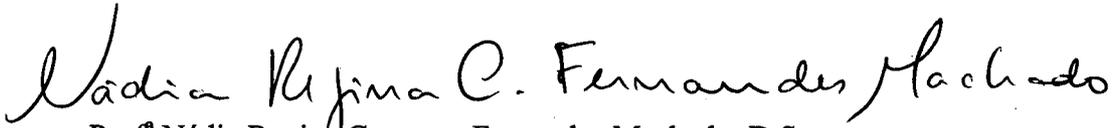
Maringá – PR – Brasil

Setembro de 1999

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Ivan Jefferson Marochio perante à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 10 de setembro de 1999.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof<sup>a</sup> Nádya Regina Camargo Fernandes Machado, D.Sc.

Orientadora

  
Prof. José Maria Corrêa Bueno, D. Sc.

Membro

  
Prof<sup>a</sup> Onélia Aparecida Andreo dos Santos, Dr. Eng.

Membro

MAROCHIO, IVAN JEFFERSON

Efeitos dos Métodos de Preparação de Catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Caracterização e Reatividade Catalítica na Produção de H<sub>2</sub> a Partir de Etanol [Paraná] 1999

XV, 98 p. 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc., Engenharia Química, 1999)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Catalisadores metálicos de Cu
2. Reforma a vapor do etanol para produção de H<sub>2</sub>
3. Catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
4. Métodos de preparação de catalisadores

I. PEQ/UEM II. Título ( série )

*Aos Meus Pais,  
por todo amor, carinho e dedicação.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais:

João Marochio e

Ana Elizabete Filipin Marochio.

À minha orientadora Nádia.

Ao grupo de catálise. Em especial Clarice e Valmir, pelo auxílio na pesquisa.

Ao Prof. José Maria Correa Bueno e Rômulo do DEQ/UFSCar pelas análises de área metálica.

Ao Prof. Martin Schmal, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pelas análises de DRS.

À Capes, pelo financiamento da bolsa de mestrado.

**EFEITOS DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES  
Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE CATALÍTICA NA  
PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DE ETANOL**

**AUTOR: IVAN JEFFERSON MAROCHIO**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES  
MACHADO**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 10 de setembro de 1999.

**RESUMO**

Neste trabalho procurou-se avaliar a influência do método de preparação de catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na geração da interação cobre-suporte, bem como a eficiência dessa interação na reação de reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram preparados por três métodos: impregnação úmida, troca iônica e precipitação. Para cada método foram utilizados os suportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras preparadas foram caracterizadas por análise elementar de absorção atômica, área superficial total específica (BET), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), redução à temperatura programada (TPR) e área metálica de cobre por decomposição de N<sub>2</sub>O. As análises de TPR indicaram a presença da interação em todos os catalisadores. Apresentaram diferentes porcentagens de redução e perfis, independente do método de preparação e do suporte utilizado. Por DRS, verificou-se que o método de preparação e a influência do suporte geram fases diferenciadas, bem como suas quantidades. Os máximos de absorção em torno de 360 nm nos catalisadores que contêm alumina evidenciam a presença de grupos

(Cu – O – Cu)<sub>n</sub>. Para os catalisadores binários com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ternários, a banda máxima em torno de 444 nm, mostra forte interação Cu-Nb e as bandas acima de 800 nm sugerem a presença de espécies octaédricas altamente distorcidas NbO<sub>6</sub> com ligações Nb=O responsáveis pelos sítios ácidos de Lewis bem como NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> com ligações Nb – O levemente distorcidas responsáveis pelos sítios ácidos de Brønsted. As análises de área metálica evidenciaram o efeito SMSI nos catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> independente do método de preparação. A importância da interação como responsável pela geração do sítio ativo foi comprovada pelo teste catalítico realizado. Foi utilizada a reação de reforma a vapor do etanol e verificou-se que, independente do método de preparação ou da presença de alumina, os catalisadores com menor teor de cobre são mais ativos. Os catalisadores preparados pelo método de troca iônica são os que mais convertem o etanol em relação aos diferentes suportes, principalmente aqueles que contém Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostrando a importância da interação cobre-nióbio na conversão, pois nesses catalisadores ocorre maior dispersão do cobre sobre a superfície do suporte promovendo maior exposição do sítios onde ocorre a interação e a conversão. Maior seletividade e rendimento foram encontrados nos catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados por impregnação.

**EFFECTS OF PREPARATION METHODS OF Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS:  
CHARACTERIZATION AND CATALYTIC REACTIVITY IN THE H<sub>2</sub>  
PRODUCTION FROM ETHANOL**

**AUTHOR: IVAN JEFFERSON MAROCHIO**

**SUPERVISOR: PROF. Dr. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES  
MACHADO**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá ;  
Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on  
10<sup>th</sup> September 1999.

**ABSTRACT**

In this work it was tried to evaluate the influence of the preparation method of Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the generation of the copper-support interaction as well as the efficiency of that interaction in the ethanol steam reforming reaction. The catalysts were prepared by three methods: recipient wet impregnation, ion exchange and precipitation. For each method the supports Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used. The prepared samples were characterized by elementary analysis of atomic absorption, specific total superficial area (BET), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), temperature programmed reduction (TPR) and metallic area of copper by N<sub>2</sub>O decomposition. The TPR analysis indicated the presence of the interaction in all the catalysts. They presented different reduction percentages and profiles, independent of the preparation method and support. By DRS, it was verified that the preparation method and the influence of the support generate differentiated phases, as well as their amounts. The absorption maxima around 360 nm in the catalysts that contain alumina evidence the presence of (Cu–O–Cu)<sub>n</sub> clusters. For the

binary catalysts with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and ternary, the maximum band around 444 nm, shows strong Cu-Nb interaction and the bands above 800 nm suggest the presence of highly distorted  $\text{NbO}_6$  octahedra with Nb=O bonds responsible for the Lewis acid sites as well as slightly distorted  $\text{NbO}_7$  and  $\text{NbO}_8$  octahedra with Nb – O bonds responsible for the Brönsted acid sites. The analyses of metallic area evidenced SMSI effect in the Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalysts independent of the preparation method. The importance of the interaction as responsible for the generation of the active sites was checked by the catalytic test. The reaction used was the ethanol steam reforming and it was verified that independent of the preparation method or the alumina presence, the catalysts with smaller copper amount are more actives. The catalysts prepared by the ion exchange method are the ones that more convert the ethanol in relation to the different supports, mainly those that contain  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  showing the importance of the copper-niobia interaction in the conversion, because in those catalysts a larger dispersion of the copper on the surface of the support occurs, promoting larger exposition of the sites where the interaction and conversion take place. The largest selectivity and yield were found in the Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalysts prepared by wet impregnation.

## ÍNDICE DE TEXTO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>03</b>
2.1 – Preparação de Catalisadores.....	03
2.2 – Caracterização Física e Química dos Catalisadores.....	13
2.3 – Reações Catalíticas Envolvendo Etanol.....	23
2.4 – Interação Metal – Suporte.....	33
2.5 – Reações de Reforma a Vapor do Metanol .....	34
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
3.1 – Preparação de Catalisadores.....	38
3.1.1 – <i>Preparação dos suportes</i> .....	38
3.1.2 – <i>Método de impregnação</i> .....	39
3.1.3 – <i>Método de precipitação</i> .....	39
3.1.4 – <i>Método de troca iônica</i> .....	39
3.1.5 – <i>Identificação dos catalisadores</i> .....	40
3.2 – Caracterização Física e Química dos Catalisadores.....	40
3.2.1 – <i>Espectrofotometria de absorção atômica</i> .....	40
3.2.2 – <i>Área superficial específica total (BET)</i> .....	41
3.2.3 – <i>Redução à temperatura programada (TPR)</i> .....	41
3.2.4 – <i>Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)</i> .....	42
3.2.5 – <i>Área superficial metálica de Cobre</i> .....	45
3.3 – Análise da Performance Catalítica Através de Teste Reacional para Reforma a Vapor do Etanol.....	46

<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 – Espectrofotometria de Absorção Atômica.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 – Área Superficial Específica Total (BET).....</b>	<b>50</b>
<b>4.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR).....</b>	<b>52</b>
<i>4.3.1 – Perfis de redução à temperatura programada: influência do método método de preparação.....</i>	<i>54</i>
<i>4.3.2 – Perfis de redução à temperatura programada: influência do suporte.....</i>	<i>57</i>
<i>4.3.3 – Consumo total de H<sub>2</sub>: influência do método de preparação e suporte.....</i>	<i>61</i>
<b>4.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....</b>	<b>64</b>
<b>4.5 – Área Superficial Metálica de Cobre.....</b>	<b>76</b>
<b>4.6 – Análise da Performance Catalítica Através de Teste Reacional para Reforma a Vapor do Etanol.....</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO 5– CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>5.1 – Conclusões.....</b>	<b>86</b>
<b>5.2 – Sugestões.....</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 6 – BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO A – Exemplo de cálculo de redução à temperatura programada.....</b>	<b>96</b>
<b>ANEXO B – Procedimento para o cálculo da área superficial metálica de Cu.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO C – Ajuste das condições de operação da unidade de teste catalítico.....</b>	<b>98</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1(a)	- A acidez superficial de Lewis presente em catalisadores suportados de nióbio.....	04
Figura 2.1.1(b)	- A acidez superficial de Brønsted presente em catalisadores suportados de nióbio.....	05
Figura 2.1.2	- Solubilidade de oxalato de nióbio em solução aquosa de ácido oxálico.....	07
Figura 2.1.3	- Proposta de estruturas de complexo nióbio em solução de ácido oxálico.....	08
Figura 2.1.4	- Proposta para unidades de estruturas de Nb aglomerada para catalisadores Nb/SiO <sub>2</sub> e Nb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnados.....	09
Figura 2.2.1	Estrutura de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
Figura 2.2.2	- DRX de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinado a várias temperaturas.....	16
Figura 2.2.3	- Espectro de DRS para catalisadores Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	21
Figura 2.2.4	- Espectro no UV – VIS de (a) [(MX <sub>2</sub> DIPN <sub>2</sub> )Cu <sup>I</sup> <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> 3, (b)[(MX <sub>2</sub> DIPN <sub>2</sub> )Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> (μ-OMe) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> 5, (c) [(MX <sub>2</sub> DIPN <sub>2</sub> )Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> (m-Cl) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> 4.....	23
Figura 2.3.1	- Modelos de estrutura para quatro diferentes dímeros de Nb sobre SiO <sub>2</sub> .....	25
Figura 2.3.2	- Esquema da reação de desidratação de etanol.....	26
Figura 2.3.3	- Esquema da reação de monômeros Nb sobre sílica.....	27
Figura 2.3.4	- Etapas chaves da reação em fase gasosa do etanol sobre monômeros Nb.....	28
Figura 3.2.4.1	- A aproximação de SKM em DRS.....	43
Figura 3.3.1	- Unidade de reação catalítica.....	48
Figura 4.3.1	- Perfil de redução por TPR de CuO puro; valores de temperatura em Kelvin.....	53
Figura 4.3.1.1	- Perfis de redução à temperatura programada para catalisador com o suporte Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	54
Figura 4.3.1.2	- Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores com o suporte Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55

Figura 4.3.1.3	- Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores com o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	57
Figura 4.3.2.1	- Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores preparados pelo método de impregnação.....	58
Figura 4.3.2.2	- Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores preparados pelo método de troca iônica.....	59
Figura 4.3.2.3	- Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores preparados pelo método de precipitação.....	60
Figura 4.4.1	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	64
Figura 4.4.2	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ..	65
Figura 4.4.3	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparado por impregnação úmida.....	67
Figura 4.4.4	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação úmida.....	68
Figura 4.4.5	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação úmida.....	68
Figura 4.4.6	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparado por troca iônica.....	70
Figura 4.4.7	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por troca iônica.....	70
Figura 4.4.8	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por troca iônica.....	71
Figura 4.4.9	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparado por precipitação.....	72
Figura 4.4.10	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por precipitação.....	73
Figura 4.4.11	- Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por troca iônica.....	73
Figura 4.6.1	- Conversão total em função do catalisador.....	81
Figura 4.6.2	- Conversão em $\text{H}_2$ em função do catalisador.....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	- Demanda de H <sub>2</sub> nos EUA (em bilhões de ft <sup>3</sup> ).....	01
Tabela 2.1.1	- Complexos de nióbio formados a diferentes pHs.....	08
Tabela 2.2.1	- Área Superficial do ácido nióbico em função do tratamento térmico.....	15
Tabela 2.2.2	- Influência da temperatura de calcinação na área superficial de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	16
Tabela 2.2.3	- Área metálica de cobre obtido por redução de CuO.....	19
Tabela 2.3.1	- Seletividade para a reforma do etanol para vários catalisadores.....	24
Tabela 2.3.2	- Frações molares de produtos a várias temperaturas para $\alpha$ e $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
Tabela 2.3.3	- Reforma a vapor do etanol sobre vários catalisadores de Co.....	30
Tabela 2.3.4	- Conversão de etanol e seletividade para catalisadores Cu/Ni.....	31
Tabela 2.3.5	- Resultado dos testes catalíticos de reforma do etanol.....	33
Tabela 2.5.1	- Resultado dos testes catalíticos de reforma do metanol.....	36
Tabela 4.1.1	- Composição de Cu e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nos catalisadores.....	49
Tabela 4.2.1	- Área superficial específica total dos catalisadores e suportes.....	50
Tabela 4.3.3.1	- Resultados da redução à temperatura programada: consumo de H <sub>2</sub> e porcentagem de redução.....	62
Tabela 4.4.1	- Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os óxidos suportes.....	66
Tabela 4.4.2	- Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os catalisadores preparados por impregnação úmida.....	69
Tabela 4.4.3	- Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os catalisadores preparados por troca iônica.....	71
Tabela 4.4.4	- Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os catalisadores preparados por precipitação.....	74
Tabela 4.5.1	- Resultados das análises de área metálica superficial de Cu.....	77
Tabela 4.6.1	- Resultados do teste catalítico: conversão total e em H <sub>2</sub> .....	80

Tabela 4.6.2	- Resultados do teste catalítico: rendimento e seletividade.....	82
Tabela 4.6.3	- Frequência de Turnover (TOF) em relação a etanol consumido e produção de H <sub>2</sub> .....	83

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Hidrogênio tem um grande potencial de se tornar a maior fonte de energia no futuro, estando ultimamente em estudos com grande interesse na sua utilização em células de combustível. Hidrogênio molecular é um combustível limpo que pela sua combustão não produz gases tóxicos. Por este fato, alternativas catalíticas para a produção de hidrogênio são cada vez mais procuradas e estudadas. Hidrogênio oferece potencialmente uma contribuição não poluente ao meio ambiente, eficiência e custo atrativo para a demanda de energia. O uso de H<sub>2</sub> como combustível oferece uma importante redução na emissão de NO<sub>x</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, quando nenhum combustível fóssil é usado para a sua produção. Hoje em dia há contínuas pesquisas sobre fotocatalise, eletrólise e processos térmicos para a produção de H<sub>2</sub> e soluções alternativas para sua produção são uma importante oportunidade para a comunidade científica que estuda processos catalíticos heterogêneos.

Hidrogênio é uma importante matéria prima para a indústria química, de alimentos e refinaria. ARMOR (1999), relata que alguns projetos para a demanda de H<sub>2</sub> aumentará de 10 a 15% por ano nos próximos cinco anos (veja Tabela 1.1). Refinarias e companhias químicas usam H<sub>2</sub> para a produção de produtos químicos na química fina ou comum como toluenodiamina, peróxido de hidrogênio, NH<sub>3</sub>, hidrogenações específicas, farmacêutica e aplicações para gás de síntese (metanol e produção de álcoois superiores).

**Tabela 1.1 – Demanda de H<sub>2</sub> nos EUA (em bilhões de ft<sup>3</sup>). ARMOR (1999)**

<b>Mercado</b>	<b>1994</b>	<b>2000</b>
<b>Processo químico</b>	82	128
<b>Eletrônica</b>	9	15
<b>Processamento de alimentos</b>	4	5
<b>Manufatura de metais</b>	3	4
<b>Outros mercados</b>	13	17
<b>Total</b>	111	169

Os diversos tipos de matéria prima para a produção mundial de H<sub>2</sub> são o gás natural, metanol, petróleo, carvão e eletrólise. No futuro da economia industrial, baseada em diversas matérias primas para combustível, pode também ser vantajoso a produção de hidrogênio a partir de etanol. Este álcool é produzido a partir do processo de fermentação do caldo da cana-de-açúcar, matéria prima renovável que no Brasil tem-se as maiores produções mundiais. O uso de etanol para a produção de H<sub>2</sub>, ao invés de hidrocarbonetos, justifica-se pela abundância da matéria prima no Brasil e por ser uma fonte renovável.

Reforma a vapor é uma tecnologia já estabelecida, mas ainda há muito campo para novas descobertas tecnológicas. Há um grande número de emergentes e atrativas aproximações para a produção de H<sub>2</sub>.

Ultimamente, a rota para a escolha de uma tecnologia para a produção de H<sub>2</sub> está, não somente em função do avanço tecnológico, mas também da economia, do meio ambiente e da demanda de mercado.

A produção do hidrogênio pelo processo de reforma catalítica do etanol ou metanol, depende do catalisador, entre outros fatores. O hidrogênio produzido hoje, utiliza como matéria prima na alimentação o metanol, mas mediante pequenas alterações do projeto e troca de catalisador, pode-se obter uma produção viável de hidrogênio a partir do etanol. O uso desta tecnologia em células de combustível também potencializa o interesse que, para o mercado brasileiro, é uma alternativa atraente, visto que o álcool de interesse é produzido a partir da cana-de-açúcar.

A reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio através de uma reação catalítica heterogênea, além de ter uma solução reagente com baixo custo, produz hidrogênio livre de poluentes. Um dos processos de produção de hidrogênio é realizado hoje pelo catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através da reforma do metanol. Recentemente o uso do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tem sido estudado em vários tipos de reações de oxidação, desidrogenação oxidativa, metátese, hidrogenação, etc. Este óxido tem sido alvo de muitos trabalhos de caracterizações usando diferentes metais suportados devido a suas propriedades semicondutoras e catalíticas.

Devido à grande participação que o pentóxido de nióbio tem tido em estudos de processos catalíticos, bem como a evidência de que ele gera propriedades peculiares, foram investigados três métodos de preparação de catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto por propriedades físicas e químicas, quanto por sua performance catalítica na reforma a vapor do etanol para a produção de H<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - Preparação de Catalisadores

Muitos catalisadores utilizados comumente hoje consistem de pequenos cristalitos metálicos dispersos em uma alta área superficial denominado suporte. Vários métodos de preparação de catalisadores têm sido propostos por diversos autores. Estes métodos podem ter muitas variações segundo o tipo de suporte, solução do metal a ser depositado e, como é feita a deposição e posterior tratamento. As diferentes formas de contato entre o metal e o suporte advém das características de cada método. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados depende da estrutura física e química dos componentes ativos, bem como dos diferentes métodos de preparação os quais influenciam drasticamente nas propriedades catalíticas. A dispersão do metal no suporte é freqüentemente um fator importante, este também sendo dependente do método de preparação.

VAN DEN BERG e RIJNTEN (1983) estudando as etapas de impregnação e secagem de catalisadores, observou que para baixas quantidades de metal requeridas no suporte, a impregnação úmida é a mais aplicada e, para altas quantidades, o método de impregnação seca é a mais desejada.

OHLWEILER (1973) relatou que o óxido de nióbio (V),  $Nb_2O_5$ , pode ser preparado, como um pó branco, por desidratação de ácido nióbico. É insolúvel em água e comporta-se como um composto anfótero, embora o caráter ácido seja muito fraco. O ácido nióbico é o pentóxido de nióbio hidratado ( $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ ) que contém uma quantidade variável de água. É solúvel tanto em álcalis cáusticos como em ácidos fortes. Todavia, comporta-se como um ácido extremamente fraco e forma facilmente dispersões coloidais.

JEHNG e WACHS (1990) prepararam catalisadores de  $Nb_2O_5$  em vários suportes como  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  e  $MgO$ . Os quatro primeiros foram pelo método de impregnação úmida com solução de oxalato de nióbio/ácido oxálico. O suporte  $MgO$ ,

sensível à água, exigiu o uso da solução de etóxido de nióbio/propanol sob atmosfera de nitrogênio para a preparação do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ . A fase superficial do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre o suporte onde é depositado, é formada pela reação de um precursor viável, isto é, solução que contém o óxido com a hidroxila superficial do suporte. Todas as amostras foram secas à temperatura de 110-120°C e calcinadas a 450/500°C. A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentava área BET de 180  $\text{m}^2/\text{g}$  e os outros suportes:  $\text{TiO}_2$  (50  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\text{ZrO}_2$  (39  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\text{SiO}_2$  (275  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e  $\text{MgO}$  (80  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Os autores relataram que diferentes quantidades de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositados no suporte e variação no pH da solução de impregnação, resultam em diferentes espécies de coordenação. A estrutura molecular da fase superficial do pentóxido de nióbio presente nos catalisadores preparados sob condição ambiente, onde misturas adsorvidas estão presentes, é controlada pelo pH do sistema. Superfície básica resulta na formação de grupos  $\text{NbO}_6$  altamente distorcidos e, superfície ácida, resulta na formação de grupos  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  levemente distorcidos. Grupos  $\text{NbO}_6$  octaédricos altamente distorcidos possuem ligações  $\text{Nb}=\text{O}$  que são associados aos sítios ácidos de Lewis. Os outros grupos possuem apenas ligações  $\text{Nb}-\text{O}$  que são associados com sítios ácidos de Brönsted. Neste contexto, as diferentes quantidades destes grupos influencia nas quantidades de sítios ácidos de Lewis e Brönsted na superfície dos catalisadores, especialmente quando suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Essa influência está demonstrada nas Figuras 2.1.1(a) e 2.1.1(b).

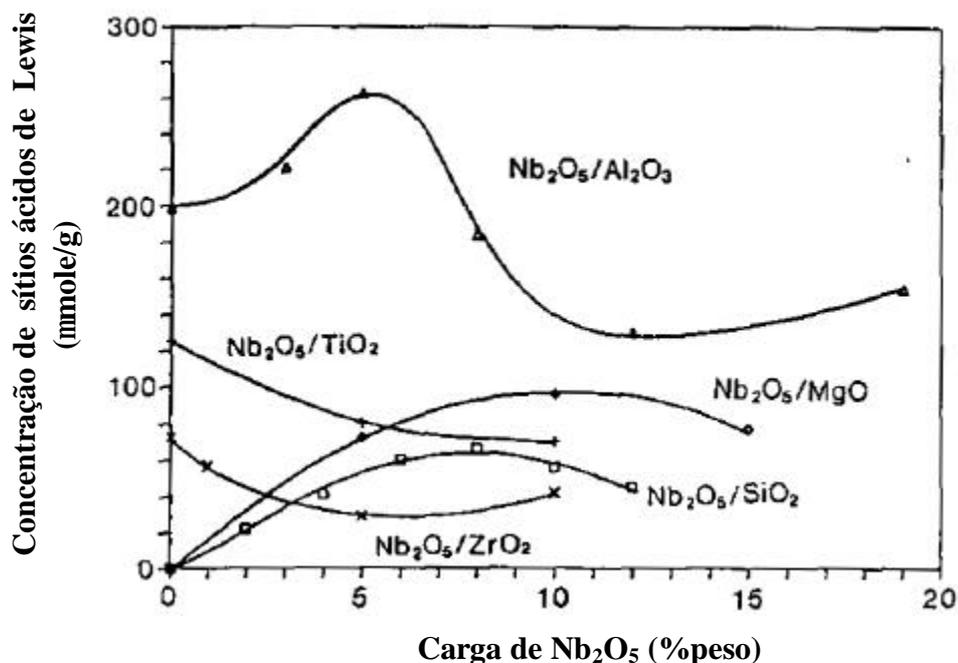


Figura 2.1.1( a) – A acidez superficial de Lewis presente em catalisadores suportados de nióbio. JEHN e WACHS (1990)

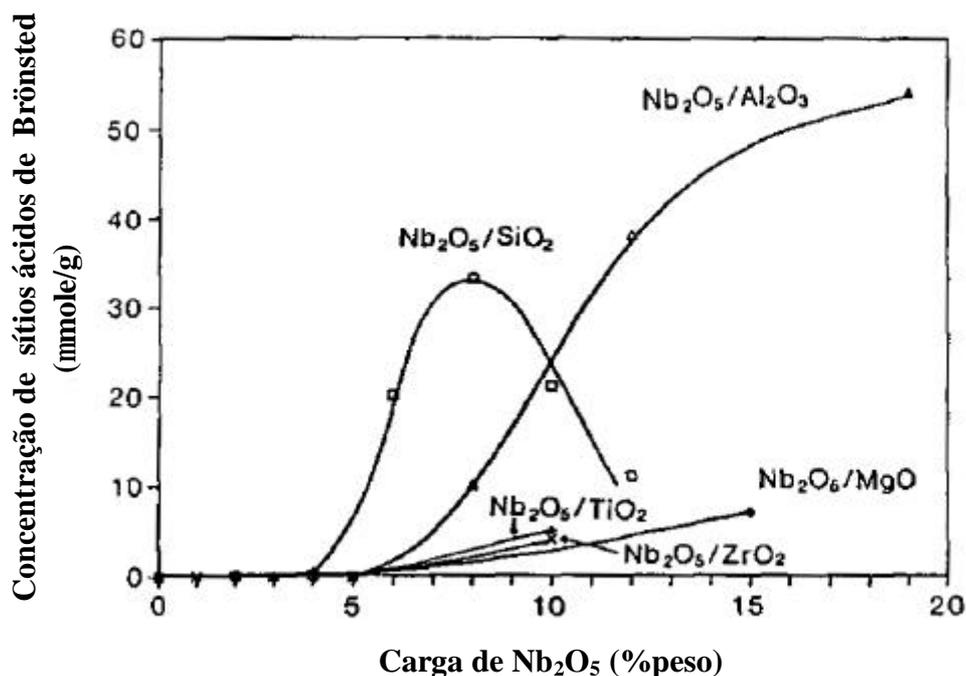


Figura 2.1.1(b) – A acidez superficial de Brønsted presente em catalisadores suportados de nióbio. JEHN e WACHS (1990)

DATKA *et al.* (1992) complementaram o trabalho de JEHN e WACHS, (1990), relatando que o suporte alumina não possui sítios ácidos de Brønsted, mas contém fortes sítios ácidos de Lewis. A adição de nióbia na superfície da alumina afeta as características dos sítios ácidos de Lewis e também cria novos sítios ácidos de Brønsted à grandes quantidades de nióbio. O interessante é que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro não possui nenhum dos dois tipos de sítios, revelando que a alumina é essencial para a criação dos mesmos.

PAULIS *et al.* (1999) prepararam Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pela solução precursora de NbCl<sub>5</sub> dissolvida em etanol. Amônia seca foi passada através da solução etanólica para deslocar o cloreto formando cloreto de amônio precipitado. A solução de etóxido de nióbio resultante foi, então, filtrada para a retirada do cloreto de amônio precipitado. A amônia em excesso foi retirada da solução por passagem de Ar através da mesma. Foram realizados vários tipos de hidrólise. A adição de solução etanólica e ácido nítrico foi usada para hidrólise ácida, hidróxido de amônio para a básica e água DDI (destilada e deionizada) para a hidrólise neutra e, assim, obteve-se o óxido de interesse. Diferentes razões molares de H<sub>2</sub>O e Nb foram estudadas para verificar a influência nas propriedades estruturais de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Depois da hidrólise, a solução tornou-se um gel ou um precipitado gelatinoso em poucos

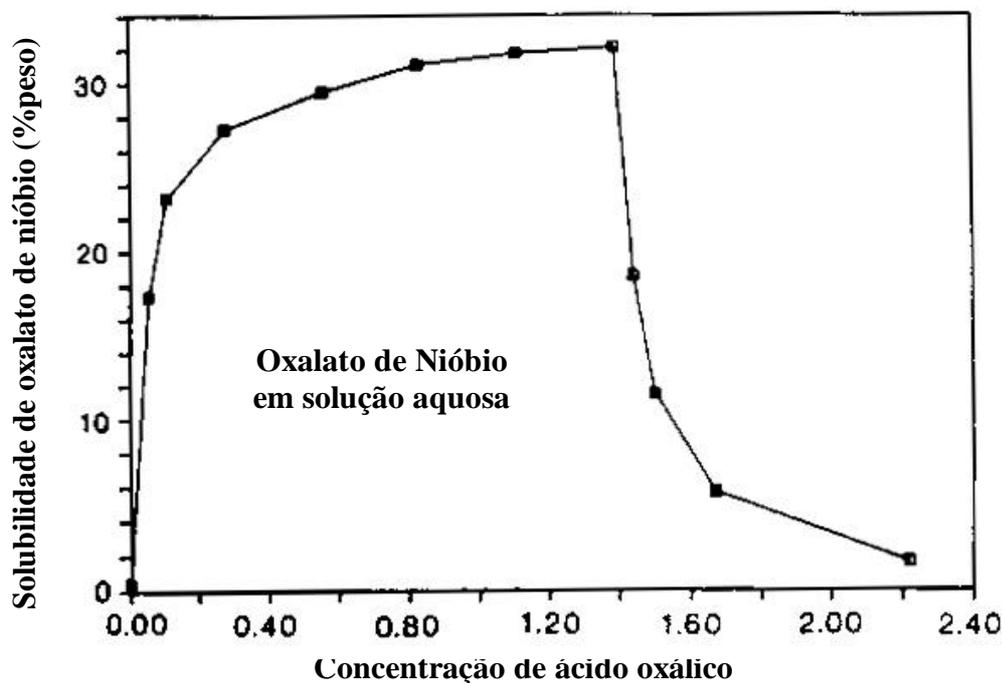
segundos. O precipitado (ou gel) foi colocado em repouso à temperatura ambiente por 24 horas. O sólido filtrado foi, então, seco a 340 K por 1 hora à pressão atmosférica e mais 1 hora sob vácuo. Finalmente, o sólido seco foi calcinado em ar por 2 horas a 773 K. Sob as mesmas condições experimentais, obteve-se valores pouco reprodutivos para a área superficial indicando que o pH de hidrólise não influencia nas propriedades estruturais. Isto foi confirmado por análises de DRX. Contudo, o aumento da temperatura de calcinação causou uma diminuição da área superficial. Além disso, realizaram a calcinação a 773 K de ácido nióbio comercial (HY-340 CBMM) produzindo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com área superficial total de 33 m<sup>2</sup>/g.

TANAKA *et al.* (1993) prepararam óxido de nióbio altamente disperso sobre sílica pelo método adsorção em equilíbrio. A sílica foi adicionada a uma solução de ácido nióbio com pH controlado contendo ácido oxálico a diferentes pHs por 20 horas a 298 K, seguida de filtração e calcinação em ar seco a 773 K por 5 horas. O pH foi ajustado por adição de solução de amônia. Outro tipo de catalisador foi preparado para comparação por evaporação usando solução de ácido nióbio dissolvido em ácido oxálico 0,1 mol/L. Para o primeiro método, monômeros tetraédricos NbO<sub>4</sub> estão preferencialmente presentes. Já para o segundo método, oligômeros tetraédricos NbO<sub>4</sub> são dominantes.

A presença de ácido oxálico solubiliza e estabiliza o óxido de nióbio em solução aquosa formando espécies iônicas de oxalato de nióbio como NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup>, NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-</sup> e NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Estas estruturas foram propostas por JEHNG e WACHS, (1991), os quais demonstraram também que o equilíbrio entre eles depende do pH de solução, da concentração de ácido oxálico e da concentração de nióbio. A concentração de ácido oxálico controla a formação destas espécies iônicas. A solubilidade do oxalato de nióbio em solução aquosa é baixa, mas pode ser drasticamente aumentada com a adição de ácido oxálico. A curva de solubilidade do oxalato de nióbio em solução aquosa está demonstrada na Figura 2.1.2.

MAURER *et al.* (1993) investigaram a estrutura e acidez de aerogéis de nióbio, nióbio/sílica e nióbio/titânio. A preparação de aerogéis de nióbio/sílica foi basicamente uma síntese sol-gel com um alcóxido de metal como precursor e posterior adição de água deionizada e ácido nítrico usados para a hidrólise e condensação. Para uma quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida no gel de 25% em peso foi verificado que este valor não é suficiente para alterar a área superficial total da sílica, mas que resulta em sítios ácidos superficiais pelo qual são responsáveis as espécies NbO<sub>4</sub> com ligações Nb=O, NbO<sub>6</sub> octaédro altamente

distorcido com ligações Nb=O e NbO<sub>6</sub> octaédrico levemente distorcido também com ligações Nb=O. Este método, então, mostra ser eficiente para a produção de sítios ácidos de Lewis bem como de Brönsted.



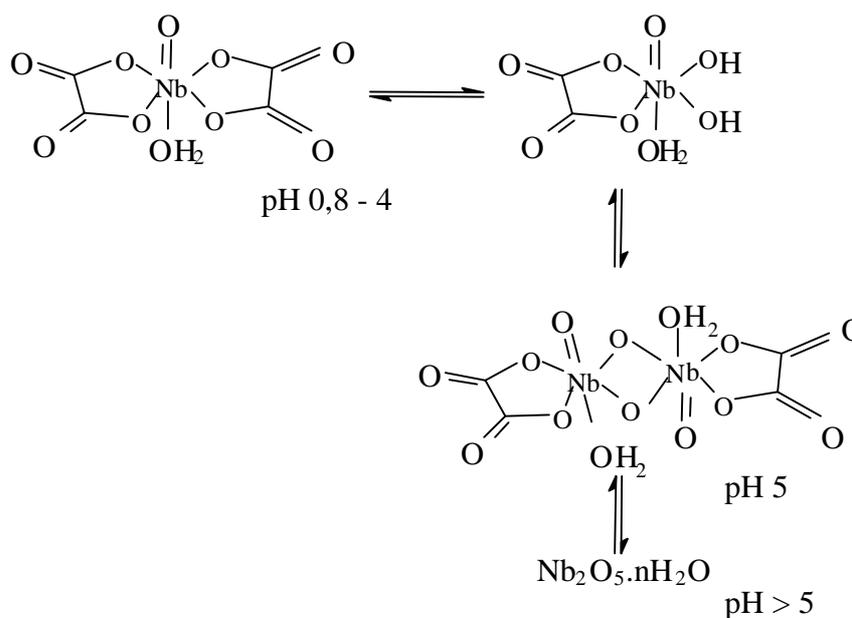
**Figura 2.1.2 – Solubilidade de oxalato de nióbio em solução aquosa de ácido oxálico. JEONG e WACHS (1991)**

YOSHIDA *et al.* (1996) estudaram o controle da estrutura de espécies de óxido de nióbio sobre sílica pelo método da adsorção em equilíbrio. Consistiu em dissolver ácido nióbico (CBMM) em solução de ácido oxálico 0,5 mol/L. O pH inicial foi de 0,8 (uma amostra) e variado para cada amostra de 1 a 5 por adição de amônia aquosa. A amostra de pH 1 foi reajustada a pH 0,8 por adição de ácido oxálico. A sílica foi impregnada com as soluções por agitação em recipiente adequado durante 24 horas à temperatura ambiente seguida de filtração, secagem a 343 K e calcinação em corrente de ar seco a 773 K por 5 horas. No total, obteve-se 7 amostras nas quais verificaram-se que os complexos formados em maior quantidade em solução são três, apresentados na Tabela 2.1.1. Sob estes aspectos, o estudo revelou que: (1) a quantidade de espécies de óxido de nióbio sobre sílica é proporcionalmente controlada pelo ajuste da concentração da solução de impregnação; (2) a maior parte de espécies monoméricas tetraédricas dispersas de óxido de nióbio é obtida na solução de pH 0,8.

**Tabela 2.1.1 – Complexos de nióbio formados a diferentes pHs. YOSHIDA *et al.* (1996)**

PH	Complexo
0,8 – 4,0	$\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$
5,0	$[\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$
>5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

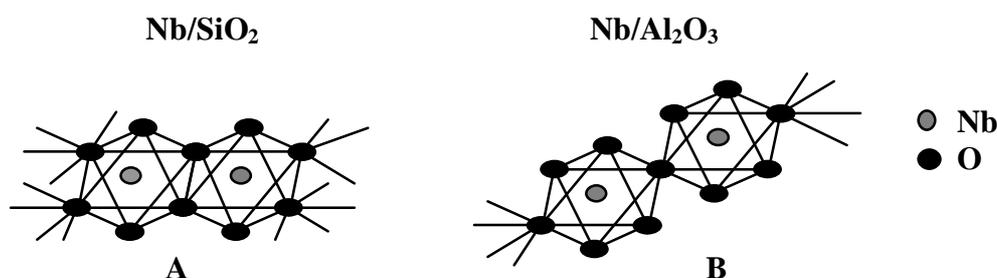
Com base nestes complexos a diferentes pHs de solução e conclusões obtidas por JEHNIG e WACHS, (1991), esses autores propuseram as estruturas complexadas que estão demonstradas na Figura 2.1.3.



**Figura 2.1.3 – Estruturas de complexo nióbio em solução de ácido oxálico. YOSHIDA *et al.* (1996)**

ICHIKUNI *et al.* (1996) prepararam óxidos de nióbio suportados em sílica para estudar a estrutura superficial dos compostos e suas propriedades catalíticas. O método de preparação foi via complexo superficial que foi obtido pela reação entre  $\text{Nb}(\text{h}^3 - \text{C}_3\text{H}_5)_4$  e a superfície de grupos OH da  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 200; pré-tratado a 673 K). Foi obtido uma

estrutura agregada conforme demonstrado na Figura 2.1.4(A). O autor, comparando com os seus resultados, relata que também há uma tendência para aglomeração de espécies Nb em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quando um compartilhamento de vértice oligomérico octaédrico é obtido, como mostra a Figura 2.1.4(B).



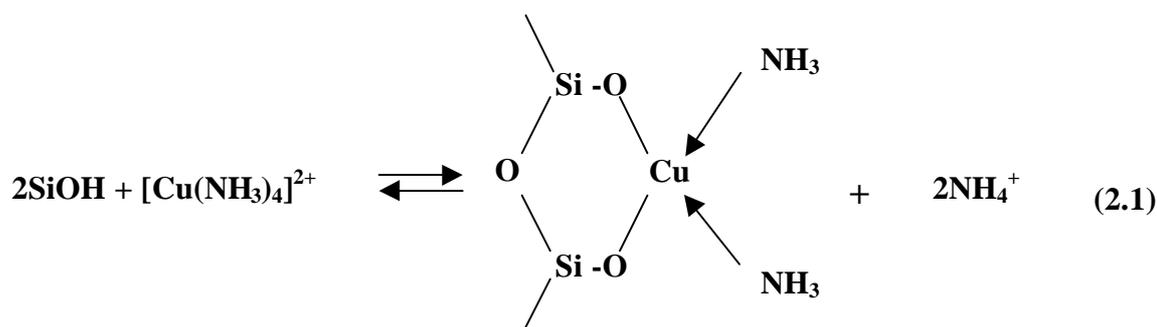
**Figura 2.1.4—Proposta para unidades de estruturas de Nb aglomerada para catalisadores Nb/SiO<sub>2</sub> e Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados. ICHIKUNI *et al.* (1996)**

A exata natureza da interação entre muitos óxidos metálicos e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ainda não é claramente entendido. Por este fato, XIA *et al.*, (1999), realizaram estudos de modelos para a interação superficial de óxidos metálicos suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O termo monocamada tem sido usado freqüentemente para descrever a dispersão de óxidos metálicos suportados, especialmente quando sua carga no suporte é baixa. Isto pode ser o caso de amostras preparadas por troca iônica e impregnação úmida. Os autores usaram uma aproximação de modelo de agrupamento, freqüentemente usado nos cálculos de orbital molecular e ligações da superfície sólida. Estudos de difração de nêutrons, indicaram que a superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  consiste de planos (110) e (100) com áreas de  $\sim 40$  e  $\sim 8\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente e nenhum traço do plano (111) foi encontrado. Os estudos revelaram que, para baixas quantidades de  $\text{Cu}^{2+}$ , esses cátions metálicos preferem sítios octaédricos quando disperso na superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Em outras palavras, os sítios octaédricos são mais favoráveis que os sítios tetraédricos do ponto de vista da energia de ligação total. Os estudos também revelaram que a influência do ânion oxigênio é muito pronunciada na dispersão do  $\text{Cu}^{2+}$ .

BENESI e CURTIS (1968) descreveram o método de troca iônica e prepararam catalisadores que continham metais altamente dispersos sobre o suporte. Foram catalisadores preparados com platina suportados em sílica gel. A etapa chave consistiu em

fixar o cátion metálico através da troca com íons da superfície do suporte. Foi utilizado uma solução de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  0,001 mol/L onde foi adicionada a sílica gel e o pH elevado por um volume apropriado da solução básica.

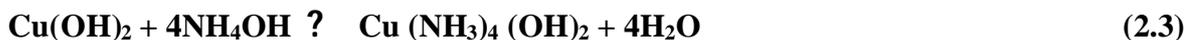
KOHLER *et al.* (1987) utilizaram o método de troca iônica para depositar cobre em sílica. A quantidade e natureza das diferentes espécies dependeu da quantidade de cobre e condições de preparação. A troca iônica impõe um limite pelo número de sítios da sílica e a concentração do sal de cobre. A troca dos íons está demonstrada pela equação (2.1). Quinze gramas de sílica seca foram adicionadas à solução de nitrato de cobre e agitada à temperatura ambiente com posterior adição periódica de amônia concentrada, mantendo-se o pH em equilíbrio até um valor desejado. A suspensão então foi filtrada, re-suspensa em 300 ml de água destilada e agitada por 20 minutos. Este procedimento foi normalmente repetido por 4 vezes até o pH da última solução de lavagem estar neutro. O bolo de catalisador obtido da última filtração foi então transferido para um evaporador, seco por 16 horas a 383 K e calcinado em ar a 773 K por 5 horas.



O catalisador final foi significativamente afetado pelo equilíbrio e lavagem. Experimentos iniciais realizados por outros autores com pH da solução de nitrato de cobre em torno de 4 e posterior adição de amônia até pH 11, resultou essencialmente de cobre presente na forma da espécie  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . A cor azul intenso da solução confirmou essa presença. Um estudo mais completo verificou que, para  $\text{pH} > 10$  da solução onde se está adicionando amônia, a deposição de cobre sobre a sílica permanece constante. Em outras palavras, não há mais troca iônica. No que se refere à solução, desde a mistura dos componentes onde o pH está em torno de 4 e a elevação do pH até 11, nitrato de cobre é convertido a hidróxido de cobre a pH 7, equação (2.2). O hidróxido insolúvel é então precipitado na solução.



A adição de mais amônia resulta na formação de um composto complexo tetramínico solúvel de cor azul escuro, equação (2.3).



Além disso, se o catalisador é lavado em solução com pH abaixo de 11, parte substancial do complexo de cobre será convertido em hidróxido de cobre insolúvel. O sólido resultante, então, conterá ambas as espécies, de troca iônica e o precipitado  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Subseqüente secagem e calcinação resultará em cristalitos de  $\text{CuO}$ . Isto tem sido observado em catalisadores  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  e  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

SANDOVAL e BELL (1993) também realizaram troca iônica utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e sílica gel como suporte. Uma solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,21 mol/L contendo 30 g de sílica gel foi agitada e o pH elevado até 11 por adição de solução de hidróxido de amônio. A troca dos íons  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  foi realizada com grupos silanóis da sílica a 298 K. Após a troca, o material foi seco a 383 K por 16 horas e calcinado em ar a 773 K.

A troca iônica, como um método de preparo de catalisadores, proporciona um contato mais íntimo entre o metal e o suporte. ELEUTÉRIO *et al.*, (1998) utilizaram o mesmo procedimento descrito por BENESI e CURTIS, (1968), para preparar catalisadores  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o objetivo de estudar os efeitos do método de preparação e comparar com o método de impregnação úmida com adição de lítio. Cinco gramas de suporte foram continuamente agitado em solução aquosa contendo  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . O pH da solução foi elevado até 10 por adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 N). A mistura foi vigorosamente agitada durante 4 horas, seguida por filtração e lavagem com água deionizada. O sólido resultante foi seco a 120°C por 16 horas e calcinado a 500°C por 2 horas. Para estudar o efeito da temperatura de calcinação, uma amostra do catalisador também foi calcinado a 300°C. Verificou-se que a adição de lítio não variou a estrutura superficial do suporte. Depois da calcinação, o precursor superficial presente sobre  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparados pelo método de troca iônica, é óxido de platina, concordando com KOHLER *et al.*, (1987) que afirmaram que pela lavagem do catalisador com o pH abaixo de 10, o material resultante é o óxido do metal.

Pelo mesmo método de troca iônica e utilizando o mesmo sal do metal a ser depositado sobre o suporte e solução base para a elevação do pH, PASSOS *et al.*, (1998),

estudaram o efeito do método de preparação sobre as propriedades de catalisadores a base de platina, alumina e nióbio (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Também prepararam catalisadores Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por impregnação úmida utilizando H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> como solução do sal metálico a ser impregnado no suporte, seguido de secagem a 393 K por 16 horas e calcinação em ar a 773 K por 2 horas. O suporte pentóxido de nióbio (área BET=65 m<sup>2</sup>/g) foi obtido por calcinação de ácido nióbico (CBMM – HY 340) a 773 K por 2 horas. O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado por impregnação úmida sobre alumina em pó (área BET=200 m<sup>2</sup>/g) com solução de oxalato de nióbio em ácido oxálico (pH=0,5), sendo seco a 393 K por 16 horas e calcinado a 823 K por 16 horas. A quantidade de nióbio foi de 0%, 1%, 5%, 10% e 20% (peso/peso). Platina foi adicionada a esse suporte via impregnação úmida com uma solução aquosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, seguido por secagem a 393 K por 16 horas e calcinação em ar por 803 K. Foi evidenciado que a fração de cobertura de pentóxido de nióbio sobre a alumina alcançou o ponto de saturação em 10%. Os diferentes métodos de preparação resultaram em catalisadores com características diferentes. A presença de cobre “bulk” foi muito maior no catalisador preparado por impregnação úmida, resultando em dois picos no perfil de TPR contra apenas um pico para o preparado por troca iônica. Isto indicou uma maior interação entre o metal e o suporte, podendo também ser uma maior fixação dos cátions Cu<sup>2+</sup> no suporte do catalisador preparado por troca iônica, caracterizando que o efeito SMSI (*strong metal-support interaction*), isto é, forte interação metal suporte, pode ter ocorrido mais pronunciadamente nos catalisadores preparados por troca iônica que os preparados por impregnação. Os catalisadores ternários (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentaram maior estabilidade no teste catalítico comparado aos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este resultado foi consistente com a formação de sítios Brönsted sobre o sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

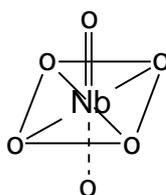
HERMAN *et al.* (1979) prepararam catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando o método de precipitação de sais básicos de nitrato de cobre e zinco. Aproximadamente uma concentração de 1 mol/L dos nitratos foram precipitados ao suporte por adição de solução de carbonato de sódio 1 mol/L a 85/90°C. O pH inicial da solução de aproximadamente 3 foi elevado até pH entre 6,8 e 7,0. O precipitado, então, foi filtrado e lavado com água destilada. As amostras foram secas durante uma noite de 60°C até 100°C e posterior calcinação em ar de 150 a 350°C, com incremento de 50°C a cada 30 min. com a temperatura máxima mantida por 3 horas. Por análises de Raio-X antes da calcinação, ficou evidenciada a presença de três compostos Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e (Cu, Zn)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Após a calcinação, os três compostos resultaram em

um sistema bifásico ZnO hexagonal e CuO tetragonal em relativa abundância. Foi obtido catalisadores com boa pureza e cristalinidade ao Raio-X.

Foi constatado que catalisadores, que podem e são utilizados em diversos processamentos industriais, podem ser preparados por diversas técnicas, desde uma simples impregnação até métodos com características especiais. As soluções precursoras utilizadas na preparação destes catalisadores, bem como condições de preparação, influenciam diretamente na sua estrutura e na sua composição química, promovendo desta forma, um extenso campo para a pesquisa e descoberta de novas rotas para a fabricação de catalisadores aplicados em processamento químico.

## 2.2 - Caracterização Física e Química de Catalisadores

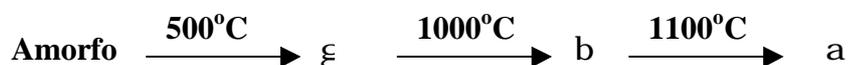
JEHNG e WACHS (1990) estudaram as diferentes propriedades físicas e químicas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> superficial em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Relataram que as propriedades do suporte são altamente influenciadas pela presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Realizaram análises de espectro Raman, que identifica compostos óxidos de nióbio molecular. Com 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a banda Raman (cm<sup>-1</sup>), [980(s), 883(m)], aponta para uma estrutura octaédrica altamente distorcida NbO<sub>6</sub> com ligação Nb=O apresentada na Figura 2.2.1, a qual gera sítios ácidos de Lewis em maior quantidade.



**Figura 2.2.1 – Estrutura de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. JEHNG e WACHS (1990)**

Com respeito à análise quantitativa, o espectro de FT-IR de adsorção de piridina investigou as quantidades relativas dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted já demonstrados nas Figuras 2.1.1(a) e 2.1.1(b).

OHLWEILER (1973) relatou que há o registro de três formas cristalinas de pentóxido de nióbio, mas não concordantes entre vários autores:



A fase- $\alpha$  é monocínica com 14 moléculas na célula unitária e as fases  $\gamma$  e  $\beta$ , são intermediários pobremente cristalinos. O pentóxido de nióbio é insolúvel em água. É reduzido pelo hidrogênio a  $\text{NbO}_2$  a  $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  e, posteriormente, a  $\text{NbO}$  a temperaturas mais altas e mais lentamente. O polimorfismo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gera muitas discussões e informações a respeito da sua estrutura. Não obstante, este composto pode gerar extraordinariamente diferentes propriedades, dependendo do seu estado natural, condições experimentais e natureza do experimento.

PASSOS *et al.* (1998) analisaram os efeitos do método de preparação de catalisadores a base de platina, pentóxido de nióbio e alumina por TPR e DRS, dentre outros. A metodologia para TPR deu-se pela desidratação a 393 K sob corrente de ar antes da redução. Uma mistura de 1,5% de hidrogênio em argônio a uma vazão de 30 ml/min foi passada através da amostra utilizando uma variação programada de temperatura à taxa de 10K/min até 773 K. Por DRS, as amostras foram analisadas à temperatura ambiente em espectrofotômetro Varian modelo Cary 5 UV-VIS-NIR equipado com Acessório de Reflectância Difusa (Harrick). Pelos dados de TPR, os autores observaram que um pico de consumo de hidrogênio em torno de 650 K é atribuído à redução do pentóxido de nióbio. Mostra também, que o catalisador  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado por troca iônica calcinado a 573 K apresentou um consumo mais alto de hidrogênio que o calcinado a 773 K, indicando que nesta temperatura ocorreu redução parcial da platina durante a etapa de calcinação. Isto, provavelmente, foi devido à formação de  $\text{NH}_3$  durante a decomposição do sal de platina  $((\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2)$ . Nas análises de DRS, todos o catalisadores que contém o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram uma banda de extensão de transferência de carga do metal ligante variando de 320 a 360 nm, dependendo da quantidade de nióbio. Pelo espectro de infravermelho de piridina adsorvida para os suportes  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  com várias concentrações de nióbio, foi encontrado que a quantidade de sítios ácidos de Lewis é máxima para o suporte que contém 1% de nióbio, diminuindo para quantidades mais altas.

A razão entre os sítios ácidos de Lewis e os sítios ácidos totais diminuiu com a quantidade de nióbio, indicando a formação de sítios ácidos de Brønsted. Isto é atribuído a unidades tetraédricas e octaédricas de nióbio com ligações Nb=O dispersas sobre a superfície da alumina.

ELEUTÉRIO *et al.* (1998) investigaram os efeitos do método de preparação de catalisadores Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por troca iônica com e sem adição de lítio ao sistema. Análises de quimissorção de H<sub>2</sub> e CO, TPR e DRS foram feitas. No caso da quimissorção de H<sub>2</sub> nestes catalisadores houve uma completa supressão da capacidade de adsorção e, maior ainda, nos calcinados a maiores temperaturas. A hipótese para esta falta de capacidade de adsorção, deve-se à ocorrência de redução durante a etapa de calcinação formando partículas grandes de platina. Outra possibilidade para a baixa dispersão é a alta mobilidade das partículas de platina durante a redução.

MAURER e KO (1992) analisaram a variação da área superficial de ácido nióbico (CBMM HY – 340) em função do tratamento térmico. Esta variação está apresentada na Tabela 2.2.1. A perda da área superficial pelo tratamento térmico é significativa. O que mostra que a temperatura de calcinação deve ser uma condição muito sensível na preparação do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A amostra calcinada a 773 K mostrou-se amorfa e a calcinada a 873 K assumiu características amorfas com cristalinidade pobre.

**Tabela 2.2.1 – Área superficial do ácido nióbico em função do tratamento térmico. MAURER and KO (1992)**

Temperatura/Tempo (K/h)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
(773, 2)	100
(873, 2)	25
(1073, 2)	3,5
(1273, -) <sup>a</sup>	0,5

<sup>a</sup> A amostra foi calcinada até 1273 K com uma rampa de temperatura a 10 K/min.

PAULIS *et al.* (1999) analisaram estruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado a partir de NbCl<sub>5</sub> dissolvido em etanol por XRD obtendo diferentes fases cristalinas a diferentes temperaturas de calcinação, Figura 2.2.2. A calcinação a 773 K identificou um sistema hexagonal, enquanto outros autores encontraram, sob mesmas condições, um sistema amorfo.

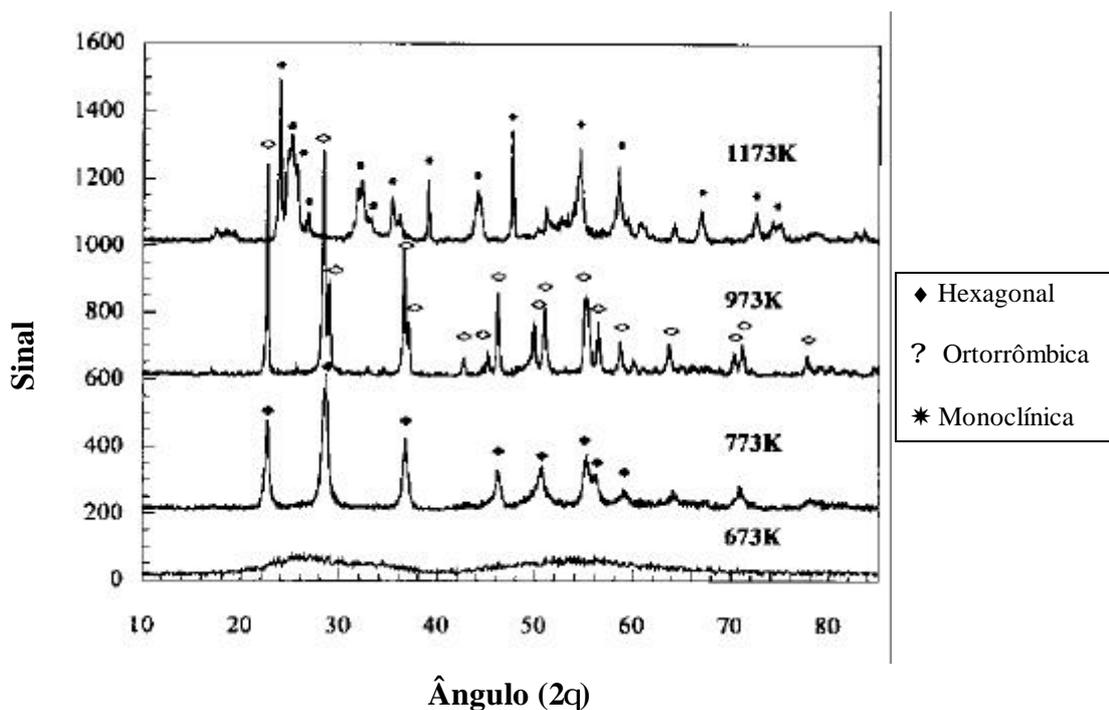


Figura 2.2.2 – DRX de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a várias temperaturas. PAULIS *et al.* (1999)

ROSS *et al.* (1993) relataram que a partir de pentóxido de nióbio calcinado a várias temperaturas, obtém-se valores diferenciados para a área superficial, os quais estão apresentados na Tabela 2.2.2. A cristalinidade também foi afetada: amorfo a 300°C e amorfo pobremente cristalino a 500°C.

Tabela 2.2.2 – Influência da temperatura de calcinação na área superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. ROSS *et al.* (1993)

Temperatura de Calcinação (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
300	108,2
500	28,5
570	18,0
600	14,3
650	9,9
700	6,8
750	3,7
850	1,2

Catalisadores metálicos suportados em nióbio têm tido muito campo na investigação em relação ao efeito SMSI, que é gerado quando estes catalisadores são ativados em hidrogênio a altas temperaturas. SANTOS *et al.*, (1999), prepararam Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como suporte para diversos catalisadores, por calcinação direta de ácido nióbico (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O – CBMM) por 3 horas sob ar estático a 350°C. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida com soluções dos metais Mo e Ni. Pelo método BET, obtiveram 65 m<sup>2</sup>/g de área superficial para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e observaram que os catalisadores com este suporte não resultaram em nenhuma variação significativa da área superficial total, além de uma simples expectativa de uma aumento na densidade devido a incorporação dos metais. Também é bem conhecido que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é parcialmente reduzido quando exposto em H<sub>2</sub> a altas temperaturas. Por este fato, através da atividade no hidrocraqueamento do cumeno, constataram o efeito SMSI nos catalisadores que têm Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como suporte.

A atividade e a seletividade catalítica de um metal podem ser modificadas quando o mesmo é depositado sobre um suporte adequado. Alguns fatores podem ocasionar interação metal-suporte como tamanho da partícula e características do suporte. SWARNAKAR *et al.*, (1989), caracterizaram por TPR a redutibilidade e dispersão metálica por decomposição de N<sub>2</sub>O a 25°C, catalisadores preparados por impregnação contendo 10% de Cu nominal sobre os suportes ZnO, MnO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (β) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que posteriormente sofreram calcinação a 350°C por 5 horas. Por TPR, evidenciaram a presença de diferentes espécies de Cu em Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sugeridas pela análise do perfil que apresentou três picos de redução. O primeiro pico observado a baixa temperatura foi atribuído à redução de espécies de Cu em íntimo contato com o suporte. O segundo, a nenhuma forma de Cu em contato íntimo com o suporte e o terceiro, à redução com cobre presente no estado bulk. Para este catalisador, a redução foi de 100%. Pela análise de decomposição de N<sub>2</sub>O, os autores não detectaram nenhuma reação na superfície metálica das amostras com os suportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO e TiO<sub>2</sub> (β). Relataram também que a influência do suporte na atividade catalítica pode estar relacionada com a redutibilidade dos catalisadores com os suportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> (β). Já os catalisadores que contém MnO e MnO<sub>2</sub> como suporte, a atividade pode estar relacionada com a presença da interação do suporte reduzido com o cobre.

MARIÑO *et al.* (1998) aplicaram a técnica de TPR para caracterizar catalisadores de cobre e alumina. CuO puro apresentou pico de redução máximo a 225°C. Também obteve resultados para área superficial metálica em catalisadores Cu/Ni. Utilizaram técnica

cromatográfica com quimissorção seletiva de  $N_2O$  sobre os sítios superficiais do cobre. As amostras foram previamente reduzidas *in situ* em corrente gasosa de 10%  $H_2$  em  $N_2$  a  $180^\circ C$  por 30 min, a  $230^\circ C$  por outros 30 min e por  $H_2$  puro a  $230^\circ C$  por 30 min. Após a redução, o reator em “U” foi mantido a  $40^\circ C$  e  $N_2O$  foi alimentado por pulsos junto a uma corrente de hélio. Pelos resultados, eles obtiveram valores próximos aos esperados, entre 128 e  $200 \text{ m}^2/\text{g}_{Cu}$ .

BOUDART (1969) relata que as dificuldades para se obter bons valores para a dispersão metálica no suporte são consideráveis. Em muitos casos de interesse, a superfície do metal representa somente uma pequena fração, em torno de 1%, da superfície do suporte. Assim, uma pequena quantidade de exposição do metal no suporte pode levar a erros substanciais. Outra dificuldade relatada reside em cristais superficiais de tamanhos muito pequenos ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Não há garantia de que, por causa das diferentes estequiometrias na superfície atômica de diferentes números de coordenação, a estequiometria estabelecida não variará para cristais muito pequenos.

DOESBURG *et al.* (1987) realizaram análise de decomposição quimissorçiva com  $N_2O$  em catalisadores  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ , onde fizeram análises em função do tempo mantendo a temperatura e pressão constantes (363 K e 50 Torr). Verificaram que o tempo de exposição ao agente quimissorçivo influencia diretamente nos resultados indicando a imprecisão do método. Essa conclusão se justifica pela hipótese de estar havendo penetração de oxigênio superficial no seio do cristalito de cobre.

BOND e NAMIO (1989) determinaram a área metálica por decomposição de  $N_2O$  em catalisadores  $Cu/SiO_2$  (onde a concentração e o método de preparo variaram) e  $Cu/Al_2O_3$  a 5 e 10% de cobre preparados por impregnação. Inicialmente os catalisadores foram submetidos a um TPR com taxa de aquecimento de  $5 \text{ K/min}$  e fluxo de  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$  de mistura  $H_2/Ar$ , a 5% de  $H_2$ . A redução foi interrompida a 623 K para evitar sinterização de cristalitos de cobre. A amostra então foi resfriada até a temperatura de 333 K. Após 30 min sob fluxo de Ar,  $N_2O$  puro foi introduzido pela amostra por 1 hora seguido de resfriamento por Ar até a temperatura ambiente. Outro TPR foi realizado seguindo a mesma metodologia do primeiro. Cobre superficial foi determinado pela relação estequiométrica  $O/Cu_s = 0,5$ , dispersão por  $Cu_s/Cu_{total}$  e área superficial assumindo  $1,47 \times 10^{19}$  átomos/ $\text{m}^2$ . Foram também realizados testes com o catalisador  $Cu/Al_2O_3$  10% a 343 K e 363 K, obtendo valores próximos de área metálica ( 239  $\text{m}^2/\text{g}_{Cu}$  a 333 K, 241 a 343 K e 242 a 363 K ). Os autores concluíram que a temperatura na qual ocorre a decomposição

quimissortiva do N<sub>2</sub>O não é relevante até 363 K para esse catalisador, sendo generalizado para os demais.

CHINCHEN *et al.* (1987) utilizaram o método cromatográfico frontal para medir a área superficial do óxido de cobre. O método experimental consistiu primeiro em medir a área superficial total pelo método BET. Depois o material foi reduzido em um fluxo de 5% H<sub>2</sub>/He a 240°C até não ser mais detectada água no efluente observada por espectrometria de massa. A temperatura foi então diminuída sob corrente de hélio até todo o hidrogênio ter sido evacuado do sistema. A área BET novamente foi medida e para a determinação da área do cobre, o material reduzido foi mantido a 60°C sob corrente de hélio que foi então trocado por 6% N<sub>2</sub>O em He a uma vazão de 25 cm<sup>3</sup>/min. Para checar a quantidade de oxigênio depositado na superfície do cobre, foi feita uma redução do cobre oxidado com monóxido de carbono e novamente a análise de BET. Os experimentos foram repetidos várias vezes. Os resultados das amostras analisadas de CuO encontram-se na Tabela 2.2.3.

**Tabela 2.2.3 – Área Metálica de cobre obtido por redução de CuO. CHINCHEN *et al.* (1987)**

Amostra	Área metálica de cobre (m <sup>2</sup> /g <sub>Cu</sub> )		
	Por adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K (BET)	Por decomposição de N <sub>2</sub> O a 333 K	Por redução com CO a 513 K após tratamento com N <sub>2</sub> O
1	4,67	4,61	4,63
2	5,21	4,91	4,84
3	5,26	4,39	5,00
4	5,05	4,33	4,52

DELANNAY (1984) relata vários tipos de caracterizações de catalisadores heterogêneos. Dentre eles, a espectroscopia de reflectância difusa que estuda propriedades superficiais onde as dimensões das partículas são comparáveis com o comprimento de onda. Na prática, para a preparação das amostras, MgO e BaSO<sub>4</sub> são os diluentes “brancos” mais utilizados para a análise. Nos espectros de Cu<sup>2+</sup> em suportes óxidos, são dominantes as bandas de coordenação octaédrica e tetraédrica nas regiões 12000 e 7000

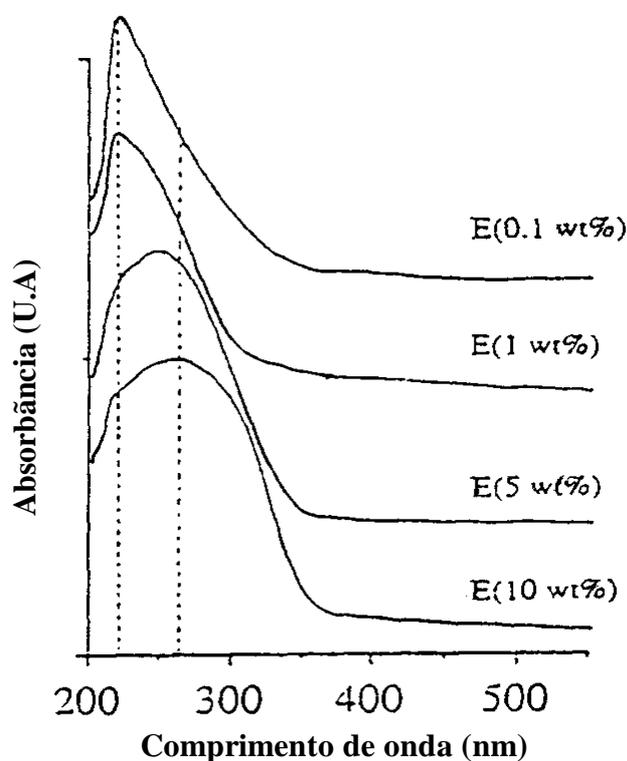
$\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Para  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a banda máxima octaédrica encontra um máximo em torno de  $13300 \text{ cm}^{-1}$ . Para  $28000 \text{ cm}^{-1}$  encontram-se clusters de  $(\text{Cu-O-Cu})_n$ .

ANPO *et al.* (1985) estudaram a fotoluminescência de óxido de titânio ancorado em Vycor Glass (PVG) área BET de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  com composição  $\text{SiO}_2 > 95\%$ . Realizaram análise de espectroscopia de absorção no UV-VIS e observaram que numa monocamada de  $\text{TiO}_2$ , ou seja, com a diminuição do tamanho dos cristalitos, o máximo de absorbância desloca-se para comprimentos de onda menores. Estes catalisadores com somente uma camada de  $\text{TiO}_2$  é caracterizado pela formação de complexos individuais titânio-oxigênio sobre a superfície PVG e que a fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  não é formada. Quando o número de camadas de  $\text{TiO}_2$  aumentou, o espectro de absorção mudou para regiões de comprimento de onda maiores aproximando-se da absorbância máxima para  $\text{TiO}_2$  “bulk” (anatase). Conseqüentemente, devido ao aumento do número de camadas, a interação individual de complexos titânio-oxigênio tornou-se mais forte. Como resultado, o nível de energia destes complexos não são definidos exatamente e a banda de absorção surge explicando a mudança para maiores comprimentos de onda.

Parece ser razoável pensar que os óxidos do grupo de elementos 5A na tabela periódica possuem ligações duplas  $\text{M}=\text{O}$  ( $\text{M} = \text{V}$  ou  $\text{Nb}$ ), forma monoxo, independente do tipo de suporte. Entretanto, alguns trabalhos sugeriram que freqüentemente estes óxidos têm uma estrutura com duas duplas ligações  $\text{M}=\text{O}$  na forma dióxido. KOBAYASHI *et al.* (1988) investigaram estruturas geométricas de grupos de óxido de nióbio e óxido de vanádio suportados em sílica e alumina. A estrutura dos catalisadores e a interação eletrônica foram discutidos em termos de parâmetros geométricos, densidade eletrônica e nível de energia. Foi encontrado que a forma monoxo é mais estável que a forma dióxido para os óxidos de nióbio e vanádio sobre sílica, além disso, a relativa desestabilização para a forma dióxido é maior no caso do nióbio. Para a alumina, ambos os óxidos são mais estáveis na forma dióxido através da interação das ligações entre o oxigênio e átomos de alumínio além do sistema óxido-suporte. Os autores tiveram dificuldades de análise, principalmente quando a alumina esteve presente. O orbital desocupado localizado sobre o átomo de alumínio tem influência sutil sobre toda a estrutura do catalisador, destinando à configuração atômica na superfície da alumina, uma maior complexidade.

TANAKA *et al.* (1993) realizaram análises experimentais de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) em catalisadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  preparados pelo método de adsorção em equilíbrio (tipo A) e, por um método de evaporação até secagem, usando uma solução de ácido níobico dissolvida em ácido oxálico  $0,1 \text{ mol/L}$  (tipo E). A carga de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

nos catalisadores tipo E foi 10, 5, 1 e 0,1% em peso. Nas amostras do tipo A, a carga foi em torno de 0,17 a 0,23. Os autores relataram que com a diminuição da carga de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas amostras do tipo E, a posição do pico muda para comprimento de onda menor e a banda de absorção fica mais estreita, como demonstrado na Figura 2.2.3. A maior largura da banda sugere que as espécies niobato, na amostra E(10%), são agregadas na forma de micro partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 2.2.3 – Espectro de DRS para catalisadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ . TANAKA *et al.* (1993)**

MACHADO (1995) estudou a interação de Cu nos suportes ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , preparados por impregnação. Foi determinada a área superficial específica, pelo método BET, do suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtido a partir de ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – CBMM) calcinado a 673 K por 3 h e em seguida a 773 K por 4 h e, de catalisadores Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -A e Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -B com 22,5% e 5,03% em peso de Cu respectivamente. Os valores obtidos foram de 24  $\text{m}^2/\text{g}$ , 23  $\text{m}^2/\text{g}$  e 27  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente, não havendo variação significativa, ou mesmo quase nenhuma, no valor da área para estes catalisadores. Para os catalisadores

com ZnO, TiO<sub>2</sub> e α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, houve diminuição da área sendo mais acentuada para os que contêm ZnO. Por TPR, foi realizada a redução do CuO puro onde o perfil se apresentou simples com apenas um máximo. Para os outros catalisadores, houve uma separação do pico de redução com excessão de Cu/TiO<sub>2</sub> com maior teor de cobre. A maior separação, ainda que não completa, aconteceu nos catalisadores com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo que, o que tem menor teor de cobre, apresentou a separação mais definida e com redução incompleta do cobre. Além disso, a redução foi sensivelmente acelerada nos catalisadores com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando o início do pico de redução cerca de 20 K abaixo do início do pico de redução do CuO puro. Para os catalisadores com TiO<sub>2</sub>, não houve alteração sensível e, com ZnO, o início da redução ocorreu 25 K acima. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> teve sua redução parcial ocorrendo a temperaturas mais altas, em torno de 1150 K. Em espectroscopia de reflectância difusa (DRS), foi utilizado MgO como diluente para as amostras na proporção 1:10. Nos catalisadores, ocorreu a formação de dois máximos de reflectância, Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-A: 1<sup>o</sup> máximo (λ=766 nm ; F(R)=0,049), 2<sup>o</sup> máximo (λ=450 nm ; F(R)=0,037) e Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B: 1<sup>o</sup> máximo (λ=712 nm ; F(R)=0,187), 2<sup>o</sup> máximo (λ= 442 nm ; F(R)=0,224). Para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, obteve-se um máximo a 324 nm. O espectro do CuO apresentou um máximo a 653 nm quando diluído em MgO. Também foi observado que o espectro de CuO com os suportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO e TiO<sub>2</sub>, apresenta um ombro a 450 nm correspondente ao “gap” entre o nível de valência do CuO e o nível de condução do suporte, mostrando alguma interação. Para conhecer a área metálica dos catalisadores, foi realizada medidas quimissortivas com CO, O<sub>2</sub>, decomposição de N<sub>2</sub>O e dessorção à temperatura programada de H<sub>2</sub>. Em nenhuma das análises houve sucesso de se medir a área metálica dos catalisadores.

SEIXAS (1998) estudou catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados e co-precipitados. Por análises de DRS dos catalisadores, observou-se máximos de absorção entre 200 e 800 nm, pelos quais são responsáveis as espécies ZnO, CuO e formas de interação Cu-Zn. Houve supressão de absorção nas regiões de maior comprimento de onda, acima de 800 nm. Na análise de TPR, os perfis de redução, de um modo geral, mostraram dois picos. O primeiro, maior e bem definido com um ombro e o segundo, menor, que inicia-se logo após o término do primeiro. Por análise destes perfis e temperaturas diferenciadas para os picos de redução, ficou evidente que a redução do cobre foi alterada pela presença de ZnO, não tendo influência significativa a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LLOBET *et al.* (1998) estudou propriedades espectroscópicas com a técnica de espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS de complexos de Cu(I) e Cu(II),

$[(MX_2DIPN_2)Cu^I_2]^{2+}$ ,  $[(MX_2DIPN_2)Cu^{II}_2(\mu-OMe)_2]^{2+}$  e  $[(MX_2DIPN_2)Cu^{II}_2(m-Cl)_2]^{2+}$ . O máximo de comprimento de onda em 420 nm diz respeito ao Cu(I) presente no complexo, como mostra a Figura 2.2.4.

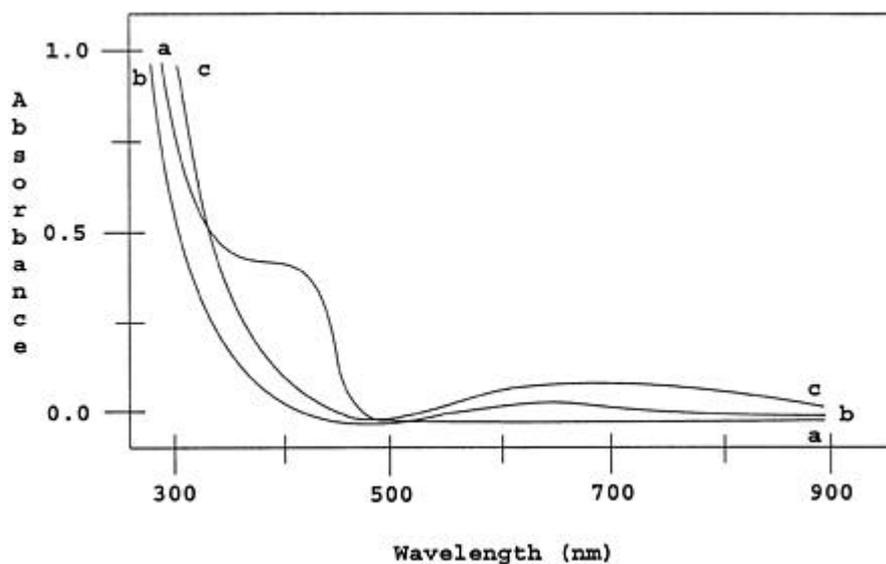


Figura 2.2.4 – Espectro no UV – VIS de (a)  $[(MX_2DIPN_2)Cu^I_2]^{2+}$  3, (b)  $[(MX_2DIPN_2)Cu^{II}_2(m-OMe)_2]^{2+}$  5, (c)  $[(MX_2DIPN_2)Cu^{II}_2(m-Cl)_2]^{2+}$  4. LLOBET *et al.* (1998)

### 2.3 – Reações Catalíticas Envolvendo Etanol

IWASA e TAKEZAWA (1991) prepararam vários catalisadores de Cu, Cu/SiO<sub>2</sub>, Cu/ZrO<sub>2</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/MgO e Cu/ZnO por impregnação para realizar reforma de etanol. Os testes catalíticos foram realizados a 433 K. Quando a mistura de etanol e água foi alimentada sobre os catalisadores, ácido acético foi formado junto com os produtos da desidrogenação do etanol. A formação de acetato de etila e das espécies C foram apreciavelmente retardadas pela presença de água. Para o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30% de Cu), a formação de acetaldeído aumenta com o aumento do tempo espacial e então diminui até um máximo. Por contraste, ácido acético e acetato de etila aumentam constantemente com o aumento do tempo espacial, sugerindo que ambas as espécies são produzidas através

de rotas paralelas via acetaldeído. A seletividade para o ácido acético aumenta com o aumento do nível de conversão do etanol. Para uma conversão de 88%, a seletividade foi de 43%. Tabela 2.3.1, apresenta a seletividade para o produtos na reforma a vapor do etanol para vários catalisadores (30% em peso de Cu) a uma conversão de 80%. A seletividade para ácido acético é fortemente afetada pelo tipo de suporte. Acetato de etila e ácido acético foram produzidos, respectivamente na ausência e na presença de água.

**Tabela 2.3.1 - Seletividade para a reforma do etanol para vários catalisadores. IWASA e TAKEZAWA (1991)**

Catalisador	Seletividade (%)					
	Acetaldeído	Acetona	Éter Dietílico	Ácido Acético	Espécies C <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Acetato de Etila
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,1	0,2	7,0	5,7	16,1	15,9
Cu/SiO <sub>2</sub>	53,9	0,3	Traço	24,5	5,9	15,4
Cu/ZrO <sub>2</sub>	56,2	4,7	0	0	8,5	30,7
Cu/ZnO	36,4	8,6	0	38,0	0	17,0
Cu <sup>b</sup>	88,0	0,7	0	5,2	0	6,1

<sup>a</sup> Incluindo butiraldeído e 1-butanol.

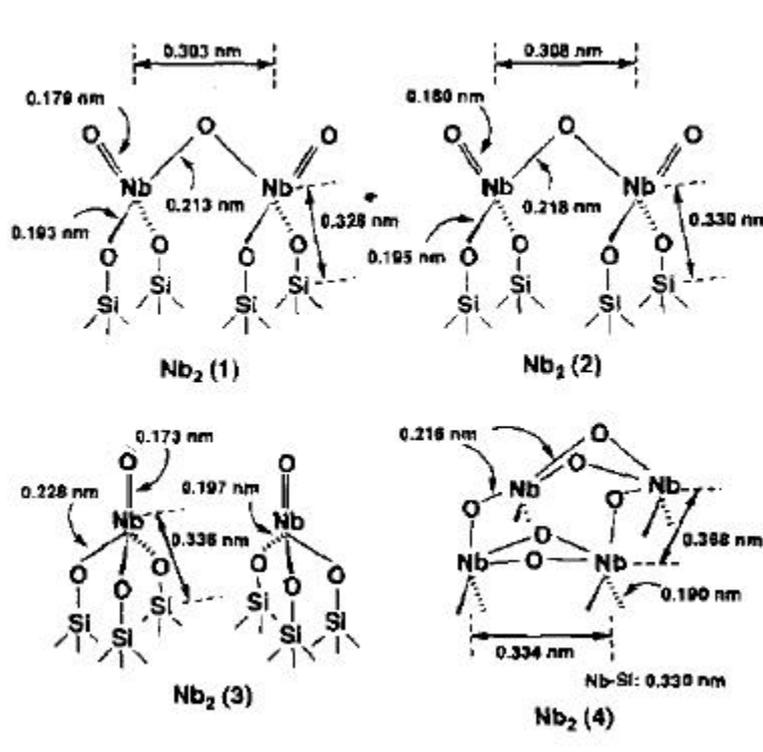
<sup>b</sup> Conversão de etanol obtida – 64%.

Os autores realizaram testes comparativos com reforma do metanol. A seletividade para a reforma do etanol foi consideravelmente mais baixa que para a reforma do metanol e foi fortemente afetada pelo tipo de suporte. O catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produziu apreciavelmente éter dietílico, mas quando foi dopado com KOH (1% em peso de K) a taxa de produção diminuiu consideravelmente e a formação de éter dietílico foi completamente cessada. Estes resultados fortemente sugerem que o éter dietílico é produzido por reação catalítica ácida.

ROSS *et al.* (1993) demonstraram que catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> “bulk” e modificados, quando usados em altas temperaturas em processos de oxidação, podem exibir alta seletividade nas desidrogenações oxidativas comparados com catalisadores óxidos sem a presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A observação da variação estrutural de sítios de Nb dimérico durante a desidratação do etanol sobre sílica foi realizada por ICHIKUNI e IWASAWA, (1994). O mecanismo dessa reação catalítica tem sido estudado em detalhes para a desidrogenação do etanol.

Para examinar este ponto de vista, foram preparados vários catalisadores sobre quatro tipos de SiO<sub>2</sub> diferentes que foram caracterizadas por EXAFS (absorção de raio – X estendido para estrutura fina), como ilustrado na Figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1 - Modelos de estrutura para quatro diferentes dímeros de Nb sobre SiO<sub>2</sub>. ICHIKUNI e IWASAWA (1994)**

As áreas superficiais da sílica utilizadas nos modelos são: Nb<sub>2</sub>(1) – 200 m<sup>2</sup>/g ; Nb<sub>2</sub>(2) – 300 m<sup>2</sup>/g ; Nb<sub>2</sub>(3) – 500 m<sup>2</sup>/g ; Nb<sub>2</sub>(4) – 50 m<sup>2</sup>/g. O tipo Nb<sub>2</sub>(3) catalisou a desidratação do etanol com uma seletividade de 91% a 523 K. A razão entre a taxa de formação de éter dietílico (inter-desidratação) e eteno (intra-desidratação) foi 0,93. Uma grande quantidade de água foi formada no estágio inicial da reação. Depois da rápida formação de água, a produção ficou constante. Na reação, a primeira molécula de etanol adsorve sobre os sítios Nb=O, produzindo Nb – OH e Nb – OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Se uma segunda molécula de etanol adsorver na dupla ligação Nb=O adjacente para formar outras ligações Nb – OH e Nb – OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, a desidratação ocorre entre os dois Nb – OH para formar uma ponte Nb – O – Nb, resultando em uma estrutura dimérica. Se não ocorrer a adsorção de uma segunda molécula de etanol, a primeira é decomposta formando eteno e água. Quando os ligantes etóxi são desidratados

unimolecularmente ou bimolecularmente para formar eteno ou éter dietílico, a estrutura dimérica é convertida para o par monomérico original. Esta descrição, Figura 2.3.2, e a dinâmica da variação de estruturas Nb ativas durante a catálise, pode ser um caminho para a descoberta de uma reação catalítica mais seletiva.

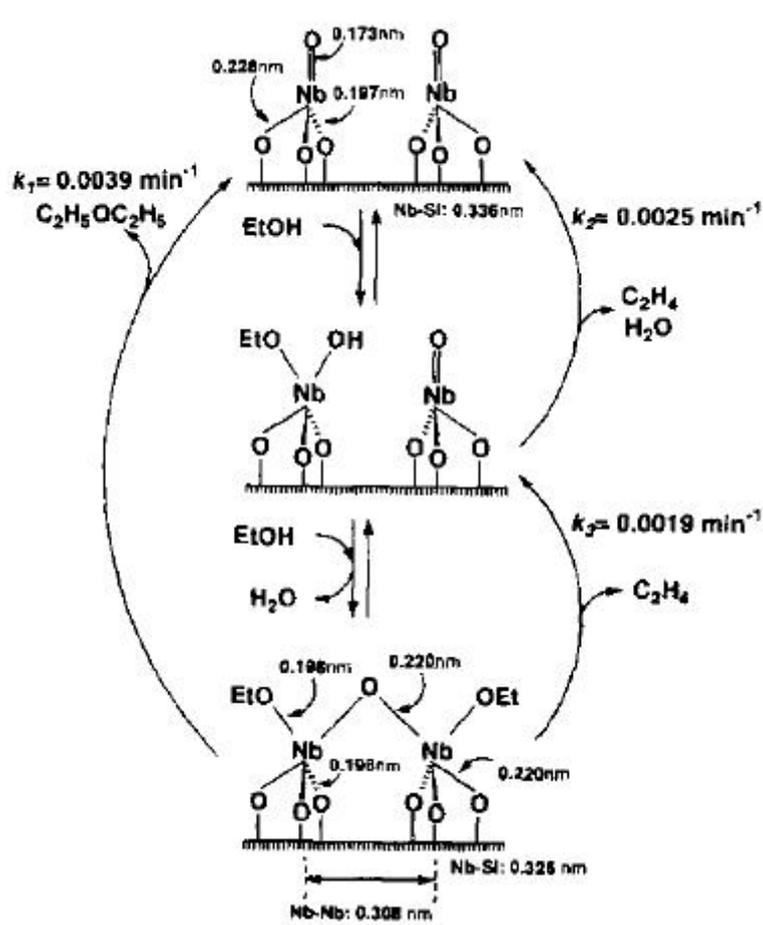
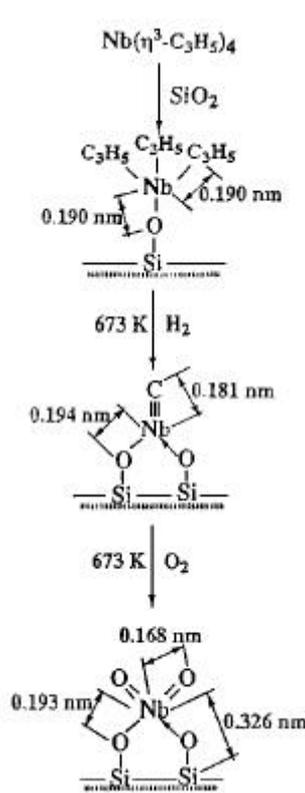


Figura 2.3.2 – Esquema da reação de desidratação de etanol. ICHIKUNI e IWASAWA (1994)

Também por ICHIKUNI *et al.* (1996), foi realizada a observação da variação estrutural de sítios de Nb monoméricos suportados em SiO<sub>2</sub>. Os catalisadores foram preparados a partir da reação entre Nb(*h*<sup>3</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> e grupos OH superficiais da SiO<sub>2</sub>. A reação catalítica foi de desidrogenação do etanol em fase gasosa. A estrutura do monômero

e a reação do composto de nióbio com a superfície da sílica estão representados na Figura 2.3.3.



**Figura 2.3.3 – Esquema da reação de monômeros Nb sobre sílica. ICHIKUNI *et al.* (1996)**

As etapas da reação catalítica estão esquematizadas na Figura 2.3.4. Etanol se liga a monômeros Nb para formar  $\text{Nb}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$  a  $373 \text{ K}$  seguido por evacuação. Então o sistema foi aquecido a  $523 \text{ K}$  por  $10 \text{ min}$ . Quando nova quantidade de etanol foi introduzida ao sistema, uma segunda molécula de etanol foi adsorvida em sítio vizinho ao anterior e a formação de  $\text{H}_2$  e acetaldeído começou, sendo o etanol pré-adsorvido decomposto. Desta forma, ficou evidente que o etanol pré-adsorvido foi desidrogenado.

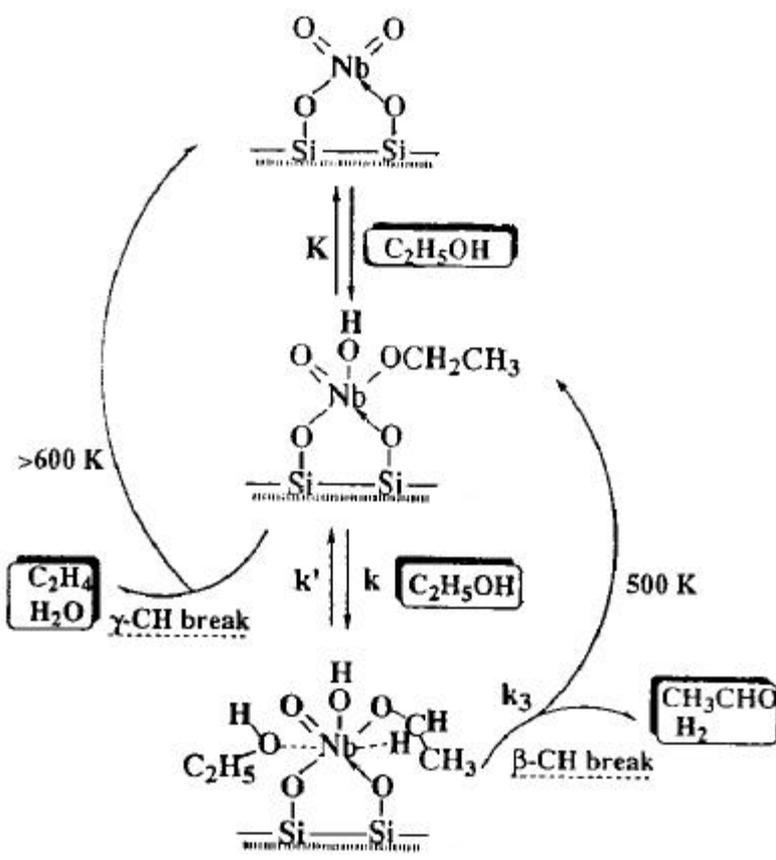


Figura 2.3.4 –Etapas chaves da reação em fase gasosa do etanol sobre monômeros Nb.  
 ICHIKUNI *et al.* (1996)

LUENGO *et al.* (1992) estudaram a síntese e caracterização química de catalisadores com atividade e seletividade para a reforma a vapor do etanol. Os autores preparam catalisadores por deposição química de Cu, Ni e Cr em  $Al_2O_3$  ( $\alpha$  -  $9\text{ m}^2/\text{g}$  e  $\gamma$  -  $79\text{ m}^2/\text{g}$ ). Para a ativação do catalisador, uma redução *in situ* foi feita em corrente de hidrogênio de  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  por 1 hora a  $573\text{ K}$ . Um sistema de reator de leito fixo foi usado. Água destilada/etanol foram usados como reagente com uma variação da razão molar de 0,4-2,0. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 1,3 g. A vazão dos reagentes foi regulada para 3-19 g/h e a pressão do reator foi mantida próxima da atmosférica. A reação também foi realizada a várias temperaturas ( $573 - 823\text{ K}$ ). A fração molar dos produtos e as temperaturas da reação para cada suporte estão demonstradas na Tabela 2.3.2. No caso dos produtos CO,  $CQ$ ,  $H_2$  e  $CH_4$  os valores relativos variaram com o aumento da temperatura evidenciando os efeitos do material catalítico bem como a seletividade para o hidrogênio e monóxido de carbono os quais são fortemente favorecidos. Com o aumento da quantidade de água no reagente, as frações molares de  $H_2$  e  $CO_2$  aumentaram levemente, mas no caso de  $CH_4$  e CO, houve uma redução acentuada.

Tabela 2.3.2 – Frações molares de produtos a várias temperaturas para  $\alpha$  e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .LUENGO *et al.* (1992)

Suporte	Temperatura	573 K	673 K	773 K	823 K
	Produtos				
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>a</sup>	CO	0,22	0,22	0,11	0,15
	CH <sub>4</sub>	0,22	0,29	0,39	0,31
	CO <sub>2</sub>	—	0,06	0,15	0,11
	H <sub>2</sub>	0,33	0,33	0,26	0,35
	H <sub>2</sub> O	0,19	0,10	0,09	0,09
	CH <sub>3</sub> OH	0,05	—	—	—
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	—
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	—	—	—	—
	%Conversão	100	100	100	100
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>b</sup>	CO	0,08	0,00	0,02	—
	CH <sub>4</sub>	0,08	0,00	0,02	—
	CO <sub>2</sub>	—	0,01	0,06	—
	H <sub>2</sub>	0,33	0,32	0,37	—
	H <sub>2</sub> O	0,26	0,38	0,39	—
	CH <sub>3</sub> OH	0,18	0,04	0,01	—
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	0,04	0,12	—
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	—	0,09	—	—
	%Conversão	93	87	100	—

Composição sobre  $\alpha$  e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 4,0% Ni / 0,75% Cu / 0,25% Cr.<sup>a</sup> Razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH de 0,50.<sup>b</sup> Razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH de 0,66.

Como conclusão, esses catalisadores foram ativos e seletivos para a reforma a vapor do etanol com altas conversões e freqüentemente completas entre o intervalo de temperatura de 573 – 823 K.

HAGA *et al.*(1997) investigaram as propriedades catalíticas de catalisadores de cobalto suportados para a reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram preparados por impregnação através de uma solução aquosa de nitrato de cobalto (II) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , e carvão ativado. A reação catalítica ocorreu a pressão atmosférica em

um reator convencional de fluxo. Uma corrente de hélio de 40 ml/min foi passada através de um saturador contendo uma solução aquosa de etanol mantida a 313 K, então o vapor foi alimentado no reator contendo 0,3 g de catalisador. As pressões parciais de etanol e água foram 1,7 e 7,2 kPa respectivamente. A produção de hidrogênio foi calculada com base na reação estequiométrica dos produtos. A formação de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  foi observada com variação da composição dos produtos dependendo do suporte. Essas composições para cada catalisador estão demonstradas da Tabela 2.3.3.

**Tabela 2.3.3 – Reforma a vapor do etanol sobre vários catalisadores de Co<sup>a</sup>.  
HAGA *et al.*(1997)**

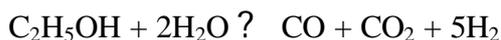
Catalisador <sup>b</sup>	Composição dos produtos (%)			
	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$
<b>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19	7,9	6,0	67
<b>Co/ZrO<sub>2</sub></b>	23	3,1	8,9	65
<b>Co/MgO</b>	23	2,5	9,2	65
<b>Co/SiO<sub>2</sub></b>	24	2,0	11	63
<b>Co/C</b>	23	2,4	16	58
<b>Co/C<sup>c</sup></b>	4,3	28	23	45

<sup>a</sup> Temperatura da reação de 673 K,  $W/F = 0,45 \text{ (g.s)/cm}^3$ .

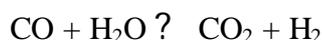
<sup>b</sup> Carga de Co: 7,4%.

<sup>c</sup> Temperatura de reação: 613 K.

MARIÑO *et al.* (1998) estudaram a produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol através de catalisadores Cu/Ni suportados que foram preparados por co-impregnação com teor de cobre variando entre 0 e 6% e teor de níquel fixo em 4%. O suporte foi previamente dopado com KOH.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200 m<sup>2</sup>/g) foi utilizada como suporte. O experimento foi realizado em um reator de leito fixo de vidro a 300°C e pressão atmosférica. Previamente, o catalisador foi reduzido *in situ* por uma mistura de 10% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> por 1 hora e 30 min a 300°C e por H<sub>2</sub> puro por 30 min à mesma temperatura. Após a redução, uma mistura de água/etanol (razão molar 2,5:1) foi alimentada no reator à vazão de 0,12 ml/min. A mistura foi vaporizada passando sobre o leito catalítico com 2,5 g de catalisador. A estequiometria da reação envolvendo reforma a vapor de etanol com razão molar H<sub>2</sub>O/Etanol de 2,5 poderia ser:



Mas, análises de cromatografia gasosa e espectroscopia de massa revelaram a presença de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  e reagentes não reagidos. Devido a isso, outras reações paralelas podem ter acontecido:



Metano, acetaldeído e éter dietílico são produtos indesejáveis porque eles competem para a formação de hidrogênio. Os catalisadores com KOH minimizaram a formação de éter dietílico devido a neutralização dos sítios ácidos. Alguns dos resultados da reação estão demonstrados na Tabela 2.3.4.

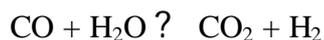
**Tabela 2.3.4 – Conversão de etanol e seletividade para catalisadores Cu/Ni.**  
MARIÑO *et al.* (1998)

	C1KN	C2KN	C3KN	C4KN
<b>Conversão de etanol (%)</b>	0,55	0,69	0,68	0,59
<b>Seletividade para <math>\text{H}_2</math> *</b> <b>(moles <math>\text{H}_2</math>/moles etanol)</b>	1,08	1,10	1,02	1,04

\* Segundo definição dos autores

FRENI *et al.*(1996) investigaram a reforma a vapor de etanol em células de combustível com carbonato fundido através de uma avaliação por aproximação termodinâmica. A partir de experimentos onde foram variados parâmetros relevantes à produção de eletricidade, a reação foi representada por:





Os cálculos teóricos foram obtidos por modelo matemático resultando em claras correlações entre a operação principal e fatores energéticos que são parâmetros para a avaliação do processo para a produção de energia elétrica e calor. A produção de metano é favorecida a baixas temperaturas de reforma, ao contrário da produção de hidrogênio, que aumenta com o aumento da temperatura. Entretanto, o mais importante parâmetro em relação ao grau de confiança do sistema examinado para o calor e a produção de eletricidade, é o valor da eficiência elétrica que pode ser obtida. Os resultados assim obtidos pelos autores, indicam que a reforma a vapor do etanol neste sistema, operando com a mesma configuração de um sistema que utiliza metano, proporciona comparável eficiência elétrica que encoraja a continuar o estudo das aplicações destes sistemas.

Outra análise termodinâmica para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol, foi realizada por VASUDEVA *et al.*, (1996). Foram investigadas reações envolvendo variação de temperatura e razão molar água/etanol. Os dois parâmetros influenciaram consideravelmente a produção de  $\text{H}_2$ . O aumento da temperatura deslocou o equilíbrio para a formação de hidrogênio e monóxido de carbono e diminuiu a formação de dióxido de carbono. Com relação ao aumento da razão molar, a produção de hidrogênio também aumentou, o monóxido de carbono apresentou comportamento aleatório e a formação de dióxido de carbono também aumentou.

MACHADO *et al.* (1999) investigaram catalisadores com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para a produção de  $\text{H}_2$  comparando-os com o catalisador comercial G66A utilizado para a reforma do metanol. Foram preparados catalisadores binários  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  a partir de uma solução de nitrato do cobre (II) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – CBMM, calcinado a 873 K por 4 horas). Os ternários –  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  – foram preparados por impregnação sucessiva:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi impregnado em alumina comercial a partir de uma solução de oxaloniobato de amônio (CBMM), seco e calcinado a 873 K por 4 horas, então foram impregnados com nitrato de cobre (II), como os binários. Depois da impregnação com cobre, todos os catalisadores foram calcinados a 648 K por 5 horas. Os catalisadores foram ativados em 40%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 573 K por 4 horas. O teste catalítico foi realizado em micro reator de vidro a taxa de 0,70 g/min de uma mistura equimolar de água/etanol. A Tabela 2.3.5 apresenta os resultados do teste catalítico bem como a composição dos catalisadores.

**Tabela 2.3.5 – Resultado dos testes catalíticos de reforma do etanol. MACHADO et al. (1999)**

Catalisador	Cu %	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Conv. Total (%)	Conv. em H <sub>2</sub> (%)	Rendimento (%)	Seletividade
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,60	25,90	12,03	7,62	63,40	20,70
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,47	27,00	11,39	9,71	85,20	69,60
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,60	12,70	6,97	4,40	64,20	21,40
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,70	13,90	10,80	3,70	34,10	6,20
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,50	9,45	6,50	6,48	100	8
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,60	8,84	6,69	6,69	100	8
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,00	35,00 *	15,45	9,53	19,60	19,60

\* ZnO

O catalisador comercial mostrou maior conversão com rendimento e seletividade similar ao catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15,6% de Cu). Os catalisadores binários não produziram éter dietílico como subproduto, mas os ternários produziram.

## 2.4 – Interação Metal - Suporte

Alteração na capacidade catalítica de um metal em função do suporte que o contém advém de diversas causas. Podemos pensar na simples alteração provocada pela diferença de estrutura entre o metal e o suporte considerados, nesse caso a reação é dita sensível à estrutura, como considerado por BOUDART, (1969), que considera o tamanho do cristalito metálico como determinante. Espera-se que cristalitos entre 10 a 50Å modifiquem a atividade catalítica específica. Já cristais com tamanhos acima de 40-50 Å, exibem comportamento “bulk” e não provocam alterações na atividade catalítica.

As interações entre metais e suportes existem em menor ou maior quantidade, a partir da simples deposição do metal no suporte, até afinidades químicas entre eles. A importância dessas interações surge pelas alterações que elas provocam na reação catalítica em questão. Se há mudança na estrutura ao se depositar um metal no suporte, há uma interação entre eles. Mas se esta interação não é detectada por uma reação, então, não há porque considerá-la.

CARBERRY (1987) e (1988), separou um pouco mais os conceitos referentes à interação metal-suporte. Sugere-se que alterações na sensibilidade à estrutura ou a perda da mesma é melhor visualizada de dois modos. Uma seria sobre variações na dimensão do cristalito, implicando em mudanças nos fatores geométricos, sem provocar mudanças na morfologia da superfície. Se variações dessa natureza alteram a atividade catalítica em determinada reação, esta se denomina reação de demanda. A outra seria se, mudanças na dimensão do cristalito induzisse à mudanças na superfície química e/ou morfológica. A reação que sentisse essas alterações seria denominada de sensível à estrutura.

SANCHEZ e GAZQUEZ (1987) diferenciam forte interação metal-suporte de SMSI (strong metal-support interaction). No primeiro caso, eles englobam genericamente qualquer interação forte e restringem a sigla SMSI especificamente ao caso onde o metal se difunde para o interior do suporte. Este tipo de interação ocorre especialmente entre metais e óxidos de metais de transição que podem ser reduzidos gerando vacâncias de oxigênio.

## 2.5 – Reações de Reforma a Vapor do Metanol

VICENTINI *et al.* (1983) estudaram a cinética da reação de reforma do metanol na produção de hidrogênio, bem como o possível envenenamento do catalisador comercial utilizado, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40, 20 e 30% respectivamente). Concluíram que os efeitos de pressão à razão molar de alimentação sobre a conversão não são muito significativos. A maior influência é a temperatura, sendo que esta altera principalmente a produção de CO e CO<sub>2</sub>. Há um aumento na vazão de gás produzido, como consequência do aumento da velocidade espacial que cresce com elevação da temperatura. O modelo cinético proposto de pseudo primeira ordem satisfaz para efeitos de cálculo global da velocidade específica da reação. A energia de ativação obtida foi de 17,8 kcal/mol. Através de cálculos da pseudo-constante de equilíbrio para a reação de gás de síntese nota-se que os valores experimentais aproximam-se consideravelmente das condições de equilíbrio para as temperaturas mais altas e grandes desvios são observados para as temperaturas mais baixas. Também ficou evidenciado que a presença de impurezas na alimentação altera a atividade do catalisador, que pode ser estimada por fatores de desativação. O catalisador testado mostrou-se muito ativo e os resultados obtidos são bastantes satisfatórios dentro dos erros experimentais.

Em outro trabalho VICENTINI *et al.* (1984) estudaram a influência das características do suporte na atividade do catalisador. Foram testados catalisadores Cu-Zn, tendo como suporte  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3 + MgO$ ,  $Al_2O_3 + SiO_2$  e  $Al_2O_3 + Nb_2O_5$ . Utilizaram um catalisador comercial para comparação. Os autores verificaram que a conversão do metanol aumentou com a acidez dos catalisadores (maior que no catalisador comercial).

LABORDE *et al.* (1981) estudaram a reação de produção de hidrogênio a partir da decomposição do metanol com catalisadores a base de cobre combinado com diferentes óxidos ( $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  e  $La_2O_3$ ). Foi observado que ocorre sempre desidratação do metanol com produção de éter dimetílico,  $CH_4$  e  $H_2O$ , além de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$ . Já em outro trabalho, AGARÁS *et al.* (1988) concluíram que a presença de água na alimentação na reforma do metanol diminui consideravelmente a produção de éter dimetílico e  $CH_4$ , não sendo detectado no catalisador  $Cu\alpha-Al_2O_3$ .

MACHADO (1995) com os catalisadores já discutidos, avaliou a ação catalítica deles na reforma a vapor do metanol. As condições de operação foram otimizadas, para se obter regime cinético, utilizando o catalisador comercial  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  G66A, o qual são as seguintes:

Pressão – atmosférica

Temperatura – 573 K

Razão molar –  $CH_2OH/H_2O = 1,0$

Vazão volumétrica da mistura reagente (líquida) –  $v_0 = 0,76 \text{ cm}^3/\text{min}$

Fluxo molar de metanol na entrada –  $F_{A0} = 21,6 \text{ mmoles/s}$

Massa de catalisador –  $W = 100 \text{ mg}$

Massa de inerte (sílica) – 400 mg

$W/F_{A0} = 0,463 \text{ Kg.s.mol}^{-1}$

Para os cálculos foram definidas as seguintes grandezas:

$F_A$  – média do fluxo molar de metanol não reagido

Conversão de metanol –  $X_A = (F_{A0} - F_A) / F_{A0}$

Consumo de metanol/ $g_{cat} = (F_{A0} - F_A) / g_{cat}$

Consumo de metanol/ $g_{Cu} = (F_{A0} - F_A) / g_{Cu}$

A Tabela 2.5.1 apresenta os valores de conversão e teor de cobre para os catalisadores utilizados. Para os suportes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZnO}$ , os catalisadores com menor teor de cobre converteram mais metanol e os catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  converteram menos, ou seja, catalisadores com cobre em suporte inerte teve comportamento inverso aos outros ficando evidente a importância da interação Cu – óxido semiconductor na geração dos sítios ativos para a reação, já que essa interação está mais exposta nos catalisadores com menor teor de cobre.

**Tabela 2.5.1 – Resultado dos testes catalíticos de reforma do metanol. MACHADO (1995)**

Catalisador	Teor de Cu ( $\text{g}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	% Conversão
<b>Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0904	2,43
<b>Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0294	0,38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	—	Nula
<b>Cu/TiO<sub>2</sub></b>	0,1210	3,57
<b>Cu/TiO<sub>2</sub></b>	0,0281	7,31
<b>TiO<sub>2</sub></b>	—	1,48
<b>Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,2250	7,16
<b>Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,0503	8,07
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	—	2,58
<b>Cu/ZnO</b>	0,1360	10,32
<b>Cu/ZnO</b>	0,0383	18,82
<b>ZnO</b>	—	5,72
<b>CuO</b>	0,7989	6,78

DÜSTERWALD *et al.* (1997) investigando a reação de reforma do metanol em reator catalítico de leito fixo, verificaram que existe uma zona de catalisador mais ativo no leito indicando que o grau de utilização do catalisador depende da sua posição relativa dentro do leito. No início da operação, essa zona mais ativa encontra-se na entrada do reator. Com a operação, o catalisador começa a desativar-se deslocando a zona mais ativa progressivamente até o fim do reator. Foi utilizado o catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Variando-se a temperatura e a altura do leito catalítico, foi analisada a produção de hidrogênio com o tempo de operação da unidade, de modo a ser avaliada a eficiência do

sistema na produção de hidrogênio a ser utilizado em células de combustível. O estudo mostrou a possibilidade de utilização desse hidrogênio produzido como combustível. No entanto para a sua completa eficiência, tornar-se-á necessário a total eliminação de CO produzido (mesmo em baixa concentração) e do metanol não convertido. A vida útil do catalisador foi estimada em 3000 horas, tornando-se possível a sua utilização direta em veículos automotivos.

ALEJO *et al.* (1997) analisaram a oxidação catalítica parcial do metanol na produção de  $H_2$  para células de combustível. Preparam vários catalisadores a base de cobre, zinco e alumínio por precipitação inversa adicionado o nitrato dos metais à solução de carbonato de sódio sob vigorosa agitação. No teste catalítico, o aumento da temperatura favoreceu o aumento da conversão e produção de  $H_2$  e  $CO_2$ . Houve também a formação de outros produtos como o éter dimetílico. Outra observação importante foi que a seletividade para  $H_2$  e  $CO_2$  aumentou com o tempo de residência. Isto indicou que parte de  $H_2$  e  $CO_2$  não são produtos primários mas são formados por reações secundárias. A atividade catalítica aumentou com a área superficial do cobre sugerindo que a maior exposição de partículas de cobre é essencial para um catalisador ativo. Entretanto a presença de Al diminuiu a atividade catalítica.

SEIXAS (1998) realizou testes catalíticos com catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  preparados por co-precipitação com teores de Cu nominal de 15 e 30% em peso, catalisadores Cu/ZnO por impregnação com cobertura de Cu relacionada a 15 e 30% da área da superfície do ZnO, bem como Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  com 5 e 15%. Estes catalisadores foram comparados com o catalisador comercial G66A em relação a conversão do metanol. Tais catalisadores, independente do método de preparação, apresentaram boa atividade e excelente seletividade para a reforma do metanol. Não houve formação de CO, havendo apenas  $H_2$  e  $CO_2$  como produtos da reação. Pela conversão do metanol, verificou-se que o catalisador comercial foi o mais ativo e que o menor teor de cobre gera maior atividade. O consumo de metanol por grama de Cu foi substancialmente maior nos catalisadores preparados por impregnação.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Preparação de Catalisadores

Na eficiência de um catalisador, influenciam tanto a concentração do componente ativo bem como o modo que esse componente é introduzido no suporte.

MACHADO (1995) verificou que um teor de cobre de 5% em catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado por impregnação, leva a uma maior atividade na reforma do metanol. Através do trabalho realizado por SEIXAS, (1998), com catalisadores Cu-ZnO, ficou comprovado que uma melhor dispersão obtida nos catalisadores com menor teor de cobre, leva a um melhor desempenho do catalisador. Por comparação, essa menor quantidade também proporcionaria o mesmo efeito para a reforma a vapor do etanol. Dessa forma, o teor de Cu nominal escolhido para todos os catalisadores foi de 5% em peso independente do método de preparação.

O teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 7,15% em peso, levando em conta as conclusões obtidas por JEHNG and WACHS, (1990).

##### 3.1.1 – Preparação dos suportes

O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi obtido por calcinação de ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , n=18,9%, CBMM-HY 340). As temperaturas de calcinação foram 400°C por 3,5 horas e depois a 500°C por 3,5 horas.

O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado, foi alumina 90 (Merck) comercial.

O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado por impregnação úmida. Ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , n=18,9%, CBMM-HY 340) foi dissolvido em uma solução de ácido oxálico 0,5 mol/L. A dissolução ocorreu a 66°C com agitação vigorosa por 8 horas com pH final de 0,5. Logo após, a solução foi adicionada à um béquer contendo alumina 90 (Merck) comercial. A impregnação ocorreu por secagem da solução a 110°C por 24 h seguido de calcinação a 400°C por 3,5 horas e depois a 500°C por 3,5 horas.

### 3.1.2 – Método de impregnação

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida. Uma solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – Synth (1mol/L) foi adicionada a cada suporte em um béquer e diluída a um volume suficiente para a total cobertura do suporte. A secagem foi realizada em estufa a 353 K por 24 horas seguido de calcinação a 643 K por 5 horas.

### 3.1.3 – Método de precipitação

Os catalisadores foram preparados a partir da metodologia descrita por HERMAN *et al.*, (1979), onde foi utilizada soluções de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – Synth (0,015 mol/L) e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anidro – Synth (1 mol/L). O suporte foi adicionado à solução de nitrato de cobre (II) sob vigorosa agitação com o pH em torno de 4,0. Então, a solução de carbonato de sódio anidro (1 mol/L), à uma temperatura de 353 K, foi adicionado gota a gota à solução até o pH atingir uma faixa de 6,8 - 7,0. Após o pH necessário ser atingido, a solução com o material precipitado, ficou em repouso durante uma noite (em torno de 12 horas) seguido por filtração em funil de buchner com trompa de vácuo. Após seguidas lavagens com água deionizada para a eliminação do cátion solúvel  $\text{Na}^+$ , os precursores foram secos em estufa por 24 horas a 353 K e, depois, calcinados a 643 K por 5 horas.

### 3.1.4 – Método de troca iônica

A troca iônica foi realizada usando uma solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Synth-(0.015 mol/L). O suporte foi adicionado à solução - pH inicial em torno de 4,0 - sob vigorosa agitação. Por adição de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 N) gota a gota, o pH foi elevado até 10, seguido de 4 horas de agitação branda. Então a suspensão foi filtrada em funil de buchner com trompa de vácuo e lavado uma vez com água deionizada. A secagem se procedeu a 373 K por 24 horas e calcinação a 643 K por 5 horas.

### 3.1.5 – Identificação dos catalisadores

Os catalisadores serão identificados como CuXM, X para o tipo de suporte e M para o método de preparação onde,

X = Nb para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbAl para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

M = I para o método de impregnação, T para o método de troca iônica e P para o método de precipitação.

## 3.2 – Caracterização Física e Química dos Catalisadores

### 3.2.1 – Espectrofotometria de absorção atômica

Todos os catalisadores foram caracterizados quimicamente por espectrofotometria de absorção atômica para se verificar o teor real de Cu e Nb presentes. As análises foram efetuadas em Espectrofotômetro Varian Spectra AA – 10 Plus utilizando lâmpada de cátodo oco de cobre e alumínio, corrente de 4 mA, com comprimento de onda de 324,8 nm e 396 nm respectivamente.

A análise de absorção atômica do alumínio fez-se necessária para quantificar a carga de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos catalisadores ternários e no suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A metodologia de abertura das amostras por ataque ácido, constituiu-se das seguintes etapas:

- (a) Adição de uma mistura ácida composta por 60 ml da mistura H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> e HF na proporção 2,5:1,0:2,5, em aproximadamente 0,5000g de amostra em reator de teflon.
- (b) Fechamento do reator, sem aperto, seguido de sua colocação em estufa com aeração forçada para a exaustão de gases tóxicos a 353 K por 24 horas.
- (c) A amostra resultante foi diluída a um volume de 100 ml, seguido de outra diluição de 1 ml para 50 ml.

A curva padrão foi feita mediante a preparação de soluções padrões de cobre e alumínio a partir da solução padrão Tritizol da Merck. A concentração de cobre nas solução padrão foi de 2, 4, 6 e 8 µg/ml. Para o alumínio, a concentração foi de 50, 100 e 200 µg/ml.

Após estes procedimentos, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica.

### 3.2.2 – Área superficial específica total (BET)

As áreas superficiais foram analisadas em um medidor de área superficial CG 200 que utiliza o método BET para o cálculo. A técnica consistiu em se passar uma mistura de 10% de N<sub>2</sub> em He sobre uma amostra resfriada na temperatura do nitrogênio líquido a pressões até 2 atmosferas e pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) inferiores a 0,3. P<sub>0</sub> é a pressão de vapor do nitrogênio nas mesmas condições. O hélio é empregado como diluente pois, nestas condições de temperatura, ele não é adsorvido.

As amostras foram colocadas em um reator de aço inox em forma de U e ativadas em atmosfera de N<sub>2</sub> super seco a uma vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min e 3 atm durante 2 horas a 473 K. O método utilizado foi o dinâmico. As amostras no tubo em U foram então submetidas a um fluxo de N<sub>2</sub>-He a várias pressões (P = 1,2; 1,5 e 1,8). Para cada valor de P, o tubo foi imergido em um recipiente (Dewar) contendo nitrogênio líquido onde ocorre a adsorção do N<sub>2</sub> existente no fluxo. Na saída do tubo, um detector de condutividade térmica, conectado a um integrador, registrou o pico proporcional à quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido na amostra à pressão P. Em seguida, fez-se a dessorção do N<sub>2</sub> da amostra retirando o Dewar e imergindo o tubo em um recipiente contendo água a temperatura ambiente. A partir de relações entre as áreas dos picos e valores de P/P<sub>0</sub> e utilizando-se a equação da isoterma BET, obteve-se os valores das áreas superficiais dos catalisadores.

### 3.2.3 – Redução à temperatura programada (TPR)

Esta técnica tem por objetivo caracterizar catalisadores metálicos. Consiste em medir o consumo de hidrogênio resultante da redução do óxido metálico contido na amostra de catalisador.

A amostra é submetida a um fluxo constante de uma mistura de gás inerte (Ar ou N<sub>2</sub>) mais o gás redutor, geralmente H<sub>2</sub>, juntamente com um aquecimento linear da amostra. Com isto, o processo de redução é acompanhado, em função da temperatura, medindo-se a variação da concentração de H<sub>2</sub> no gás efluente através de um detector de condutividade térmica.

A redução à temperatura programada é uma análise relativamente rápida que fornece informações fundamentais sobre catalisadores metálicos. É possível determinar a faixa de temperatura na qual o(s) óxido(s) metálico(s) presentes no catalisador são

reduzidos, bem como a temperatura correspondente ao máximo de redução. Essas informações são úteis para a determinação da etapa de ativação do catalisador, além de efeitos do suporte no comportamento do metal.

Os perfis de redução obtidos pelo consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura, fornecem informações sobre a natureza química e o comportamento da partícula metálica no catalisador. Uma simples comparação entre o perfil de redução do óxido metálico puro ou suportado, pode dar informações sobre interações metal-suporte. Também, a área sob a curva do perfil de redução fornece a quantidade do componente ativo presente no catalisador, em outras palavras, a quantidade de material que foi reduzido.

As análises de Redução à Temperatura Programada (TPR) foram realizadas em um cromatógrafo gasoso equipado com um *trap* e modificado no Laboratório de Catálise – DEQ/UEM para a realização de TPR. Cada amostra, contendo 5 mg de fase ativa metálica (Cu), o que corresponde em torno de 100mg de catalisador, foi reduzida por um fluxo de 1,75% de H<sub>2</sub> em Ar a uma vazão de 30 cm<sup>3</sup>/min com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura máxima em torno de 980°C, exceto para os catalisadores que continham apenas alumina como suporte. Para estes, a temperatura final foi de 400°C. Os cálculos realizados para a obtenção da porcentagem de redução estão demonstrados no Anexo A.

### 3.2.4 – Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Identificar e qualificar a natureza dos estados de oxidação e coordenação de íons dos metais de transição em catalisadores de metais suportados é crucial para o entendimento das suas propriedades químicas e ação catalítica. Das técnicas existentes, WECKHUYSEN and SCHOONHEYDT, (1999), relatam que a mais versátil é a espectroscopia de reflectância difusa (DRS).

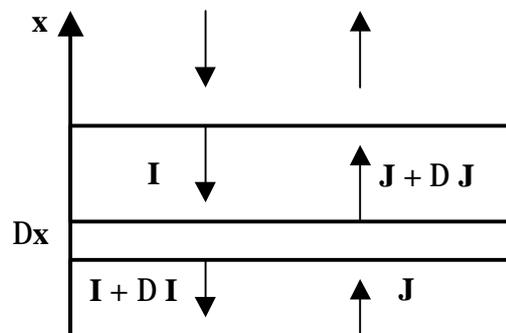
Espectroscopia de DRS é uma técnica baseada na reflexão da luz nas regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR). No espectro de DRS, a taxa da luz dispersa de uma camada de espessura infinita e a luz dispersa de uma amostra não absorvente ideal é medida como uma função do comprimento de onda  $\lambda$ . A iluminação de amostras, trituradas, por radiação incidente, leva a uma iluminação difusa das amostras. A luz incidente é parcialmente absorvida e parcialmente dispersa. A radiação dispersa

emanada da amostra é coletada e detectada. A equação básica da descrição do fenômeno da reflexão difusa é a equação de transferência de radiação:

$$\frac{-dI}{dS} = I - \frac{j}{r}, \quad (3.2.4.1)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz incidente em um dado comprimento de onda;  $dI/dS$  a variação da intensidade com a distância  $dS$ ;  $r$  a densidade do meio;  $k$  um coeficiente de atenuação correspondente com a perda total de radiação devido a absorção e dispersão;  $j$  é a função da dispersão. Essa equação pode ser resolvida introduzindo simplificações que são relacionadas com a facilidade de realização das condições experimentais. Estas idéias, foram primeiro sugeridas por Schuster e mais tarde descobertas por Kubelka e Munk, simplificando a solução da transferência de radiação. Esta teoria hoje é conhecida por Schuster – Kubelka – Munk (SKM).

Nesta teoria, o fluxo de luz incidente e dispersada são aproximadas por dois fluxos  $I$  e  $J$  perpendiculares à superfície da amostra, mas na direção oposta. Isto está ilustrado na Figura 3.2.4.1.



**Figura 3.2.4.1 – A aproximação de SKM em DRS.**

$I$  é o fluxo da iluminação difusa monocromática, enquanto  $J$  é o fluxo da luz dispersada difusivamente. Se a amostra é de espessura infinita, a reflexão difusa da amostra ( $R_8$ ) é relacionada a uma absorção aparente ( $K$ ) e coeficiente de dispersão aparente ( $S$ ) via função SKM:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}. \quad (3.2.4.2)$$

Essa equação é válida sob as seguintes condições:

1. irradiação difusa monocromática da amostra;
2. luz dispersa isotrópica;
3. uma camada de espessura infinita;
4. uma baixa concentração de íons de metais de transição;
5. uma distribuição uniforme de íons de metais de transição;
6. ausência de fluorescência.

$K$  e  $S$  são característica do material sob investigação, e o coeficiente de absorção verdadeiro  $\mathbf{s}_n$  e o coeficiente de dispersão verdadeiro  $\mathbf{a}_n$  na frequência  $n$  estão relacionadas a  $K$  e  $S$  na equações (3.2.4.3) e (3.2.4.4):

$$\mathbf{a}_n = hK \quad (3.2.4.3)$$

$$\mathbf{s}_n = cS. \quad (3.2.4.4)$$

Valores de  $h$  e  $c$  são plotados e tabulados para a variação de valores de  $K/S$ , e isto mostra que no limite de pequenas absorções,  $h$  e  $c$  são iguais a  $1/2$  e  $4/3$ , respectivamente.

Das equações (3.2.4.2), (3.2.4.3) e (3.2.4.4) resulta

$$\frac{a_n}{s_n} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \cdot \frac{?}{?}. \quad (3.2.4.5)$$

As equações (3.2.4.3), (3.2.4.4) e (3.2.4.5) foram introduzidas por KLIER, (1972), e a razão  $h/c$  é constante e igual a  $3/8$  para valores de  $K/S$  entre 0 e 0,3.

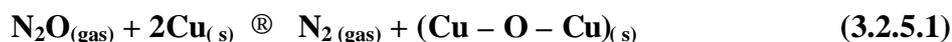
Os espectros de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN – Cary 5 com varredura na faixa das regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR), com acessório de reflectância difusa HARRICK de geometria Praying – Mantis. Os experimentos foram realizados no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.

Na preparação das amostras, os catalisadores foram diluídos por mistura mecânica homogênea em óxido de magnésio na proporção diluente/amostra de 10/1 em peso. As amostras foram analisadas na faixa de comprimento de onda de 200 a 1400 nm.

### 3.2.5 – Área superficial metálica de cobre

Com o objetivo de conhecer a área metálica e a dispersão metálica do cobre sobre o suporte, foram realizados testes quimissorativos nos catalisadores por decomposição de N<sub>2</sub>O.

A superfície metálica do cobre foi estimada utilizando o método cromatográfico frontal de adsorção de N<sub>2</sub>O, que reage com o Cu metálico exposto na superfície do catalisador, segundo a equação (3.2.5.1), formando uma monocamada de átomos de oxigênio quimissorvido com uma relação de O/Cu<sub>s</sub> de 0,5 sugerido por BOND e NAMIJO, (1989).



O diâmetro da partícula de cobre é estimada admitindo que o metal se apresenta sob a forma de cristalitos esféricos sendo seu diâmetro médio dado pela equação (3.2.5.2), MARÍÑO *et al.*, (1998), onde  $r_{\text{Cu}}$  é a densidade do cobre igual a 0,322 lb/in<sup>3</sup>, PERRY e CHILTON, (1973). A área metálica é dada em m<sup>2</sup>/g<sub>Cu</sub>.

$$L_{\text{Cu}} = \frac{6}{r_{\text{Cu}} \cdot S_{\text{Cu}}} \quad (3.2.5.2)$$

As amostras foram submetidas a um TPR com uma quantidade de catalisador aproximadamente igual ao descrito no item 3.2.3 em torno de 100 mg por um fluxo de 5,1% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> a uma vazão de 30 cm<sup>3</sup>/min com uma rampa de aquecimento linear de 10 °C/min até 370°C. Após o TPR, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente sob o mesmo fluxo de gás. A amostra novamente foi aquecida até 60°C e o fluxo foi trocado por N<sub>2</sub>O permanecendo por 20 min para que ocorra a decomposição do N<sub>2</sub>O na superfície do cobre metálico exposto. Após este tempo, o fluxo de N<sub>2</sub>O foi trocado pelo fluxo da mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> do TPR e a amostra resfriada à temperatura ambiente onde permaneceu por 1 hora

para que houvesse purga do N<sub>2</sub>O remanescente. Novamente foi realizado um TPR onde as condições foram as mesmas do primeiro. Pelo hidrogênio consumido, foi determinada a área do cobre superficial como demonstrado no Anexo B.

As análises de área metálica superficial de cobre foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos em um equipamento PulseChemiSorb 2705 Micromeritics, operado à pressão atmosférica.

### 3.3 – Análise da Performance Catalítica Através de Teste Reacional para Reforma a Vapor do Etanol.

Para a análise de performance catalítica dos catalisadores, foi utilizado um módulo experimental demonstrado e descrito na Figura 3.3.1. Foi avaliado um sistema contendo aproximadamente 100 mg de catalisador e 400 mg de sílica gel padrão cromatografia, Merck, como diluente para evitar compactação e ter uma melhor distribuição do catalisador, em um reator de vidro em forma de “U”.

Como primeira etapa do teste catalítico, houve a ativação do catalisador *in situ* por um fluxo de 60% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> a uma vazão de 36 cm<sup>3</sup>/min e aumento gradual de temperatura do reator e do pré-aquecedor através de patamares: aquecimento até 100°C permanecendo por 0,5 hora; aquecimento até 200°C permanecendo por 1 hora e aquecimento até o patamar final de 300 °C permanecendo a esta temperatura por 4 horas. Após a etapa de ativação, a mistura de gases foi interrompida e o fluxo do reagente teve início. Após a primeira gota dos produtos terem saído do funil separador, começou-se a contagem do tempo. Para a coleta da primeira amostra, aguardou-se 30 min e, após esta, a intervalos de 15 min. A coleta foi realizada em frascos de vidro com massa previamente aferida. No total, foram coletadas seis amostras.

A mistura reagente foi constituída de etanol absoluto (Nuclear) e água deionizada. Para cada catalisador avaliado, a razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH foi variada em 1; 2; 3, sendo 3 a razão molar estequiométrica da reação de reforma a vapor do etanol,



A temperatura de reação foi de 300°C. Após a passagem dos reagentes pelo catalisador e a reação efetivada, produtos líquidos e reagentes não reagidos passaram por um condensador e coletados na base do separador. Depois, as amostras foram analisadas em um Cromatógrafo Gasoso Varian equipado com detetor de condutividade térmica e com uma coluna carbowax (10% carbowax 20m s/ chromo W-HP 80/100). Hélio foi usado como gás de arraste a uma vazão de 15 cm<sup>3</sup>/min. As temperaturas no injetor e detector foram mantidas a 110 °C e a da coluna em 100 °C. A quantidade de amostra líquida injetada foi de 1 µL. Ao cromatógrafo foi acoplado um integrador CG 200.

As condições do teste catalítico e análises acima descritas foram previamente estabelecidas por MACHADO (1995). Os parâmetros do teste catalítico estão demonstrados no Anexo C.

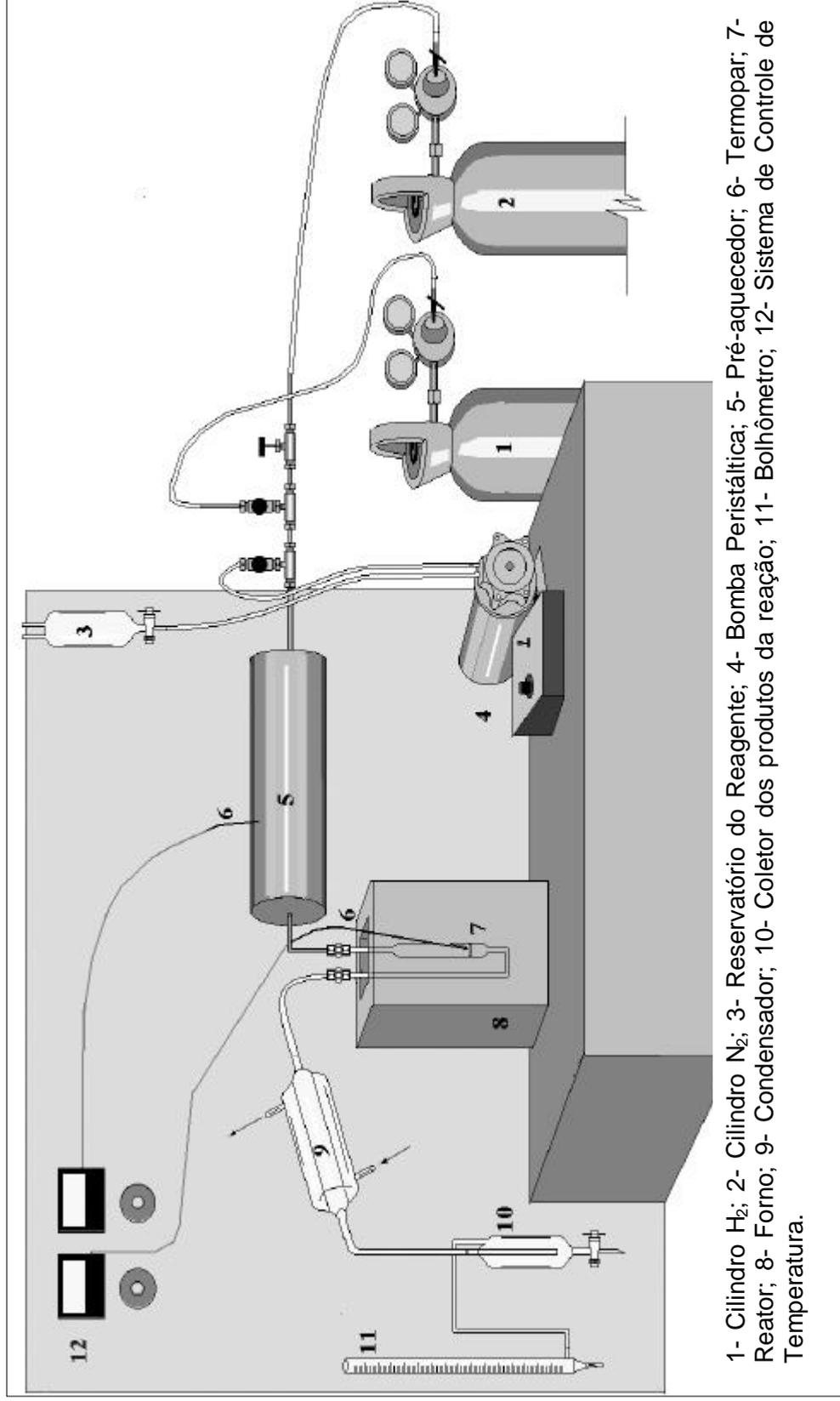


Figura 3.3.1 - Unidade de reação catalítica.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – Espectrofotometria de Absorção Atômica

Nos catalisadores preparados, foi realizada a espectrofotometria de absorção atômica para verificação do teor de cobre nos suportes. As amostras foram preparadas de modo a apresentarem um valor teórico de aproximadamente 5 µg/ml. Os resultados da análise de absorção atômica encontram-se na tabela 4.1.1.

**Tabela 4.1.1 – Composição de Cu e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos catalisadores.**

Catalisador	g <sub>Cu</sub> /100g <sub>suporte</sub>	g <sub>Nb2O5</sub> /100g <sub>cat.</sub>
CuNbI	5,07	94,93
CuNbT	4,18	95,82
CuNbP	4,86	95,14
(Suporte Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	—	7,15*
CuNbAII	4,18	—
CuNbAIT	4,17	—
CuNbAIP	4,80	—
CuAII	4,80	—
CuAIT	3,30	—
CuAIP	4,70	—

\* Teor nominal de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Podemos observar que os valores reais do teor de Cu estão muito próximos do teor nominal de 5%. Isto garante que os métodos de preparação foram seguidos com sistemática. O catalisador CuAIT apresentou um teor real de Cu bem abaixo dos demais, provavelmente devido a alguma particularidade do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O preparo deve ter sido afetado pelo suporte uma vez que, segundo KOHLER *et al.* (1987), a troca iônica é

dependente do número de sítios da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a serem trocados com íons do complexo de cobre. Outro fato é que os demais catalisadores preparados por troca iônica CuNbT e CuNbAIT tiveram bons resultados sugerindo que o pentóxido de nióbio é um ótimo suporte para a realização deste método.

Os outros métodos de preparação também demonstraram ser eficazes para uma boa cobertura dos suportes, obtendo assim, valores do teor de cobre satisfatórios.

#### 4.2 – Área Superficial Específica Total (BET)

Na tabela 4.2.1 estão apresentados os valores da área superficial específica total medida pelo método BET dinâmico para os suportes e os catalisadores.

**Tabela 4.2.1 – Área superficial específica total dos catalisadores e suportes.**

Catalisador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Suporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
CuNbI	27	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	29
CuNbT	30		
CuNbP	38		
CuNbAII	145	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	149
CuNbAIT	134		
CuNbAIP	129		
CuAII	161	$\text{Al}_2\text{O}_3$	190
CuAIT	157		
CuAIP	145		

Nos catalisadores binários com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , há concordância nos resultados obtidos tanto para os preparados pelo método da impregnação quanto para os preparados por troca iônica, não havendo alteração da área superficial. Contudo, o catalisador preparado pelo método da precipitação apresenta uma área superficial específica ligeiramente maior que a do suporte. A causa disso pode ser a presença de CuO mais superficial e menos ligado ao suporte, contribuindo para o aumento da porosidade e da área superficial. A variação insignificante da área BET para catalisadores Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , também foi observada por

MACHADO (1995), já para os outros catalisadores com os suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  houve variação significativa.

O suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou uma diminuição da área em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Isto pode evidenciar que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  está presente sob alguma forma obstruindo poros do suporte. JEHNG e WACHS, (1990) mediram a área superficial total de um catalisador 5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  e obtiveram um valor de  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ . Neste trabalho, o valor foi de  $149 \text{ m}^2/\text{g}$ , considerado coerente, uma vez que este suporte possui um teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  maior que 5% sobre a alumina, como mencionado anteriormente. O teor nominal de pentóxido de nióbio foi de 7,15% que, por analogia, fica claro que o teor real de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está em torno deste valor ou um pouco mais acima. Com relação aos catalisadores ternários, a presença de Cu provocou uma progressiva redução da área superficial, sendo que esta diminui progressivamente conforme o método de preparação: I>T>P. O mesmo acontece com os binários que têm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como suporte, provavelmente porque o cobre, ao ser incorporado no suporte, obstruiu o acesso de alguns poros.

Por este método de análise, está claro que o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contém uma particularidade que influencia na distribuição do cobre superficial e como o cobre está interagindo, seja por ligações específicas, ou simplesmente bloqueando os poros do suporte. O método e preparação dos catalisadores influenciou diretamente nos valores das áreas.

O valor de  $29 \text{ m}^2/\text{g}$  para o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  concorda aproximadamente com os valores encontrados por MACHADO, (1995) e ROSS *et al.*, (1993), quando o óxido é calcinado a  $500^\circ\text{C}$ . O valor da área de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas a partir de ácido nióbio (CBMM HY – 340) realizado por MAURER *et al.*, (1992), foi de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  e o calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , foi de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ . Já PASSOS *et al.*, (1998) encontraram  $65 \text{ m}^2/\text{g}$  pelo mesmo procedimento. Assim, observa-se que o tempo de calcinação, quantidade de água presente no ácido nióbio, diferentes soluções precursoras como  $\text{NbCl}_5$  em metanol, método de preparação, além da temperatura, podem influenciar muito na área superficial, criando diferenças entre os autores. Isto é atribuído ao polimorfismo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que pode gerar óxidos de naturezas diferenciadas, desde um estado amorfo até um estado com diferentes graus de cristalinidade.

Não podemos descartar também outra hipótese para essas grandes diferenças que seria nas amostras fornecidas pelo fabricante. Por último, temos que levar em consideração que um possível erro nos métodos experimentais pode acarretar em valores diferenciados.

### 4.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Com o objetivo de se verificar e constatar os efeitos e a influência dos métodos de preparação dos catalisadores, bem como o tipo de suporte, foram realizadas análises de redução à temperatura programada. O pentóxido de nióbio é um óxido semicondutor do tipo n, sendo passível de sofrer redução parcial, o que não acontece com a alumina.

Esta técnica analítica de investigação, relata algumas propriedades características da amostra em sua temperatura no decorrer da análise. Sabe-se que o cobre tem dois números de oxidação (+1 e +2). Com isto, há a possibilidade de que a redução do CuO ocorra em duas etapas:



ou em uma etapa

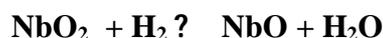


As condições de análise também podem influir na forma do perfil, segundo FIERRO *et al.*, (1994), que pode produzir dois picos na redução do cobre aparentando que ocorreu redução em duas etapas sem, no entanto, tê-la ocorrido. A presença de dois picos seria devido a uma maior dificuldade de redução de parte do CuO que interagiu com o suporte.

O pentóxido de nióbio é um composto que pode ser reduzido pelo hidrogênio em uma primeira etapa à temperatura em torno de 800 °C:



Posteriormente, a temperaturas superiores a 1000°C, pode ser reduzido a



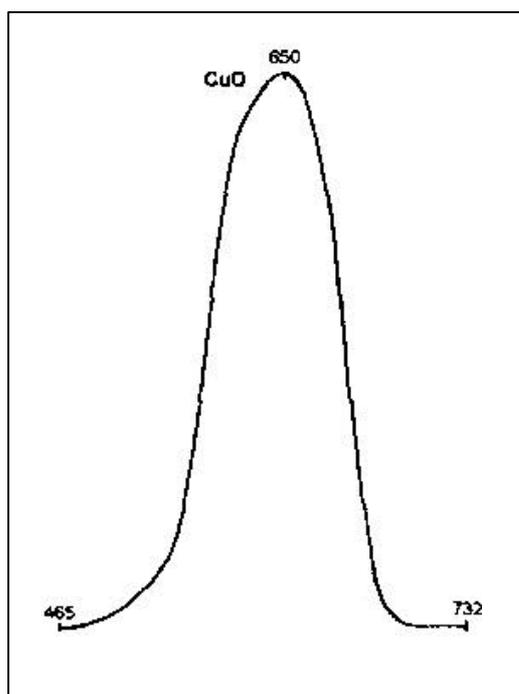
mais lentamente, segundo OHLWEILER, (1973). A alumina é um óxido que possui alta estabilidade térmica, volatilizando-se lentamente a muito elevadas temperaturas (acima de 1100°C), provavelmente dissociado segundo



não tendo possibilidade de sofrer redução nestas condições.

MACHADO (1995) realizou análise de redução à temperatura programada com CuO puro e obteve a redução do cobre em uma etapa, Figura 4.3.1, em condições similares às utilizadas neste trabalho. Assim, se houver a presença de mais de um pico máximo no perfil de redução de óxidos metálicos, pode estar ocorrendo redução em etapas, sendo o

responsável pelo primeiro máximo  $\text{Cu}^{+2}$  ?  $\text{Cu}^{+1}$  e, posteriormente pelo segundo máximo,  $\text{Cu}^{+1}$  ?  $\text{Cu}^0$ . Este fenômeno pode também ter outras associações quando CuO estiver suportado em um óxido metálico. Poderá haver influência deste na redução do cobre como um tipo de interação. Essa interação pode estar relacionada com tipos de ligações cobre – suporte, ao cobre mais exposto ou mais inserido na rede do suporte, ou mesmo algum fenômeno superficial ainda não entendido que dificulte ou favoreça parte do CuO presente na amostra, gerando níveis diferentes de redução.



**Figura 4.3.1 – Perfil de redução por TPR de CuO puro; valores de temperatura em Kelvin. MACHADO (1995)**

Se a quantidade de cobre reduzido for igual à quantidade de cobre analisado por absorção atômica, então todo o cobre estará na forma metálica. Mas se for menor, não é possível saber ou relacionar as quantidades relativas das espécies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  ou  $\text{Cu}^0$ . No entanto, podemos afirmar que parte do cobre presente no suporte não sofreu redução completa.

Uma análise mais detalhada poderá fornecer o estado e a dispersão da fase reativa no catalisador e poderia ser uma grande ajuda, dentro de limites, para sugestão de possíveis mecanismos de reação.

Para os cálculos de consumo de hidrogênio, considerou-se que CuO permaneceu não reduzido ou foi totalmente reduzido.

Os resultados de redução à temperatura programada encontram-se reunidos de acordo com a influência do método de preparação e do tipo de suporte usado.

#### 4.3.1 – Perfis de redução à temperatura programada: influência do método de preparação.

As Figuras 4.3.1.1, 4.3.1.2 e 4.3.1.3, demonstram os perfis de redução pela influência do método de preparação para cada suporte. Os métodos de preparação afetaram o perfil de redução à temperatura programada para todos os catalisadores.

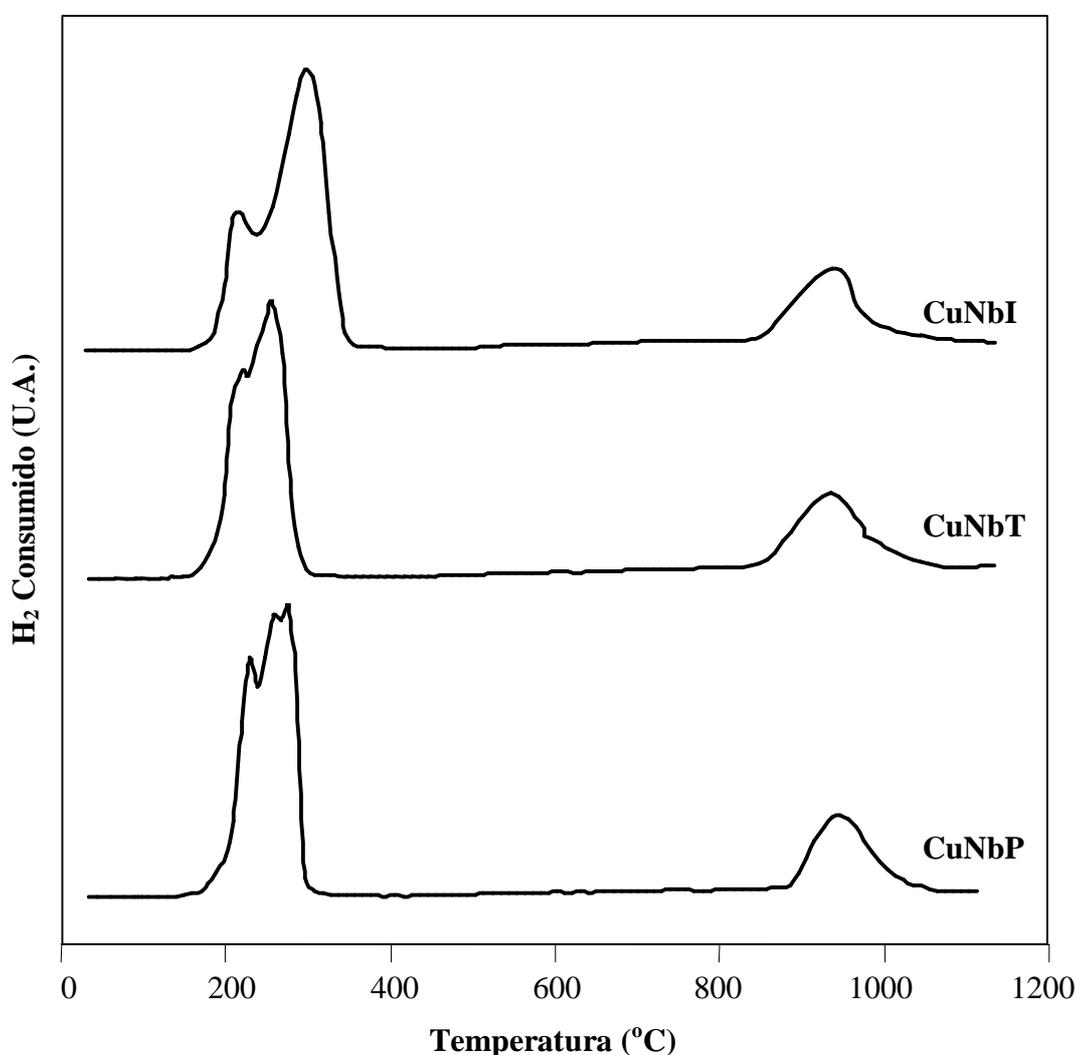
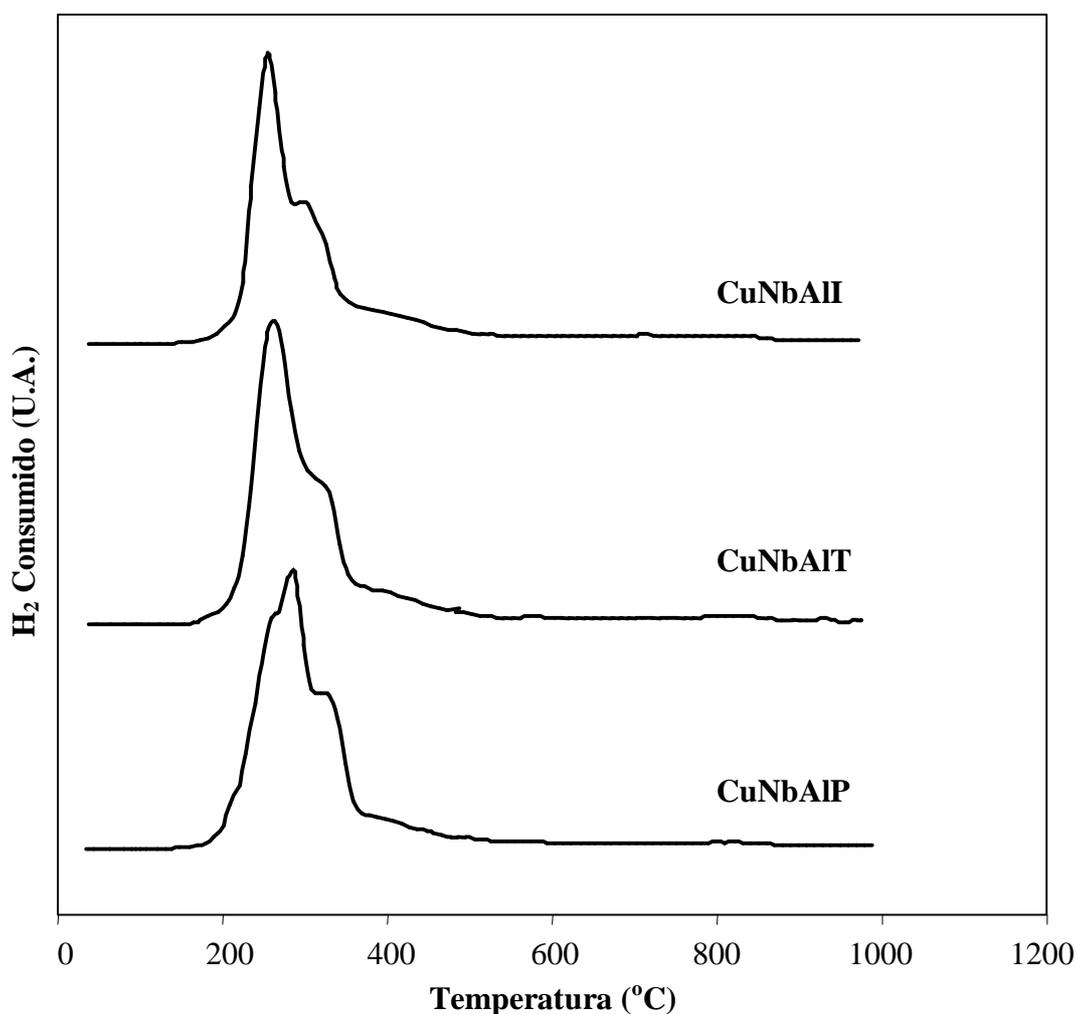


Figura 4.3.1.1 – Perfis de redução à temperatura programada para catalisadores com o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pela Figura 4.3.1.1, está claro que o perfil de redução é afetado pelo método de preparação em relação ao suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O catalisador  $\text{CuNbI}$  exibe dois picos máximos de redução bem distintos. Um de menor intensidade a  $212^\circ\text{C}$  e um de maior a  $292^\circ\text{C}$ . Já o  $\text{CuNbT}$ , exibe um pico principal com um máximo de temperatura a  $252^\circ\text{C}$  com um pequeno pico adjacente adiantado em relação ao principal a  $213^\circ\text{C}$ . Uma particularidade aconteceu com  $\text{CuNbP}$ . O perfil de redução exibe três picos, sendo um distinto a  $222^\circ\text{C}$  e outros dois picos posteriores mais adjacentes a  $252^\circ\text{C}$  e  $272^\circ\text{C}$ . Uma comparação dos três perfis indica redução mais lenta do catalisador  $\text{CuNbI}$ , pois apesar da redução iniciar-se antes dos demais, ela termina depois. Isto evidencia uma maior dificuldade na redução, provavelmente por uma interação entre  $\text{CuO}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nos demais catalisadores esse efeito é menor, uma vez que os perfis são mais estreitos e picos menos diferenciados.



**Figura 4.3.1.2 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores com o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

A redução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é evidenciada a temperaturas mais altas, acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Os três catalisadores apresentam perfis semelhantes de redução para esse suporte. O pico máximo de redução está em torno de  $941\text{ }^\circ\text{C}$ , estando de acordo com OHLWEILER, (1973).

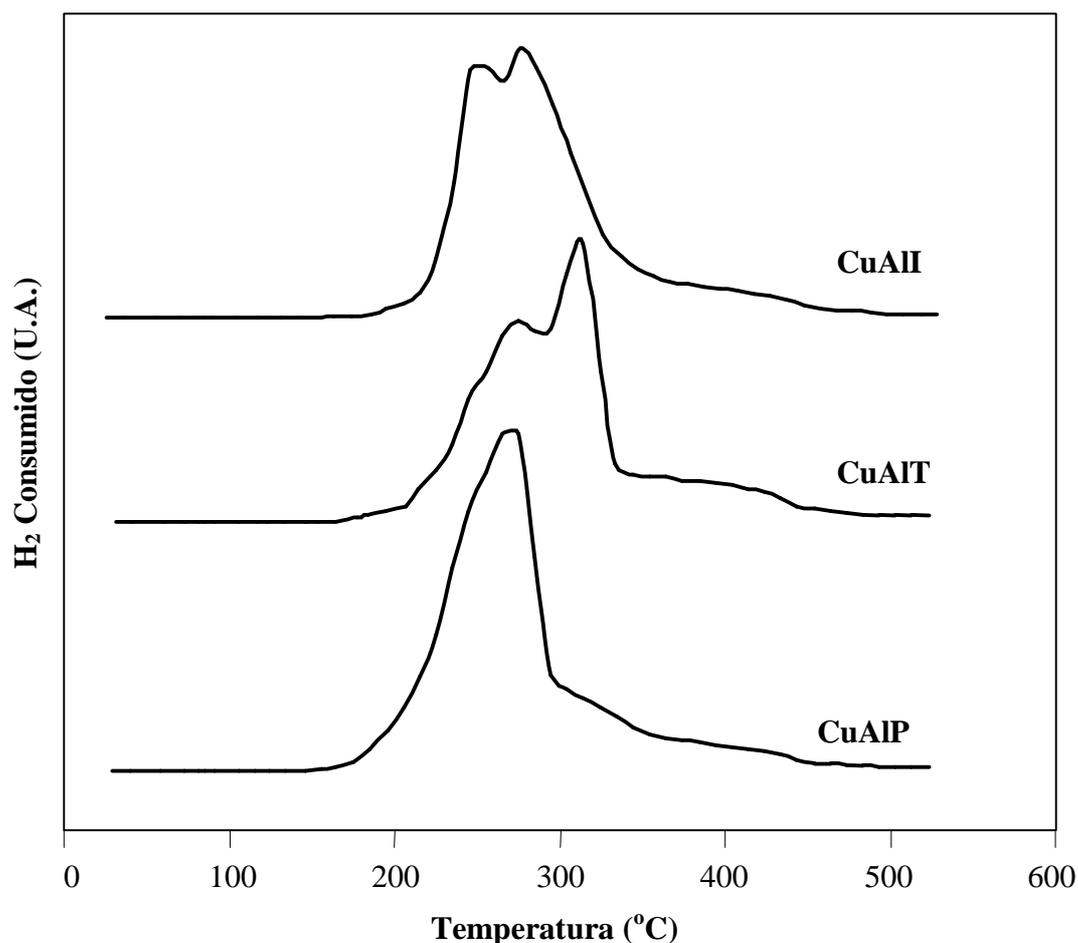
ELEUTÉRIO (1998) e PASSOS (1998) atribuíram à redução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quando em contato com Pt, um pico com máximo de temperatura a  $377\text{ }^\circ\text{C}$ , estando em desacordo com os resultados deste trabalho e, também, com os resultados encontrados por MACHADO, (1995), através do catalisador  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  cujo máximo ocorreu a  $926\text{ }^\circ\text{C}$ , comprovado pela redução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro. Por comparação, o pentóxido de nióbio pode exibir particularidades quando em contato com diferentes suportes. No caso de  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , pode ter ocorrido pequena redução parcial do suporte, o que não aconteceu no catalisador  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Por outro lado, observa-se na Figura 4.3.1.2 que o método de preparação influenciou pouco o perfil de redução dos catalisadores a base de  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estes, quando preparados por impregnação ( $\text{CuNbAlI}$ ) e troca iônica ( $\text{CuNbAlT}$ ), exibem perfis semelhantes com pico de redução máxima a  $244\text{ }^\circ\text{C}$  e  $254\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, sendo que este último tem o ombro mais inclinado, pressupondo que a redução foi mais acelerada que no primeiro. O catalisador  $\text{CuNbAlP}$ , também apresentou uma particularidade em relação aos demais, similar ao  $\text{CuNbP}$ . Neste ocorre um ombro anterior ao pico principal, diferentemente dos outros catalisadores. Isto pode estar relacionado ao fato de que parte do  $\text{CuO}$  pode estar mais fracamente ligado ao suporte, provavelmente a mesma responsável pelo aumento de porosidade do catalisador  $\text{CuNbP}$ , já discutido na análise dos resultados da área superficial total, item 4.2. Nestes catalisadores, não foi possível observar e evidenciar a redução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Na Figura 4.3.1.3, a diferença dos métodos de preparação, tendo como consequência diferentes interações, está bem evidente nos perfis de redução. Os três perfis, bem amplos, apresentam uma redução lenta do  $\text{CuO}$  diferentemente dos perfis apresentados na Figuras 4.3.1.1 e 4.3.1.2, apresentando também uma resistência de retorno do pico de redução à linha base, independente do método de preparação. Isto pode ser devido a alterações provocadas pela alumina e à ausência do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Apenas o catalisador  $\text{CuAlP}$  não exibiu nenhuma indicação que há algum tipo de interação mais acentuada, provavelmente pela formação de  $\text{CuO}$  “bulk” superficial. O catalisador  $\text{CuAlT}$  apresentou o perfil mais largo, com evidência de dois picos e maior dificuldade de retorno à linha

base. Isto é devido à preparação bem diferente das demais, uma vez que a troca iônica provoca uma ligação mais forte entre as fases.

Em todos os catalisadores, houve um deslocamento do pico de redução para temperaturas menores quando comparado com o perfil de redução obtido para CuO puro, como demonstrado na Figura 4.3.1. Isto indica que, independente do método de preparação, há formação de cristalitos de CuO dispersos sobre o suporte, facilitando, assim, sua redução.

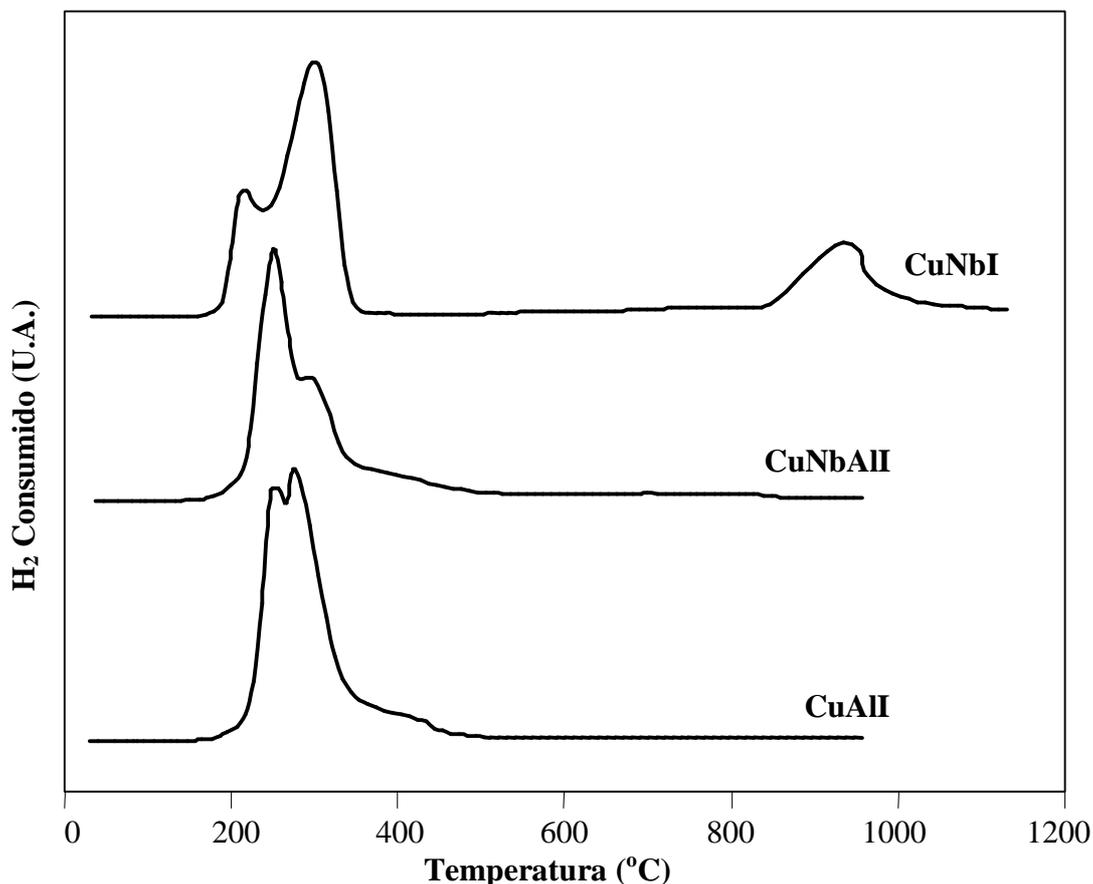


**Figura 4.3.1.3 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores com suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

#### **4.3.2 – Perfis de redução à temperatura programada: influência do suporte.**

As Figuras 4.3.2.1, 4.3.2.2 e 4.3.2.3 demonstram claramente que a influência do suporte, mantendo o mesmo método de preparação, nos perfis de redução é considerável. A

Figura 4.3.2.1 mostra pelo perfil mais largo e pela maior separação entre os picos que, quando o suporte é o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , provavelmente a interação óxido de cobre-suporte é mais acentuada.

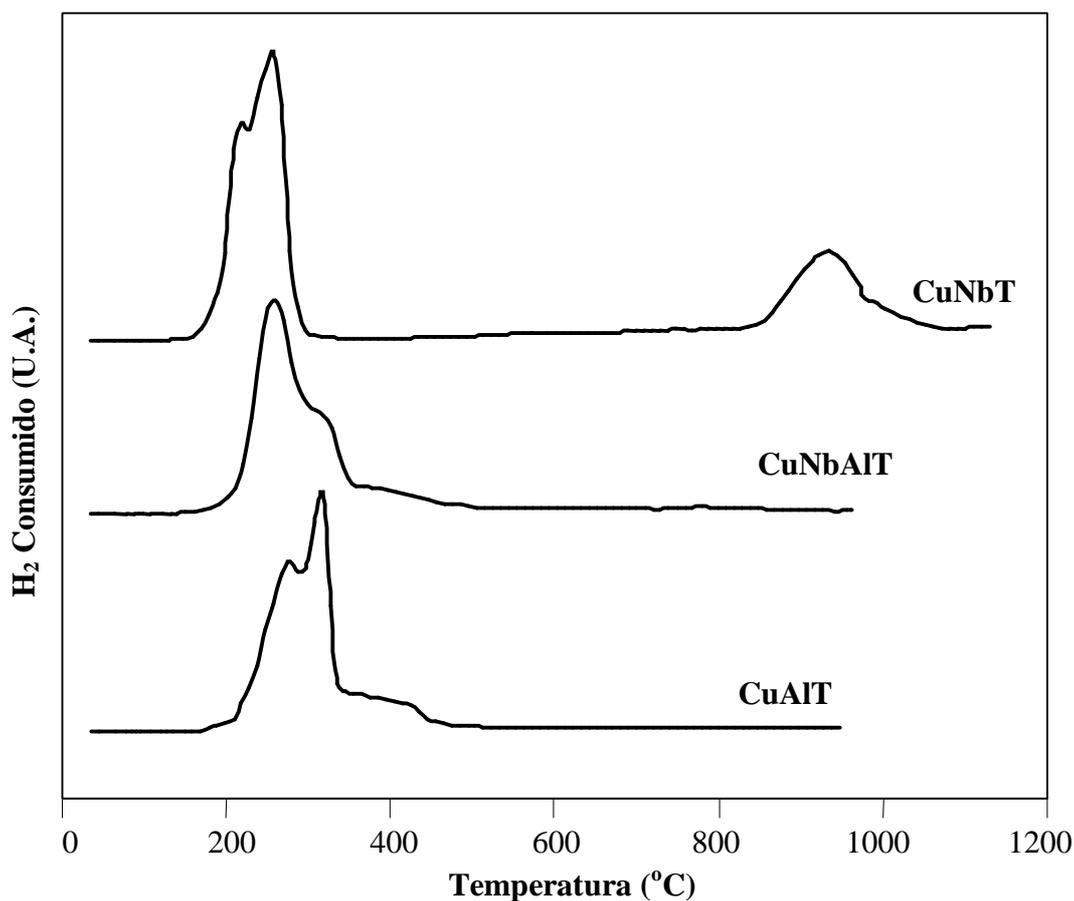


**Figura 4.3.2.1 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores preparados pelo método de impregnação.**

Nota-se que os diferentes tipos de suporte afetam consideravelmente os perfis de redução, resultando em diversas formas de interação ou em uma análise mais rigorosa, a presença de vários estados de oxidação do cobre na forma de espécies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  e  $\text{Cu}^0$ .

Nos catalisadores preparados por troca iônica, Figura 4.3.2.2, o catalisador CuNbT apresentou a menor influência do suporte, mostrando a necessidade da alumina na formação de uma ligação forte entre  $\text{Cu}^{+2}$  e o suporte o qual pode ser evidenciado pelos perfis do CuNbAlIT e CuAlIT que apresentaram dificuldade no retorno do perfil à linha base sendo o catalisador CuAlIT o que apresenta maior patamar.

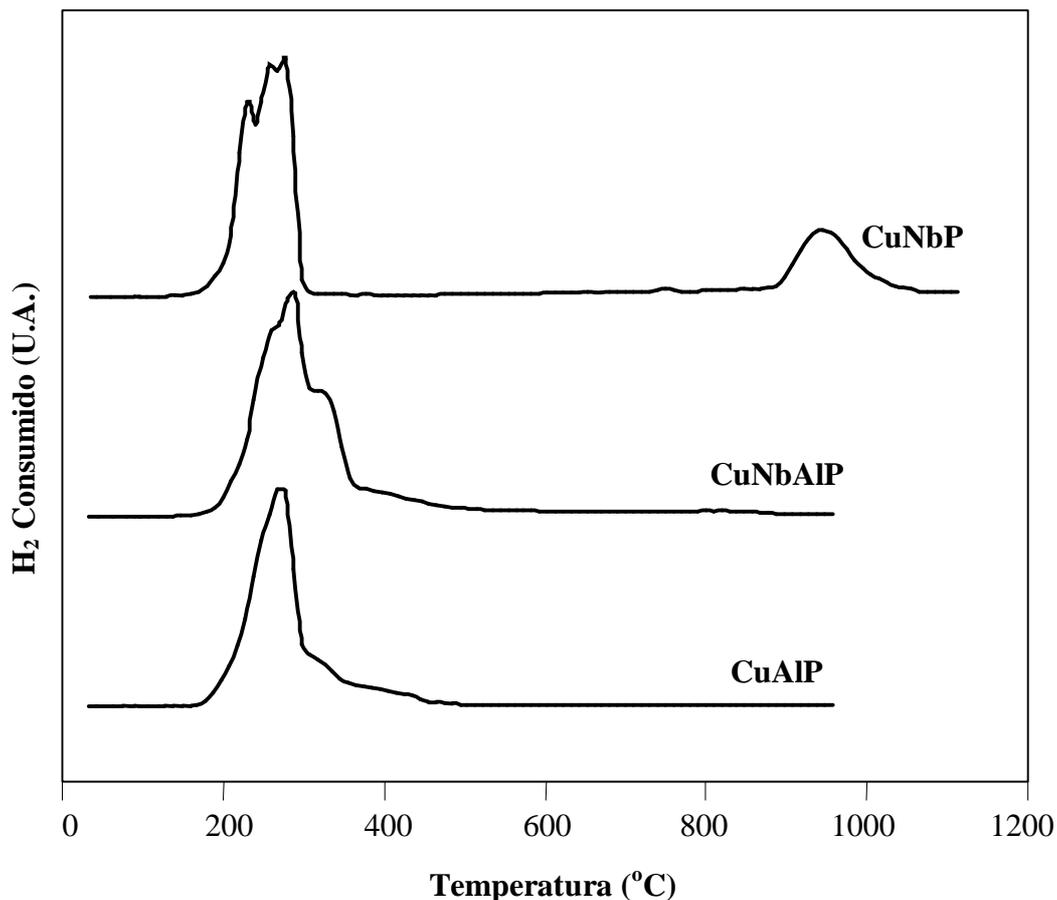
Na Figura 4.3.2.3. ao contrário do catalisador CuNbP, o CuNbAlP apresentou maior dificuldade na redução do cobre. Em outras palavras, a baixa quantidade do pentóxido de nióbio no suporte dificulta a redução do CuO.



**Figura 4.3.2.2 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores preparados pelo método de troca iônica.**

Os diferentes métodos de preparação dos catalisadores gerou perfis de redução à temperatura programada diferenciados. Atribui-se essas diferenças ao modo como a partícula do óxido metálico deposita-se no suporte, gerando tamanhos de cristalitos diferenciados e vários graus de dispersão pela superfície, além da interação entre o cobre e o suporte.

Pelas comparações, o pentóxido de nióbio exibe um forte poder de modificação da superfície do catalisador, gerando diferentes tipos de interação, bem como várias forças que podem agir de muitas maneiras atribuindo propriedades e características específicas para cada catalisador.



**Figura 4.3.2.3 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores preparados pelo método de precipitação.**

Podem existir vários tipos de interação metal-suporte. Foi constatado pelos perfis que há dois tipos principais: o que causa as diferentes curvas e quantidades de picos no perfil e o que causa atraso ou adiantamento dos picos máximos. MACHADO (1995), obteve dois picos de redução para o catalisador  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , preparado pelo mesmo método e quantidade próxima de Cu do catalisador CuNbI deste trabalho. Este catalisador obteve uma redução de 67,95% do cobre, dois picos quase totalmente separados indicando que dois tipos de CuO foi reduzido. Para a primeira parte, houve uma antecipação de 38 K, mas na segunda parte o máximo está a apenas 3 K do máximo do CuO puro. A grande separação dos picos, mostra que há uma parte do CuO com grande interação com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A porcentagem de redução do Cu bem abaixo de 100% também confirma esta suposição.

Pelo deslocamento negativo do perfil, isto é, adiantamento do pico de redução, pode-se supor que parte do óxido de cobre está interagindo com o suporte de uma forma que facilite sua redução, provavelmente com cristalitos de dimensões reduzidas (ou mínimas). Isto reforça a hipótese de que a interação que causa os dois picos pode ser atribuída a algum fenômeno superficial característico para cada óxido utilizado como suporte.

Pelos perfis de redução, observa-se que a taxa de redução do cobre aumentou no catalisador preparado por troca iônica, vindo em segundo lugar o preparado por precipitação. Isto sugere que pode haver fase metálica altamente dispersa sobre a superfície do suporte proporcionado pelo método, facilitando a redução. Deduz-se, então, que algum tipo de interação superficial modifica a curva do perfil de redução em relação ao CuO.

#### 4.3.3 – Consumo total de $H_2$ : influência do método de preparação e suporte

Através da Tabela 4.3.3.1, observa-se que os catalisadores preparados pelo método de troca iônica, independente do tipo de suporte, não alcançou redução total do óxido de cobre, isto é, menor que 100% e menor que os demais que também obtiveram redução parcial. Este fato permite prever a presença de espécies  $Cu^{2+}$  e/ou  $Cu^{+1}$  superficiais. Também não é descartável a hipótese de que há uma interação metal suporte mais acentuada promovida pelo método de troca iônica e propriedades do suporte, dificultando a redução.

Alguns catalisadores apresentaram 100% de redução, CuNbI, CuNbAII e CuNbAIP. Nestes casos, fica evidente que uma possível interação Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não provoca o aparecimento de CuO resistente à redução. No caso de CuNbI, o resultado está de acordo com SWARNAKAR *et al.*, (1989), que, além disso, encontrou três picos de redução, ao contrário deste trabalho. MACHADO (1995), no entanto, não conseguiu redução total para este mesmo tipo de catalisador (Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 5,03% de Cu). Redução incompleta de CuO também foi encontrada por MACHADO *et al.* (1999), em catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,6/25,9/60,1%) preparado por impregnação. Essas diferenças de redução quanto ao perfil e seus picos bem como a redutibilidade do CuO, podem ser devido a pequenas particularidades quanto ao procedimento de preparação ou tratamento térmico do suporte.

Na Figura 4.3.1.2, onde estão apresentados os perfis de redução dos catalisadores ternários. Pode-se notar uma diferença marcante em relação aos outros

catalisadores apresentados nas Figuras 4.3.1.1 e 4.3.1.3. Esta diferença está no ombro posterior ao pico de redução principal, enquanto os demais têm picos menores ou ombros anteriormente ao principal. Por dedução, pode estar havendo migração de cobre para dentro da vacância da estrutura proposta por ICHIKUNI *et al.*, (1996), como visualizado na Figura 2.1.4 (B), dificultando a redução na volta do perfil. Está claro que este efeito no perfil de redução está relacionado com a interação do pentóxido de nióbio sobre a alumina no suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ou seja, a estrutura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é alterada pela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o qual interage de maneira diferente com o CuO.

**Tabela 4.3.3.1 – Resultados da redução à temperatura programada: consumo de H<sub>2</sub> e porcentagem de redução.**

Catalisador	Consumo de H <sub>2</sub> total (mmoles)	%Redução* CuO? Cu <sup>0</sup>
CuNbI	81,06	100
CuNbT	61,01	91,73
CuNbP	76,18	98,51
CuNbAII	69,52	100
CuNbAIT	59,46	97,20
CuNbAIP	77,42	100
CuAII	74,98	98,86
CuAIT	43,10	82,57
CuAIP	66,78	89,73

\* Quantidade de CuO reduzido em relação ao resultado da absorção atômica.

O catalisador CuAIT obteve baixa redutibilidade e atraso no pico principal de redução. Segundo KOHLER *et al.*, (1987), o método utilizado aqui para preparar este catalisador geraria cobre “bulk” com o cobre excedente, que não foi trocado. Pela Figura 4.3.1.3, observa-se que o pico de consumo de H<sub>2</sub> se encontra a 311°C, que está mais próximo ao pico de redução do CuO, 377°C em relação a todos os outros catalisadores. Isto indica que a presença de cobre “bulk” no catalisador CuAIT é significativa. No entanto, também há espécies que interagem fortemente com o suporte, modificando o perfil de redução além da dificuldade do perfil de redução alcançar a linha base e a obtenção de redução total abaixo de 100%. A hipótese para a baixa redutibilidade é que o Cu pode ter

migrado para as vacâncias da alumina e ter havido enclausuramento na rede cristalina da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando grupos ligantes de Cu com o oxigênio periférico. O mesmo pode estar acontecendo com os catalisadores CuAII e CuAIP, só que em menor intensidade.

Nos catalisadores que contém  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , já não acontece isso. A redução do cobre foi acelerada tanto no catalisador CuNbT quanto no CuNbAIT, demonstrado na Figura 4.3.2.2 onde os perfis apresentam-se com o pico de redução mais adiantado e mais estreito no caso de CuNbT. Pode haver a presença de cobre “bulk”, mas em muito pouca quantidade. Isto pode indicar que esse suporte interage de uma maneira particular em sua superfície com o cobre, retendo-o em outra forma sem ser o CuO “bulk”.

Pela Figura 4.3.2.3, pode-se também observar que a presença do pentóxido de nióbio, modificou o perfil de redução. Fato comprovado pelo perfil do CuAIP, que não demonstra mudança em relação ao perfil do CuO.

Desta forma, observa-se que tanto o método de preparação dos catalisadores, bem como os diferentes tipos de suporte, influenciaram consideravelmente nos perfis de redução e quantidade de cobre reduzido.

#### 4.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de NIR-VIS-UV obtidos para os catalisadores em fase não reduzida através da detecção de reflectância difusa na região de 200 a 1400 nm estão apresentados nas Figuras 4.4.

Foi utilizado como referência o MgO com diluição de 1:10.

O espectro de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Figura 4.4.1, apresentou máximos de F(R) na região entre 223 e 309 nm, indicando que essa região é regida pelo composto. MACHADO (1995), obteve apenas um máximo de absorbância para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 324 nm.

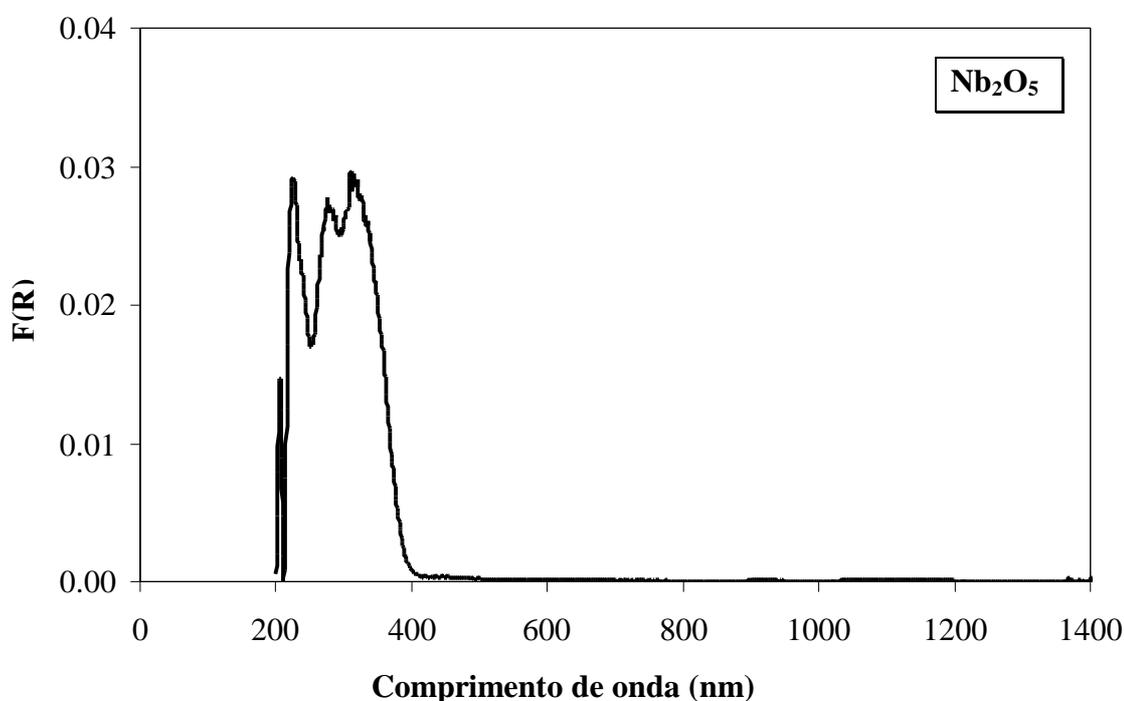
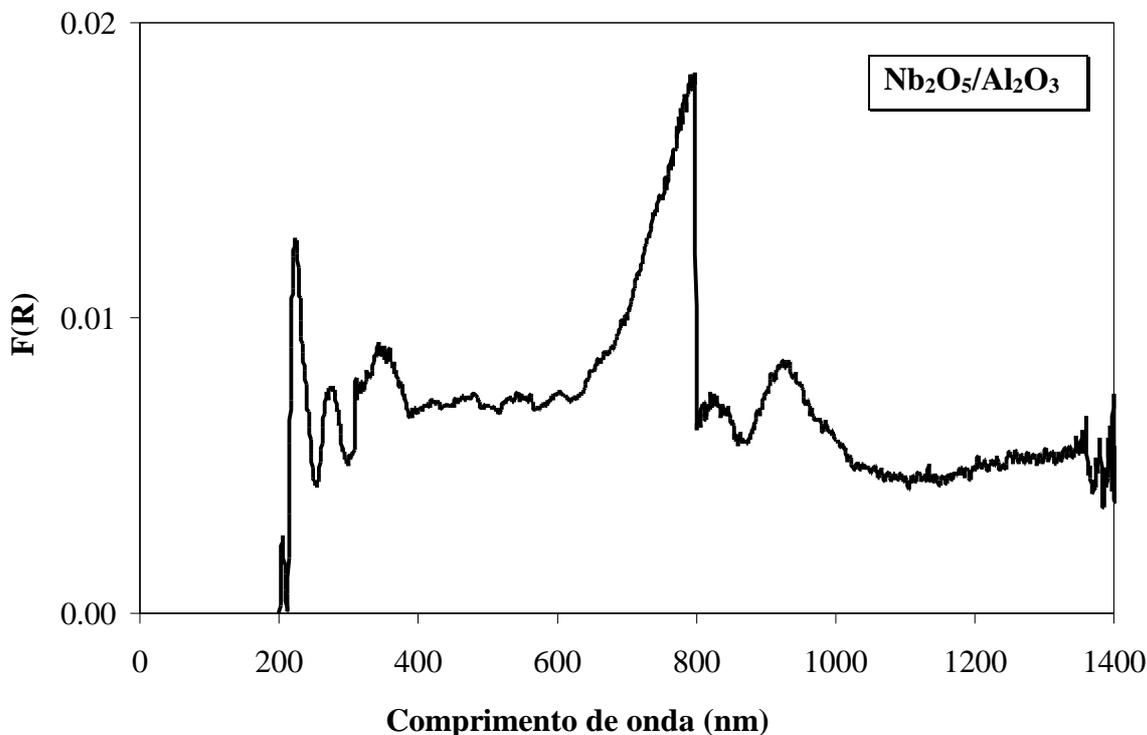


Figura 4.4.1 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Este espectro apresenta três picos evidenciando que pode ter havido alguma interferência na análise ou o óxido pode estar apresentando uma particularidade intrínseca quando sozinho e diluído em MgO.

Pela Figura 4.4.2, observa-se o espectro do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que exhibe características peculiares. O espectro apresenta vários picos máximos como apresentado na Tabela 4.4.1. Os máximos de F(R) para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta-se com menos intensidade devido à sua baixa concentração em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PASSOS *et al.*, (1998), relataram que na

região de 320 a 360 nm, o suporte apresenta uma banda de extensão de transferência de carga do metal ligante e que depende da quantidade de pentóxido de nióbio. Neste espectro há um pico em 339 nm indicando que a transferência de carga está presente no suporte.



**Figura 4.4.2 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Quando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontra-se suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este suporte apresenta peculiar e específicas propriedades, como sugerem HOFFER e GUCZI, (1991) e JEHNG e WACHS, (1990). Uma destas propriedades apresenta-se na forma do máximo em 798 nm, peculiar dos catalisadores preparados por impregnação úmida e que pode estar relacionada à presença de pentóxido de nióbio “bulk”. Outros dois máximos de F(R) encontram-se em 822 nm e 923 nm que está em uma região de transição octaédrica, sugerindo que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontra-se na forma octaédrica NbO<sub>6</sub> altamente distorcida e que pode conter ligações Nb=O como proposto por MAURER *et al.*, (1993) e JEHNG e WACHS, (1990). A hipótese de que o catalisador contenha ligações Nb – O com estruturas NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> levemente distorcidos, proposta pelos mesmos autores, também não estão descartadas, mas através deste espectro não foi possível identificar.

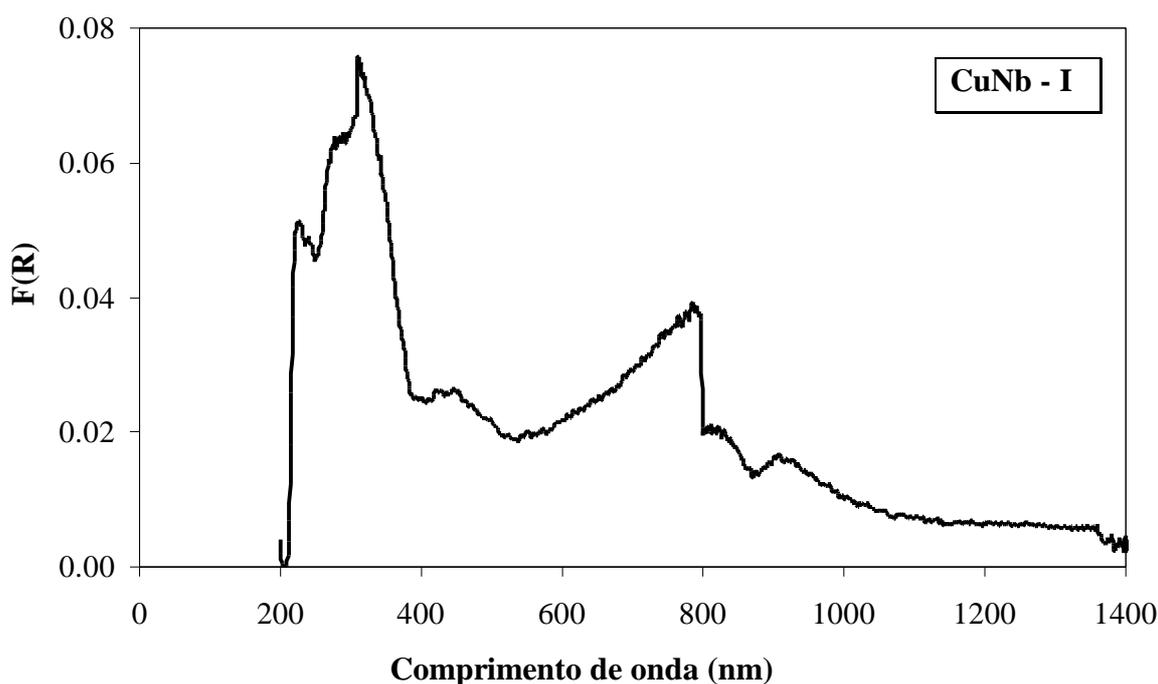
**Tabela 4.4.1 – Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os óxidos suportes.**

Pico	Suporte			
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)
1	0,029	223	0,0120	222
2	0,023	273	0,0076	272
3	0,029	309	0,0076	309
4	—	—	0,0088	339
5	—	—	0,0178	798
6	—	—	0,0075	822
7	—	—	0,0084	923

Pela Figuras 4.4.3, 4.4.4 e 4.4.5 observa-se os espectros dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida e, pela Tabela 4.4.2, observa-se as posições dos máximos. Todos apresentam um pico em comum em 788 nm para CuNbI e CuNbAlI e a 798 nm para CuAlI. Este máximo de absorção indica que há presença de CuO na forma agregada sobre o suporte, característica dos catalisadores preparados por impregnação úmida. Observa-se nas Figuras 4.4.4 e 4.4.5 máximos de absorbância em 353 nm e 364 nm respectivamente para os catalisadores CuNbAlI e CuAlI indicando que há a presença de clusters na forma (Cu – O – Cu)<sub>n</sub>, que segundo DELANNAY, (1984), estes clusters formam-se em torno de 357 nm. O óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente nestes dois catalisadores mostra ser o responsável pela formação deste tipo de estrutura.

O espectro do catalisador CuNbAlI, Figura 4.4.4, apresenta dois máximos a mais que o catalisador CuAlI, em 809 nm e 910 nm devido a presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Também houve um deslocamento, em relação ao espectro de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no sentido para o menor comprimento de onda e F(R) menos intenso, indicando interação do Cu no suporte. Isto evidencia que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está em uma forma diferenciada na estrutura da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como já dito e comparando com o espectro da Figura 4.4.2, pode estar havendo a presença de octaédro NbO<sub>6</sub> altamente distorcido com ligações Nb=O que estão associados a sítios ácidos de Lewis, bem como grupos NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> levemente distorcidos com ligações Nb – O responsáveis por sítios ácidos de Brönsted.

JEHNG e WACHS (1990), que estudaram catalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre vários suportes, inclusive  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , relataram que o pentóxido de nióbio sobre alumina gera grandes quantidades de sítios ácidos de Lewis principalmente quando em baixas quantidades, apresentando um máximo a 5% em peso, Figura 2.1.1(a). Já os sítios ácidos de Brönsted começam a ser formados a partir de maiores concentrações de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (>5% em peso), Figura 2.1.1(b). Como o teor nominal de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre a alumina, neste trabalho, é de 7,15% em peso, há a indicação da presença destas espécies geradores dos sítios ácidos.



**Figura 4.4.3 – Espectro NIR–VIS–UV de reflectância difusa de  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado por impregnação úmida.**

Pela Figura 4.4.3, espectro de  $\text{CuNbI}$ , observa-se além da presença dos máximos na região do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , outro máximo em 444 nm que mostra a interação de  $\text{CuO}$  com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  diferenciada quando o mesmo está sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O deslocamento desta banda máxima de absorção para a região de maior comprimento de onda mostra a possibilidade de que  $\text{CuO}$  gera uma estrutura diferente da observada quando suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . MACHADO (1995) também observou máximo em 442 nm em catalisadores  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 5% preparado por impregnação atribuído à interação  $\text{Cu}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . LLOBET *et al.*, (1998), observou uma absorção máxima em 420 nm quando cobre está complexado em um composto na forma  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e nenhuma banda quando ele está complexado na forma  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

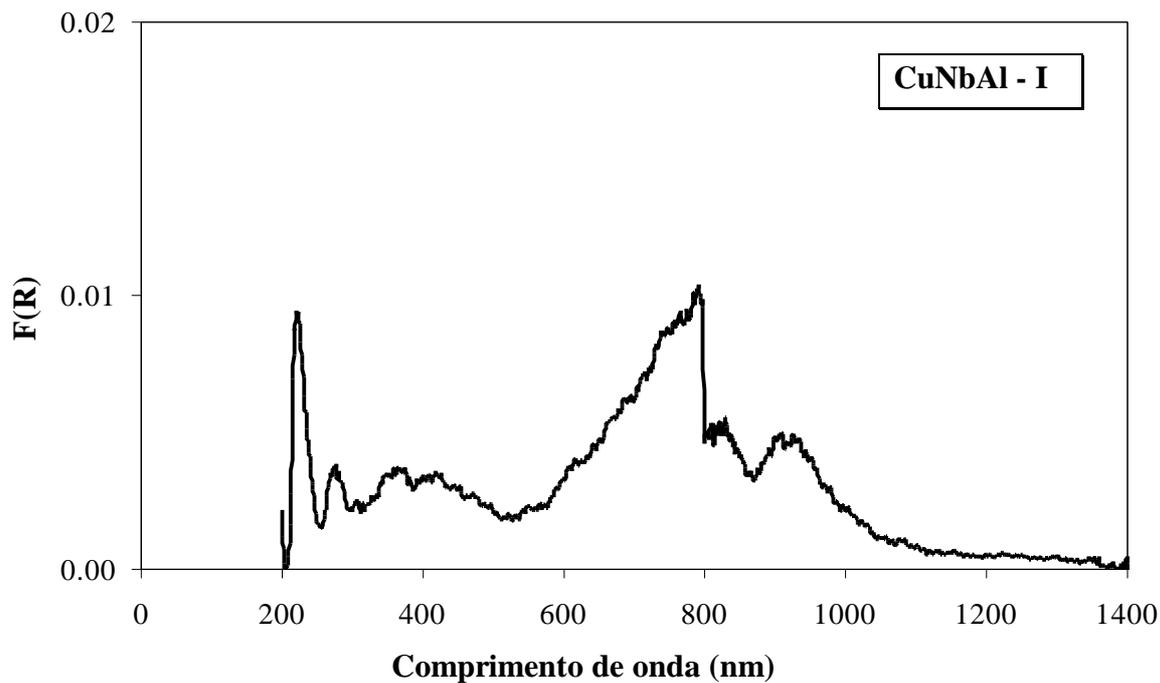


Figura 4.4.4 – Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por impregnação úmida.

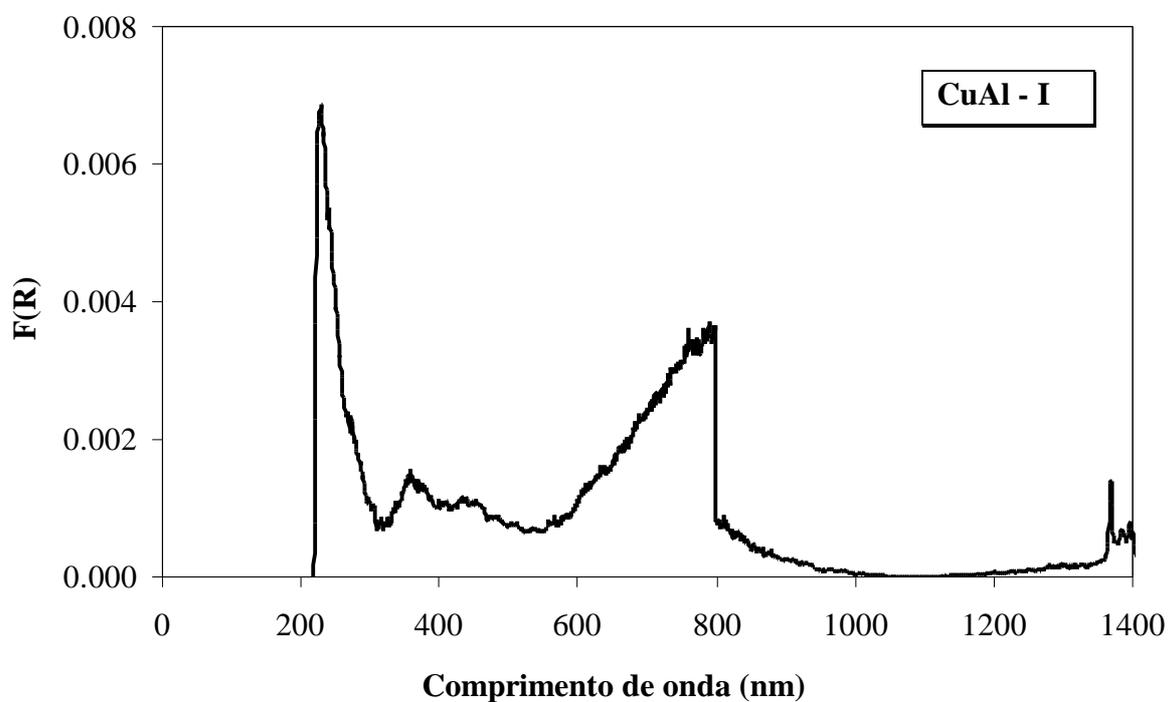


Figura 4.4.5 – Espectro NIR–VIS–UV de reflectância difusa de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por impregnação úmida.

Provavelmente, no catalisador CuNbI há um tipo de estrutura na forma (Cu – O) com a espécie  $\text{Cu}^{+1}$  ocasionando o deslocamento para 444 nm devido à ausência de um átomo de Cu.

Os máximos a 808 nm e 908 nm sugerem que este catalisador também possui octaédro  $\text{NbO}_6$  altamente distorcido com ligações Nb=O e grupos  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  levemente distorcidos. Eles aparecem com uma intensidade de absorvância menor que os catalisadores que contém  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ , evidenciando que estão em menor quantidade. No entanto, esta região também pertence à transição octaédrica do cobre, o qual pode estar interagindo com os grupos de nióbio.

**Tabela 4.4.2 – Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os catalisadores preparados por impregnação úmida.**

Pico	Catalisador					
	CuNbI		CuNbAlI		CuAlI	
	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)
1	0,051	226	0,0090	219	0,0060	230
2	0,064	277	0,0036	273	0,0014	364
3	0,075	309	0,0024	306	0,0012	448
4	0,026	444	0,0035	353	0,0037	798
5	0,038	788	0,0100	789	—	—
6	0,021	808	0,0034	409	—	—
7	0,016	908	0,0050	809	—	—
8	—	—	0,0050	910	—	—

A seguir, estão apresentados nas Figuras 4.4.6, 4.4.7 e 4.4.8 os espectros dos catalisadores preparados pelo método de troca iônica. Nestes catalisadores, observa-se a completa ausência do máximo em torno de 800 nm, mas nota-se uma leve e discreta absorção nessa região. Por este fato, atribui-se essa diferença às características especiais que o método de troca iônica proporciona aos catalisadores. Nos catalisadores CuNbAlIT e CuAlIT há máximos em 339 nm e 366 nm respectivamente, indicando que há a presença de grupos  $(\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu})_n$ . Apenas CuNbT apresenta o máximo a 446 nm semelhante ao CuNbI, só que menos intenso. Os máximos de 812 nm e 908 nm para CuNbAlIT e 910 nm, menos perceptível para CuNbT, mostram a provável presença das espécies  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e

$\text{NbO}_8$ . O catalisador CuAlT não apresenta absorção nessa região confirmando que a mesma é característica de compostos de nióbio, o qual está ausente neste catalisador.

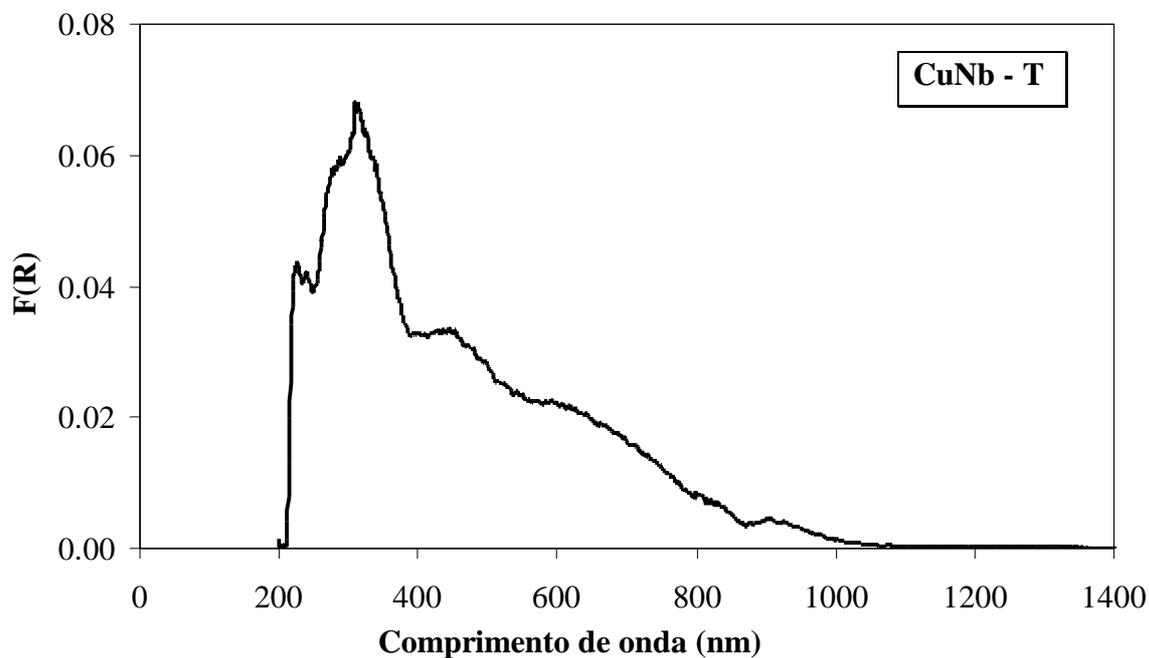


Figura 4.4.6 – Espectro NIR–VIS–UV de reflectância difusa de  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado por troca iônica.

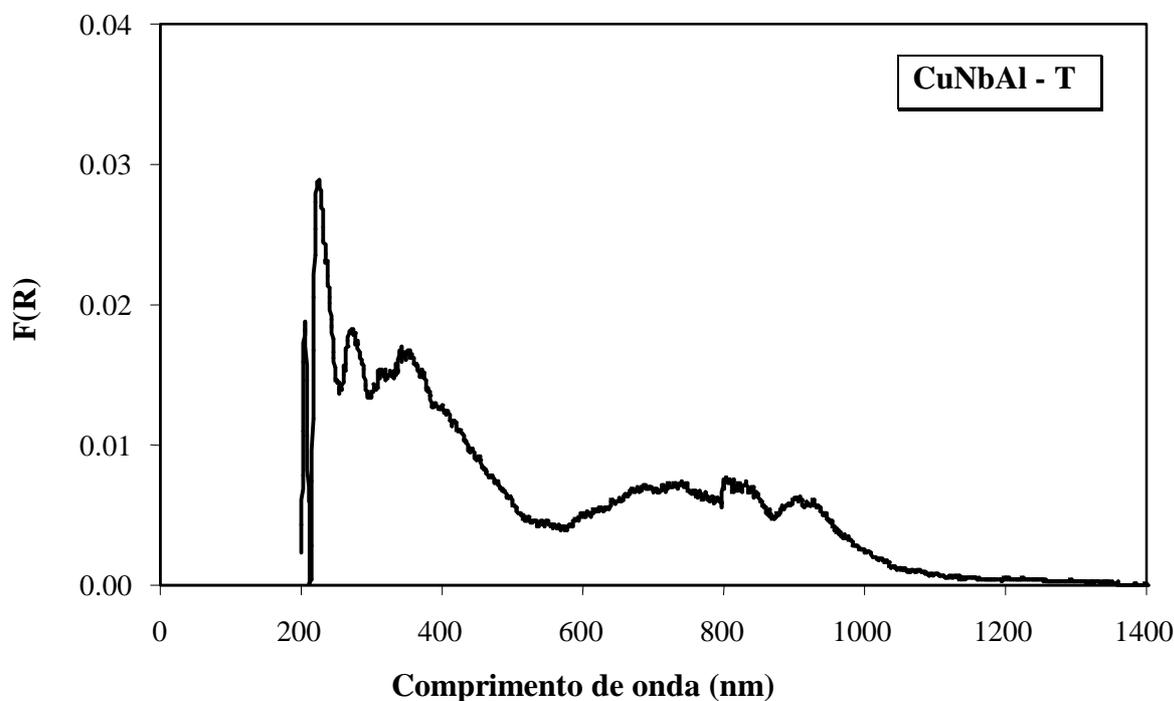
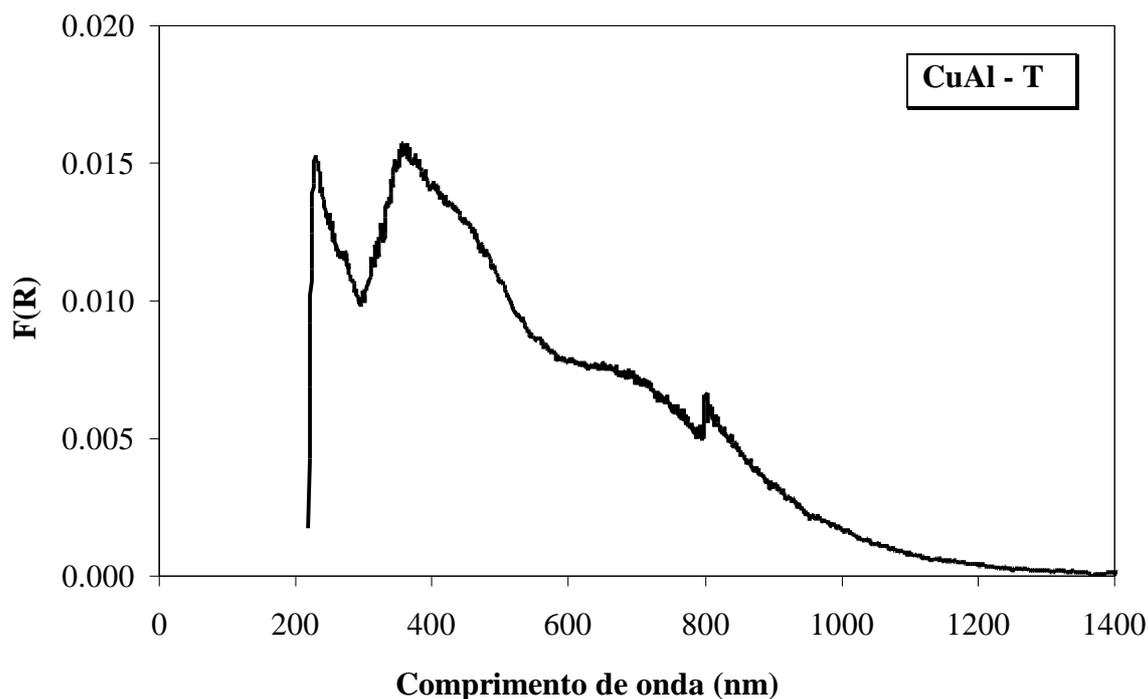


Figura 4.4.7 – Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado por troca iônica.



**Figura 4.4.8 – Espectro NIR–VIS–UV de reflectância difusa de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por troca iônica.**

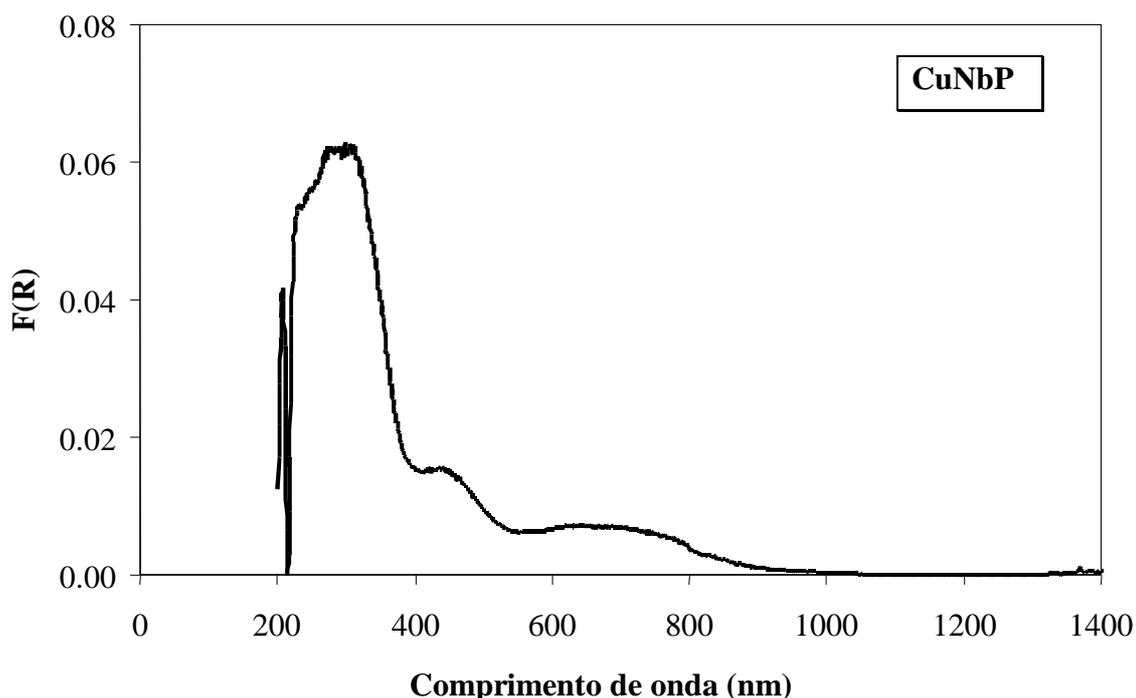
A leve ondulação presente num intervalo de comprimento de onda de 600 a 800 nm significativamente presente nos catalisadores preparados por troca iônica, representa a forte interação metal-suporte, e a dispersão do metal que o método proporciona.

**Tabela 4.4.3 – Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os catalisadores preparados por troca iônica.**

Pico	Catalisador					
	CuNbT		CuNbAIT		CuAIT	
	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)
1	0,0430	223	0,0280	223	0,0150	366
2	0,0580	277	0,0180	268	0,0073	696
3	0,0680	309	0,0150	309	—	—
4	0,0330	446	0,0170	351	—	—
5	0,0210	645	0,0070	700	—	—
6	0,0044	910	0,0068	812	—	—
7	—	—	0,0062	908	—	—

O método de preparação por precipitação proporcionou aos espectros de reflectância difusa características marcantes para que a interpretação dos resultados fosse completa. Através das Figuras 4.4.9, 4.4.10 e 4.4.11, demonstra-se que houve total supressão dos máximos correspondentes às estruturas de nióbio, sugerindo que este método causa a inibição ou destruição destas estruturas. Pelo espectro de CuNbP, na região do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , observa-se que não houve formação dos três picos característicos dos outros catalisadores assim como no catalisador CuNbAIP. No entanto, os comprimentos de onda do início até o fim do patamar de absorbância, corresponde exatamente com o intervalo das outras análises.

No catalisador CuNbP, observa-se claramente um máximo a 277 nm indicando a forte presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , seguido por outro máximo a 448 nm, nítido e extremamente semelhante com o da Figura 2.2.4, sugerindo uma transferência de carga do metal ligante Cu para o nióbio. Apresenta-se também a leve ondulação no intervalo de 600 a 800 nm, evidenciando a presença de CuO.



**Figura 4.4.9 – Espectro NIR–VIS–UV de reflectância difusa de Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado por precipitação.**

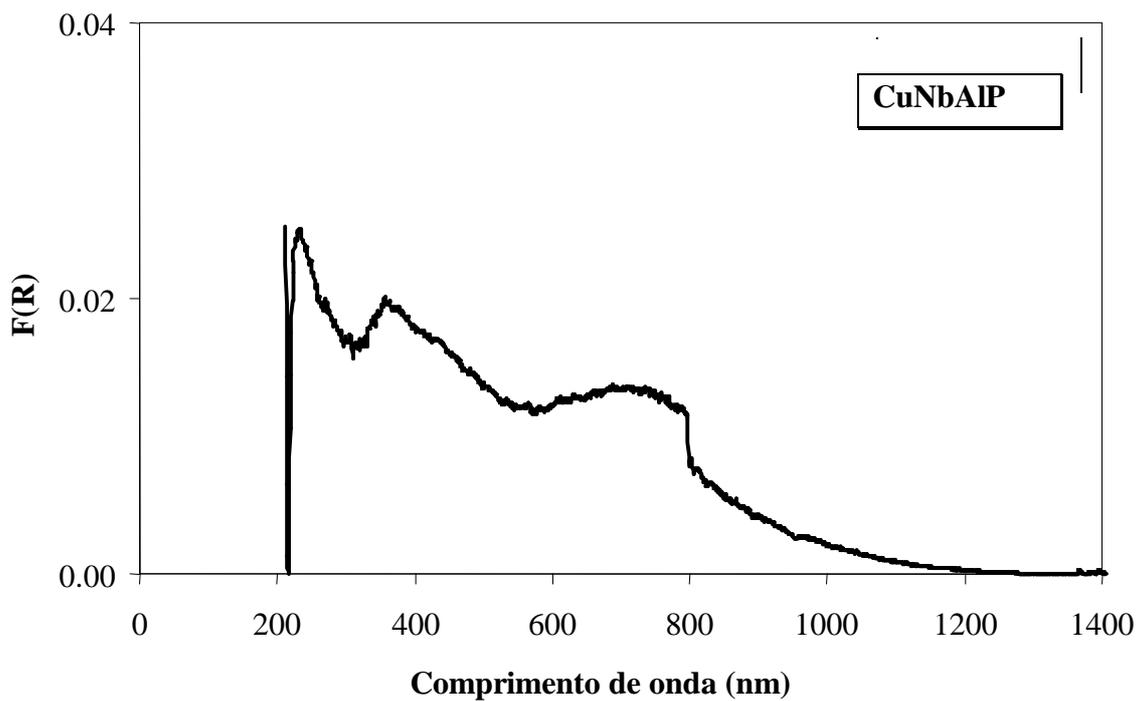


Figura 4.4.10 – Espectro NIR – VIS – UV de reflectância difusa de  $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado por precipitação.

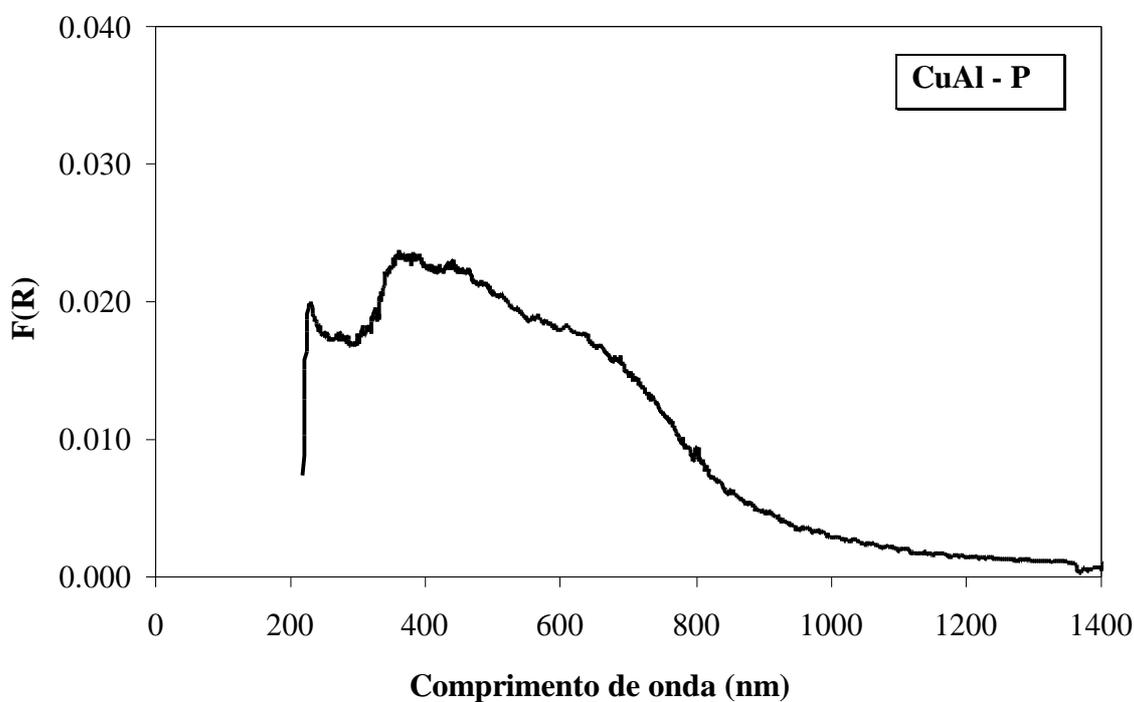


Figura 4.4.11 – Espectro NIR–VIS–UV de reflectância difusa de  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  preparado por precipitação.

**Tabela 4.4.4 – Posição dos máximos de absorção com correspondente reflectância F(R) para os catalisadores preparados por precipitação.**

Pico	Catalisador					
	CuNbP		CuNbAlP		CuAlP	
	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)	F(R)	l (nm)
1	0,062	277	0,023	241	0,024	364
2	0,016	448	0,019	368	—	—

Os máximos 368 e 364 nm presentes nos catalisadores CuNbAlP e CuAlP respectivamente demonstrados nas Figuras 4.4.10 e 4.4.11, também dizem respeito a formação dos grupos  $(\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu})_n$  na superfície da alumina. O CuO continua presente devido à ondulação entre 600 a 800 nm.

Pode-se observar que o catalisador CuNbAlP contém um máximo a 241 nm mais estreito e localizado a um comprimento de onda menor em relação ao catalisador CuNbP. Isto implica que houve formação de monocamada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre a superfície da alumina como sugere TANAKA *et al.* (1993) que atribui esta particularidade à formação de agregados de micro partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esta hipótese primeiramente foi tratada por ANPO *et al.* (1985) que propõe que a posição do “gap” da banda de energia muda para o lado de energia mais alta com a diminuição do tamanho da partícula de um material semiconductor.

Pelo espectro deste catalisador, o comentário pode ser estendido aos catalisadores CuNbAlI e CuNbAlT, no qual este máximo não está bem definido para visualização devido a algum problema de análise. Mas observa-se que estão diferentes dos demais catalisadores.

Fica evidente que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  interage de uma forma acentuada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . SEIXAS (1998), pela análises de DRS e TPR em catalisadores Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  evidenciou que a interação ocorre entre CuO e ZnO e que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de uma forma geral, gera apenas maior dispersão e conseqüentemente maior interação entre esses óxidos. Isto reforça a hipótese de que o responsável pelos máximos de absorção acima de 800 nm, são grupos formados pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os quais são provavelmente  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$ .

SWARNAKAR *et al.* (1989), identificaram fases mistas de cobre e nióbio em catalisadores Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparados por impregnação, reconhecidas por difração de raio X:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  e  $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ . Já em catalisadores Cu/ZnO e Cu/ $\text{TiO}_2$ , também preparados

por impregnação, só foram encontradas fases CuO, ZnO ou TiO<sub>2</sub> evidenciando uma forte interação entre CuO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estas espécies encontradas podem ser as responsáveis pelos máximos acima de 800 nm no catalisador CuNbI.

DRS na região UV-VIS-NIR é uma técnica espectroscópica bem estabelecida que é baseada no conhecimento e acesso fácil às teorias. Isto faz a interpretação de DRS relativamente fácil. A técnica pode ser aplicada a diferentes níveis de sofisticação: desde uma mera detecção de certos estados de oxidação de metais suportados até uma distribuição detalhada dos diferentes estados de oxidação e coordenação sob condições catalíticas. Entretanto, o número de estudos é muito limitado. Somente por uma inteligente e sistemática aplicação da técnica juntamente com rotinas matemáticas e estatísticas, podem todas as informações necessárias ser extraídas e apreciadas. Num futuro próximo é esperado um melhor entendimento da superfície química de catalisadores de óxidos metálicos suportados em ação catalítica. (WECKHUYSEN and SCHOONHEYDT, (1999)).

#### 4.5 – Área Superficial Metálica de Cobre

Como já é sabido, o processo de adsorção (ou quimissorção) na superfície do cobre é um processo complicado e nem sempre com garantias de que os valores obtidos condizem com a realidade. O método mais utilizado e confiável é a decomposição superficial do  $N_2O$ .

Diferenças na estrutura do cobre superficial provocadas por diferentes suportes ou mesmo detalhes no método de preparação, são suficientes para gerar resultados diferenciados tornando quase impossível uma comparação direta. Há alguns desacordos entre vários investigadores para a temperatura ótima em que a reação de  $N_2O$ , por decomposição na superfície do cobre exposto, ocorre e, também, como o efeito da temperatura afeta a oxidação.

Pela Tabela 4.5.1, observam-se os vários parâmetros calculados a partir dos resultados obtidos das análises.

Os valores de área metálica determinados para os catalisadores binários com  $Nb_2O_5$  foram muito baixos, ao contrário dos outros que contém alumina. Os dados sugerem que este efeito pode ser atribuído ao SMSI, tendo como consequência alterações estruturais nos cristalitos e que provocaram modificações na capacidade quimissorativa do cobre. SWARNAKAR *et al.* (1989) não conseguiram quantificar a área metálica destes catalisadores, bem como MACHADO, (1995), que atribuíram ao efeito SMSI com  $Cu^{+1}$  na superfície do suporte, a dificuldade de quimissorção de oxigênio por decomposição do  $N_2O$ .

Apesar dos catalisadores CuAlI, CuAlT e CuAlP apresentarem área metálica considerável, a redução, por TPR foi menor. Deve-se considerar que a formação dos grupos  $(Cu - O - Cu)_n$  na superfície da alumina facilita a decomposição do  $N_2O$ , promovendo um número maior de átomos de oxigênio quimissorvidos segundo a reação da equação (3.2.5.1). O Cu, como já provado por DRS, tem tendência a formar grupos  $(Cu - O - Cu)_n$  na superfície da alumina. Quando há a redução, ainda que incompleta, o oxigênio é extraído desses grupamentos deixando vacâncias livres na forma  $(Cu - \_ - Cu)_n$ , facilitando a decomposição do  $N_2O$ .

Tabela 4.5.1 – Resultados das análises de área metálica superficial de Cu.

Catalisador	$S_{Cu}$ ( $m^2/g_{cat.}$ )	$S_{Cu}$ ( $m^2/g_{Cu}$ )	Dispersão (%)	$L_{Cu}$ (nm)
CuNbI	0,25	4,95	0,77	136,00
CuNbT	0,36	8,62	1,34	78,10
CuNbP	0,30	6,20	0,96	108,58
CuNbAlI	1,29	30,90	4,80	21,79
CuNbAlT	4,18	100,70	15,61	6,68
CuNbAlP	3,00	62,37	9,67	10,79
CuAlI	2,73	56,95	8,84	11,82
CuAlT	2,84	86,31	13,84	7,80
CuAlP	3,74	79,70	12,36	8,45

Aos catalisadores que têm  $Nb_2O_5$  como suporte, já não se pode garantir a formação destes grupos, devido ao baixo valor da área metálica registrado. Apesar do suporte facilitar a redução do cobre, ele não permite a decomposição do  $N_2O$ , impedindo quantificar o número de átomos realmente exposto na superfície. Como já dito pelas análises de DRS, estes catalisadores podem estar formando grupos com ligações (Cu – O) superficiais, mas distantes suficientemente para que não ocorra a reação com o  $N_2O$ . Quando há espécies isoladas de Cu, a reação com  $N_2O$  ocorre apenas quando estão apenas a uma distância de 5 Å. Pode também estar havendo o efeito SMSI no qual o cobre está em íntimo contato com o suporte. SWARNAKAR *et al.*, (1989), verificaram e propuseram, através de análises de TPR, que o cobre que se reduz primeiro é o que está em íntimo contato com o suporte. ELEUTÉRIO *et al.* (1998) investigaram os efeitos do método de preparação de catalisadores Pt/ $Nb_2O_5$  por troca iônica com e sem adição de lítio ao sistema. Análises de quimissorção de  $H_2$  e CO, TPR e DRS foram feitas. No caso da quimissorção de  $H_2$  nestes catalisadores, houve uma completa supressão da capacidade de adsorção e, maior ainda, nos calcinados a maiores temperaturas. A hipótese para esta falta de capacidade de adsorção, deve-se à ocorrência de redução da platina durante a etapa de calcinação dos catalisadores formando partículas grandes de platina. Outra possibilidade para a baixa dispersão é a alta mobilidade das partículas de platina durante a redução. Mas

no caso do cobre, a hipótese de estar havendo redução parcial na etapa de calcinação é fraca, mas não impossível, já que a formação de partículas grandes pode estar acontecendo.

O catalisador CuNbAlT foi o que resultou em maior área metálica, comprovando que o método de troca iônica proporciona maior dispersão criando partículas finas de Cu na superfície. A presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> favorece a redução, mas a também presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favoreceu a quimissorção por decomposição do N<sub>2</sub>O. Isto deve ser atribuído a um comportamento ambíguo destes catalisadores, onde a presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gera mudanças superficiais criando novas e características propriedades.

BOUDART (1969) relatou que dentre as dificuldades em se estimar a área metálica de catalisadores, está na ocorrência de diferentes tamanhos de partículas metálicas na superfície do suporte. Isto pode ser uma explicação para os baixos valores de área metálica de cobre em relação a área total desses catalisadores. Os catalisadores que apresentaram maior área de cobre são os que possuem maior área total. Isto mostra simplesmente a influência da alumina para dispersar o cobre e, com isso, aumentar a área metálica superficial de cobre.

#### 4.6 – Análise da Performance Catalítica Através de Teste Reacional para Reforma a Vapor do Etanol

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores, foi realizado teste catalítico com reforma a vapor do etanol para produção de H<sub>2</sub>. As condições de operação foram seguidas conforme MACHADO, (1995), para que garantisse o regime cinético. O reator operou em condições estacionárias. Também foi observado uma constância na temperatura com desvio de 300°C ± 5°C. A análise cromatográfica do produto líquido mostrou que os únicos produtos da reação foi éter dietílico e os reagentes água e etanol não reagidos. Outros produtos comumente formados nas reações de reforma a vapor do etanol como o acetato de etila e acetaldeído, encontrados por outros autores como MARIÑO *et al.*, (1998) e LUENGO *et al.*, (1992), não foram identificados como consequência de sua não formação.

Nos cálculos envolvidos no teste catalítico considerou-se as seguintes relações estequiométricas:



É provável que a formação de produtos gasosos deste tipo de reação não ser apenas hidrogênio e dióxido de carbono. Outros produtos gasosos podem estar sendo formados como o eteno e o monóxido de carbono. A presença de outras reações paralelas formando monóxido de carbono também podem estar presentes como



Quanto aos testes catalíticos, eles mostraram diferenças marcantes entre as propriedades dos catalisadores segundo o método de preparação e o suporte que os compõe. De um modo geral todos os catalisadores demonstraram boa atividade, quando comparado com o catalisador comercial utilizado, mas com diferenças relativas quanto ao rendimento e a seletividade. Pela Tabela 4.6.1 pode-se observar os valores para conversão

total e conversão em H<sub>2</sub> e pelas Figuras 4.6.1 e 4.6.2 os gráficos de conversão total e conversão em H<sub>2</sub> contra os catalisadores, respectivamente.

Pode-se observar que as conversões dependem diretamente da razão molar e do tipo de suporte do catalisador. A conversão total é baixa para CuNbI e aumenta para CuNbT e volta a diminuir para CuNbP, o que sugere que o método de troca iônica gera um catalisador mais ativo devido à produção de sítios ácidos com o método de precipitação em segundo lugar. Mas deve-se observar também que a razão conversão total na razão molar 1 e área metálica de cobre é praticamente constante (CuNbI-11,56; CuNbT-13,86; CuNbP-12,8), indicando, desta forma que a atividade destes catalisadores é a mesma. Porém, quando a razão molar aumenta, a atividade torna-se maior no catalisador CuNbT mas com diminuição da seletividade, com demonstrado na Tabela 4.6.2. Assim, a acidez deste catalisador e o aumento da razão molar água/etanol, promove a diminuição da seletividade.

Os catalisadores ternários CuNbAlI, CuNbAlT e CuNbAlP, mostraram ser os mais ativos de todos, mas com baixa produção de H<sub>2</sub>, como demonstrado na Figura 4.6.1. Isto comprova que há a presença de sítios ácidos, seja de Lewis ou de Brønsted criados devido a estruturas NbO<sub>6</sub>, NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> na superfície da alumina. Quanto maior o número de sítios ácidos, menor a seletividade para H<sub>2</sub> com a reação deslocando-se para a produção de éter dietílico.

**Tabela 4.6.1 – Resultados do teste catalítico: conversão total e em H<sub>2</sub>.**

Catalisador	Conversão Total (%)			Conversão em H <sub>2</sub> (%)		
	Razão 1*	Razão 2*	Razão 3*	Razão 1*	Razão 2*	Razão 3*
<b>CuNbI</b>	2,89	3,84	3,79	2,89	3,84	3,79
<b>CuNbT</b>	4,99	6,44	7,10	2,84	2,48	2,79
<b>CuNbP</b>	3,84	3,59	4,88	2,03	3,59	2,52
<b>CuNbAlI</b>	8,52	10,19	11,15	2,28	2,76	2,63
<b>CuNbAlT</b>	11,25	12,4	16,98	2,77	3,53	3,29
<b>CuNbAlP</b>	15,37	11,89	14,57	5,34	2,98	0,39
<b>CuAlI</b>	5,57	10,48	13,54	0,00	1,46	2,78
<b>CuAlT</b>	10,22	9,36	11,06	5,15	4,96	0,83
<b>CuAlP</b>	6,45	11,45	13,83	0,72	1,74	2,51
<b>Comercial</b>	13,5	18,68	24,66	0,55	0,69	0,77

\* Razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

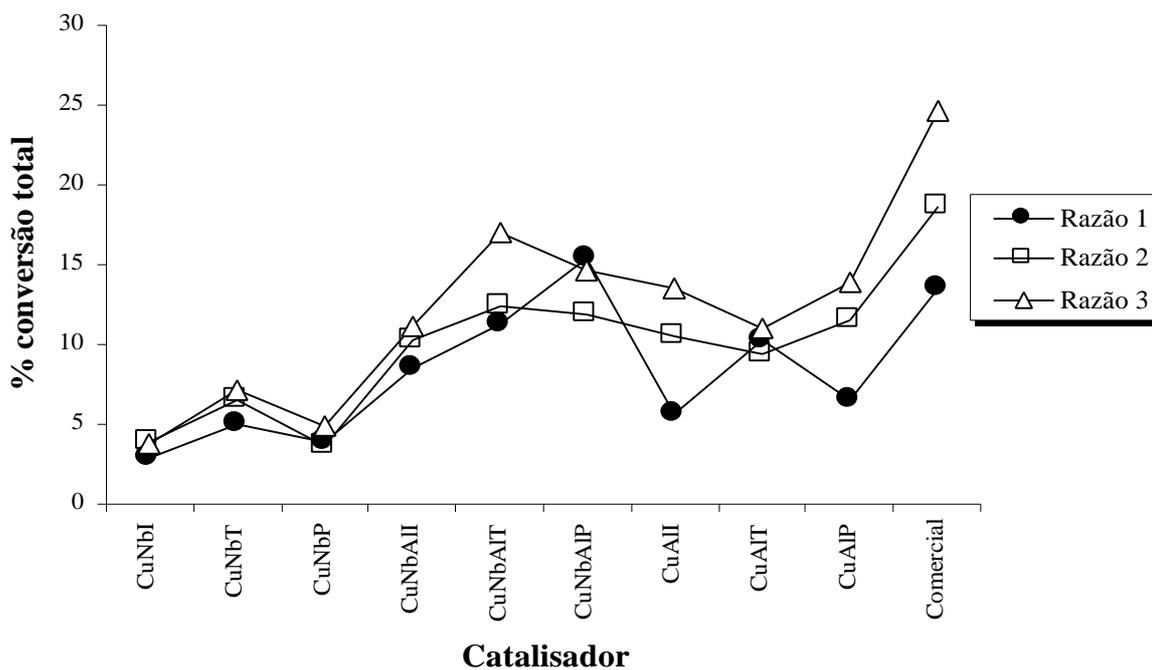


Figura 4.6.1 – Conversão total em função do catalisador.

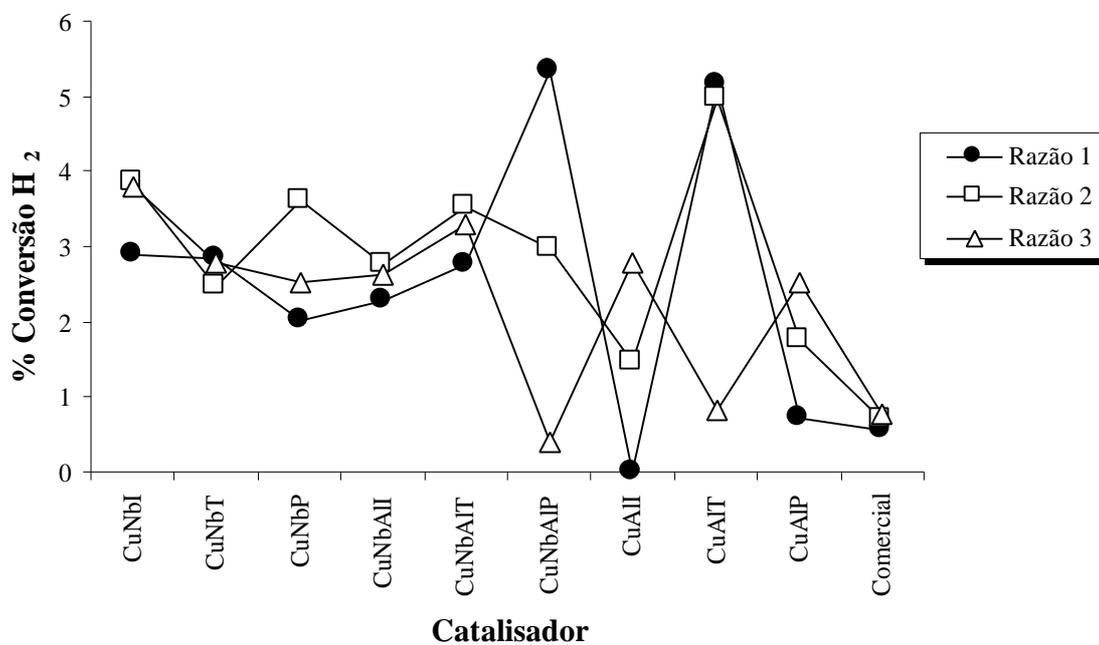


Figura 4.6.2 – Conversão em H<sub>2</sub> em função do catalisador.

O catalisador CuNbI foi o que obteve melhor rendimento e seletividade, apesar das conversões serem pequenas. Isto sugere que a estrutura do cobre nesses catalisadores é mais favorável à produção de H<sub>2</sub> e que a acidez é baixa. Outro fato é que o aumento da razão molar (chegando à relação estequiométrica) provoca um aumento da conversão sem redução da seletividade, mostrando que os sítios nesse tipo de catalisador são ideais para a produção de hidrogênio.

**Tabela 4.6.2 – Resultados do teste catalítico: rendimento e seletividade.**

Catalisador	Rendimento (%) <sup>a</sup>			Seletividade <sup>b</sup>		
	Razão 1 <sup>c</sup>	Razão 2 <sup>c</sup>	Razão 3 <sup>c</sup>	Razão 1 <sup>c</sup>	Razão 2 <sup>c</sup>	Razão 3 <sup>c</sup>
<b>CuNbI</b>	100,00	100,00	100,00	8	8	8
<b>CuNbT</b>	56,78	38,47	39,26	15,8	7,5	7,76
<b>CuNbP</b>	52,87	100,00	51,65	13,46	8	12,82
<b>CuNbAlI</b>	26,79	27,24	23,62	4,39	4,49	3,71
<b>CuNbAlT</b>	24,64	28,49	19,34	3,92	4,78	2,88
<b>CuNbAlP</b>	34,72	25,10	2,67	6,38	4,02	0,32
<b>CuAlI</b>	0,00	15,57	20,49	0,00	2,21	3,09
<b>CuAlT</b>	50,41	23,49	7,50	12,20	3,93	0,97
<b>CuAlP</b>	11,19	16,24	18,13	1,51	2,26	2,66
<b>Comercial</b>	4,08	3,67	3,14	0,51	0,47	0,39

<sup>a</sup> Definido como  $[(F_A - F_{A_0}) - F_{A_{\text{éter}}}] / (F_A - F_{A_0}) \times 100$ .

<sup>b</sup> Definido como  $[6x((F_A - F_{A_0}) - F_{A_{\text{éter}}})] / F_{\text{éter}}$ .

Onde F<sub>A</sub> = etanol na saída do reator, F<sub>A<sub>0</sub></sub> = etanol na entrada do reator, F<sub>A<sub>éter</sub></sub> = etanol consumido para formar éter, F<sub>éter</sub> = éter formado.

F – mmol/min; A - etanol

<sup>c</sup> Razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Ao contrário dos catalisadores binários com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a seletividade diminuiu com o aumento da razão molar para os ternários indicando que apesar do aumento da quantidade de água (um dos produtos da desidratação do etanol, formando éter dietílico), ocorre redução da quantidade de H<sub>2</sub> formado, teoricamente favorecido pelo aumento da razão

molar água/etanol. Esses resultados mostram que não é somente a acidez do suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  que favorece a produção de éter, mas também, que os sítios de cobre gerados nesses catalisadores são pouco favoráveis à produção de  $\text{H}_2$ .

O catalisador comercial teve um ótimo desempenho na conversão total, mas na conversão em  $\text{H}_2$  ele teve o pior. Fica claro que pode estar havendo grande acidez neste catalisador contribuindo para a formação de éter dietílico, além de sítios Cu diferentes dos demais e ao alto teor de cobre.

Para os catalisadores preparados pelo método de troca iônica, o excesso de etanol favoreceu a produção de  $\text{H}_2$ . Pode-se dizer que a decomposição do etanol é favorecida nestes catalisadores. No entanto, a segunda etapa da reação que seria a reação de CO com  $\text{H}_2\text{O}$  não deve ocorrer, pois o aumento de  $\text{H}_2\text{O}$  não provocou um incremento na produção de  $\text{H}_2$ .

Para o melhor entendimento da atividade dos catalisadores, foi calculado a Frequência Turnover, apesar dos catalisadores binários com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentarem área metálica muito reduzida. Foi calculado parâmetros em relação à produção de  $\text{H}_2$  definido como moles de  $\text{H}_2$  produzido por número de átomos de cobre exposto na superfície. Os valores estão apresentados na Tabela 4.6.3.

**Tabela 4.6.3 – Frequência de Turnover (TOF) para a produção de  $\text{H}_2$ .**

Catalisador	TOF ( $\text{mmol H}_2/\text{Cu}_{(s)} \cdot \text{s}$ )		
	Razão 1*	Razão 2*	Razão 3*
<b>CuNbI</b>	36,00	34,82	32,26
<b>CuNbT</b>	24,20	15,23	13,89
<b>CuNbP</b>	20,05	24,11	13,07
<b>CuNbAII</b>	5,08	4,75	3,76
<b>CuNbAIT</b>	2,09	1,84	1,45
<b>CuNbAIP</b>	5,20	2,34	0,23
<b>CuAII</b>	0	1,18	1,76
<b>CuAIT</b>	5,45	2,09	0,51
<b>CuAIP</b>	0,54	0,80	1,30

\* Razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Observa-se que os catalisadores mais ativos são aqueles que possuem apenas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como suporte, vindo em segundo lugar, de um modo geral, os catalisadores ternários. Isto, sem dúvida comprova a hipótese de MACHADO, (1995), de que da interação cobre – óxido semicondutor n, surge o sítio ativo para a decomposição do álcool, gerando  $\text{H}_2$ . Isto torna evidente que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode mostrar alta seletividade nas desidrogenações oxidativas, tanto na forma “bulk” como modificado sobre algum tipo de suporte. ROSS *et al.*, (1993), evidenciaram esta afirmação.

Dentre os catalisadores binários CuNb, o mais ativo foi o preparado por impregnação, mostrando que a interação forte entre cobre e pentóxido de nióbio, garante a formação de catalisadores com fortes efeitos de ligação e interação mesmo com um método simples de preparo.

Não houve formação de mais subprodutos líquidos além do éter dietílico, apesar de vários autores como IWASA *et al.*, (1991) com catalisadores Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30% de Cu), terem obtido produção de acetato de etila, acetaldeído, acetona, ácido acético e espécies  $\text{C}_4$ . Isto comprova que um maior teor de cobre, mesmo em alumina, provoca perda de seletividade com a produção de  $\text{H}_2$  diminuindo consideravelmente.

Segundo ICHIKUNI e IWASAWA, (1994) e ICHIKUNI *et al.*, (1996), dependendo da forma como o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deposita-se na superfície da sílica, pode haver várias reações paralelas ou consecutivas como desidratação, desidrogenação ou decomposição do etanol, ocorrendo assim, a formação de vários compostos líquidos e gasosos. Com a alumina, pode acontecer o mesmo fenômeno. Com os catalisadores deste trabalho, só houve formação de um subproduto, evidenciando que o cobre é essencial para o aumento da seletividade.

Por comparação dos resultados obtidos por MACHADO *et al.*, (1999), com catalisadores Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 5,5 e 11,6% de Cu, os resultados foram similares com rendimento de 100% e seletividade infinita. Para o catalisador Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  com 7,7% de Cu e 13,9% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foram obtidos resultados semelhantes para a conversão total, mas havendo um aumento na conversão em  $\text{H}_2$  com relação ao CuNbAlI. Por consequência, o rendimento e a seletividade foram mais altos. Isto deve-se ao maior teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presente no catalisador (cerca de 2 vezes).

Pelos cálculos de TOF, pode-se evidenciar que, independente da razão molar água/etanol, a atividade do catalisador CuNbI permaneceu quase inalterada. Já para os catalisadores CuNbT e CuNbP, houve maior alteração na atividade, comprovando que reações competitivas através de sítios diferentes ocorreram.

Como era de se esperar, a atividade dos catalisadores que não contém Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi consideravelmente mais baixa sugerindo que o óxido semiconductor é realmente o responsável pela maior atividade dos catalisadores.

Finalizando, os catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são mais ativos devido a uma modificação significativa das propriedades do Cu e a uma interação metal-suporte. O aprofundamento dos estudos destes catalisadores merecem muita atenção para um maior aproveitamento da potencialidade da produção de H<sub>2</sub> gerando, assim, um catalisador notável que apresente altas conversões com excelente seletividade.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 - Conclusões

Através dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível atingir o principal objetivo do mesmo, isto é, verificar se os diferentes métodos de preparo de catalisadores Cu – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geram interações diferentes e se essas alterações são responsáveis por modificações na atividade e seletividade para a produção de H<sub>2</sub> via reforma a vapor do etanol. As principais conclusões são:

✓ Medidas de área superficial total permitiram a observação de redução da área do suporte pela presença do cobre, como era esperado. Apenas no catalisador CuNbP houve aumento da área superficial total, isto pela geração de porosidade nos “clusters” de CuO.

✓ Foi observada a formação de diferentes estruturas de cobre-suporte, geradas pelos diferentes métodos de preparação e diferentes suportes utilizados que foram comprovadas pelas análises de DRS. Estas estruturas como (Cu – O – Cu)<sub>n</sub>, relacionadas ao cobre e, NbO<sub>6</sub>, NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> relacionadas ao pentóxido de nióbio assim como Cu<sup>+1</sup> em vacâncias do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, geraram diferentes sítios que ocasionaram em atividade e seletividade diferenciadas.

✓ Os baixos valores de área metálica, bem como de dispersão, mostram que somente parte do cobre superficial consegue quimissorver o oxigênio. Isso, juntamente com os resultados de TPR e DRS, provam a provável existência de efeitos SMSI. Esses resultados são mais acentuados nos catalisadores CuNb, sendo CuNbI o mais expressivo a esses efeitos e tendo como consequência a melhor seletividade para produção de H<sub>2</sub>.

✓ Pentóxido de nióbio sobre alumina gerou maior acidez nos catalisadores responsável pela formação os sítios ácidos de Lewis com ligações Nb=O e Brønsted com

ligações Nb – O. Também ficou comprovado que a maneira como o cobre é depositado sobre o suporte pode gerar sítios ácidos. Os catalisadores preparados por troca iônica geraram maior acidez comprovada pela reação de reforma do etanol no qual produziu maior quantidade de éter dietílico.

✓ As maiores conversões ficaram por conta dos catalisadores preparados por troca iônica, mostrando que o método proporcionou maior dispersão metálica comprovada pelas análises de área superficial metálica.

✓ Os cálculos da Frequência Turnover comprovam a maior atividade dos catalisadores binários CuNb sendo o catalisador CuNbI o mais ativo para a produção de H<sub>2</sub>; obteve um rendimento de 100% em H<sub>2</sub>; aumentou a conversão em H<sub>2</sub> (ou total) em 31% ao atingir a relação estequiométrica água/etanol = 3 e apresentou a maior conversão em H<sub>2</sub> entre todos os demais catalisadores.

✓ Esses resultados mostram que a produção de H<sub>2</sub> através de catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados por impregnação, é uma rota viável para a produção de H<sub>2</sub> em larga escala. A utilização de etanol obtido pela fermentação do xarope de cana-de-açúcar (uma fonte renovável), torna a produção de H<sub>2</sub> por este processo extremamente atraente. A matéria prima é renovável, os subprodutos não são tóxicos e nem poluentes, o custo de produção do catalisador é baixo e o preparo simples.

## 5.2 – Sugestões

Pelos resultados obtidos neste trabalho e com base nas conclusões, pode-se inferir sugestões para trabalhos futuros e análises que não foram realizadas as quais são:

✓ Analisar a acidez dos catalisadores quantificando a relativa concentração dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted através de estudos de infra-vermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina para o melhor entendimento da atividade e seletividade na reforma a vapor do etanol.

✓ Qualificar e quantificar os produtos gasosos através de cromatografia gasosa da reação na sua totalidade os quais podem ser: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

✓ Estudar novos catalisadores variando a concentração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Cu para que se obtenha uma concentração das fases ótimas de modo a se conseguir maior conversão e melhor seletividade com relação ao H<sub>2</sub> para a reforma a vapor do etanol.

✓ Avaliar a substituição do cobre por outros metais de transição quanto à conversão e à seletividade na reação, mantendo o mesmo tipo de suporte.

✓ Realizar a reação de reforma a vapor do etanol com estes catalisadores a temperaturas mais altas que 300°C sendo avaliada quanto à conversão total e a seletividade para H<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 6

### BIBLIOGRAFIA

AGARÁS, H., CERRELLA, G., LABORDE, M. A., 1988, "Copper Catalysts for the Steam Reforming of Methanol – Analysis of the Preparation Variables", *Applied Catalysis*, v. 45, pp. 53-60.

ALEJO, L., LAGO, R., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 1997, "Catalytic Partial Oxidation of Methanol: H<sub>2</sub> Production for Fuel Cells", *3<sup>rd</sup> World Congress on Oxidation Catalysis*, pp. 623-632.

ANPO, M., AIKAWA, N., KUBOKAWA Y., CHE, M., LOUIS C., GIAMELLO, E., 1985, "Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Highly Dispersed Titanium Oxide Anchored onto Porous Vycor Glass", *Journal of Physical Chemistry*, v. 89, n. 23, pp. 5017-5021.

ARMOR, J. N., 1999, "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H<sub>2</sub>", *Applied Catalysis A: General*, v. 176, pp. 159-176.

BENESI, H. A., CURTIS, R. M., 1968, "Preparation of Highly Dispersed Catalytic Metals – Platinum Supported on Silica Gel", *Journal of Catalysis*, v. 10, pp. 328-335.

BOND, G. C., NAMIJO, S. N., 1989, "An Improved Procedure For Estimating the Metal Surface Area of Supported Copper Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 118, pp. 507-510.

BOUDART, M., 1969, "Catalysis by Supported Metals", *Advances in Catalysis*, v. 20, pp. 153-166.

CARBERRY, J. J., 1987, "Remarks on the Issue of Structure Sensitivity in Heterogeneous Catalysis: Activity and Selectivity", *Journal of Catalysis*, v. 107, pp. 248-253.

CARBERRY, J. J., 1988, "Structure Sensivity in Heterogeneous Catalysis: Activity and Yield/Selectivity", *Journal of Catalysis*, v. 114, pp. 277-283.

CHINCHEN, G. C., HAY, C. M., VANDERVELL, H. D., WAUGH, K. C., 1987, "The Measurement of Copper Surface Areas by Reactive Frontal Chromatography", *Journal of Catalysis*, v. 103, pp. 79-86.

DAKTA, J., TUREK, A. M., JEHNG, J. M., WACHS, I. E., 1992, "Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation", *Journal of Catalysis*, v. 135 (May), pp. 186-199.

DELANNAY, F., 1984, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, New York, Marcel Dekker, Inc.

DOESBURG, E. B. M., HÖPPENER, R. H., KONING, B., XIAODING, X., SCHOLTEN, J. J. F., 1987, "Preparation and Characterization of Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts for Methanol Synthesis". In: *Preparation of Catalysts IV – Proceedings of the Fourth International Symposium of Heterogeneous Catalysis*, Elsevier Science Publishers B. V., v. 31, pp. 767-783.

DÜSTERWALD, H. G., HÖHLEIN, B., KRAUT, H., MEUSINGER, J., PETERS, R., STIMMING, U., 1997, "Methanol Steam-Reforming in a Catalytic Fixed Bed Reactor", *Chemical Engineering Technology*, v. 20, pp. 617-623.

ELEUTÉRIO A., SANTOS, J. F., PASSOS, F. B., ARANDA, D. A. G. SCHMAL, M., 1998, "The Effect of Preparation Method on Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 02 (June), pp. 192-197.

FIERRO, G., JACONO, M. L., INVERSI, M., PORTA, P., LAVECCHIA, R., CIOCI, F., 1994, "A Study of Anomalous Temperature – Programmed Reduction Profiles of Cu<sub>2</sub>O, CuO and CuO-ZnO Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 148, pp. 709-721.

FRENI, S., MAGGIO, G., CAVALLARO, S., 1996, "Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell: a Thermodynamic approach", *Journal of Power Sources*, v. 62, pp. 67-73.

HAGA, F., NAJIMA, T., MIYA, H., MISHIMA, S., 1997, "Catalytic Properties of Supported Cobalt catalysts for Steam Reforming Ethanol", *Catalysis Letters*, v. 48, pp. 223-227.

HERMAN, R. G., KLIER, K., SIMMONS, G. W., FINN, B. P., BULKO, J. B., 1979, "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H<sub>2</sub>. I – Phase Composition, Electronic Properties, and Activities of the Cu/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 56, pp. 407-429.

HOFFER, T., GUCZI, L., 1991, "Promoter Effect of Niobia on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Part I. Methanol-Deuterium Exchange on Samples Containing 5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 70, pp. 85-98.

ICHIKUNI, N., IWASAWA, Y., 1994, "Observation of the Structural Change in the Nb Sites During Ethanol Dehydration on a SiO<sub>2</sub>-Attached Nb Dimer Catalyst by EXAFS", *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, pp. 11576-11581.

ICHIKUNI, N., SHIRAI, M., IWASAWA, Y., 1996, "Surface Structures and Catalytic Properties of Supported Niobium Oxides", *Catalysis Today*, v. 28, pp. 49-58.

IWASA, N., TAKEZAWA, N., 1991, "Reforming of Ethanol – Dehydrogenation to Ethyl Acetate and Steam Reforming to Acetic Acid over Copper-Based Catalysts", *The Chemical Society of Japan*, v. 64, pp. 2619-2623.

JEHNG J. M., WACHS, I. E., 1990, "The Molecular Structures and Reactivity of Supported Niobium Oxide Catalysts", *Catalysis Today*, v. 8, pp. 37-55.

JEHNG, J. M., WACHS, I. E., 1991, "Niobium Oxide Solution Chemistry", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 22, pp. 83-89.

KLIER, K., 1972, "Absorption and Scattering in Plane Parallel Turbid Media", *Journal of the Optical Society of America*, v. 62, n. 7, pp. 882-885.

KOBAYASHI, H., YAMAGUSHI, M., TANAKA, T., NISHIMURA, Y., KAWAKAMI, H., YOSHIDA S., "Quantum Chemical Study of Metal Oxide Catalysts. Structures of Vanadium Oxide and Niobium Oxide Clusters Supported on Silica and Alumina", *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 9, pp. 2516-2520.

KOHLER, M. A., LEE, J. C., TRIMM, D. L., CANT, N. W., WAINWRIGHT, M. S., 1987, "Preparation of Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts by the Ion-Exchange Technique", *Applied Catalysis*, v. 31, pp. 309-321.

LABORDE, M. A., SUGIER, A., 1981, "Produccion de Hidrogeno a Partir de Metanol, Comportamiento del Catalizador", *Revista Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl.*, v. 11, pp. 93-103.

LLOBET, A., MARTELL, A. E., MARTÍNEZ M. A., 1998, "Cu(I) and Cu(II) Dinuclear Complexes of a New Hexaaza Schiff Base Dinucleating Macrocyclic Ligand and Their Oxygenation Chemistry", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 129, n. 1, pp. 19-26.

LUENGO, C. A., CIAMPI, G., CENCIG, M. O., STECKELBERG, C., LABORDE, M. A., 1992, "A Novel Catalysts System for Ethanol Gasification", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 17, n. 9, pp. 677-681.

MACHADO, N. R. C. F., 1995, *Estudo da Interação de Cobre com os Suportes ZnO, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Efeitos Sobre a Reforma do Metanol*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MACHADO, N. R. C. F., RIZZO, R. C. P., PEGUIN, R. P. S., 1999, "Performance of Catalysts with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Hydrogen Production", *The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Group Five Elements*, March 22/23, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 46-47.

MARIÑO, F. J., CERRELLA, E. G., DUHALDES, S., JOBBAGY, M., LABORDE, M. A., 1998, "Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol. Characterization and Performance of Copper-nickel Catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, n. 12, pp. 1095-1101.

MAURER, S. M., KO, E. I., 1992, "Structural and Acidic Characterization of Niobia Aerogels", *Journal of Catalysis*, v. 135, n. 1 (May), pp. 125-134.

MAURER, S. M., NG, D., KO, E. I., 1993, "Structural and Acidic Properties of Aerogels of Niobia, Niobia/Silica, and Niobia/Titania", *Catalysis Today*, v. 16, pp. 319-331.

OHLWEILER, O. A., 1973, *Química Inorgânica*, 1 ed., v. I e II, São Paulo, SP, Brasil, Editora Edgard Blücher Ltda.

PASSOS, F. B., ARANDA D. A. G., SOARES R. R., SCHMAL, M., 1998, "Effect of Preparation Method on the Properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Promoted Platinum Catalysts", *Catalysis Today*, v. 43, pp. 3-9.

PAULIS, M., MARTÍN, M., SORIA, D. B., DÍAS, A., ODRIOZOLA, J. A., MONTES, M., 1999, "Preparation and Characterization of Niobium Oxide for the Catalytic aldol Condensation of Acetone", *Applied Catalysis A: General*, v. 180, pp. 411-420.

PERRY, R. H., CHILTON, C. H., 1973, "Materials of Construction". In: *Chemical Engineers' Handbook*, 5<sup>th</sup> edition, chapter 23, Japan, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.

ROSS, J. R. H., SMITS, R. H. H., SESHAN, K., 1993, "The Use of Niobia in Oxidation Catalysis", *Catalysis Today*, v. 16, pp. 503-511.

SANCHEZ, M. G., GAZQUEZ, J. L., 1987, "Oxygen Vacancy Model in Strong Metal-Support Interaction", *Journal of Catalysis*, v. 104, pp. 120-135.

SANDOVAL, M. J., BELL, A. T., 1993, "Temperature-Programmed Desorption Studies of the Interactions of H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> with Cu/SiO<sub>2</sub>", *Journal of Catalysis*, v. 144, pp. 227-237.

SANTOS, A. C. B., GRANGE, P., FARO JR, A. C., 1999, "Effect of Support Sulphidation on the hydrocracking activity of Niobia-Supported Nickel and Molybdenum Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 178, pp. 29-38.

SEIXAS, A. C. M., 1988, *Estudo da Influência do Método de Preparação na Formação de Sítio Ativo em Catalisadores para a Reforma de Metanol*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

SWARNAKAR, R., BARRAULT, J., FOSSY, M. F., 1989, "Isopropanol Transformation on Copper Supported on Redox Oxides". In: *Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise*, pp. 374-383.

TANAKA, T., NOJIMA, H., YOSHIDA, H., NAKAGAWA, T. F., YOSHIDA, S., 1993, "Preparation of Highly Dispersed Niobium Oxide on Silica by Equilibrium Adsorption Method", *Catalysis Today*, v. 16, pp. 297-307.

VAN DEN BERG, G. H., RIJNTEN, 1983, "The Impregnation and Drying Step in Catalysts Manufacturing". In: *Preparation of Catalysts II – Proceedings of the Second International Symposium of Heterogeneous Catalysis*, Elsevier Science Publishers B. V., pp. 265-277

VASUDEVA, K., MITRA, N., UMASANKAR, P., DHINGRA, S. C., 1996, "Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamics Analysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, n. 1, pp. 13-18.

VICENTINI, V. P., TAKEMOTO, K., SCHMAL, M., 1983, "Reforma com Vapor do Metanol para a Produção de Hidrogênio", In: *Anais do 2º Seminário de Catálise*, pp. 33-53.

VICENTINI, V. P., TAKEMOTO, K., SCHMAL, M., 1984, "Estudo dos Catalisadores Cu-Zn para a Reforma do Metanol", In: *Anais do 9º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 1619-1620.

XIA, W. S., WAN, H. L., CHEN, Y., 1999, "Cluster Model Study on the Surface Interaction of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Supported Metal Oxides", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 138, n. 2-3, pp. 185-195.

WECKHUYSSEN, B. M., SCHOONHEYDT, R. A., 1999, "Recent Progress in Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Metal Oxide Catalysts", *Catalysis Today*, v. 49, pp. 441-451.

YOSHIDA, H., TANAKA, T., YOSHIDA, T., FUNABIKI, T., YOSHIDA, S., 1996, "Control of the Structure of Niobium Oxide Species on Silica by the Equilibrium - Adsorption Method", *Catalysis Today*, v. 28, pp. 79-89.

## ANEXO A

**Exemplo de cálculo de redução à temperatura programada.**Catalisador CuNbI

Teor de Cu no catalisador: 5,07%

Massa de catalisador para TPR: 0,1005 g

Teor de Cu na amostra = 0,1005 g x 5,07% = 0,005095 g Cu

$\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$  que deve ser consumido para redução total do Cu =  $0,005095/\text{PM}_{\text{Cu}} = 0,005095/63,54 = 80,19$ .

Vazão de  $(\text{Ar}/\text{H}_2)_{\text{média}} = 29,01 \text{ ml/min}$ .

Vazão  $(\text{H}_2) = 29,01 \times 1,75\% = 0,5077 \text{ ml/min}$

Dos Gases Ideais, temos:  $V_{\text{id}} = 0,08205 \cdot T$ ,  $T = 296 \text{ K}$ , então,  $V_{\text{id}} = 24,29 \text{ L/mol}$

$$\text{Vazão molar de } \text{H}_2 = \frac{0,5077 \text{ ml}}{\text{min}} \frac{\text{mol}}{24,29 \text{ L}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} = 20,9044 \mu\text{moles } \text{H}_2 / \text{min}$$

Cálculo de  $\text{H}_2$  consumido no TPR:

$A = 26,7530 \text{ m}^2$  (área do perfil de redução)

$A_r = \text{área (padrão) do retângulo que contém a curva de redução: } 9,0 \times 21,1 = 189,9 \text{ cm}^2$

$\text{H}_2 \text{ consumido} = \frac{A}{A_r} \times \text{Vazão molar de } \text{H}_2 \times [ \text{Distância (começo/fim) do pico/Veloc. Papel} ]$

$$\text{H}_2 \text{ consumido} = \frac{26,7530 \text{ cm}^2}{189,9 \text{ cm}^2} \frac{20,9044 \mu\text{moles } \text{H}_2}{\text{min}} \frac{9 \text{ cm}}{0,327 \frac{\text{cm}}{\text{min}}} = 81,06 \mu\text{moles } \text{H}_2$$

% Redução Cu =  $(81,06/80,19) \times 100 = 100\%$

## ANEXO B

**Procedimento para o cálculo da área superficial metálica de Cu.**

Quantidade de H<sub>2</sub> consumido:

$$V_{H_2} = -0,02989 + 3 \times 10^{-8} \cdot A_p$$

(equação de curva de calibração do H<sub>2</sub> consumido em função da área do pico para uma vazão da mistura gasosa de 30 ml/min),

onde

$V_{H_2}$  = volume de H<sub>2</sub> consumido durante a redução (ml),

$A_p$  = área do pico de redução em unidades arbitrárias.

Considerando comportamento ideal dos gases nas condições de trabalho e que cada molécula de H<sub>2</sub> consome um átomo de O<sub>2</sub>:

$$N_o^a = N_A \left( \frac{p \cdot V_{H_2}}{R \cdot T} \right) \Rightarrow N_{Cu}^a = 0,5 \cdot N_o^a$$

onde

$N_o^a$  = número de átomos de oxigênio que reagem por cada molécula de H<sub>2</sub> durante a redução,

$N_A$  = número de Avogrado =  $6,02283 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,

$N_{Cu}^a$  = número de átomos de Cu metálico superficial,

$$R = 62,32 \frac{\text{mmHg.L}}{\text{mol.K}}.$$

Considerando  $1,47 \times 10^{19}$  átomos de Cu/m<sup>2</sup>, BOND et al., (1989), a área do Cu metálico exposto superficialmente é determinada por:

$$S_{Cu} = \frac{N_{Cu}^a}{1,47 \times 10^{19}} \text{ (m}^2\text{)}.$$

## ANEXO C

**Ajuste das condições de operação da unidade de teste catalítico.**

Para não haver queda de pressão no leito catalítico, 100mg do catalisador foram misturadas com 400mg de sílica e então introduzidas no leito. Foi determinada a vazão mássica de saída e amostra analisada em cromatógrafo a gás.

Desse modo as condições de operação estabelecidas foram:

Pressão – atmosférica

Temperatura de reação – 300°C

Razão molar de reagente ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ) = 1, 2, 3

Vazão volumétrica de mistura reagente (líquida),  $v_o = 0,80 \text{ cm}^3/\text{min}$

Fluxo molar de etanol na entrada,  $F_{AO} = 0,014 \text{ moles/min}$

Massa de catalisador – 100mg

Massa de Inerte (sílica) – 400mg

$W/F_{AO} = 0,429 \text{ Kg.s.mol}^{-1}$

Coleta de amostra – a cada 15min

Para os cálculos, foram definidas as seguintes grandezas:

$F_A$  – fluxo molar de etanol não reagido, média de quatro medidas.

Conversão de etanol,  $X_A = (F_{AO} - F_A) / F_{AO}$

Consumo de etanol/ $g_{cat}$ ,  $= (F_{AO} - F_A) / g_{cat}$ .

Consumo de etanol/ $g_{Cu}$ ,  $= (F_{AO} - F_A) / g_{Cu}$ .