

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA
FORMAÇÃO DE SÍTIO ATIVO EM CATALISADORES PARA A
REFORMA DE METANOL**

ANA CLÁUDIA MENDES DE SEIXAS
Engenheira Química, UEM, 1995.

Orientadora: Prof^a Dr^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

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

Julho - 1998
Maringá, PR – Brasil

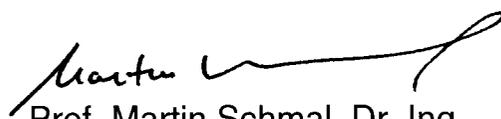
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por Ana Cláudia Mendes de Seixas, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química, na data de 13 de julho de 1998.

COMISSÃO JULGADORA



Prof^a Nádya Regina Camargo Fernandes Machado, D.Sc.
Orientadora



Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.
Membro



Prof. Elvion Antonio de Campos, D.Sc.
Membro

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

“ Não é o desafio com que nos deparamos que determina quem somos e o que estamos nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio.

Somos combatentes, idealistas, mas plenamente conscientes, porque o ter consciência não nos obriga a sermos conscientes.

Problemas para vencer, liberdade para provar.

E, enquanto acreditamos no nosso sonho, nada é por acaso”

Henfil

Agradeço-Te , ó Deus porque, sou parte de tua vontade, vivo, penso e existo em Ti.

Agradeço-Te pela inteligência, sabedoria e eternidade que residem em meu espírito, permitindo viver em Tua vida, sentir a tua verdade, ser a felicidade.

Agradeço-Te pelas infinitas oportunidades que tens colocado em meu caminho, estreitando a comunhão entre os meus semelhantes, experienciando o meu eu inferior com o meu eu superior.

Agradeço-Te pelo tempo que me destes para a evolução, pois para atender a tua presença o homem tem que viver e sofrer a sua própria convicção.

Agradeço-Te a prosperidade, a saúde, a paz, o amor a alegria, fé, justiça.....a vida eterna.

Agradeço-Te pela plenitude do ser.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais

“De vocês recebi o dom mais precioso do universo: a Vida.

Só por isso já seria infinitamente grata, mas vocês não se contentaram em presentear-me apenas com ela, revestiram minha existência de amor, carinho e dedicação”. Amo Vocês.

Aos meus irmãos, Seixas, Alice, Renato, Cristina, Paulo e a todos os meus sobrinhos.

“Um beijo muito especial a todos vocês”. Tia Claudinha.

A minha orientadora Nádia

“A você, que além de compartilhar comigo seus conhecimentos soube ser amiga, alegrando-se com nossas vitórias e apoiando em nossas lutas mais difíceis” Muito obrigada.

Ao Sr. Benjamin, Sueli, Simone, Daniele e Marivânia

“A todos vocês que me acolheram tão carinhosamente , quando de minha estada no Rio de Janeiro. Vocês estão no meu coração.”

Aos meus amigos muito especiais Brasília, Janete, Marcos, Caco, Jean, Anacleto e Paulo. É muito bom saber que vocês estão sempre por perto.

Aos meus amigos festeiros, Paulinho, Elenice, Douglas, Angélica, Marcelo, Alexandre, Mauro, Vandr , Fernanda, Bi , Alessandra, Luiza, Emerson, Bia, Polon, Realeza, Maria Angélica, Ricardo e Valéria que

nunca acabe a nossa alegria de festejarmos qualquer motivo. Hoje temos um motivo muito especial. Brindemos!

Ao grupo de catálise em especial a Clarice, Maria Angélica, Pedro e Valmir, pela orientação, incentivo e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Martin Schmal, Prof. Victor Teixeira e Ricardo Aderne NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pelas análises de TPR e DRS.

Ao Prof. Dilson Cardoso UFSCar pelas análise de DRX.

Aos anjos da guarda Orivaldo e Sr. Osvaldo.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
II.1 – PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	04
II.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	19
II.3 – INTERAÇÃO Cu:Zn	27
II.4 – REAÇÕES COM CATALISADORES Cu-Zn	30
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	35
III.1 – PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	35
III.1.1 - Metodologia de Precipitação	35
III.1.2 – Metodologia de Impregnação	37
III.2 – ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	39
III.2.1 – Espectrofotometria de Absorção Atômica	39
III.2.2 – Área Específica Total	40
III.2.3 – Difração de Raios-X	41
III.2.4 – Redução à Temperatura Programada	43
III.2.5 – Espectroscopia de Reflectância Difusa	45
III.3 – TESTE CATALÍTICO	47

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
IV.1 – COMPOSIÇÃO E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) DOS CATALISADORES	51
IV.2 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA	53
IV.3 – REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA	63
IV.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	72
IV.5 – TESTE CATALÍTICO	78
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	84
CAPÍTULO VI – BIBLIOGRAFIA	87
APÊNDICE A – Tabelas dos Difrátogramas dos Catalisadores	93
APÊNDICE B – Espectros NIR-VIS-UV de reflectância difusa dos catalisadores	99
APÊNDICE C – Perfil de redução por TPR dos catalisadores.	104
APÊNDICE D – Ajuste das condições de operação da unidade de teste catalítico.	109
APÊNDICE E – Exemplo de cálculo do teor de cobre nos catalisadores impregnados.	110
APÊNDICE F – Exemplo de cálculo a partir de análises de redução à temperatura programada.	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Variação da estrutura do catalisador e propriedades com pH de precipitação	05
Figura II.2.1 – Espectro de absorção de Cu ^o puro, ZnO puro, Cu/ZnO com diferentes teores de cobre	20
Figura II.2.2 – Espectro NIR-VIS-UV para ZnO puro e CuO/ZnO com diferentes teores de CuO	21
Figura II.2.3 – Espectro NIR-VIS-UV para Cu/ZnO com diferentes teores de cobre	22
Figura II.3.1 – Esquema da reação de hidrogenação do dióxido de carbono para formar metanol	29
Figura III.3.1 – Cromatograma Típico de Água e Metanol	49
Figura III.3.2 – Unidade de Teste Catalítico	50
Figura IV.2.1 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de ZnO, pH=6,91, (referência Al ₂ O ₃)	53
Figura IV.2.2 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área), referência Al ₂ O ₃	55
Figura IV.2.3 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área), referência Al ₂ O ₃	55
Figura IV.2.4 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu), referência Al ₂ O ₃	56
Figura IV.2.5 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu), referência Al ₂ O ₃	56
Figura IV.2.6 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador CuO/ZnO (Mist.Mec), referência BaSO ₄	58
Figura IV.2.7 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (15% Cu), referência BaSO ₄	59
Figura IV.2.8 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (30% Cu), referência BaSO ₄	59

Figura IV.2.9 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área), referência BaSO ₄	60
Figura IV.2.10 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área), referência BaSO ₄	60
Figura IV.2.11 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu), referência BaSO ₄	61
Figura IV.2.12 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu), referência BaSO ₄	61
Figura IV.3.1 – Perfil de redução por TPR de CuO e ZnO puros	64
Figura IV.3.2 – Perfil de redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO (15% Área) e Cu/ ZnO (30% Área)	70
Figura IV.3.3 – Perfil de Redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área) e Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	70
Figura IV.3.4 – Perfil de redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO (15% Cu) e Cu/ZnO (30% Cu)	71
Figura IV.3.5 – Perfil de Redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu) e Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	71
Figura IV.4.1 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	73
Figura IV.4.2 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	73
Figura IV.4.3 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (15% Área)	74
Figura IV.4.4 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (30% Área)	74
Figura IV.4.5 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	75
Figura IV.4.6 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	75

Figura IV.4.7 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (15% Cu)	76
Figura IV.4.8 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (30% Cu)	76
Figura IV.4.9 – Difratoograma de raios-X de ZnO pH=6.91	77
Figura IV.4.10 – Difratoograma de raios-X do catalisador CuO/ZnO (Mist.Mec)	77
Figura IV.5.1 – Consumo de metanol/gCu <i>versus</i> teor real de cobre nos catalisadores impregnados	83
Figura IV.5.2 – Consumo de metanol/gCu <i>versus</i> teor real de cobre nos catalisadores precipitados	83
Figura B.1 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (15%Cu), referência Al ₂ O ₃	99
Figura B.2 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (30%Cu), referência Al ₂ O ₃	99
Figura B.3 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15%Cu), referência Al ₂ O ₃	100
Figura B.4 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30%Cu), referência Al ₂ O ₃	100
Figura B.5 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (15% Área), referência Al ₂ O ₃	101
Figura B.6 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (30% Área), referência Al ₂ O ₃	101
Figura B.7 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área), referência Al ₂ O ₃	102
Figura B.8 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área), referência Al ₂ O ₃	102
Figura B.9 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa do catalisador CuO/ZnO (Mist.Mec.), referência Al ₂ O ₃	103
Figura C.1 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (15% Cu)	104

Figura C.2 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (30% Cu)	104
Figura C.3 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	105
Figura C.4 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	105
Figura C.5 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (15% Área)	106
Figura C.6 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (30% Área)	106
Figura C.7 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	107
Figura C.8 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	107
Figura C.9 – Perfil de redução por TPR de CuO/ZnO (Mist.Mec)	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1.1 – Influência do pH de precipitação na área superficial específica (BET), área específica de cobre e atividade de síntese do metanol	06
Tabela II.1.2 – Composições e características dos precursores catalíticos	10
Tabela II.1.3 – Principais características dos óxidos mistos usados	11
Tabela IV.1 – Composição e área superficial específica (BET) dos catalisadores	52
Tabela IV.3.1 – Redução à temperatura programada	66
Tabela IV.3.2 – Consumo de hidrogênio por massa de catalisador	67
Tabela IV.5.1 – Taxa específica de metanol e conversão para diferentes catalisadores	80
Tabela IV.5.2 – Porcentagem real de cobre e consumo de metanol/gCu	82
Tabela A.1 – ZnO pH=6,91	93
Tabela A.2 – Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	94
Tabela A.3 – Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	94
Tabela A.4 – Cu/ZnO (15% Área)	95
Tabela A.5 – Cu/ZnO (30% Área)	95
Tabela A.6 – Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	96
Tabela A.7 – Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	96
Tabela A.8 – Cu/ZnO (15% Cu)	97
Tabela A.9 – Cu/ZnO (30% Cu)	97
Tabela A.10 – CuO/ZnO (Mist. Mec.)	98

RESUMO

Neste trabalho procurou-se avaliar a influência do método de preparação de catalisadores Cu/Zn na geração da interação cobre-zinco, bem como a eficiência dessa interação na reação de reforma de metanol. Os catalisadores foram preparados em dois grupos Cu/ZnO e Cu/ZnO/Al₂O₃.

Para efeito de comparação foram preparados catalisadores a partir de soluções 1M de Cu(NO₃)₂.3H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O e Na₂CO₃, como agente precipitante, através dos métodos de impregnação e precipitação com dois teores diferentes de cobre para cada tipo de catalisador. Com o objetivo de verificar as possíveis alterações no comportamento catalítico foi preparada uma mistura mecânica CuO/ZnO de óxidos puros comerciais.

As amostras preparadas foram caracterizadas por: Análise elementar por absorção atômica, área superficial específica (BET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e redução à temperatura programada (TPR).

As análises de TPR indicaram a presença da interação em todos os catalisadores independente do método de preparação. Nas análises de houve aumento no teor de zinco reduzido mostrando que a interação com o cobre leva a uma maior redução do ZnO. Os espectros de DRS mostraram uma banda entre 287 e 291nm para os catalisadores impregnados ternários que não está relacionada nem ao CuO, nem ao ZnO, mostrando que nestes catalisadores há formação solução sólida de Cu⁺² em ZnO necessária a criação do sítio ativo.

A importância da interação como responsável pela geração do sítio ativo foi comprovada pelo teste catalítico realizado. Foi utilizada a reação de reforma do metanol.

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 ternários preparados pelo método de impregnação são os que mais convertem o metanol, mostrando a importância da interação cobre-zinco na conversão pois nesses catalisadores ocorre maior dispersão do cobre sobre a superfície do óxido de zinco promovendo maior exposição dos sítios onde ocorre a interação.

SUMMARY

In this work it was tried to evaluate the influence of the preparation method of Cu/Zn catalysts, on the generation of the Cu-Zn interaction as well as the efficiency of this interaction in the methanol reforming reaction. The catalysts were prepared in two groups: Cu/ZnO/Al₂O₃ and Cu/ZnO.

For comparison, catalysts were prepared from 1M solutions of Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O and Na₂CO₃, as precipitation agent, through the impregnation and precipitation methods with two different contents of copper for each catalyst type. A mechanical mixture CuO/ZnO was prepared from commercial pure oxides, appraising the alterations in the catalytic behaviour the preparation without intimate mixture.

The samples were characterized by: Elementary analysis by atomic absorption, specific surface area (BET), X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and temperature programmed reduction (TPR).

The TPR and DRS results indicated the presence of the interaction in all the catalysts. The spectra of DRS showed a band between 287 and 291nm that is not related to CuO, nor to ZnO. In the analysis of TPR there was an increase in the content of reduced zinc showing that the interaction with copper leads to a larger reduction of ZnO.

The importance of the interaction as responsible for the generation of the active site was checked by the accomplished catalytic test. The methanol reforming reaction was used.

It was verified that, independent of the preparation method or of the alumina presence, the catalysts with smaller copper content are more active. The ternary catalysts prepared by the impregnation method are the ones which convert more methanol, showing the importance of the interaction Cu-Zn in the conversion, because in these catalysts larger dispersion of the copper on the surface of the zinc oxide occurs, promoting larger exhibition of the interaction.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio a partir da reforma de vapor do metanol é um processo bem conhecido. A reação acontece de uma melhor forma quando promovida pelo catalisador a base de cobre e a cinética e mecanismo da reação sobre o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ têm sido estudados.



Devido à endotermicidade do processo, estudos demonstraram a necessidade de uma fonte externa de calor. No entanto como apresentado por JIANG et al. (1995), recentes estudos têm focalizado sistemas no qual um aquecimento externo é desnecessário. Nesse caso parte do metanol é oxidado sobre o catalisador metálico para produzir calor e vapor os quais são usados para reforma de vapor de metanol sobre catalisadores à base de cobre. Em sistema perfeito, calor e vapor gerado pela oxidação são balanceados pelo calor e vapor removido pela reforma vapor.

Atualmente a principal dificuldade de utilização de hidrogênio como combustível é o custo de sua produção. Neste contexto, uma alternativa mais barata de produção poderia viabilizar a utilização de hidrogênio em células de combustível. A produção de hidrogênio via reforma do metanol é um processo barato e simples, estando inclusive

na fase de testes em substituição ao diesel. Segundo publicação em jornal, GENTILE (1997), a Alemanha está com um protótipo em funcionamento. Trata-se de um ônibus que é abastecido com metanol o qual é transformado cataliticamente em hidrogênio, sendo então combinado com o oxigênio do ar, produzindo água e energia. Esse processo tem uma vantagem particular, pois o abastecimento é feito com um combustível líquido.

Catalisadores óxidos binários, CuO/ZnO, e ternários, Cu/ZnO/ Al₂O₃, têm sido empregados comercialmente desde 1960 na síntese do metanol. Atualmente a forma ternária é a mais utilizada industrialmente, podendo-se destacar sua utilização na síntese do metanol à baixa temperatura e pressão. Industrialmente a reforma do metanol e a reação deslocamento para a produção de hidrogênio (*shift* gás d'água) utilizam-se do mesmo catalisador.

Devido à importância econômica do metanol estuda-se muito o assunto, desde a composição da mistura reagente até o catalisador, passando pela cinética da reação. A importância da síntese do metanol deve-se ao seu potencial energético para síntese da gasolina utilizada como combustível automotivo, além de matéria-prima para indústria química.

Estudos catalíticos estão voltados principalmente para uma melhor compreensão da interação Cu/ZnO. Alguns autores mostram que existe uma forte correlação entre as atividades de catalisadores Cu-Zn para a decomposição e síntese do metanol. Em recentes trabalhos pesquisadores constataram a presença de formiato de metila, formaldeído, monóxido e dióxido de carbono e hidrogênio como produto da decomposição do metanol, e verificaram que a proporção destes componentes varia com a relação Cu:Zn no catalisador, JORDÃO et al. (1994).

O objetivo desse trabalho é verificar a influência da interação Cu/ZnO na atividade catalítica, para tanto foram preparados catalisadores binários, Cu-ZnO e ternários, Cu/ZnO/Al₂O₃ por coprecipitação, método mais indicado por autores como LI et al. (1996) e HERMAN et al. (1979) e por impregnação com teor de cobre variando em função cobertura da superfície de óxido de zinco, pelo óxido de cobre, sendo analisado também a importância do método. Foi preparada também uma mistura mecânica na proporção 30/70 (em massa) de CuO/ZnO a partir de óxidos puros, para avaliar as alterações pelo preparo sem mistura íntima.

O teste catalítico utilizado foi a reação de reforma do metanol cujos resultados foram comparados com catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃. Os precursores foram caracterizados por: Análise elementar de absorção atômica, área superficial específica (BET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia NIR-VIS-UV de reflectância difusa (DRS) e redução à temperatura programada (TPR).

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Para analisar a influência da interação cobre-óxido de zinco, diversos autores utilizaram diferentes métodos de preparo dos catalisadores. Desse modo, com diferentes formas de geração do contato Cu-ZnO, pode-se inferir sobre a importância desse contato, analisando-se sua influência na atividade catalítica.

CAMPBELL (1970) observou como o método de precipitação de solução com íons Cu^{+2} e Zn^{+2} influenciava na estrutura do catalisador. O efeito do pH é mostrado na figura (II.1). Os resultados mostraram que quando a precipitação é realizada em pH ácido, o cobre precipita primeiro e o zinco precipita por último. Quando a neutralização a partir de pH básico, o zinco precipita antes que o cobre. Segundo CAMPBELL, o tamanho dos cristais que se obtém precipitando em condições básicas é menor que em condições ácidas, o que daria um catalisador mais ativo e estável.

HERMAN et al. (1979) prepararam uma série de catalisadores Cu/ZnO com composição final variando desde óxido de zinco puro até cobre puro, sempre preparados por precipitação de solução de nitrato de zinco e/ou cobre com concentração 1M, adicionando solução 1M de

carbonato de sódio a 358-363K, até pH final entre 6,8 e 7,0. Foi obtido ZnO com boa pureza e cristalinidade ao raio X e com área superficial de 25,2 m²/g.

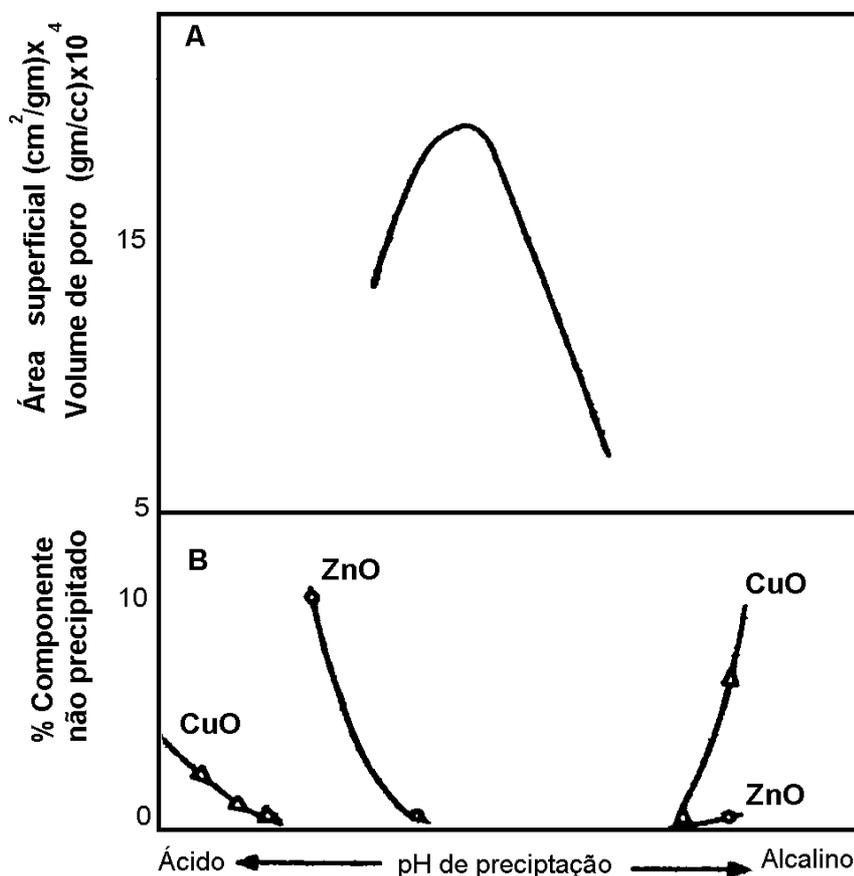


Figura II.1 – Variação da estrutura do catalisador e propriedades com pH de precipitação. CAMPBELL (1970)

PAN et al. (1988) também estudaram a influência das condições de precipitação e composição na área específica total (BET), área específica de cobre e atividade do metanol em catalisadores Cu/ZnO. O pH de precipitação afetou os três parâmetros na ordem: Baixo pH < Alto pH < pH neutro. A tabela II.1.1 apresenta estes resultados.

Tabela II.1.1 – Influência do pH de precipitação na área superficial específica (BET), área superficial específica do cobre e atividade de síntese do metanol. PAN et al. (1970).

Composição (mol%)	Condições de Preparo	Área BET (m ² /g)	Área de Cu (m ² /g)	Taxa de síntese do CH ₃ OH (g/g/h)
33Cu/67ZnO	Baixo pH	18	1,1	0,1
30Cu/70ZnO	Alto pH	59	33	0,8
30Cu/70ZnO	pH Neutro	65	60	1,9

BURCH et al.(1989) prepararam catalisadores Cu/SiO₂ (contendo 5, 15 e 20% de Cu nominal; área superficial específica de cobre de 2,81; 4,07 e 5,35 m²/g_{cat}) pelo método de impregnação com sílica-ácida lavada (Davison 57; área superficial nominal 300 m²/g; diâmetro partícula 0,25-0,425 mm). Etanoato de cobre foi dissolvido em amônia aquosa (2 mol/dm³) para formar a solução impregnante. Após a sílica ter sido adicionada à solução, a água em excesso foi evaporada sendo a amostra seca (385K, 16 h), e calcinada (675K, 16 h) sob um fluxo de oxigênio (33 cm³/min g_{cat}). Um procedimento similar foi seguido na preparação de Zn/SiO₂ (contendo 20% de ZnO de massa nominal), neste caso nitrato de zinco (II) aquoso foi usado para impregnar a sílica. Catalisadores Cu/SiO₂ - ZnO/SiO₂ foram preparados pelo método mistura física com a mesma quantidade de Cu/SiO₂ e ZnO/SiO₂. Duas misturas físicas (5% e 20% Cu/SiO₂ - ZnO/SiO₂) foram usadas, ambas com conhecida sinergia durante a síntese do metanol a partir de CO-CO₂-H₂. Um catalisador padrão Cu/ZnO (22% massa de Cu; área superficial Cu 10,24 m²/g_{cat}), preparado por co-precipitação (usando

nitrito de cobre e zinco e NH_4HCO_3), foi usado como amostra de referência nos estudos de reação à temperatura programada.

A mistura dos dois catalisadores não exibiu as características de ambos componentes. Após adsorção do gás alimentado (CO , CO_2 e H_2) sobre uma mistura física a 325K, CO_2 e H_2 são desorvidos separadamente. É proposto que, durante a dissociação das espécies sobre a superfície do cobre, o hidrogênio pode se espalhar sobre a sílica, transformando o óxido zinco em hidreto ou hidroxilato de zinco. Além disso, se há o contato íntimo entre as fases, poderia imaginar que as espécies hidroxila contribuem para a criação do metanoato de cobre bidentado a partir de CO_2 e CO . Isto poderia explicar a observação de que quando CO-H_2 passa sobre o catalisador durante aquecimento programado, uma amostra preparada por co-precipitação é a única a gerar metanol.

SIZGEK et al. (1994) produziram ligas de CuAl_2 , que sofreram aglomeração produzindo partículas entre 710 e 790 μm . O catalisador Raney $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ foi preparado pela lixiviação da liga em solução de hidróxido de sódio 6,1M a 274K. Um grande excesso de NaOH foi usado para que mudanças nas concentrações da solução fossem desprezíveis. Através dos resultados, os autores concluíram que a atividade do catalisador cobre Raney livre de zinco indicou que cobre é capaz de catalisar a reação de síntese do metanol. Entretanto, o catalisador preparado com óxido de zinco mostrou ser mais ativo do que o catalisador cobre Raney. Isto sugere que o papel do ZnO é aumentar o passo limitante da taxa de interação entre moléculas de monóxido e dióxido de carbono após sua adsorção inicial sobre a superfície do cobre. O efeito benéfico do dióxido de carbono a partir de uma certa concentração é clara, porém a altas concentrações de dióxido de carbono um efeito de inibição é evidente.

CAMPOS-MARTÍN et al. (1995) prepararam catalisadores a partir de solução aquosa de nitrato de cobre, zinco e cromo com concentração apropriada. Solução de bicarbonato de amônio 0,5M foi adicionada até a solução alcançar pH=7,5. Após filtração, o precipitado foi lavado continuamente, para remover a maior fração de íons NH_4^+ , $\text{CO}_3^{=}$ e NO_3^- adsorvidos, e seco a 393K. Os precursores secos foram então calcinados em ar a 673K ou 553K por 24 h. Os catalisadores calcinados foram subseqüentemente peletizados e peneirados para tamanho de partícula de 0,59-0,42 mm. Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas: Área superficial específica BET, Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), Redução à temperatura programada (TPR), Dessorção à temperatura programada (TPD-CO) e testado sob elevadas condições na síntese do metanol. A hidrogenação do CO foi realizada à temperatura de 523-598K e pressão total de 50 bar. Através das análises de XPS e XRD os autores revelaram que os catalisadores ricos em cromo desenvolveram um *spinel* CuCr_2O_4 . A importância do cromo na formulação do catalisador pode ser descrita como: (1) para diminuir a temperatura de início de redução do óxido de cobre segregado; (2) para estabilizar parcialmente o cobre oxidado no catalisador reduzido, comprovado pela existência da espécie Cu(I) detectada por XPS somente nos catalisadores em que CuCr_2O_4 estava presente no catalisador calcinado; (3) para estabilizar a atividade do catalisador, em particular a altas temperaturas de reação; (4) para aumentar acidez superficial quando presente a altas vazões, que é relacionado com o aumento da seletividade ao dimetil éter (DME).

Óxido de cobre interage fortemente com óxido de zinco, como evidenciado pela mudança do perfil de TPR para temperatura mais alta com respeito à redução do CuO puro. Esta propriedade pode ser relatada pela facilidade do catalisador em gerar vacâncias de oxigênio sobre a superfície ZnO na presença de CO gasoso. Baixa temperatura

de calcinação produz catalisadores pouco cristalinos. Estes catalisadores são reduzidos à temperatura mais alta do que os homólogos calcinados a 673K e exibem alta seletividade para álcoois com dois ou mais átomos de carbono. Por outro lado, a estrutura amorfa do catalisador pode favorecer a interação de pequenas partículas de cobre com a superfície do óxido de zinco, aumentando a proporção de sítio ativo.

GINÉS et al. (1995) prepararam amostras pelo método de co-precipitação a partir de solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com carbonato de sódio a 333K e um pH constante de 7 em um reator de mistura usando vigorosa agitação. Os precipitados foram filtrados e lavados com água destilada a 330K até não detectar íons sódio e então foram secos a 363-373K durante a noite (mínimo de 12 h). Finalmente, os precursores foram calcinados em ar por 8h à temperatura entre 673-973K. Três grupos de catalisadores, os quais foram identificados por B, M e T foram preparados. Amostras do grupo B continham a mesma quantidade de cobre, mas diferente razão atômica Zn/Al, enquanto as amostras do grupo M tinham uma razão Cu/Zn=1 e diferente razão Zn/Al. As amostras do grupo T apresentavam a mesma composição química (Cu/Zn=1; (Cu+Zn)/Al=4) mas foram calcinados a diferentes temperaturas. As características de alguns precipitados e a decomposição dos precursores são mostrados nas tabelas II.1.2 e II.1.3, respectivamente.

Três catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ comerciais foram também usados. Estes catalisadores foram designados aqui por COM-1, COM-2, COM-3, suas composições químicas são apresentadas na tabela II.1.3.

Através dos resultados os autores concluíram que a reação *shift* gás d'água (WGS) é uma reação insensível à estrutura do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, sendo o cobre o metal ativo. Logo os resultados da taxa específica WGS é sempre proporcional à área superficial cobre independente da razão Al/Zn, do tamanho médio do cristalito ou da estrutura cobre.

Tabela II.1.2- Composições e característica dos precursores catalíticos.

Amostra	(Cu+Zn)/Al ^a	Cu/Zn ^a	Al/Zn ^a	Fases detectadas por XRD	S _g (m ² /g)
B-1	∞	0,7	0	Au, Hy(t) ^b	23
B-2	6,0	0,8	0,3	Au, Ro(t)	29
B-3	4,0	1,0	0,5	HT,Ro,Au(t)	39
B-4	3,0	1,1	0,7	HT	43
B-5	1,2	2,0	2,5	HT,Ro(t)	60
M-1	∞	1,0	0	Au,Hy	14
M-2	6,0	1,0	0,33	Au,Ro(t),HT(t)	36
M-3	4,0	1,0	0,5	HT,Ro,Au(t)	40
M-4	3,0	1,0	0,67	HT	45
M-5	2,0	1,0	1,0	HT	38
M-6	1,0	1,0	2,0	HT	29
T	4,0	1,0	0,5	HT,Ro,Au(t)	38

Au= Aurichaucita; Hy= Hidrozincita; Ro= Rosasita; Ht= Hidrotalcita

^a Razão atômica teórica

^b (t) indica que a fase cristalina foi detectada em traço. GINÉS et al. (1995)

A mistura de óxidos CuO/ZnO/Al₂O₃ conteria CuO finamente disperso para obter atividade do catalisador superior para reação WGS. Para um dado teor de cobre, o tamanho do cristalito CuO na mistura de óxidos depende da hidrotalcita contida no precursor hidroxicarbonato.

Um aumento na quantidade de hidrotalcita no precursor diminui o tamanho do cristalito CuO resultante na mistura óxido. Logo, a hidrotalcita torna-se um precursor preferencial para o preparo do catalisador para reação WGS por co-precipitação.

Tabela II.1.3 – Principais características dos óxidos mistos usados

Amostra	Cu/Zn/Al			Componente identificado por XRD	Tamanho do Cristalito (Å)		S _g (m ² /g)	D ^b _{Cu} (%)
	(%massa M _x O _y) ^a				L _{CuO}	L _{ZnO}		
B-1	42,7	57,1	0	CuO, ZnO	210	235	5	0,7
B-3	42,5	43,9	13,6	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄ (t)	130	96	52	3,1
M-1	49,3	50,1	0	CuO, ZnO	250	203	4	0,5
M-3	42,7	43,6	13,7	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄ (t)	130	95	51	3,1
T-673	42,6	43,7	13,7	CuO, ZnO	60	50	65	3,6
T-973	42,6	43,7	13,7	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	210	165	18	0,9
COM-1	42,1	51,6	6,3	CuO, ZnO	80	50	42	5,0
COM-2	42,7	46,4	10,9	CuO, ZnO	140	132	45	4,0
COM-3	42,4	48,5	9,1	CuO, ZnO	120	127	55	3,1

^a Determinado por espectroscopia de absorção atômica

^b Dispersão do cobre metálico. GINÉS et al. (1995)

O tamanho do cristalito CuO depende também da temperatura de calcinação usada para decomposição do precursor precipitado. O valor L_{CuO} diminui continuamente quando a temperatura de calcinação é aumentada de 673 para 973K, mas a diminuição não é drástica acima 873K que é a temperatura necessária para remoção total dos íons carbonatos.

Para um dado teor de cobre, catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ são substancialmente mais ativos do que catalisadores Cu/ZnO devido ao fato de não formar hidrotalcita ternária em precursores binários Cu/Zn.

A adição da alumina permite a formação de hidrotalcita tornando o catalisador mais ativo.

JINGFA et al. (1995) estudaram a influência do método de preparação em catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃. Prepararam três tipos de catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃, todos com razão molar de cobre, zinco e alumínio 45:45:10, por diferentes métodos de preparação.

Para o preparo do primeiro precursor utilizou-se solução aquosa de ácido oxálico (1M) adicionada rapidamente à solução aquosa de nitrato de cobre, nitrato de zinco e nitrato de alumínio à temperatura ambiente sob vigorosa agitação. Os precipitados formados foram separados por centrifugação, e secos a 383K por uma noite. Não houve redução dos precipitados durante o processo de secagem. Este método refere-se à co-precipitação convencional do oxalato. Um novo procedimento utilizado para preparar o segundo precursor foi similar ao procedimento acima. Entretanto o solvente usado no novo processo foi o etanol. Neste caso, o precipitado após a secagem, foi reduzido a 1/5 do volume original. Este método é o de co-precipitação-gel do oxalato. O terceiro precursor foi obtido através do método de co-precipitação convencional do carbonato. Solução aquosa de nitrato de cobre, nitrato de zinco e nitrato de alumínio (0,1 M) e solução de carbonato de sódio (0,1 M) foram adicionados lentamente e simultaneamente em 100 mL de água deionizada a 353K com vigorosa agitação. O pH foi mantido entre 6,5 -7,0. Os precipitados foram envelhecidos a 323K por 30 min sob leve agitação e então filtrados e lavados minuciosamente com água deionizada aquecida. Os precipitados foram secos a 383K por 1 noite. Todos os catalisadores foram calcinados em mufla com patamares progressivos de temperatura: 423K por 1 h, 473K por 1 h, 523K por 1 h, 573K por 1 h e 633K por 4 h.

Os autores verificaram que o método de preparação teve uma influência significativa na estrutura do catalisador e atividade catalítica para a síntese do metanol a partir da hidrogenação do dióxido de carbono. O catalisador preparado por co-precipitação gel-oxalato exibiu uma alta atividade para síntese do metanol a partir da hidrogenação de CO_2 , comparados aos catalisadores preparados por métodos convencionais.

FUJITA et al. (1995) prepararam catalisadores Cu/ZnO com o teor de cobre variando de 0 a 100% (0, 10, 30, 50, 70, 90, 100) por dois métodos de co-precipitação. Os catalisadores contendo até 30% em mol de cobre foram preparados por um método de co-precipitação similar ao adotado por HERMAN et al. (1979). Solução aquosa de Na_2CO_3 foi adicionada gota a gota à solução 1M de nitrato de cobre e zinco a 353K até pH 8, então a solução foi envelhecida a 353K por 1 h. Durante o envelhecimento o pH foi ajustado de 8,0 a 8,2 pela adição de Na_2CO_3 . Os catalisadores contendo mais de 50% em mol de cobre foram preparados à partir de soluções de nitrato de cobre e zinco e NaHCO_3 pelo método de co-precipitação inversa, similar ao adotado por PORTA et al. (1988). Solução 1M de nitrato de cobre e zinco (50cm^3) foram adicionadas gota a gota à solução 1,2M de NaHCO_3 (100cm^3 ; pH 8,2) durante 90 min a 338K. Os precipitados formados foram envelhecidos por 90 min à mesma temperatura. Após o envelhecimento os precipitados foram filtrados, lavados com água destilada, secos a 373K durante toda noite e calcinados a 632K por 4 h. Os catalisadores foram primeiramente reduzidos em um reator com fluxo de gás contendo 3% em volume de H_2 a 483K por 1 h. A temperatura de redução foi aumentada de 483K para 523K com uma taxa de 10K por hora, permanecendo a 523K por 1 h sob H_2 puro. Dessa forma a área de cobre, determinada por titulação com N_2O , aumentou de $4,5\text{ m}^2/\text{g}$ até

29,6 m²/g para o catalisador 70/30, caindo para 20,0 m²/g no catalisador 90/10. Os autores encontraram uma relação linear entre a área metálica e o teor de CO₂ quimissorvido sobre o cobre.

MATSUDA et al. (1995) prepararam catalisadores com partículas ultrafinas (UFP) de Cu-M (M= V, La, Zn, Y, Cr, Mn) e óxidos Cu-Zn co-precipitados. Os catalisadores UFP foram preparados por deposição química em fase líquida. Uma solução aquosa de NaBH₄ (1,5 molL⁻¹) foi adicionada gota a gota à solução aquosa de nitrato de cobre e outro nitrato de um dos metais correspondentes (0,3 molL⁻¹). Catalisador Cu-V UFP foi também preparado usando uma solução aquosa de Cu(NO₃)₂ e NH₄VO₃, VOSO₄ ou VCl₃. A solução foi agitada por 30 min à temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado e lavado com água e então com metanol. Após secagem em vácuo, o catalisador foi triturado sob atmosfera de nitrogênio. Um catalisador co-precipitado Cu-Zn com razão molar Cu:Zn de 30:70 foi preparado de acordo com os métodos descritos por HERMAN et al. (1979). Um gerador ultrassônico foi usado para preparar uma suspensão do catalisador UFP primeiramente para reação. Cobre UFP suportado sobre V₂O₅ (Cu/V₂O₅) foi preparado por adição do mesmo à solução aquosa de Cu(NO₃)₂ e então uma solução aquosa de NaBH₄ foi adicionada gota a gota à temperatura ambiente. Após filtração e lavagem, o produto foi seco em vácuo. A síntese do metanol foi realizada em fase líquida usando catalisador (UFP) à base de cobre. Catalisadores Cu-V, Cu-Zn e Cu-La UFP foram mais ativos para hidrogenação do monóxido de carbono, comparado ao catalisador Cu-Zn co-precipitado. Dos catalisadores testados, o catalisador Cu-Zn UFP exibiu um aumento da atividade no estágio do teste catalítico, embora a atividade diminua com o tempo, devido à sinterização. O catalisador Cu-V UFP demonstrou uma atividade estável e mostrou alta produtividade de metanol. A atividade do catalisador Cu-V UFP

alcançou um máximo quando a porcentagem de vanádio no catalisador foi 2%. O rendimento do metanol sobre este catalisador foi aproximadamente 3,5 vezes maior do que catalisadores co-precipitados. A seletividade dos catalisadores Cu-V UFP para metanol foi menor do que dos catalisadores Cu-Zn devido à formação de metano a qual foi reprimida pela adição de dióxido carbono no gás alimentado.

LI et al. (1996a) através do preparo de catalisadores pela precipitação simultânea de nitrato de cobre, zinco e alumínio (1M) com solução aquosa de carbonato de sódio (1M), concluíram que a razão cobre-zinco, valores de pH e temperatura na precipitação desempenham importante papel na composição dos precursores e a atividade e seletividade dos catalisadores para síntese metanol a baixa pressão. Para obter uma composição ideal dos precursores e uma alta atividade e seletividade dos catalisadores, a precipitação deveria ser realizada a pH 7 e temperatura de 343K. Através das análises de dessorção a temperatura programada (TPD), outra conclusão foi o Cu^+ finamente disperso sobre o ZnO ser importante para a atividade e síntese metanol e que a sinergia entre cobre e zinco é vital.

SAITO et al. (1996) produziram catalisadores Cu/ZnO contendo um terceiro componente óxido metálico preparados pelo método de co-precipitação. Uma solução aquosa (1 M) de nitrato de Gálio, Cromo, Alumínio, ou Zircônio e solução aquosa de Na_2CO_3 (1,1M) foi adicionados gota a gota em água destilada. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada, seco em ar a 393K por uma noite e calcinado a 623K por 2 h. O catalisador fixado no reator foi reduzido por uma mistura gasosa com H_2 (10%) e He (90%) a 523K com pressão total de 5 MPa. A hidrogenação do CO_2 foi então realizada a 523K

com pressão total de 5 MPa em reator de leito fixo, com razão molar da mistura $H_2/CO_2=3$. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, com cromatógrafo diretamente ligado ao reator. A atividade do catalisador foi medida inicialmente 2 h após alimentação do gás no reator e por um longo período na síntese do metanol. A área superficial de cobre de cada catalisador após reação (Cu_{total}) foi determinada pela técnica de cromatografia frontal do N_2O reativo (RFC) após re-redução e pós- reação do catalisador com H_2 a 523K. A área superficial do cobre metálico (Cu_{react}) durante a reação foi também estimada pela técnica RFC após exposição do catalisador na corrente He à temperatura ambiente. Através dos resultados obtidos os autores verificaram que a atividade específica do catalisador Cu/ZnO contendo Ga_2O_3 e Cr_2O_3 foi maior do que a do catalisador Cu/ZnO. Por outro lado, a atividade específica não foi alterada pela adição de Al_2O_3 ou ZrO_2 , embora estes óxidos metálicos desempenhem um papel no aumento área superficial do cobre. Isto indica que a adição de Al_2O_3 ou ZrO_2 melhora a dispersão das partículas do cobre sem alterar a atividade específica do catalisador Cu/ZnO, enquanto que Ga_2O_3 e Cr_2O_3 não são efetivos para melhorar a dispersão do cobre, mas são efetivos para aumentar a atividade específica do catalisador Cu/ZnO. Em resumo, o papel dos óxidos metálicos contidos no catalisador Cu/ZnO pode ser classificado em 2 categorias: (1) Al_2O_3 e ZrO_2 melhoram a área superficial de cobre, isto é, a dispersão das partículas de cobre no catalisador. (2) Ga_2O_3 e Cr_2O_3 aumentam a atividade específica otimizando a razão Cu^+/Cu^0 na superfície das partículas de cobre.

Li et al. (1996 b) utilizaram cinco diferentes métodos, incluindo duas misturas mecânicas e três co-precipitações para o preparo desses catalisadores. O método A consiste na produção de catalisador por

mistura com baixa dispersão onde um catalisador comercial foi triturado, peneirado (20-40 mesh) e misturado à alumina (20-40 mesh). No método B, mistura com alta dispersão, catalisadores misturados como em A, foram moídos a 200 mesh e então comprimidos novamente a 20-40 mesh. No método C os catalisadores foram preparados por impregnação e co-precipitação a partir de soluções de nitrato de cobre e zinco e carbonato de sódio. O pH de precipitação foi mantido a 7,0 e a temperatura em 343K. Após a precipitação a suspensão foi envelhecida a 343K por 1 h sob agitação. O precipitado foi lavado, seco a 353K por 12 h e então calcinado a 723K por 12 horas. A razão atômica de Cu/Zn/Al no catalisador foi de 2/1/3. Os pós foram comprimidos, triturados e peneirados para obter-se partículas com tamanho de 20-40 mesh. O método D consiste na precipitação de Cu/Zn por NaAlO_2 . O precursor do catalisador híbrido foi preparado pela adição simultânea da solução aquosa de nitrato de cobre e zinco à solução de aluminato de sódio. A suspensão foi constantemente agitada e o valor do pH mantido entre 7,5 e 7,8 e a temperatura a 343K. Após a precipitação a solução foi envelhecida na mesma temperatura por 1 h sob agitação. O precipitado foi lavado, seco a 373K durante 1 noite e calcinado a 723K por 16 horas em atmosfera de ar, a fim de que uma quantidade de γ -alumina se formasse no catalisador final. A razão atômica do catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ é de 2/1/6. Os pós do catalisador foram comprimidos, triturados e peneirados para obter partículas com tamanho entre 20-40 mesh. O método E consiste na co-precipitação de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ por Na_2CO_3 . O precursor do catalisador foi preparado pela adição simultânea de uma mistura em solução aquosa de nitrato de cobre, zinco e alumínio. A suspensão foi constantemente agitada mantendo-se o pH em 7,0 e a temperatura em 343K. Após precipitação a suspensão foi envelhecida à mesma temperatura durante 1 h. O precipitado foi lavado, seco a 353K por 12 horas e calcinado a 723K

por 12 horas em atmosfera de ar. A razão atômica do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ foi de 30/15/55. Os pós do catalisadores foram comprimidos, triturados e peneirado para obter tamanho de partículas entre 20-40 mesh.

Através dos dados obtidos os autores observaram que pelo método de co-precipitação impregnação e co-precipitação de Cu/Zn por NaAlO₂, resultaram nos catalisadores mais ativos para síntese direta do dimetiléter (DME) a partir do gás de síntese. A fase ativa para síntese direta do DME a partir gás de síntese foram assumidos por ser finos cristalitos de Cu, Zn e γ -alumina altamente disperso. Para obter alumina ativa para desidratação do metanol, a temperatura de calcinação ótima foi 823K. A fase ativa para desidratação metanol são os finos cristalitos de γ -alumina.

II.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

HERMAN et al. (1979) através das análises de espectroscopia UV-VIS por reflectância difusa encontraram, para os catalisadores Cu/ZnO com composições 5, 10 e 67% em peso de CuO, a banda de absorção de ZnO a 373nm e a de cobre metálico a 560nm na amostra de 67% peso de CuO. Nas amostras de 5, 10 e 30% em peso de CuO eles observaram uma banda na região próxima ao infravermelho próximo de 600 a 900nm, que aumenta com o teor de cobre entre as composições mencionadas, e diferenciaram na amostra 30% em peso de CuO um ombro a 650nm. Este ombro estava presente em menor intensidade na amostra com 67% em peso de CuO. Os autores explicam esse fato pela existência de uma solução sólida de Cu^+ em ZnO, pois deve ocorrer uma modificação na transição entre banda de valência e de condução do ZnO. Como Zn^{+2} é isoletônico com Cu^+ , possivelmente ocorre substituição desse íons, provocando redução do gap entre essas bandas pelo entrelaçamento das bandas de cobre e zinco. Isto gera sítios ativos para a reação de síntese em questão. Como a saturação Cu^+ - Zn ocorre no catalisador 30/70, este é o mais ativo.

BULKO et al. (1979) estudaram a de espectroscopia UV-VIS por reflectância difusa em catalisadores Cu/ZnO reduzidos “in situ”, com concentração mássica variando de 0/100 a 100/0 CuO/ZnO. Foi possível identificar uma solução sólida de cobre em óxido de zinco. Basicamente os autores determinaram dois tipos de espectro o dos catalisadores com até 30% de CuO e dos catalisadores com óxido de cobre superior a 30%. Dos espectros de NIR-VIS-UV apresentados na figura (II.2.1), foi observado que a intensidade da banda de absorção relativa ao Cu^0 aumenta diretamente com o teor de cobre, atingindo um

máximo no catalisador 30/70, passando a diminuir para maiores teores de cobre.

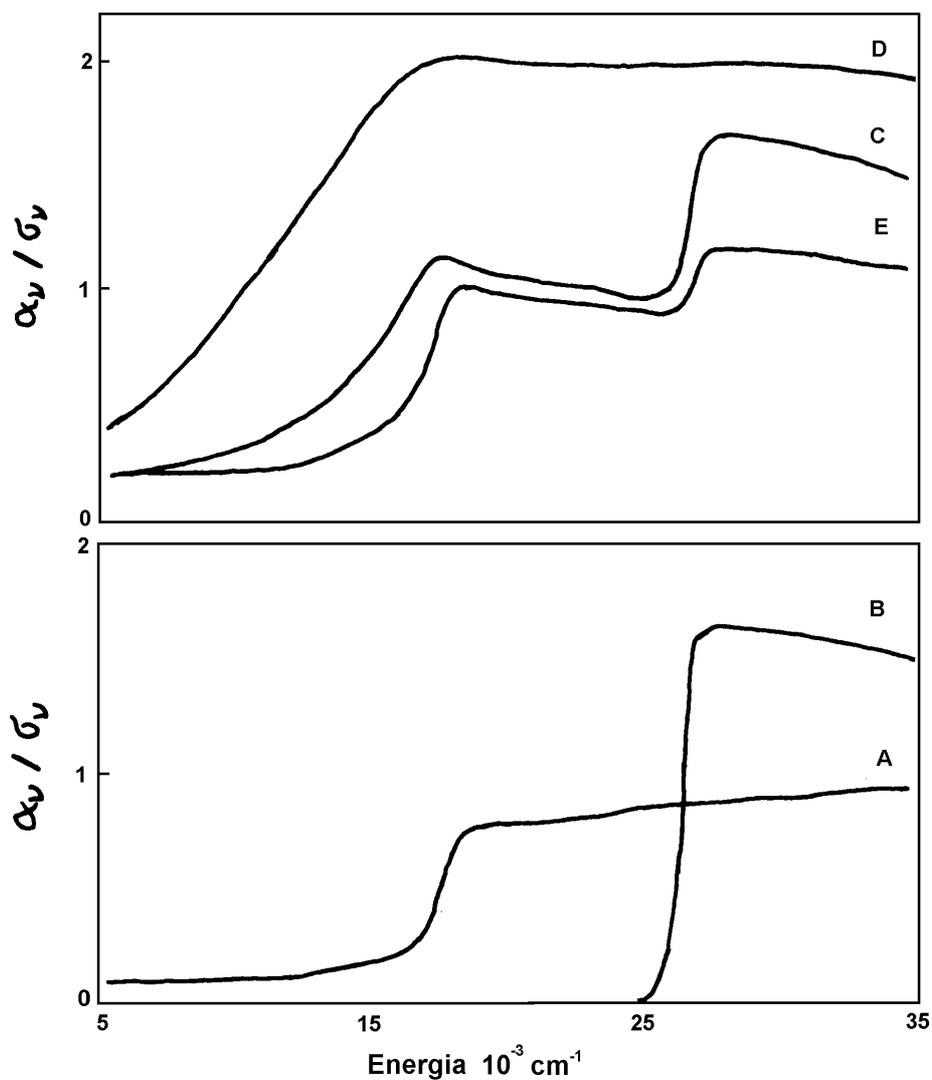


Figura II.2.1 – Espectro de absorção de Cu^0 puro (A), ZnO puro (B) e Cu/ZnO tendo composição de 5/95 (C), 30/70 (D) e 67/33% em massa (E). A função absorção α_n/σ_n foi obtida pela reflectância difusa, R_∞ . BULKHO et al.(1979).

CHIORINO et al. (1987) analisaram por de espectroscopia UV-VIS por reflectância difusa (DRS) amostras de catalisadores Cu/ZnO, com concentrações entre 3 e 50% de cobre, na forma óxida, reduzida e reoxidada. As amostras foram diluídas com diluente que não absorve na faixa espectral estudada. Desse modo todas as amostras passaram a ter 1% de cobre, tornando a absorção uniformizada. Assim as variações possíveis da absorção foram devidas somente ao tamanho das partículas de cobre. Para amostras oxidadas os autores observaram uma banda de absorção intensa a 392nm para a amostra com 3%Cu,

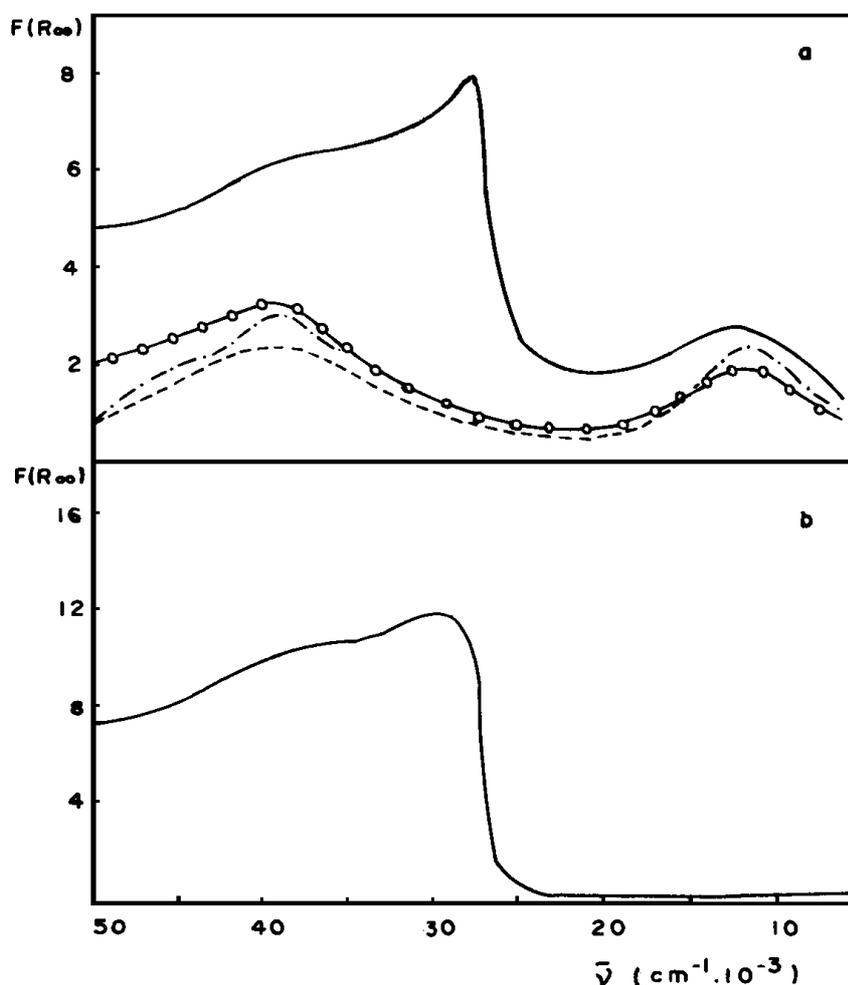


Figura II.2.2 – Espectro NIR-VIS-UV para: a – (-----) 3% CuO/ZnO; (o----o) 15% CuO/ZnO; (-.-.-) 30% CuO/ZnO e (- - -) 50% CuO/ZnO; b – ZnO puro. CHIORINO et al. (1987)

muito semelhante ao observado no espectro eletrônico do ZnO puro.

Para as amostras com maior teor de cobre os máximos são aproximadamente todos iguais em 250nm e 885nm que correspondem à absorção de CuO, livre ou Cu^{+2} interagindo com ZnO, figura II.2.2, pois o máximo correspondente ao ZnO puro não aparece, sendo portanto alterado pela presença de Cu^{+2} . Para amostras reduzidas, o perfil é diferente, mas novamente somente a amostra 3% apresenta comportamento diferente das demais conforme pode ser observado na figura II.2.3.

Houve aparecimento de banda de absorção em 556nm (18000cm^{-1}), enquanto que a amostra 3% apresentou em 588nm. Essa banda é atribuída ao Cu^0 , pois seu aparecimento corresponde ao desaparecimento da absorção de CuO. Novamente não foi identificada absorção de ZnO. Nas amostras reoxidadas reaparecem as características das amostras iniciais.

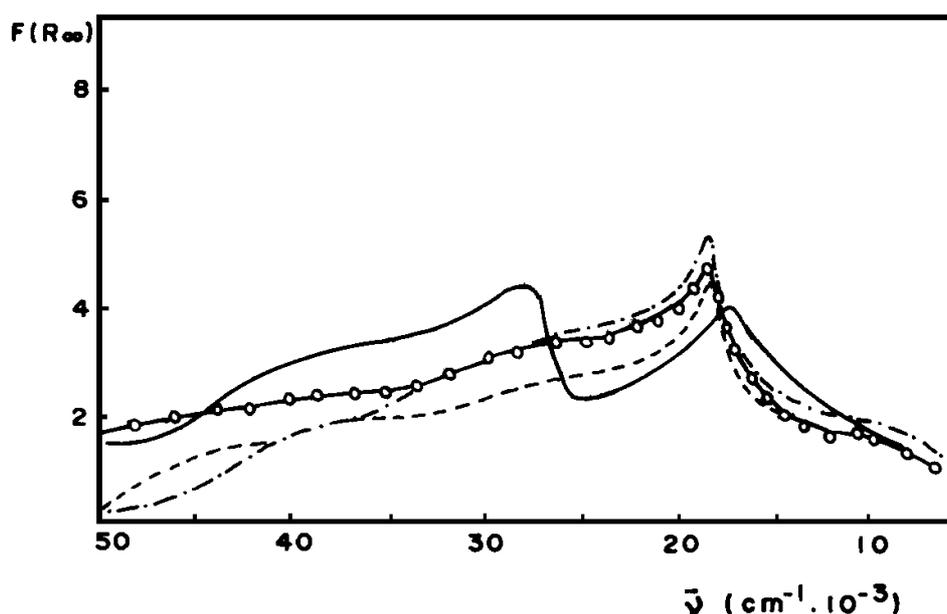


Figura II.2.3 – Espectro NIR-VIS-UV para: (----)3% Cu/ZnO; (o---o) 15% Cu/ZnO; (-.-.-) 30% Cu/ZnO e (- - -) 50% Cu/ZnO. CHIORINO et al. (1987).

Segundo os autores o observado dá suporte à hipótese de que a banda de absorção de ZnO desaparece quando cobre metálico está presente na sua superfície e não, como conseqüência, de uma nova fase Cu^+/ZnO como proposto por KLIER (1982).

BURCH et al. (1989) estudaram através das técnicas de dessorção à temperatura programada e técnicas de reação a sinergia entre Cu e ZnO. Adsorção de $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$ sobre Cu/SiO_2 e sobre ZnO/SiO_2 resulta na formação, de intermediários que são distinguíveis pela diferente energia de ativação para a dessorção de CO_2 e H_2 .

SAUSSEY E LAVELLY (1989) investigaram as espécies superficiais formadas sobre $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ por espectroscopia no infravermelho (IR). Eles mostraram que uma quantidade apreciável de metóxido foi formada sobre o suporte no curso da síntese do metanol a partir de CO. Espécies formiato formados sobre cobre estavam ausentes no curso da reação CO-H_2 , enquanto estas espécies estão presentes na reação $\text{CO}_2\text{-H}_2$. Eles propuseram que a síntese do metanol a partir de CO_2 ocorreu na superfície do suporte. ROBINSON E MOL (1993) sugeriram que espécies formadas sobre cobre exibiram uma reatividade diferente daquela formada no suporte, resultando na diferença da taxa na síntese metanol a partir de CO_2 e CO.

BOYCE et al. (1991) determinaram por TPR, a redutibilidade do cobre nos catalisadores CuO-ZnO cuja composição variou de 3% a 15% de CuO (% em massa). Os perfis de TPR destes catalisadores mostraram um único pico de redução e o pico máximo T_m , similares àqueles observados pelos mesmos autores para o CuO puro. Embora os catalisadores a base de cobre tenham sido investigado por TPR, os

resultados obtidos são às vezes contraditórios e, em conseqüência, o papel do suporte para a redução cobre não pode ser facilmente esclarecido. Por outro lado não é possível comparar os resultados de TPR reportados na literatura devido a diferentes métodos de preparação catalisadores e diferentes condições experimentais empregadas para as análises de TPR.

FERRARIS et al. (1991) estudaram o comportamento de catalisadores Cu/ZnO na hidrogenação de propeno a 323K com o objetivo de verificar o possível efeito sinérgico entre ZnO e cobre na atividade catalítica. Os catalisadores foram preparados em concentrações variadas, CuO/ZnO de 100/0 a 0/100% em massa. Dentre os métodos de caracterização, foi utilizado o DRS. Uma análise das amostras calcinadas, preparadas por precipitação com pH variável mostrou a banda de absorção de CuO próximo a 800nm e absorção característica de ZnO a 375nm. Para as amostras diluídas, uma fraca, mas típica banda de transição d-d de Cu^{+2} em coordenação tetraédrica a 1500nm foi detectada, indicando que uma solução sólida de íons cúpricos foi formada, possivelmente nas camadas superficiais da fase ZnO. Para amostras mais concentradas ou preparadas a pH constantes, não foi identificada essa fase de solução sólida.

VANDEN BUSSCHE et al. (1994) usando técnicas de dessorção à temperatura programada confirmaram a existência de moléculas de formiato na superfície do cobre e na interface Cu/Zn pela co-adsorção do dióxido carbono e hidrogênio sobre catalisador industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ completamente reduzido. À baixa pressão, o formiato Cu/Zn é o intermediário mais abundante na superfície. Aumentando a pressão, a concentração de ambos os tipos de formiato aumenta. Com

a pressão excedente de 8 bar, o formiato de cobre prevalece na superfície. Por outro lado, sobre um catalisador parcialmente oxidado, somente formiato interfacial é formado em pequena quantidade, indicando a presença das vacâncias de oxigênio no suporte durante sua formação. Logo, a síntese industrial é realizada sobre uma superfície parcialmente oxidada, isto é, a baixa concentração de vacância e sob alta condições de pressão. Uma importante contribuição do formiato interfacial para cobertura da superfície é improvável. Além disso, sua afinidade para hidrogenação é esperada ser maior do que formiato de cobre, seu papel na síntese metanol sob condições industriais é desprezível. Contudo, sua presença na superfície do catalisador pode explicar algumas das discrepâncias verificadas na literatura sobre a interação sinérgica do cobre e zinco a baixa pressão.

FUJITA et al. (1995) através da combinação dos resultados obtidos pelos métodos de TPD e espectroscopia IR, verificaram que dois tipos de espécie formiato, HCOO-Cu, HCOO-Zn e metóxido de zinco foram formados durante a síntese do metanol a partir de CO₂. O HCOO-Cu e HCOO-Zn foram hidrogenados a metóxido. Uma comparação das taxas de hidrogenação na síntese do metanol através do CO₂, sugeriu que esta síntese ocorre via hidrogenação de HCOO-Cu.

A síntese do metanol a partir CO ocorreu a uma taxa muito lenta comparada à reação com CO₂. O HCOO-Zn e metóxido de zinco foram formados durante a reação com CO e H₂. O HCOO-Cu não foi detectado. A quantidade de metóxido de zinco formada na reação com CO e H₂ excedeu enormemente a formada na reação de CO₂ com H₂.

As análises de XPS e espectroscopia Auger dos catalisadores revelaram que o cobre metálico e óxido de zinco estão presentes antes e depois da reação. Outras espécies, tais como Cu^I e Cu^{II}, não foram detectadas, sugerindo que a variação da pressão parcial de saída do

metanol no estado transiente não resultou na criação de novos sítios superficiais. Enquanto que a extensão do período de indução foi governada pela cinética de formação do metanol.

JINGFA et al. (1995) através das análises de XRD dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por diferentes métodos verificaram que muitas das espécies zinco são incorporadas na estrutura do precursor CuC₂H₄.H₂O que leva a formar um catalisador ultrafino, quando calcinados em ar a 633K.

II.3 - INTERAÇÃO Cu:Zn

Para alguns autores a interação cobre-zinco pode ser evidenciada pela análise do comportamento dos reagentes na superfície dos catalisadores, pelos diferentes intermediários formados. Em função da grande divergência entre diferentes autores sobre a formação ou não de espécie de cobre modificado na superfície catalítica, especial atenção é sempre dedicada ao estudo da interação cobre-zinco e a sua influência no desempenho do catalisador.

BRIDGWATER et al. (1986) acreditavam numa interação entre cobre e óxido de zinco sem no entanto tentar explicá-la. Há necessidade de sítios de cobre metálico e sítios criados pela interação cobre-óxido de zinco para que a reação de síntese de metanol ocorra a altas taxas.

SENGUPTA et al. (1991) mostraram que a interação cobre-óxido de zinco é produzida a partir da etapa de precipitação. A precipitação com bicarbonato produz a interação produtiva, sendo o catalisador ativo para a reação *shift* gás d'água, enquanto que a precipitação com hidróxido não produz interação e a reação *shift* não ocorre.

JORDÃO et al. (1994) mostraram que existe uma forte correlação entre as atividades de catalisadores Cu:Zn para decomposição e síntese do metanol a 633K; os autores constataram a presença de formiato de metila, formaldeído, monóxido e dióxido de carbono e hidrogênio como produtos da decomposição do metanol, e verificaram que a proporção destes componentes varia com a relação Cu:Zn no catalisador.

SIZGEK et al. (1994) pesquisaram a interação molecular na superfície do catalisador e a função do cobre e ZnO no catalisador. Eles verificaram que espécie formiato adsorvida sobre ZnO é menos ativa que o formiato formado sobre o cobre, indicando o papel limitante do ZnO sob baixa pressão e temperatura na síntese metanol. Por outro lado, eles observaram que a hidrogenação do formiato de cobre sobre o catalisador é mais fácil do que a decomposição, que tem uma alta energia ativação. Eles atribuíram este comportamento à alteração da atividade do cobre devido à sua interação interfacial com ZnO e concluíram que ZnO é um componente importante do catalisador para síntese metanol. A presença do ZnO induz à mudanças no cobre metálico e aumenta a sua função, facilitando a hidrogenação da espécie formiato resultando em espécie metoxi.

JOO et al. (1996) prepararam formiatos de cobre e zinco pela adição dos carbonatos metálicos correspondentes à solução de ácido fórmico. Os precipitados foram filtrados e lavados com éter por 4 vezes para remover o excesso de ácido fórmico e seco em vácuo por 3 dias. Os produtos foram caracterizados por absorção atômica e espectroscopia no infravermelho. As amostras de Cu/ZnO, Cu/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃, ZnO, ZnO/Al₂O₃ foram preparadas por co-precipitação dos nitratos metálicos correspondentes. Solução de carbonato de amônio foi adicionada gota a gota à solução de nitrato para formar o precipitado. O precipitado foi filtrado e subsequentemente lavado, seco e calcinado em forno a 723K por 16h. Os formiatos de cobre e zinco foram caracterizados por dessorção à temperatura programada (TPD) e hidrogenação à temperatura programada (TPH). Espectros IR foram obtidos para o formiato de Cu/ZnO. Através dos resultados experimentais obteve-se duas conclusões (i) a migração do formiato a partir do cobre sobre ZnO, e (ii) a hidrogenação do formiato para formar

metanol sobre ZnO. Formiato de cobre migrou para ZnO sem significativa decomposição com aumento da temperatura. O formiato sobre ZnO foi hidrogenado para formar metanol e formiato de metila, enquanto o formiato de cobre foi hidrogenado para formar produtos de decomposição e pequena quantidade de ácido fórmico. Fica evidente que a origem do efeito sinérgico no catalisador Cu/ZnO foi a migração do formiato do cobre para ZnO e a hidrogenação do formiato sob ZnO para produção de metanol. Baseado nestas observações, um novo modelo para a síntese do metanol a partir da mistura CO_2/H_2 foi proposto, conforme mostra a figura II.3.1.

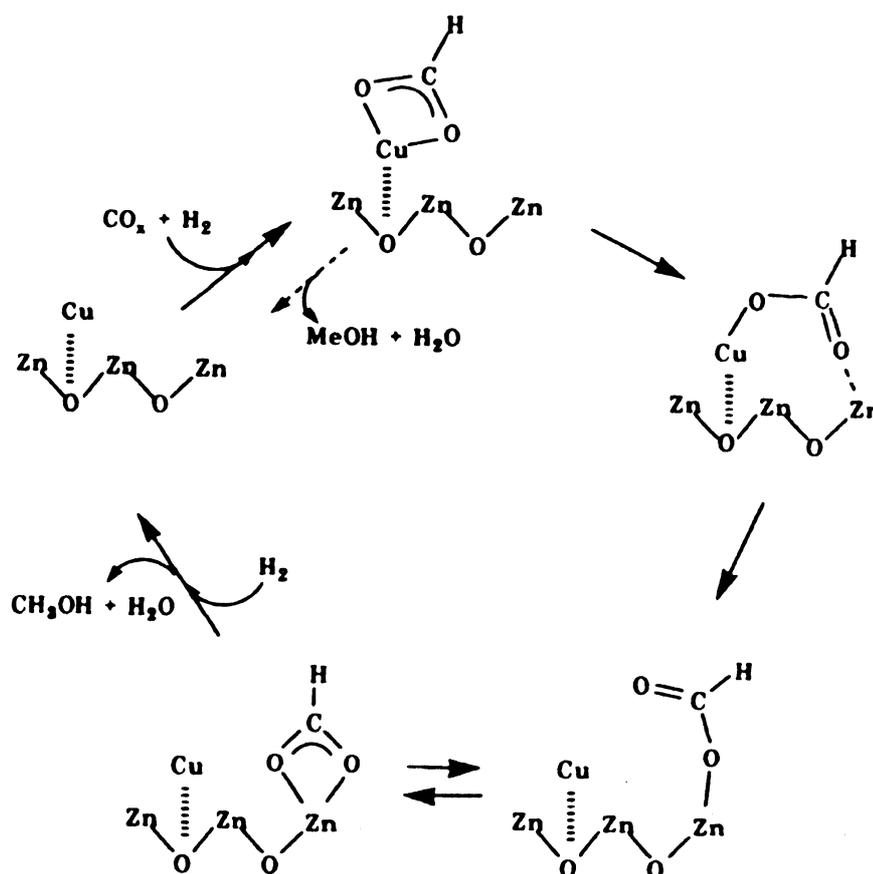
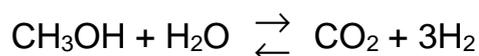


Figura II.3.1 – Esquema da reação de hidrogenação do dióxido de carbono para formar metanol. JOO et al. (1996)

II.4 - REAÇÕES COM CATALISADORES Cu-Zn

KOBAYASHI et al. (1976) estudaram a reação de reforma do metanol com misturas de óxidos que continham cobre e encontraram que o metanol decompõe-se em H₂ e CO₂ na presença de água através da reação



A mistura química dos óxidos foi mais ativa e seletiva para a reforma que os óxidos simples. Resultados, com o catalisador CuO/ZnO de reforma de metanol, mostraram razões de H₂/CO₂ e CO₂/ (CO/CO₂) de 3,3 e 1 respectivamente à temperatura de 473K e energia de ativação de 17,4Kcal/mol. Valores de energia livre de decomposição do metanol em monóxido de carbono e hidrogênio de -15,3 Kcal/mol e de gás síntese (mistura de CO e H₂ em CO₂ e hidrogênio de -0,5 Kcal/mol a temperatura de 499K, sugeriram aos autores que a etapa determinante da velocidade de reação estaria na etapa intermediária de formaldeído a metil formiato da decomposição do metanol.

Estudando o efeito do cobre sob o ZnO no catalisador para síntese do metanol, SHIMOMURA et al. (1978) encontraram a dependência não uniforme da atividade do ZnO contido no catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (5%Cu). Eles relacionaram a atividade do catalisador à extensa adsorção do monóxido de carbono e sugeriram a relação daquela com o tamanho do cristalito de cobre. HERMAN et al. (1979) também mostraram dependência não uniforme da atividade com ZnO contido no catalisador de cobre e sugeriram que a atividade da síntese

metanol poderia ser atribuída à concentração de Cu^+ dissolvido em ZnO .

FRIEDRICH et al. (1983) mostraram que o catalisador para síntese do metanol poderia ser preparado pela lixiviação alcalina da liga Cu/Zn e atribuíram sua atividade à grande área de cobre no material resultante tipo Raney. Eles sugeriram que existe um efeito proporcional causado pelo ZnO que precipita sobre superfície de cobre durante lixiviação. BRIDGEWATER et al. (1986) compararam o desempenho do catalisador Raney com um catalisador comercial co-precipitado sobre uma ampla faixa de condições de processo. Eles concluíram que o mesmo tipo de sítio ativo está presente em ambos catalisadores, sendo o ZnO essencial para aumentar atividade.

VICENTINI et al. (1983) estudaram a reforma de metanol na produção de H_2 com catalisadores Cu-Zn e concluíram que:

- Os efeitos de pressão à razão molar de alimentação sobre a conversão não são muito significantes. A maior influência é a temperatura, sendo que esta altera principalmente a produção de CO e CO_2 . Há um aumento de vazão de gás produzido com um 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.

- 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.

STILES et al. (1991) estudaram diferentes promotores e moderadores nos catalisadores tradicionais para síntese de metanol, Cu-Zn, com objetivo de obter, além de metanol, outros produtos oxigenados a partir de gás de síntese. Variando-se as condições de operação, obtiveram uma série de álcoois entre metanol e álcool isobutílico. Os autores encontraram aldeídos correspondentes aos álcoois obtidos. Foi proposto um mecanismo de síntese com reação em cadeia. A etapa inicial consistia da quimissorção de CO e H₂ em sítios vizinhos, com formação de ligação C-H e transferência de oxigênio para sítios vizinhos, ainda com ligação C-H. Com a separação, formou-se radical metileno quimissorvido. Este radical pode ligar-se a outro intermediário CH₂O não dissociado, promovendo crescimento da cadeia. Ou então, o intermediário ligava-se com hidrogênio quimissorvido, ocorrendo dessorção do álcool e interrompendo o crescimento da cadeia.

KOEPPEL e BAIKER (1992) preparam catalisadores Cu/ZrO₂, para síntese do metanol a partir da hidrogenação do dióxido de carbono pela precipitação convencional e impregnação. Investigaram a influência de variáveis de preparação sobre o comportamento catalítico do catalisador Cu/ZrO₂. Alta atividade e seletividade para síntese do metanol a partir do CO₂ e H₂ foi obtida nesse trabalho, evidenciando a possibilidade da síntese de metanol em catalisadores de cobre sobre suporte diferente do usado tradicionalmente.

IDEM e BAKHSHI (1995) estudaram a influência de vários promotores e métodos de ativação sob baixa temperatura na reação de reforma do metanol e concluíram que a promoção dos catalisadores co-precipitados Cu-Al com Mn, Cr e Zn resulta na introdução de CuMnO_2 , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ e ZnO , respectivamente, nestes catalisadores com conseqüente aumento da conversão de metanol na reação de reforma. Enquanto a incorporação de Mn e Cr no respectivo catalisador metálico promovido melhora a atividade catalítica, por manter ótimas as quantidades das espécies Cu^0 e Cu^I , o ZnO funciona como base de "Bronsted" devido ao comportamento dos ânions O^{-2} na superfície do Zn. A conversão do metanol obtida a partir do catalisador ativado pelo tratamento da mistura metanol-água vaporizada foi maior do que aquela correspondente aos catalisadores ativados por redução inicial em atmosfera de H_2 . Conversão máxima de metanol de 93-99%mol foi obtida com o catalisador Cu-Al promovido por Mn, ativado por alimentação de metanol-água e temperatura de reação entre 473 e 523K.

MATSUDA et al. (1995) estudaram a síntese do metanol em fase líquida com catalisadores de cobre preparados de partículas ultrafinas (UFP). Foi utilizado um reator de lama em um sistema com fluxo a alta pressão. Gás de síntese foi alimentado pela base do reator entrando em contato com o catalisador suspenso em um líquido conhecido como "carnation" (mistura de hidrocarbonetos com 16 átomos de carbono). Esse método mostrou-se satisfatório por permitir fácil retirada do calor, mantendo a temperatura a níveis baixos, o que favorece a síntese do metanol. Na síntese convencional, esse problema é resolvido pela baixa conversão e pelo resfriamento do gás de síntese não convertido antes de ser circulado.

DÜSTERWALD et al. (1997) estudando a reação de reforma do metanol em reator catalítico de leito fixo, verificaram que existe uma zona de catalisador mais ativo no leito catalítico. No início da operação essa zona mais ativa encontra-se na entrada do reator. Com a operação o catalisador começa a se desativar, deslocando a zona mais ativa que progride até o fim da reação. Foi utilizado um catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃. 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 do hidrogênio produzido pela reforma do metanol. No entanto para sua completa eficiência torna-se necessário a total eliminação de CO produzido (mesmo em baixa concentração) e do metanol não convertido. A vida útil do catalisador foi estimada em 3000h, tornando-se possível a sua utilização direta em veículos automotivos.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Com o objetivo de analisar a formação da interação Cu-ZnO, foram preparados catalisadores binários (Cu/ZnO) e ternários (Cu/ZnO/Al₂O₃). Para a preparação dos catalisadores foram utilizados dois métodos: a co-precipitação dos precursores e a impregnação do sal de cobre. Em ambos os casos partiu-se de uma mesma solução de Cu(NO₃)₂, 1M (solução base).

III.1.1 Metodologia de Precipitação

Catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZnO foram preparados a partir de soluções 1M de Cu(NO₃)₂.6H₂O; Zn(NO₃)₂.3H₂O (P.A. Synth) e Na₂CO₃ anidro (P.A. Synth), a 353K como agente precipitante, com dois diferentes teores de cobre para cada tipo de catalisador. Foram preparados a partir deste método os seguintes catalisadores Cu/ZnO com 15 e 30% em massa de cobre e Cu/ZnO/Al₂O₃ também com 15 e 30% em massa de cobre. Para os catalisadores ternários, alumina 90 Merck (padrão cromatografia) foi suspensa em solução de nitrato de cobre e zinco, que foram precipitados por carbonato de sódio, onde a

relação ZnO/Al₂O₃ foi de 30/70 em massa. Para a obtenção dos catalisadores precipitados optou-se pela metodologia descrita por HERMAN et al. (1979) que consiste em se adicionar, gota a gota, uma solução de Na₂CO₃ à 353K, em uma solução Cu(NO₃)₂.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, a temperatura ambiente, até pH=7,0. As precipitações foram efetuadas em meio ácido, com pH variável, sendo finalizadas com pH neutro, com solução precipitante a 353K. Durante a precipitação ocorreu evolução de gás, que diminui à medida que o pH se aproxima da neutralidade.

Os precipitados ficaram em contato com a solução-mãe por uma noite (mínimo de 12 horas), sendo então filtrados. A filtração foi feita em funil buchner, com trompa de vácuo, sendo lavado com água deionizada, para eliminar a presença de cátion solúvel Na⁺ dos precursores catalíticos. A secagem foi realizada em estufa a 383K durante uma noite. Os precursores foram calcinados em mufla seguindo um programa de temperatura em 4 etapas:

423K por ½ hora

473K por ½ hora

573K por 1 hora

673K por 3 horas

Com estas faixas de aquecimento assegura-se uma decomposição suave dos precursores.

III.1.2. Metodologia de Impregnação

Através do método de impregnação foram preparados catalisadores Cu/ZnO (15% Área), Cu/ZnO (30% Área), Cu/ZnO/Al₂O₃ (5% Área) e Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área). O teor de cobre foi definido admitindo dispersão máxima de cobre na superfície do óxido de zinco, com o teor de cobre correspondendo à superfície coberta de óxido de zinco pelo cobre após a etapa de redução. Uma vez definido os teores, os catalisadores foram preparados por impregnação sucessiva.

Primeiramente solução de Zn(NO₃)₂.3H₂O, 1M, foi impregnada em alumina 90 (Merck, padrão cromatografia). Estabeleceu-se um teor de 30% em massa de ZnO sobre a alumina. Após a completa solubilização do sal, foram adicionados NH₄OH P.A. gota a gota e o sistema foi novamente agitado até a completa homogeneização da solução. Foi então adicionado Al₂O₃. A mistura foi colocada em um evaporador rotatório a 353K durante 90 min para secagem. A calcinação para a eliminação de voláteis foi realizada a 623K por 10 horas em mufla.

Após a calcinação da amostra de ZnO/Al₂O₃ foi determinada sua área superficial específica pelo método BET. Supondo que a área determinada corresponde a área de ZnO na superfície do precursor, foi determinado o teor de cobre necessário para gerar a cobertura desejada. No apêndice E encontram-se exemplos de determinação do teor de cobre.

Acrescentou-se ZnO/Al₂O₃ (130 m²/g) à solução Cu(NO₃)₂.6H₂O, 1M, em quantidade necessária para obter-se a cobertura desejada. Evaporou-se lentamente a 353K em estufa com agitação. As amostras foram secas em estufa por 24 horas e calcinadas em mufla seguindo um programa de 4 etapas:

423K por ½ hora

473K por ½ hora

573K por 1 hora

673K por 3 horas

Para os catalisadores binários, Cu/ZnO o teor de cobre também foi determinado após o cálculo da área superficial de ZnO. O exemplo de cálculo encontra-se no apêndice E. Para a obtenção do óxido de zinco optou-se pelo preparo via precipitação de solução de sal de zinco. A metodologia escolhida foi a descrita por HERMAN et al. (1979), que consiste em se adicionar, gota a gota, uma solução de Na₂CO₃ (P.A.), 1M a 353K, em solução Zn(NO₃)₂. 6H₂O P.A, 1M a temperatura ambiente até pH=7,0. O precipitado foi mantido em repouso em contato com a água-mãe por uma noite, sendo então filtrado. A filtração ocorreu em filtro buchner com trompa de vácuo, sendo lavado com água deionizada. A secagem e calcinação foram idênticas às dos catalisadores ternários. O óxido de zinco assim obtido teve sua área superficial específica determinada pelo método BET, sendo encontrado o valor de 24 m²/g. Foi possível então calcular a quantidade de cobre necessária para se obter catalisadores com 15 e 30% área. Com a definição do teor de cobre, um volume necessário de Cu(NO₃)₂.6H₂O (solução base) foi adicionado ao ZnO. As etapas de secagem e calcinação foram idênticas às dos catalisadores ternários.

Foi preparada também uma mistura mecânica CuO/ZnO a partir dos óxidos puros, comercial Vetec, na proporção 30/70 (relação em massa), a fim de verificar possíveis alterações pelo preparo sem mistura íntima.

III.2 – ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

III.2.1 – Espectrofotometria de Absorção Atômica

As amostras preparadas foram caracterizadas por espectrofotometria de absorção atômica para a verificação do teor real de cobre impregnado. As análises foram realizadas em espectrômetro Varian Spectra AA – 10 Plus utilizando-se lâmpada de cátodo oco de cobre, corrente de 4mA, com comprimento de onda de 324,8nm e estequiometria da chama oxidante produzida pela queima de acetileno em ar. A curva padrão foi obtida com soluções padrões de cobre na faixa de 1,3 e 5mg/L.

A metodologia de abertura (solubilização) dos precursores catalíticos utilizada constituiu das seguintes etapas:

1 – Ataque ácido de 0,500g de amostra, em reator de teflon, por 30mL de mistura de H₂O, HNO₃ e H₂F₂ na proporção 2,5:1,0:2,5.

2 – Reator fechado foi colocado em estufa com aeração forçada a 353K por 24 horas.

3 – Amostra completamente dissolvida foi diluída e então transferida para balão de 500mL.

4 – Para amostras com alto teor de cobre – Foi retirada alíquota de 5mL, que foi então diluída a 100mL.

5 – Para amostras com baixo teor de cobre – Foi retirada alíquota de 1mL, que foi então diluída a 100mL.

Após esses procedimentos as amostras estavam prontas para serem analisadas.

III.2.2 – Área Específica Total

As determinações de área superficial específica foram feitas utilizando-se um medidor de área superficial CG 2000 que utiliza o método B.E.T.

As amostras já no porta amostra (tubo em “U”) foram ativadas em atmosfera de N₂ super seco, 50cm³/min durante 2 horas à temperatura de 473K. Utilizou-se do método dinâmico de medida de área, onde as amostras contidas no tubo em “U” foram submetidas a um fluxo da mistura de N₂-He a diversas pressões (P, que apresentou valores de 1,2; 1,5; e 1,8). A análise consistiu em imergir o tubo em “U” com as amostras em um recipiente contendo o nitrogênio líquido para diversos valores de P. Após a imersão do tubo houve a adsorção do nitrogênio na amostra no interior do tubo. Na saída do tubo, um detector de condutividade conectado a um integrador, registrou o pico proporcional à quantidade de N₂ adsorvido pela amostra naquela pressão. Em seguida fez-se a dessorção do nitrogênio da amostra imergindo o tubo em “U” em água à temperatura ambiente. Repetiu-se este procedimento para diversas razões de P/P_o (P_o é a pressão de saturação do N₂ nas mesmas condições) menores que 0,3 (condição do modelo de BET). A partir de relações entre a área dos picos e seus valores de P/P_o foi possível obter o valor da área superficial.

III.2.3 - Difração de Raios – X

A técnica de difração de raios-X é adequada para a determinação de fases cristalinas. No difratômetro de raios-X, um feixe desta radiação incide sobre a amostra, provocando uma reflexão quando o ângulo de incidência do feixe e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos têm valores que satisfaçam a lei de Bragg. Se a amostra e o detector da radiação refletida estiverem num movimento que permita o registro das reflexões, aparecerão no difratograma uma série de picos que corresponderão a uma “impressão digital” do composto estudado, permitindo identificá-lo, a partir de comparações com padrões de raios-X de compostos conhecidos. A comparação é feita pelas distâncias interplanares, $d(\text{Å})$ e intensidades dos picos, que são característicos de cada substância cristalina. A distância interplanar, comprimento de onda da radiação utilizada e o ângulo de incidência são relacionados pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta$$

Onde:

λ - Comprimento de onda dos raios –X

θ - Ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

n – Número de comprimento de onda.

Os valores calculados para “d” de uma dada amostra são comparados com valores padrões encontrados na literatura, permitindo identificar os constituintes cristalinos da amostra.

As análises de difração de raios-X, foram realizadas no DEQ/UFSCar em equipamento RIGAKU, modelo CN 2005, utilizando radiação $\text{CuK}(\alpha)$, voltagem de tubo de raios – 30KV, corrente de tubo de raios – X 10 mA, constante tempo = 2s, Cps = 2000 e velocidade do goniômetro = $2^{\circ}/\text{min}$.

III.2.4 – Redução à Temperatura Programada

Esta técnica, proposta inicialmente por ROBERTSON et al. em 1975, tem por objetivo caracterizar quimicamente catalisadores metálicos. Consiste em medir o consumo de hidrogênio resultante da redução de uma amostra de catalisador na forma óxido, quando submetida a um aumento linear de temperatura sob um fluxo redutor, geralmente constituído por uma corrente contendo hidrogênio diluído em um gás inerte (Ar ou N₂). Este processo é acompanhado medindo-se a variação da concentração de hidrogênio do gás efluente do reator, através de um detector de condutividade térmica.

A redução à temperatura programada é uma análise rápida que envolve baixo custo de operação e fornece informações precisas e fundamentais sobre catalisadores metálicos. É possível determinar a faixa de temperatura em que ocorre a reação, bem como a temperatura correspondente ao máximo de redução, informação útil para definição da etapa de ativação do catalisador, ou seja, a redução no caso de catalisadores metálicos. As curvas de redução à temperatura programada (TPR) são então obtidas pelo consumo de H₂ em função da temperatura. Estas curvas fornecem informações sobre a natureza química e o comportamento da partícula metálica. A área sob a curva fornece a concentração do componente ativo presente no catalisador, ou seja a quantidade de material que foi reduzido.

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas em equipamento TPD/TPR 2000 da MICROMETRIS com detector de condutividade térmica no NUCAT/COPPE/UFRJ. Cada amostra foi submetida a um pré-tratamento com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de 150°C, com fluxo de He de 60mL/min, sendo então resfriada até temperatura ambiente. Em

seguida o gás foi trocado por uma mistura Ar/10%H₂ (porcentagem em massa). Todas as amostras foram reduzidas com taxa de aquecimento 10°C/min até 500°C.

III.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Na análise de DRS a intensidade de luz dispersada, em um dado comprimento de onda para uma amostra com espessura infinita, é comparada com um sólido de referência, geralmente branco que não absorve luz. A teoria mais aceita é a aproximação contínua, apresentada por Shuster-Kubelka-Munk (SKM), SCHOONHEYDT (1984), que considera os fluxos de luz monocromática incidente e de luz dispersa opostos e perpendiculares à superfície da amostra de espessura infinita. A expressão SKM é dada por:

$$F(R_{\infty}) = K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$$

Onde:

K = Coeficiente de absorção

S = Coeficiente de espalhamento

R_{∞} = intensidade da luz refletida da amostra / intensidade de luz refletida da referência, que é diretamente obtido do espectrômetro.

Esta função pode ser corrigida pela relação

$$\frac{a_n}{S_n} = F(R_{\infty}) \cdot \left(\frac{h}{c} \right)$$

Onde $\alpha_{\gamma} / \sigma_{\gamma}$ é a razão entre a absorção verdadeira (α_{γ}) e o coeficiente de espalhamento (σ_{γ}), (η/χ) é um fator numérico que corrige a função SKM em uma intensidade de absorbância em um meio de espalhamento isotrópico.

Para pequenas absorções, a razão η/χ é igual 8/3, KLIER (1972). Esta razão varia ligeiramente (menos que 1,5%) na faixa de K/S entre 0 e 0,3 com correspondente variação da reflectância entre 1 e 0,5. Isto significa que a função SKM representa a razão $\alpha_\gamma/\sigma_\gamma$ com um fator multiplicativo de 8/3 com 1,5% de precisão para valores de reflectância entre 1 e 0,5. Portanto para baixas concentrações de centros de absorção a equação SKM é uma boa representação do espectro de absorção.

A técnica de espectroscopia de absorção por detecção com reflectância difusa tem sido utilizada na caracterização de diversos catalisadores, fornecendo informações sobre o estado de coordenação dos elementos.

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

Os catalisadores foram diluídos em alumina na proporção diluente/amostra de 10/1 em massa. A dissolução dos catalisadores constitui-se de uma mistura mecânica dos pós de modo a se ter, visualmente, homogeneidade no pó resultante. Foram feitas duas séries, a primeira utilizando como referência a alumina, e a segunda utilizando como referência o sulfato de bário. As amostras foram analisadas na faixa de comprimento de onda entre 200 e 1400nm.

III.3 - TESTE CATALÍTICO

A unidade de teste catalítico utilizada está representada na figura (III.3.2). Uma mistura contendo 100 mg de catalisador e 400 mg de sílica gel padrão cromatografia, Merck, foi introduzida no reator. A sílica é um componente inerte cuja função é evitar a compactação do catalisador durante a ativação.

A ativação do catalisador foi realizada in situ, com fluxo de mistura H_2-N_2 (40% N_2), $VHSV=6 \times 10^4 \text{ cm}^3/h/g_{cat}$ (velocidade espacial horária volumétrica), e aumento gradual de temperatura realizado em patamares: taxa de aquecimento em torno de 3K/min da temperatura ambiente até 373K, permanecendo nesta temperatura por 0,5 h; taxa média de 1,5K/min até 473K, permanecendo por 1 h e taxa média de 3K/min até 573K, mantendo nesta temperatura por 4 h.

Após a etapa de ativação, o fluxo de H_2 foi interrompido. Com fluxo de N_2 , a temperatura do pré-aquecedor e do reator foram mantidas a 573K. Ajustou-se a vazão da bomba peristáltica, iniciou-se o fluxo da mistura reagente e fechou-se a entrada de N_2 e a reação iniciava-se.

Os testes catalíticos foram realizados em micro-reator de vidro. A alimentação constituiu de metanol, (Merck, pureza 99%) e água deionizada com razão molar 1:1 e $VHSV = 480 \text{ cm}^3/h/g_{cat}$. Após a reação, os produtos passaram por um condensador e por um separador. A fase gasosa passou por um bolhômetro, onde sua vazão foi medida, saindo então para o ambiente. O produto líquido constituído dos reagentes não reagidos, foram coletados na base do separador.

O teste catalítico foi acompanhado durante 1 h, após estabelecimento de regime cinético. A cada intervalo de 15 min coletou-se e pesou-se o produto líquido, em vidro com massa previamente aferida. Mediu-se também a vazão do gás produzido.

Os reagentes não convertidos foram analisados por cromatografia gasosa, num cromatógrafo Varian equipado com detector de condutividade térmica e com coluna Porapak Q, com He como gás de arraste a uma vazão de 10 cm³/min. As temperaturas no cromatógrafo foram iguais a 373K para detector e injetor e 383K para coluna. Injetou-se 1 µL de amostra. Ao cromatógrafo foi acoplado um integrador CG 3000.

A análise cromatográfica do produto líquido mostrou que os únicos componentes são metanol e água não reagidos, com razão molar constante (fração molar de reagente = fração molar de produto líquido). Isto garante que não há formação de subprodutos. AMPHLETT et al. (1981 e 1985) verificaram que na reação de reforma do metanol, os principais subprodutos formados são: CO, CH₄ e C. Se qualquer um desses fosse formado haveria variação na fração molar dos reagentes não reagidos. Como tal fato não ocorreu, garante-se que os únicos produtos da reação são CO₂ e H₂.

As condições de teste catalítico e análise foram estabelecidas por MACHADO (1995), utilizando catalisador comercial G66, Cu/ZnO/Al₂O₃, com estabelecimento de regime cinético, com conversão de 10% de metanol para esse catalisador. Um cromatograma típico das análises encontra-se na figura III.3.1.

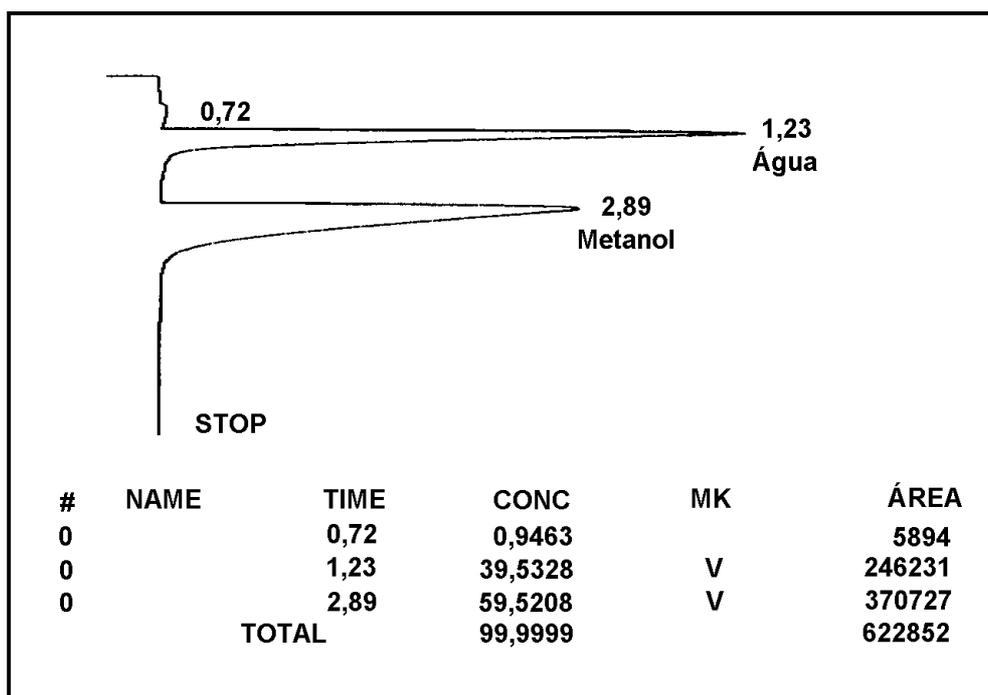
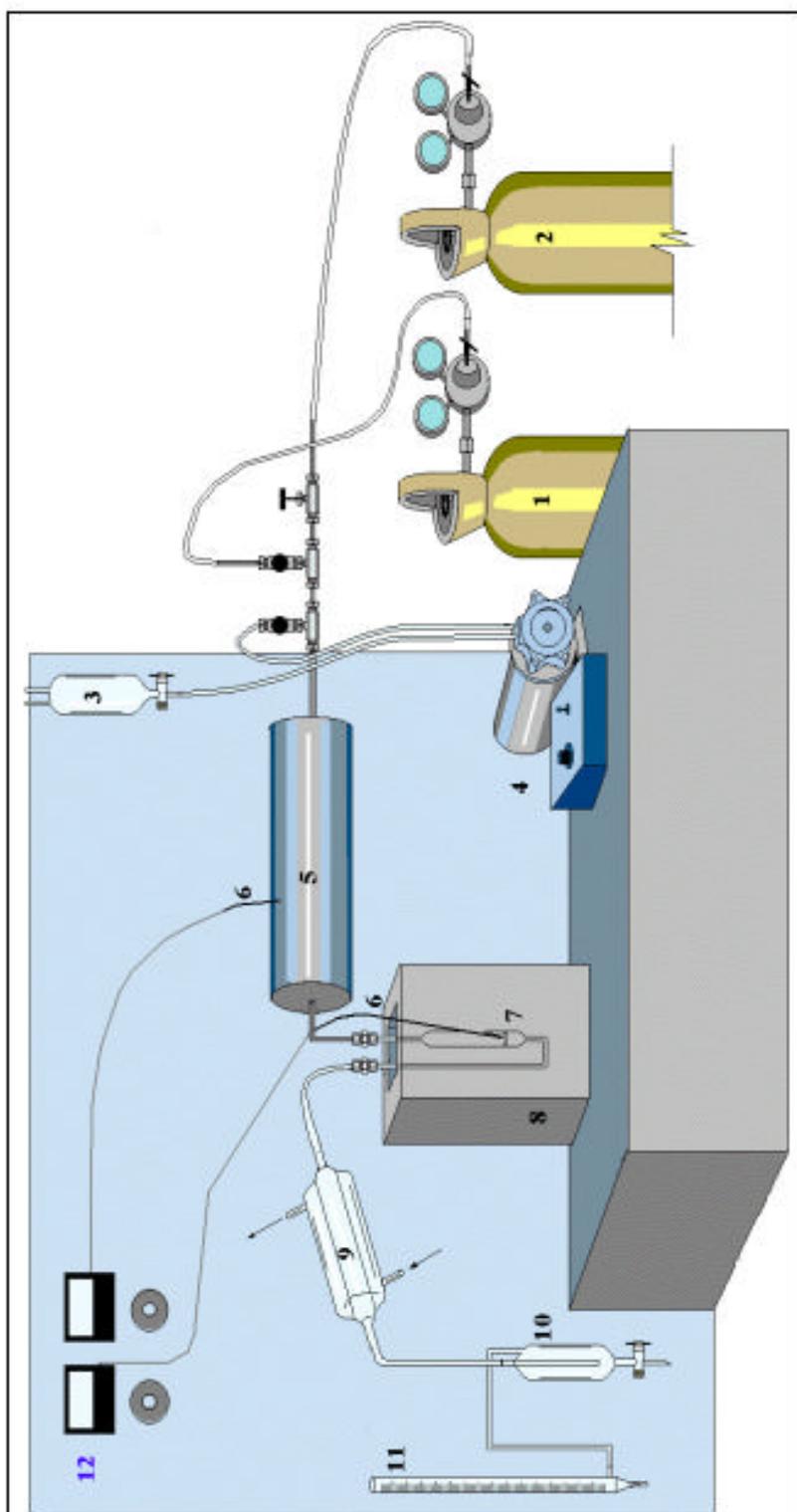


Figura III.3.1 - Cromatograma típico de Água e Metanol



1- Cilindro H₂; 2- Cilindro N₂; 3- Reservatório do Reagente; 4- Bomba Peristáltica; 5- Pré-aquecedor; 6- Termopar; 7- Reator; 8- Forno; 9- Condensador; 10- Coletor de Reagente; 11- Bolbômetro; 12- Sistema de Controle de Temperatura.

Figura III.3.2 – Unidade de Teste Catalítico.

CAPÍTULO IV

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Composição e área específica BET dos catalisadores.

A tabela IV.1 apresenta os resultados da medida de área superficial específica total, obtida pelo método BET e os teores de cobre determinados por espectroscopia de absorção atômica. Observa-se que para os catalisadores co-precipitados binários os valores de área são substancialmente alterados pela composição Cu/Zn. Os demais catalisadores a área superficial específica não é influenciada pela variação do teor de cobre.

Nota-se que nos catalisadores ternários preparados pelo método de impregnação ocorre uma redução de cerca de 50% na área em relação à alumina pura. Não há grande variação para os dois teores de cobre. Já os catalisadores binários preparados por impregnação não apresentam variação na área superficial em relação ao ZnO puro. Isto porque foi a impregnação de ZnO na Al_2O_3 a responsável pela redução na área. A introdução do cobre, em baixos teores, não altera a área superficial do suporte, ZnO ou ZnO/ Al_2O_3 . O catalisador Cu/ZnO (30%Cu) preparado por co-precipitação Cu/Zn, refletiu num aumento significativo em sua área, em relação ao similar com 15% em cobre. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por PAN et al. (1988) onde verificou-se que a área atinge um máximo para composição de cobre na faixa de 20-

40%mol. Os catalisadores ternários precipitados não apresentaram variação de área superficial específica em função do teor de cobre.

TABELA IV.1. – Composição e área específica BET dos catalisadores.

Catalisador	Teor de Cu (gCu/gcat)	S_{BET} (m²/g)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	1,96x10 ⁻⁴	82
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	6,39 x 10 ⁻⁴	90
Cu/ZnO (15% Área)	2,62 x 10 ⁻⁴	25
Cu/ZnO (30%Área)	5,24 x 10 ⁻⁴	24
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	1,08 x 10 ⁻¹	52
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	2,13 x 10 ⁻¹	52
Cu/ZnO (15%Cu)	1,21 x 10 ⁻¹	50
Cu/ZnO (30% Cu)	2,54 x 10 ⁻¹	94
CuO/ZnO (30% Cu)	2,14 x 10 ⁻¹	31
ZnO		24
Al ₂ O ₃		175
ZnO/Al ₂ O ₃		130

IV.2 – Espectroscopia de reflectância difusa.

Os espectros NIR-VIS-UV, obtidos para os catalisadores calcinados, através de detecção de reflectância difusa na região de 200 a 1400nm são apresentados nas figuras IV.2. No apêndice B encontram-se os gráficos de $F(R)$ em função do comprimento de onda. Ocorrem diferenças nas formas das curvas, mas observa-se que os máximos de absorbância coincidem com os de reflectância, $F(R)$, como era de se esperar pela literatura (SCHOONHEYDT,1984).

Usando como referência a Al_2O_3 observamos que o espectro de ZnO, figura IV.2.1, mostrou uma banda com máximo de absorção em 355nm de acordo com os valores obtidos por HERMAN et al. (1979). Amostras de catalisadores ternários diluídas em alumina, que foi

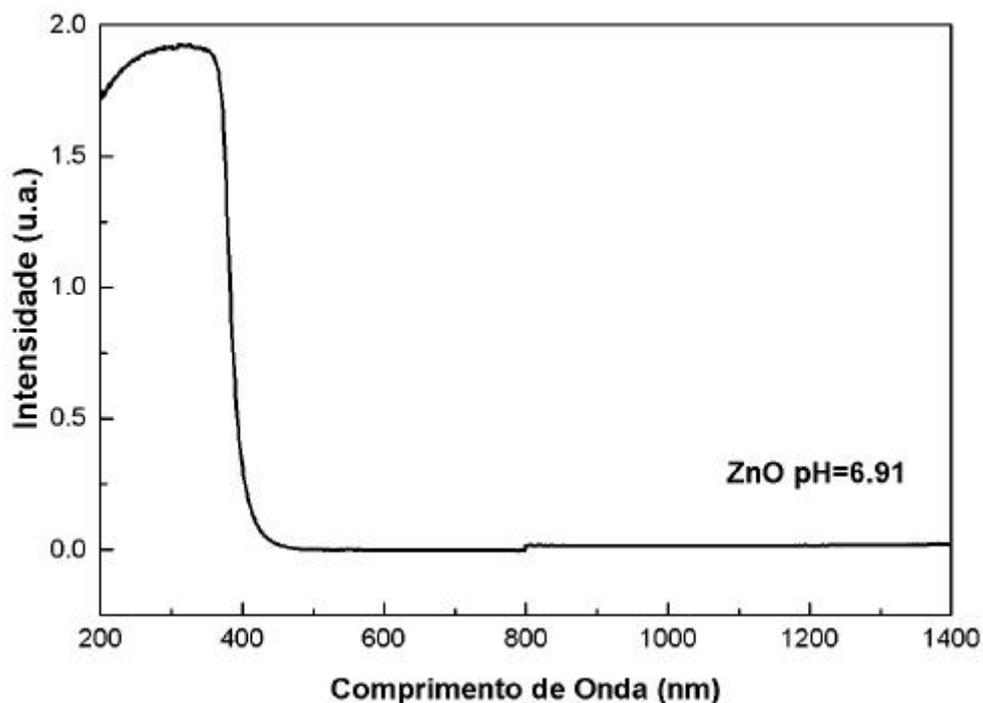


Figura IV.2.1. – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de ZnO pH=6,91, referência Al_2O_3 .

usada como referência, têm seu espectro de absorção apresentados nas figuras IV.2.2 a IV.2.5. Nota-se nos espectros dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ impregnados, mostrados nas figuras (IV.2.2 e IV.2.3) o máximo de absorção para os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ (5% Área) e Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área) são 362 e 361nm, respectivamente. Esta banda absorção está relacionado ao ZnO. O aparecimento de uma banda extra 287 nm para o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (5% Área) e 291 nm para o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área) é indício de uma forma de interação Cu-Zn, que segundo CHIORINO (1987) deve ocorrer devido à interação de Cu⁺² com ZnO, formada durante a calcinação. Semelhantes resultados foram encontrados por MACHADO e SCHMAL (1995) em catalisadores Cu-Zn preparados também por impregnação, mostrando que a interação Cu-ZnO formada durante a calcinação é gerada pela transição eletrônica observada pelo aparecimento de banda na região de 250–300nm. Como nesses catalisadores o teor de cobre é muito baixo provavelmente não há presença de cobre livre.

Nos catalisadores preparados pelo método de co-precipitação o teor de cobre é cerca de 100 vezes maior do que o teor de cobre nos catalisadores impregnados. Isso influi diretamente no espectro de reflectância. Pelas figuras IV.2.4 e IV.2.5 nota-se que houve uma modificação do espectro de absorção do catalisador, se comparado ao espectro do óxido de cobre puro, que ocorre na região de 650nm, observado por CHIORINO (1987) e MACHADO (1995) como evidente na figura IV.2.6.

No caso do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Cu) cujo espectro de reflectância esta apresentado na figura IV.2.4 é encontrada uma banda de absorção em 352 nm referente ao ZnO. Enquanto que para o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (30% Cu), figura IV.2.5, esse valor foi de

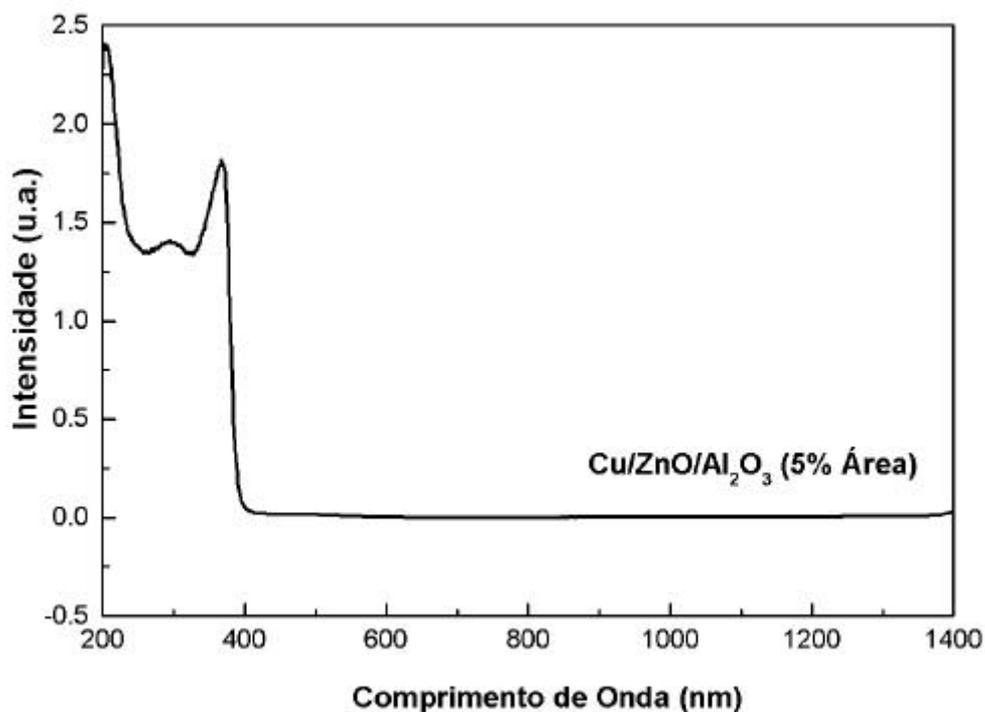


Figura IV.2.2 – Espectros NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃ (5% Área), referência Al₂O₃.

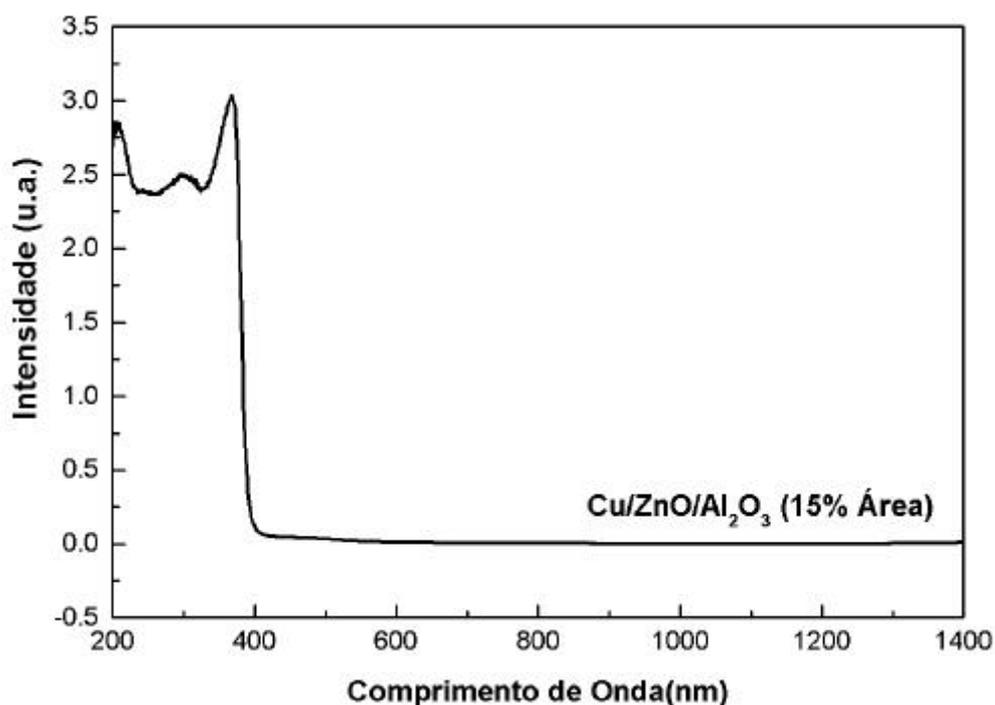


Figura IV.2.3 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área), referência Al₂O₃.

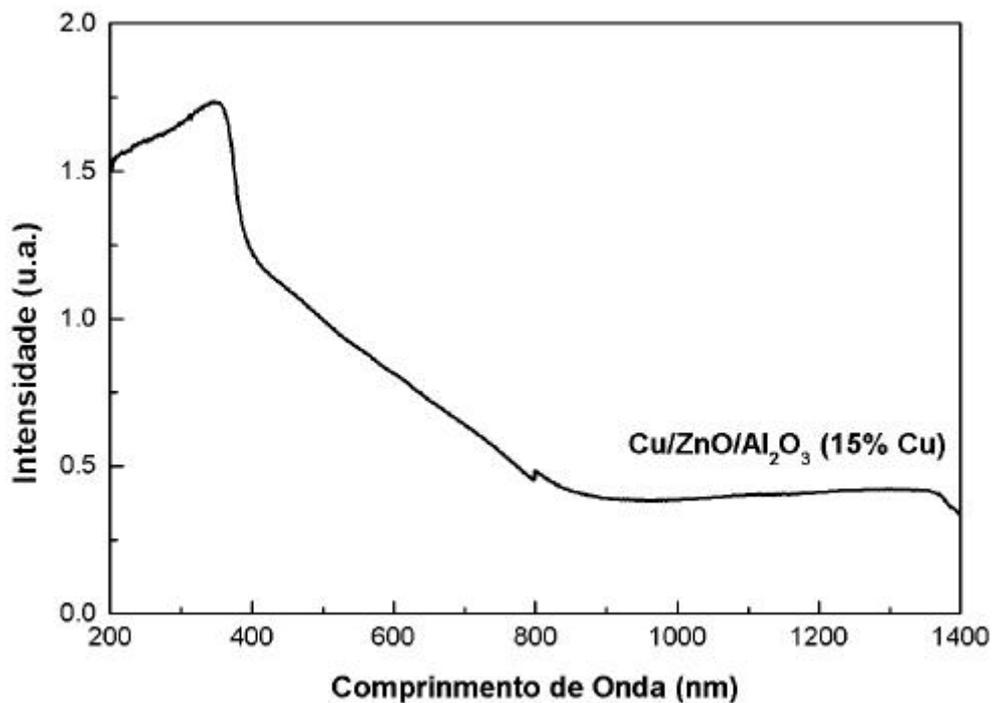


Figura IV.2.4 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃(15%Cu), referência Al₂O₃.

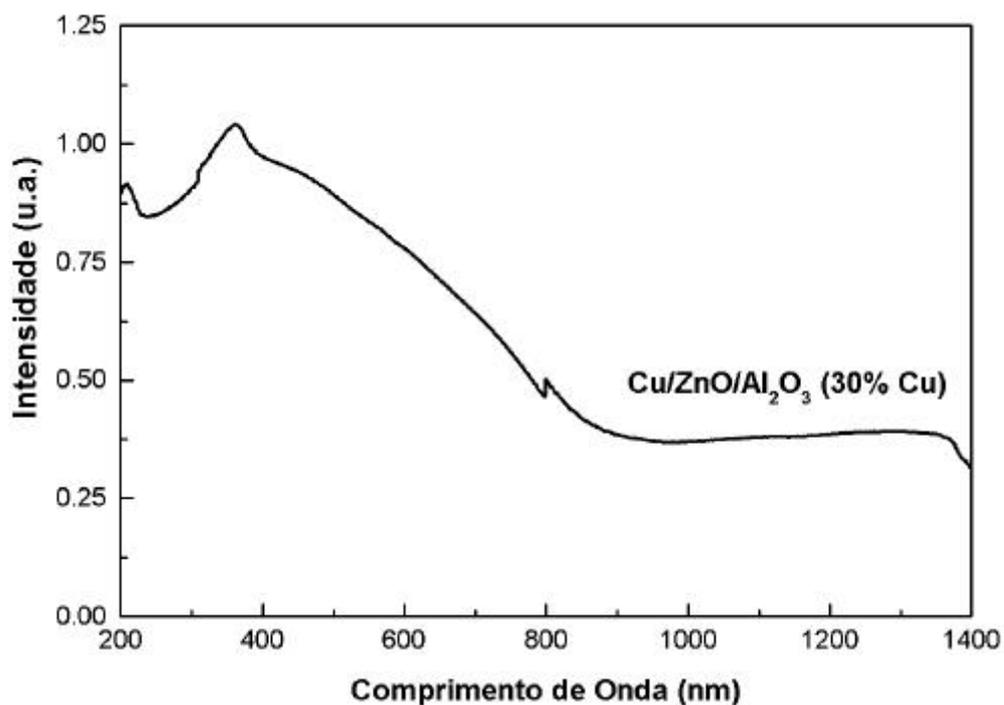


Figura IV.2.5 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃(30%Cu), referência Al₂O₃.

360 nm. Após a absorção do ZnO que não estão nítidas como no ZnO puro, figura IV.2.1, nota-se uma região onde não há distinção do máximo de absorção do CuO, que ocorre na região de 600nm, mostrando que a quantidade de cobre influi diretamente no espectro do catalisador. Nos catalisadores precipitados houve um deslocamento da banda de absorção referente ao CuO, devido ao alto teor de cobre nestes catalisadores em relação aos impregnados. Também não foi distingüida a absorção na região de 250 nm corresponde à transição eletrônica geradora da interação Cu-ZnO, encontrada nos catalisadores preparados por impregnação.

Utilizando Al_2O_3 como referência não obtivemos resultados satisfatórios nas análises dos catalisadores binários, assim sendo, optamos por usar uma nova referência, BaSO_4 , também recomendada pelo fabricante.

Usando como referência BaSO_4 observamos nitidamente no catalisador CuO/ZnO (Mist.Mec.), figura IV.2.6, o máximo de absorção em 360 nm referente ao ZnO e uma banda entre 650 e 800 nm confirmando a presença de CuO. Não houve aparecimento de banda de absorção indicando geração de interação pela transição eletrônica.

As figuras IV.2.7 e IV.2.8 apresentam os espectros de reflectância difusa dos catalisadores Cu/ZnO preparados por co-precipitação utilizando BaSO_4 como referência. Podemos notar as mudanças do máximo referente ao CuO, mostrando novamente que o teor de cobre influenciou no espectro do catalisador, semelhante aos catalisadores ternários, também preparados por co-precipitação.

Nos catalisadores binários precipitados, figura IV.2.7 e IV.2.8, o máximo de absorção em 360 nm está relacionado ao ZnO e uma banda em aproximadamente 450nm está relacionada ao óxido de cobre. O deslocamento desta banda é devido ao teor de cobre nos catalisadores. Esta banda está menos evidente no catalisador Cu/ZnO (15%Cu) ou

devido a partículas de cobre estarem em menor proporção neste catalisador, ou porque suas partículas são de menor tamanho quando comparada ao catalisador Cu/ZnO (30%Cu). Nos espectros dos catalisadores ternários usando como referência BaSO₄, observou-se uma melhor resolução do espectro principalmente no que diz respeito aos catalisadores impregnados, figuras IV.2.9 e IV.2.10.

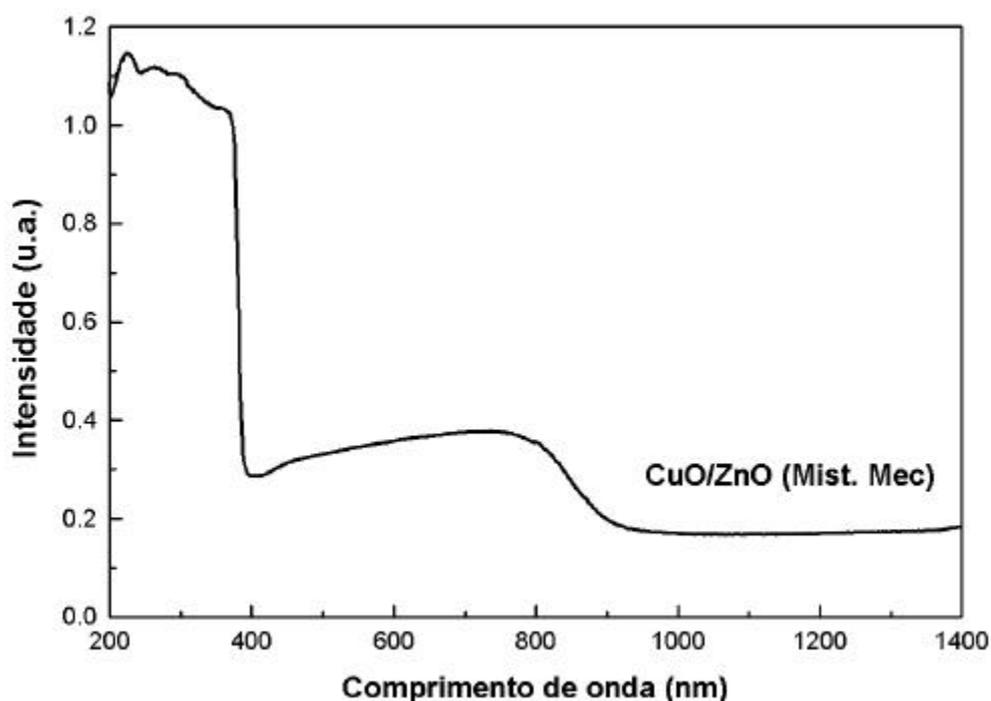


Figura IV.2.6 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de CuO/ZnO (Mist.Mec.), referência BaSO₄.

Para os catalisadores ternários preparados por co-precipitação, observa-se perfil semelhante para ambas as referências utilizadas, alumina ou sulfato de bário. Isto porque tanto CuO com o ZnO estão em maior proporções na mistura e por isso seus sinais não sofrem alterações provocadas pela referência (figuras IV.2.11 e IV.2.12, quando comparados com os espectros das figuras IV.2.4 e IV.2.5).

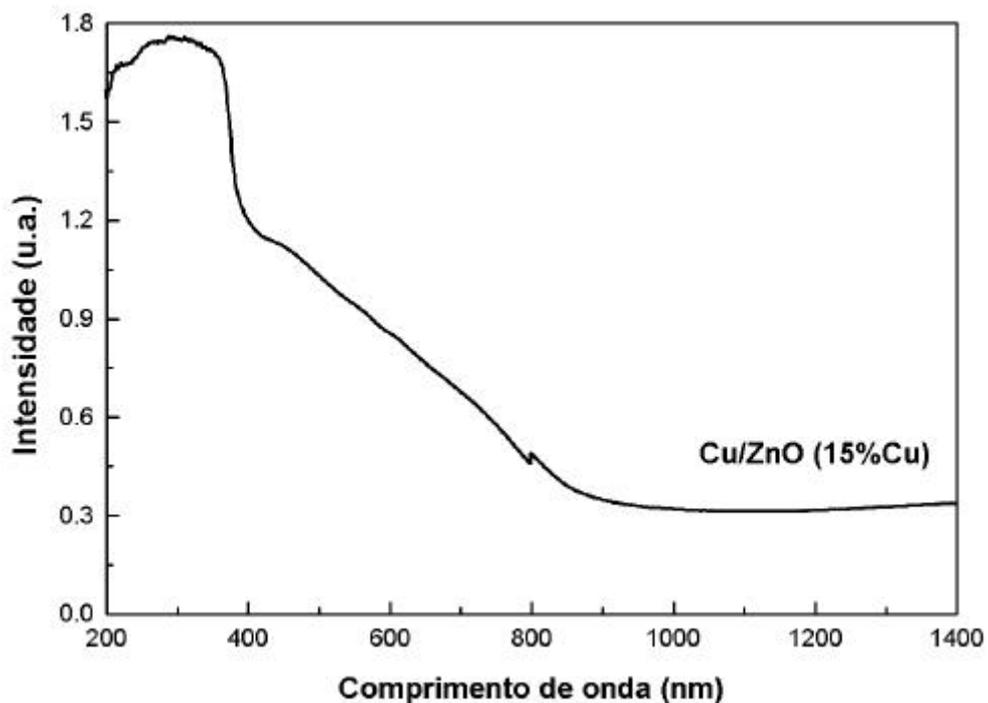


Figura IV.2.7 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO (15%Cu), referência BaSO₄.

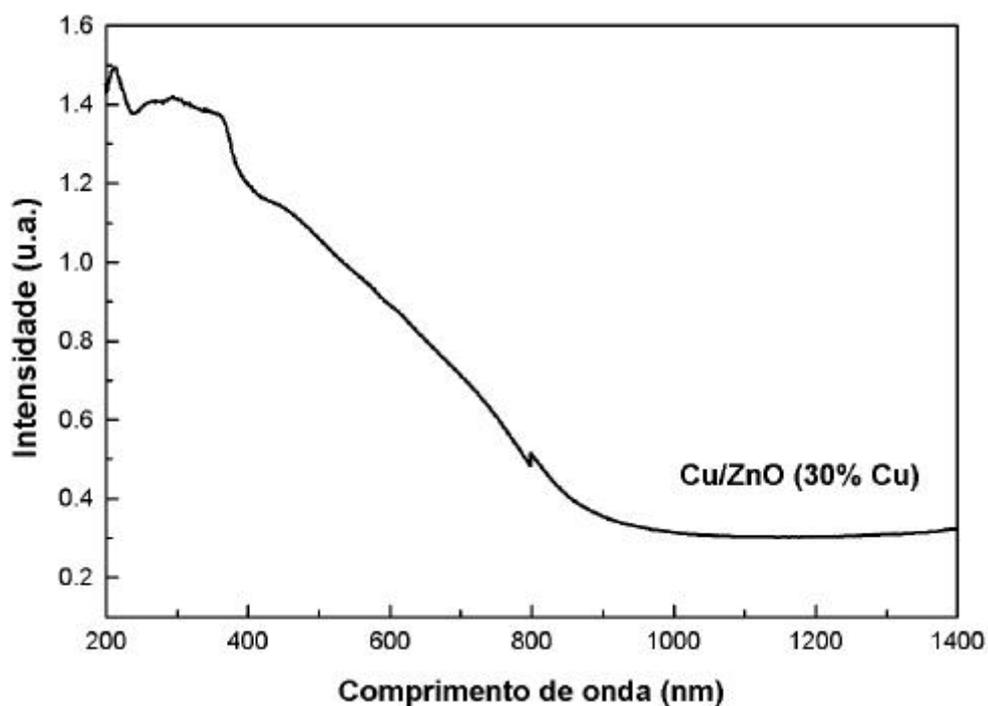


Figura IV.2.8 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO (30%Cu), referência BaSO₄.

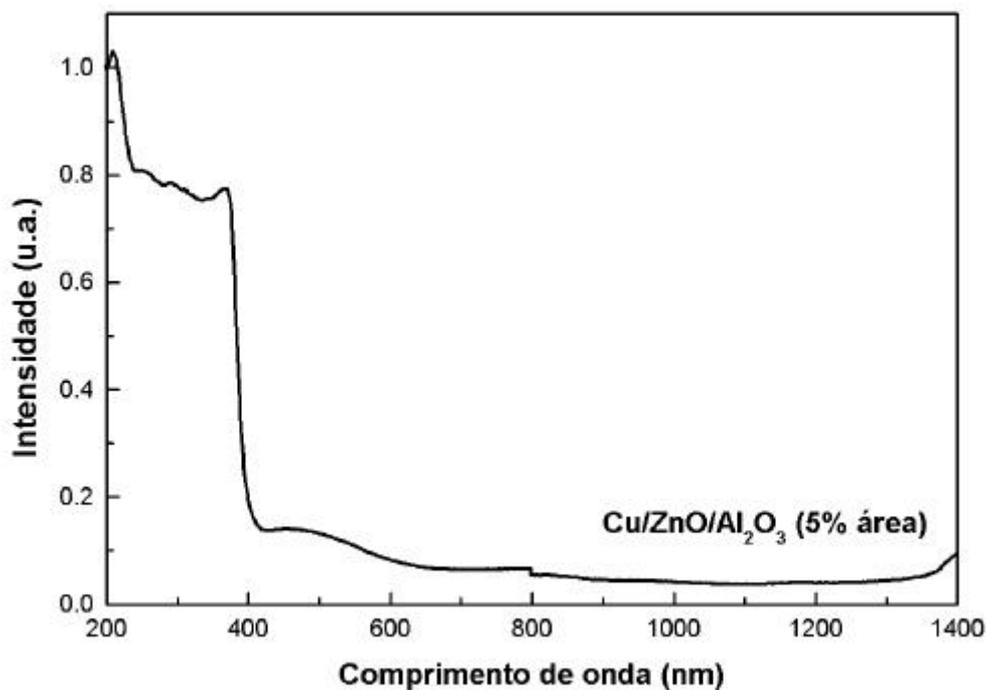


Figura IV.2.9 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃(5% Área), referência BaSO₄.

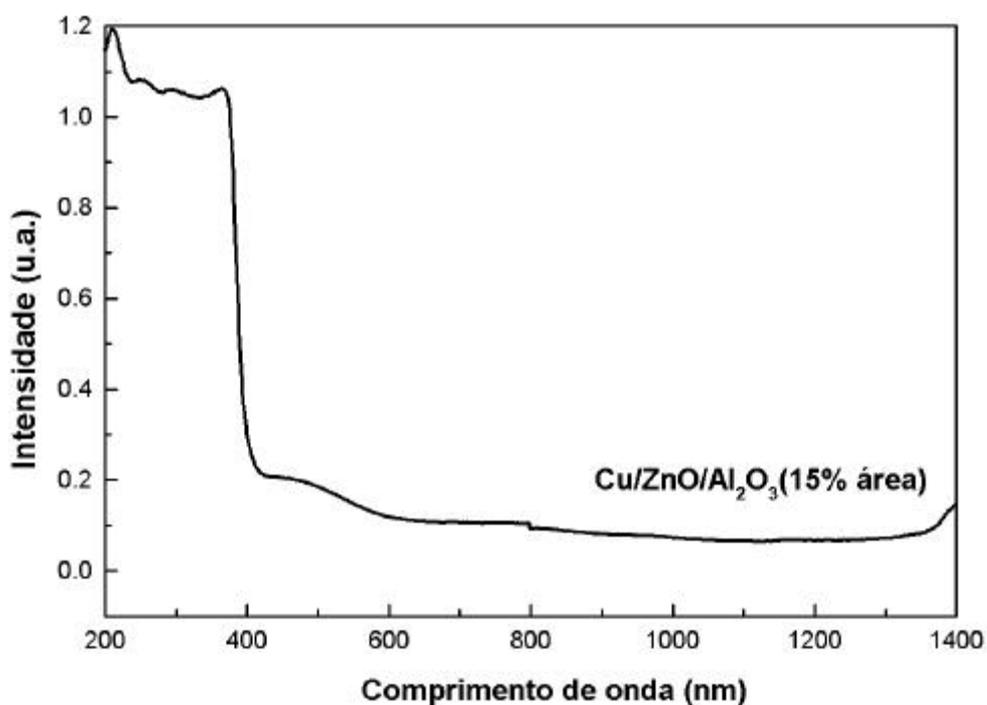


Figura IV.2.10 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área), referência BaSO₄.

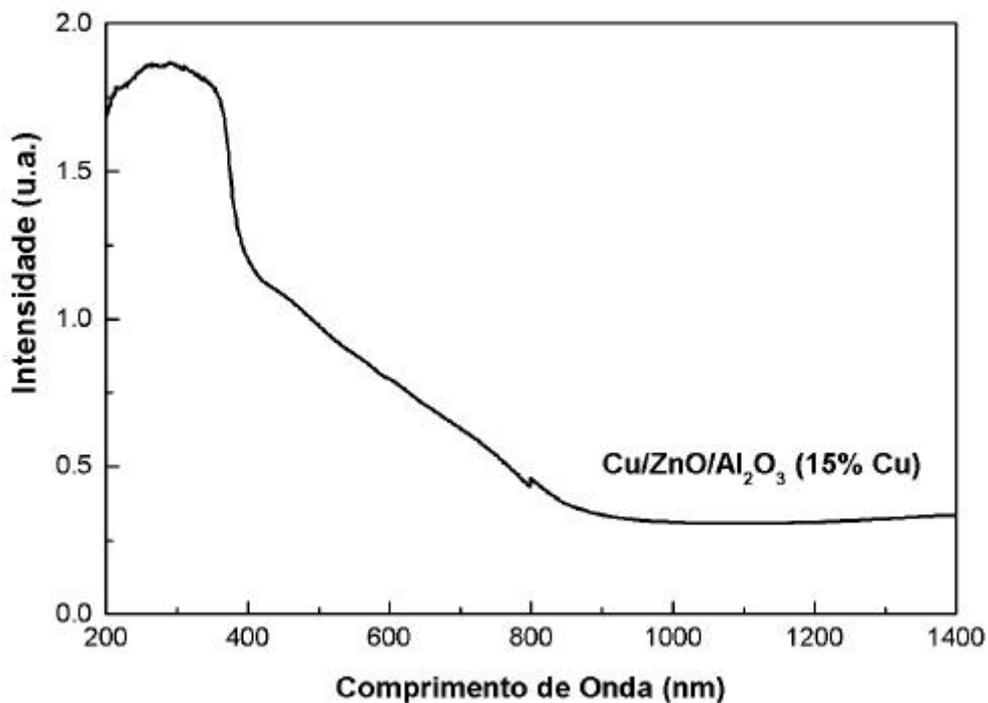


Figura IV.2.11 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Cu), referência BaSO₄.

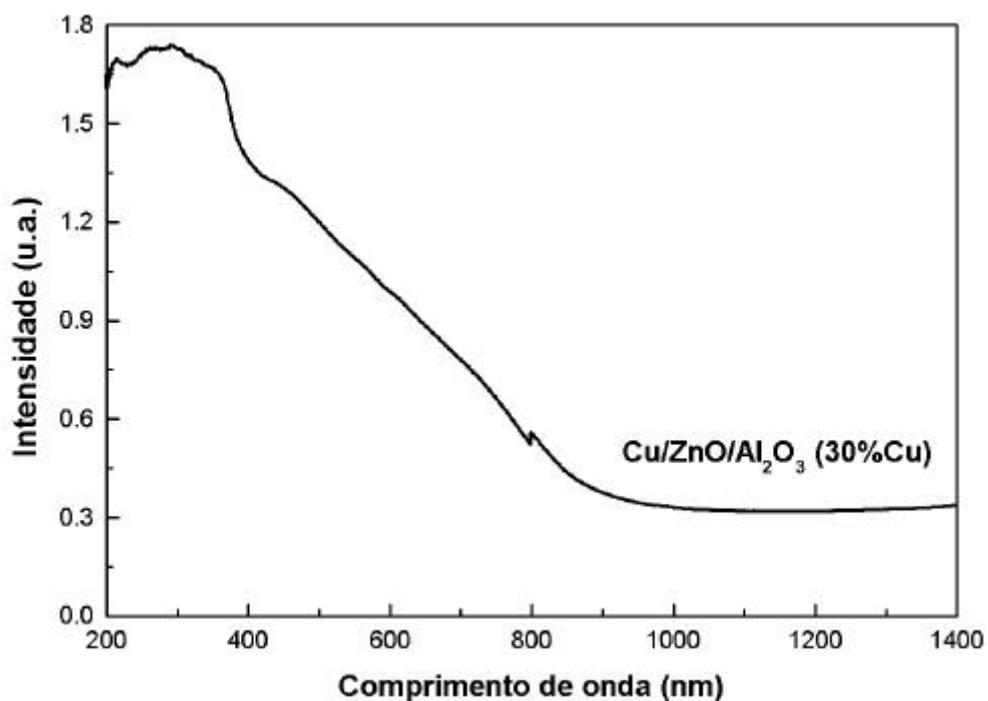


Figura IV.2.12 – Espectro NIR-VIS-UV de reflectância difusa de Cu/ZnO/Al₂O₃ (30%Cu), referência BaSO₄

Os resultados obtidos através das análises de espectroscopia NIR-VIS-UV de reflectância difusa mostraram que a interação já está definida após a etapa de calcinação onde ocorre a formação de solução sólida entre Cu^{+2} e ZnO . Essa interação foi observada somente para os catalisadores ternários impregnados, onde o teor de cobre é menor comparado aos catalisadores precipitados. A diferença entre os espectros dos catalisadores ternários, preparados por impregnação, com a utilização de referências diferentes sugere uma interferência da alumina, mascarando uma absorção em 450nm. Deve-se ainda ressaltar que essa absorção também aparece nos catalisadores preparados por precipitação.

IV.3 Redução à Temperatura Programada

Com o objetivo de se verificar a influência da etapa de redução na formação da interação gerada na etapa de preparação, bem como o próprio método de preparação na redutibilidade do óxido de cobre, foram realizadas análises de redução à temperatura programada.

Através do perfil de redução foi quantificado o consumo de H_2 para cada catalisador. Sabe-se que o cobre tem dois números de oxidação (+1 e +2) isto torna possível que a redução ocorra em duas etapas, uma de Cu^{II} a Cu^I e outra de Cu^I a Cu^0 ; ou em uma etapa: Cu^{II} a Cu^0 . Segundo FIERRO et al. (1994), as condições de análise podem influir na forma do perfil, produzindo dois picos na redução do cobre em duas etapas, sem que no entanto a redução ocorra em duas etapas.

MACHADO (1995) realizando redução à temperatura programada de CuO puro, obteve a redução em única etapa (figura IV.3.1). Como as condições de análise são as mesmas utilizadas por MACHADO (1995), pode-se esperar que as alterações no perfil de redução de CuO , quer seja pela dificuldade de redução quer seja pela redução em duas etapas, sejam devidas ao contato e à interação gerada com o óxido de zinco.

A presença, portanto, de mais de um máximo de consumo na redução à temperatura programada de óxidos metálicos pode estar associada à redução em etapas. No caso da redução de CuO , provavelmente ocorreria a redução de $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$, com o primeiro pico de consumo e posteriormente a redução de $Cu^I \rightarrow Cu^0$, segundo pico de consumo de H_2 . A literatura costuma relacionar a formação de Cu^I com a interação cobre-óxido zinco e conseqüentemente com a atividade catalítica. HERMAN et al. (1979) afirmam que o catalisador CuO/ZnO , 30/70 em massa, em sua forma reduzida possui maior quantidade de Cu^I e que por isso tem maior atividade. Para verificar a possível presença de Cu^I no catalisador, é necessário primeiro determinar a quantidade de

cobre ser reduzido pelo H_2 , obtida a partir da área sob a curva do gráfico de redução.

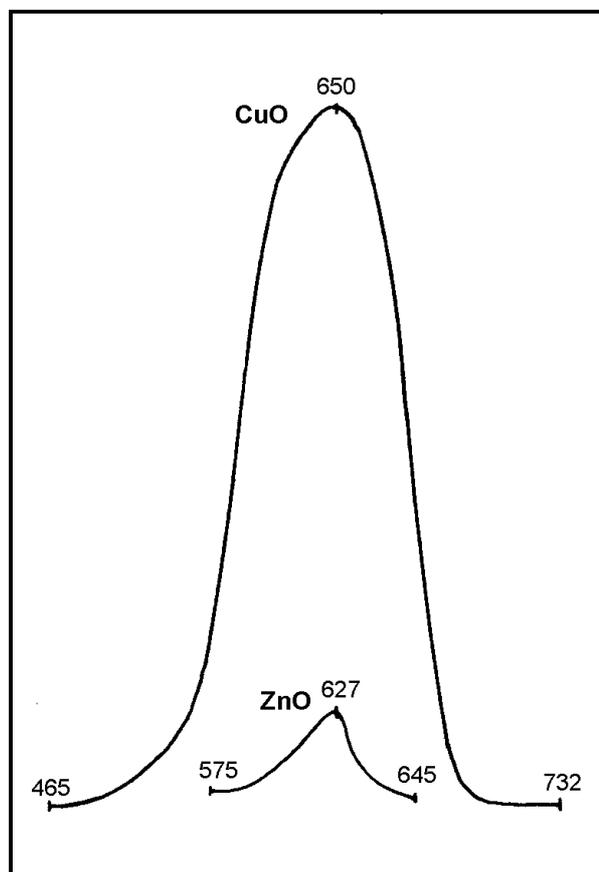


Figura IV.3.1 – Perfil de redução por TPR de CuO e ZnO puros, valores de temperatura em Kelvin. MACHADO (1995)

Se a quantidade de cobre reduzido a Cu^0 for igual ao teórico, então todo cobre está sob forma metálica. Mas se a quantidade efetivamente reduzida for menor que a teórica não é possível saber se há somente Cu^I e Cu^0 ou Cu^{II} , Cu^I e Cu^0 . Muito menos pode-se quantificar essas espécies. Sabe-se, no entanto, que parte do cobre não sofreu redução completa.

Para facilidade de cálculo considerou-se que o hidrogênio consumido sempre reduziu Cu^{II} a Cu^{O} e quando o consumo de hidrogênio não foi suficiente para levar todo cobre ao estado elementar, foi considerado que ou Cu^{II} permaneceu não reduzido ou foi totalmente reduzido a Cu^{O} .

Os perfis de redução obtidos para os catalisadores, de um modo geral, mostram dois picos. O primeiro maior bem definido com um ombro, o segundo menor que inicia-se no fim do primeiro pico e é menos resolvido, podendo-se apresentar bem alongado. No apêndice C encontram-se os perfis de redução dos catalisadores registrados pelo equipamento. Os valores de micromol apresentados mostram o consumo de H_2 calculado pelo integrador do equipamento para o referido pico e são esses valores de H_2 consumido os utilizados nos cálculos do teor de redução do catalisador. Em função da quantidade de hidrogênio consumido e da temperatura do máximo de redução, o primeiro pico foi atribuído à redução do CuO . Isto porque o máximo de temperatura obtido é muito próximo ao encontrado por MACHADO (1995), apresentado na figura IV.3.1. Desse modo o teor de cobre reduzido foi calculado através do consumo do pico principal mais ombro. O segundo pico principal, por conseqüência, foi atribuído à redução do ZnO , mas a temperatura do máximo de redução é muito alta quando comparada à obtida por MACHADO (1995). Nesse caso a redução do zinco ocorreria junto com o cobre, não sendo observado um pico extra. AGUIRRE (1994) ao estudar a redução do ZnO , encontrou redução parcial em perfil com dois picos bem definidos. Tal redução ocorreu em temperatura mais baixa e encontra-se na faixa de redução do cobre. O segundo pico ocorre após a redução do óxido de cobre terminar. Desse modo o segundo pico de redução encontrado nos perfis desse trabalho podem ser atribuídos à redução do óxido de zinco.

Alguns picos de redução de ZnO, por estarem dispersos no gráfico original, tornam-se pouco distintos ao reduzir seu tamanho, figuras IV.3.4 e IV.3.5. O registro da redução do zinco aparece na tabela IV.3.1.

Analisando a tabela IV.3.1 nota-se que os catalisadores preparados pelo método de precipitação apresentam redução menor que 100%, garantindo a presença de Cu^{II} e/ou Cu^I. Nos demais catalisadores a redução foi total. Em todos os casos foi detectada a redução do ZnO.

Tabela IV.3.1 - Redução à Temperatura Programada

Catalisador	% de Redução CuO*	% de Redução ZnO*
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	100,00	3,96
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	100,00	5,16
Cu/ZnO (15% Área)	100,00	0,36
Cu/ZnO (30%Área)	100,00	0,43
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	97,13	5,30
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	99,06	15,1
Cu/ZnO (15%Cu)	93,29	4,19
Cu/ZnO (30% Cu)	85,70	6,83
CuO/ZnO (30% Cu)	96,73	8,56

* Quantidade de CuO e ZnO reduzidos em relação à quantidade teórica

Reduções incompletas de cobre não são comuns na literatura, bem como a presença de dois picos de redução, atribuído à redução em duas etapas. ROBINSON e MOL (1990) utilizando catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados pelo método de impregnação também encontraram separação do pico de redução em dois picos não resolvidos na análise de TPR. Atribuíram ao primeiro pico a CuO impregnado em alumina e ao segundo a CuO em ZnO, que devido a interação formada tem mais

dificuldade em se reduzir, mas houve redução de Cu^{II} a Cu^{O} em ambos os casos. No presente trabalho não tem-se propriamente dois picos, mas um ombro no início do pico que pode ser atribuído a CuO menos sujeito a efeitos interativos do óxido suporte, isto é, as camadas superficiais de CuO do cristalito. E o pico principal às camadas de CuO mais internas que se alteram pela interação existente.

Observamos que houve aumento no teor de zinco reduzido, tendo como referência a redução de ZnO puro (0,29%) obtido por MACHADO (1995) mostrando que a interação Cu/Zn leva a uma maior redução do ZnO . Ou seja, a interação formada durante a etapa de calcinação induz à uma alteração na redução do ZnO , que por ser semicondutor n é pouco redutível, possibilitando a entrada do cobre nas vacâncias de sua estrutura, como observado por HERMAN et al.(1979).

Tabela IV.3.2 – Consumo de hidrogênio por massa de catalisador.

Catalisador	mmol de H_2 / g cat	
	CuO	ZnO
Cu/ZnO/ Al_2O_3 (5%Área)	136,073	76,666
Cu/ZnO/ Al_2O_3 (15%Área)	172,462	92,695
Cu/ZnO (15% Área)	22,943	3,248
Cu/ZnO (30%Área)	33,299	11,856
Cu/ZnO/ Al_2O_3 (15% Cu)	229,871	71,129
Cu/ZnO/ Al_2O_3 (30% Cu)	239,764	85,336
Cu/ZnO (15%Cu)	116,184	29,531
Cu/ZnO (30% Cu)	417,325	77,483
CuO/ZnO (30% Cu)	192,872	45,573

Nas figuras IV.3 estão apresentados os perfis de redução dos catalisadores. Em todos os catalisadores precipitados (figuras IV.3.4 e IV.3.5) observou-se um deslocamento dos máximos de redução para temperatura menores, em relação a CuO puro com $T_{\text{máx}}$ de 650K, apresentado na figura IV.3.1, indicando uma força interativa menor quando comparado com os catalisadores impregnados.

Nos catalisadores impregnados binários nota-se um perfil sem ombros no pico de redução de CuO (figura IV.3.2). Isto mostra uma facilidade na sua redução. Esse fato deve ocorrer principalmente pelo baixíssimo teor de cobre que contribui para facilitar a redução. O segundo pico, perfeitamente separado, foi atribuído à redução do ZnO.

A figura IV.3.3 apresenta os perfis de redução dos catalisadores ternários preparados por impregnação. Neste caso nota-se uma maior dificuldade de redução do CuO em relação aos binários. Isto é observado tanto pela presença do ombro como pela maior temperatura do máximo de redução do CuO. Há inclusive uma aproximação do pico referente ao ZnO.

Para os quatro catalisadores preparados por impregnação nota-se que um maior teor de cobre, implica numa maior redução de ZnO. Esse aparente desacordo com o observado por MACHADO (1995), pode ser devido ao teor de cobre muito mais alto daqueles catalisadores.

A baixa redução de ZnO nos catalisadores binários preparados por impregnação em relação aos correspondentes ternários (cerca de 10 vezes menor) pode ser devida a ausência da alumina que neste caso dispersou o ZnO, facilitando sua redução.

Fica evidente que a redução do óxido de cobre foi alterada pela presença do óxido de zinco e que este também teve sua redução aumentada. Nos catalisadores precipitados nota-se uma maior facilidade na redução do cobre em relação aos catalisadores impregnados,

mostrando que nesse caso que os sítios onde há interação estão mais expostos.

Pode-se agora inferir sobre essa interação. Deve estar ocorrendo mistura superficial do cobre na rede cristalina do óxido de zinco, alterando as suas propriedades. Não se trata especificamente de uma forte interação metal-suporte (SMSI) pois nesse caso não há bloqueio do metal (enclausuramento) e sim uma mistura das duas espécies, com cobre possivelmente passando a ocupar as vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de zinco, que aparecem pela sua redução parcial. Essa hipótese está de acordo com HERMAN et al. (1979).

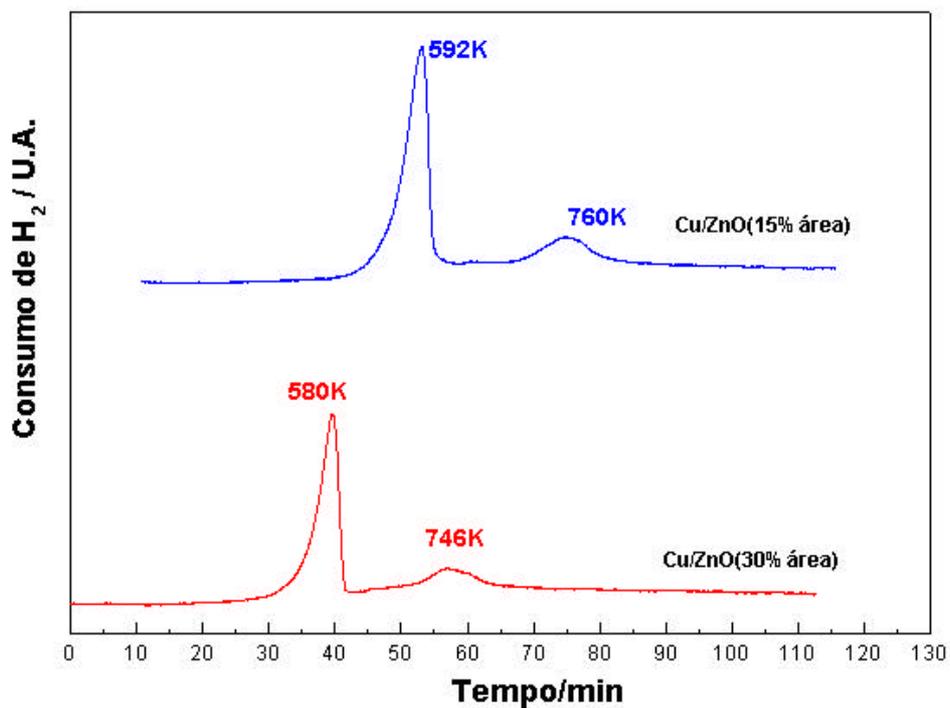


Figura IV.3.2 – Perfil de redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO (15%Área) e Cu/ZnO (30%Área).

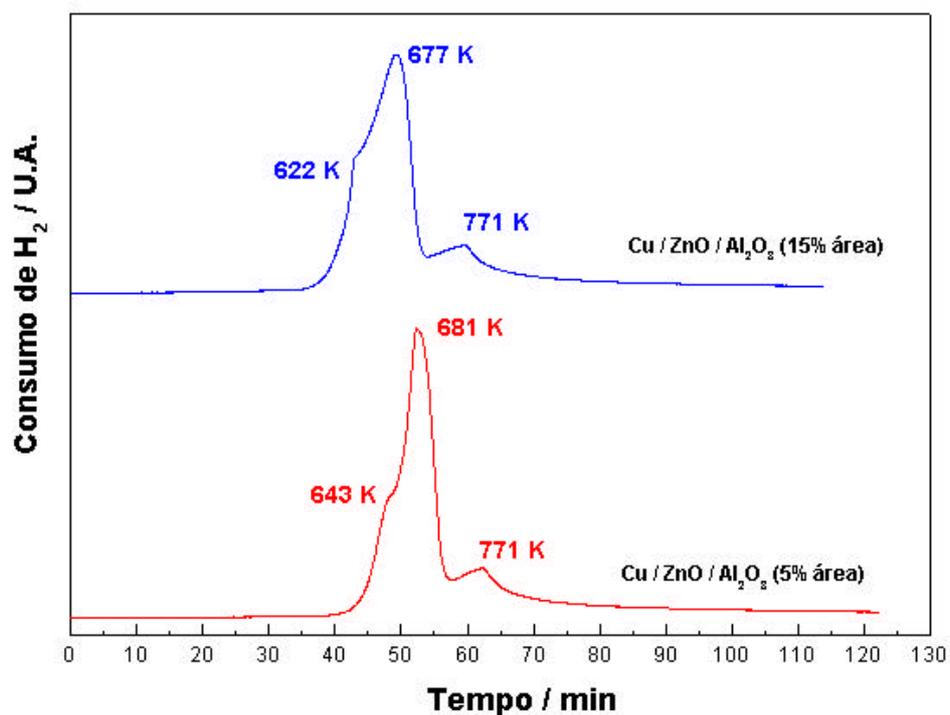


Figura IV.3.3 – Perfil de redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ (5%Área) e Cu/ZnO/Al₂O₃ (15%Área).

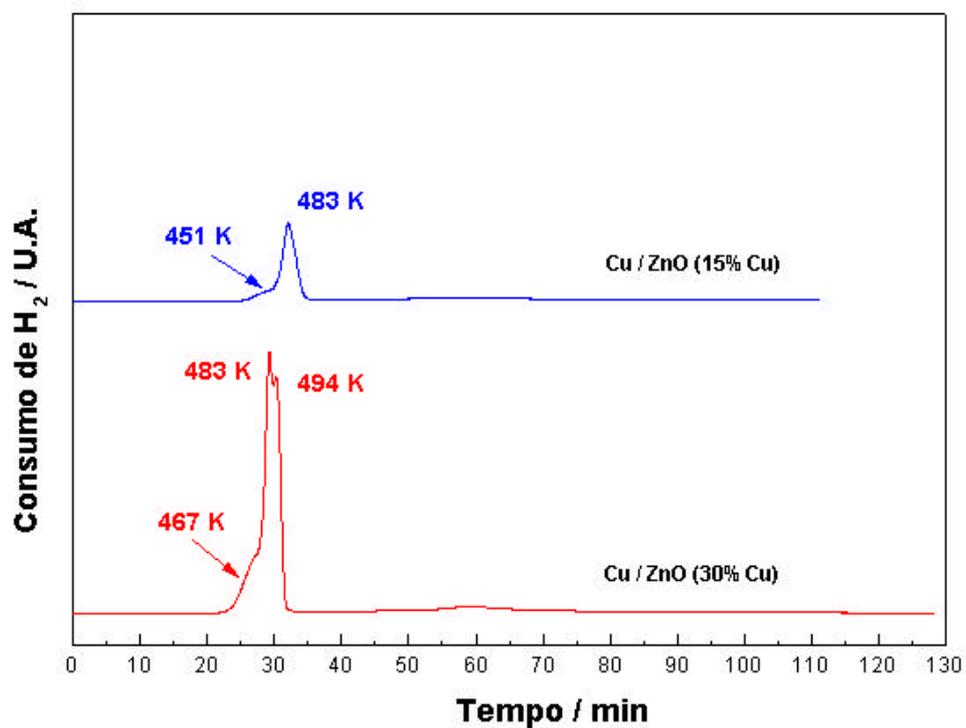


Figura IV.3.4 – Perfil de redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO (15%Cu) e Cu/ZnO (30%Cu).

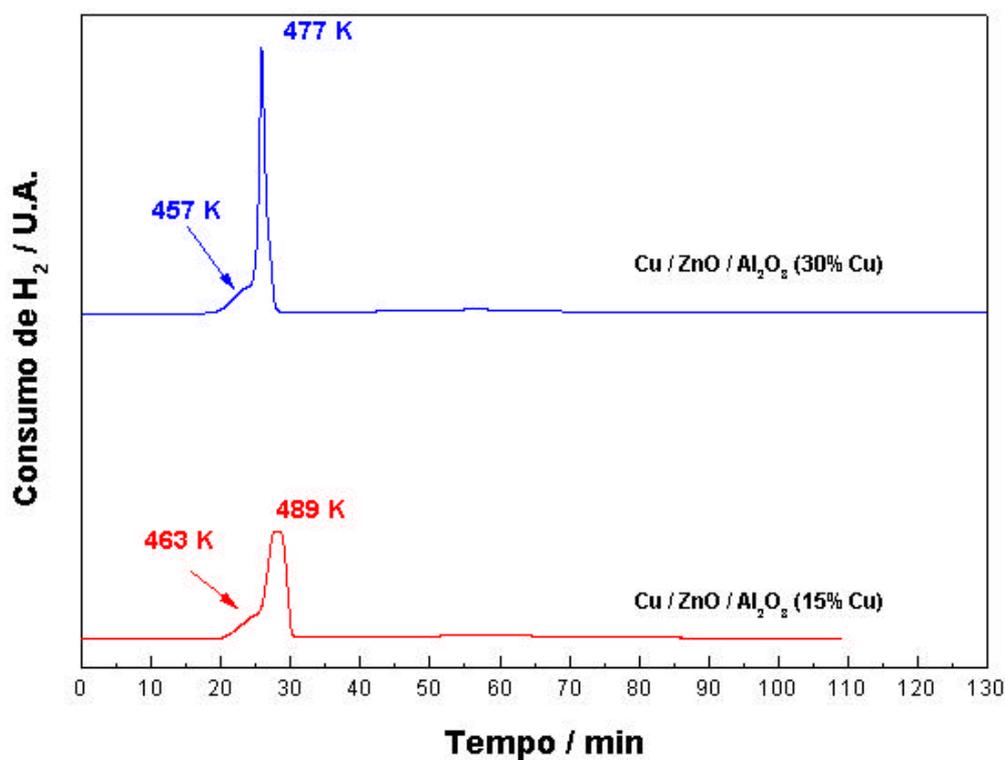


Figura IV.3.5 – Perfil de redução por TPR dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃(15%Cu) e Cu/ZnO/Al₂O₃(30%Cu).

IV.4 – Difração de Raios – X

A análise de raios-X permite verificar a influência dos tratamentos térmicos sofrido pelo óxido. Diferenças estruturais, como cristalinidade relativa dos óxidos, segundo a composição Cu/Zn foram analisadas.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores, apresentados nas figuras IV.4, mostram que todos os catalisadores apresentam fases cristalinas. Isso evidencia que os métodos de preparação utilizados e as condições de calcinação foram adequadas para a produção de óxidos no estado cristalino. Houve dificuldade na identificação dos padrões de alumina em todos os catalisadores. Isso provavelmente se deve ao fato de que a alumina comercial utilizada encontra-se pouco cristalina.

Com varredura entre 0° e 80° foram identificadas todas as espécies no estado cristalino, com picos característicos de cada óxido presente, inclusive com intensidade relativa dos picos, respeitados os teores do óxido em cada catalisador. Mesmo nos catalisadores preparados por impregnação foram encontrados os padrões de difração do CuO que se encontra em baixo teor, indicando que as partículas de óxido de cobre encontram-se numa faixa acima do diâmetro mínimo sensível ao raios-X (30\AA).

Através dos espectros observamos que não há formação de óxidos mistos nos catalisadores preparados por precipitação. Se houve formação de intermediários mistos durante a precipitação, esses foram decompostos na calcinação.

Os valores de ângulo de incidência, distância interplanares e intensidades relativas, calculados a partir dos difratogramas apresentados encontram-se no apêndice A. Esses resultados mostram que as interações observadas através das análises de reflectância difusa são apenas superficiais, não alterando os picos de difração de raios-X para CuO e ZnO.

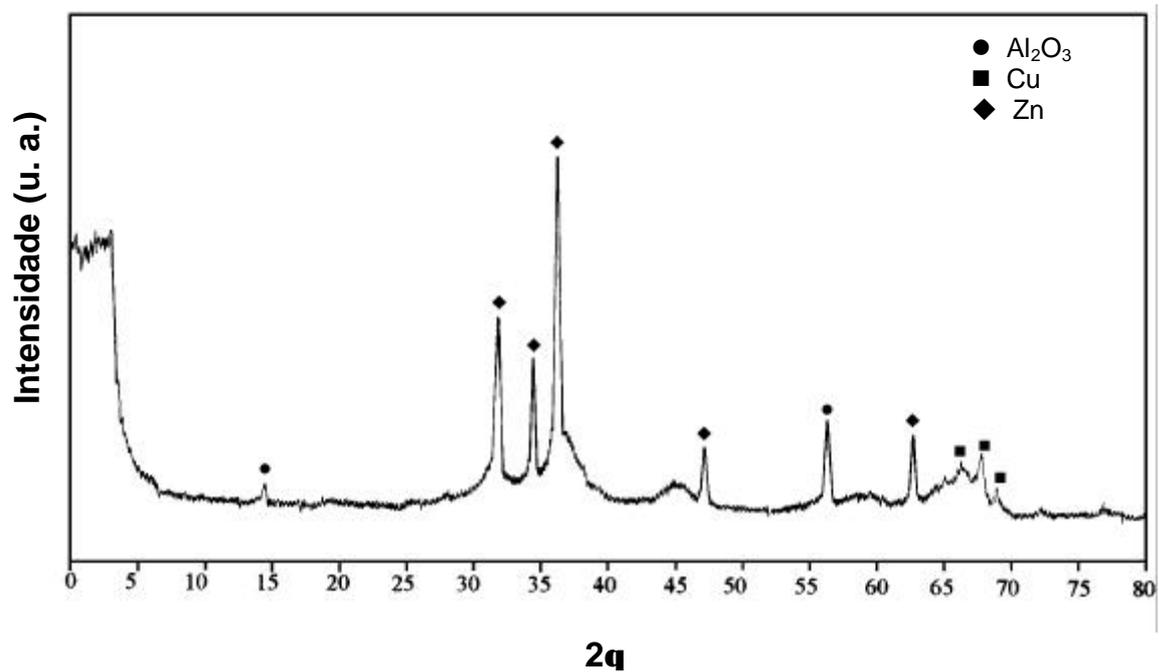


Figura IV.4.1 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (5% Área).

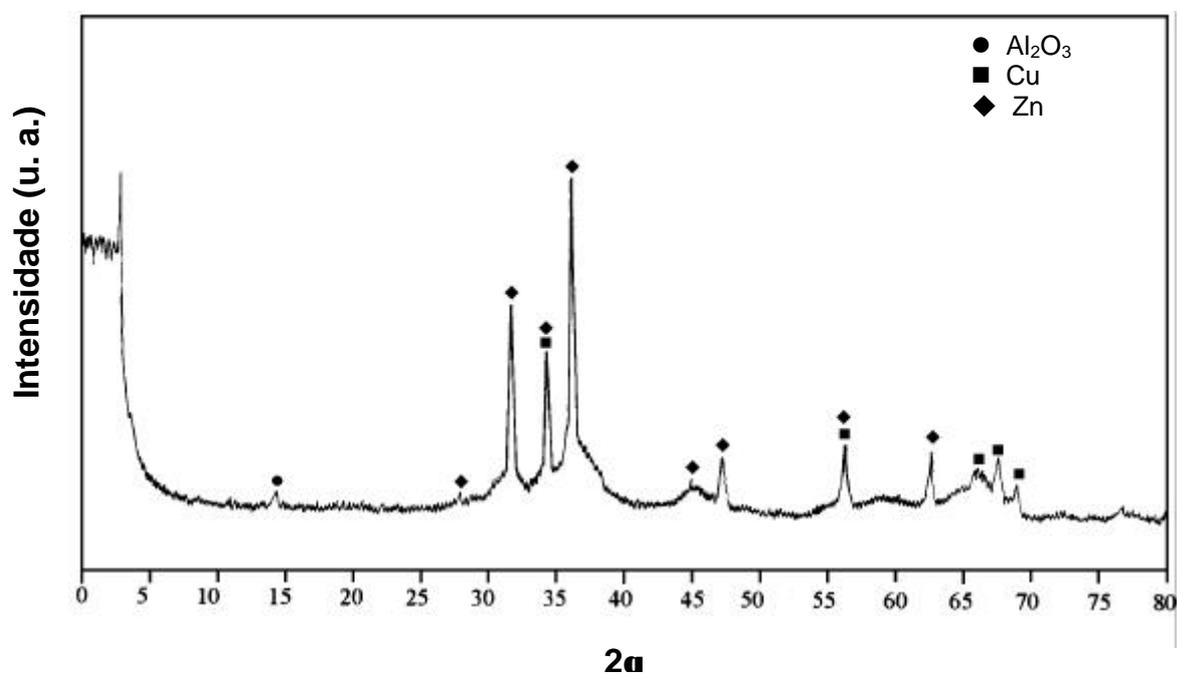


Figura IV.4.2 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área).

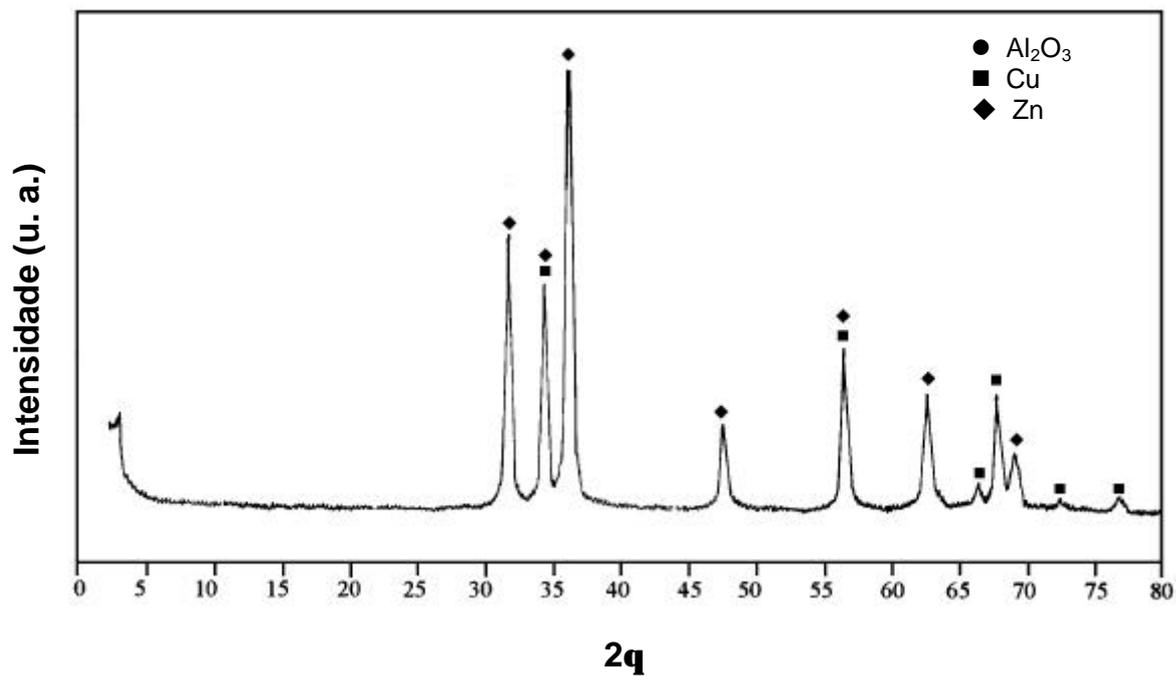


Figura IV.4.3 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (15% Área).

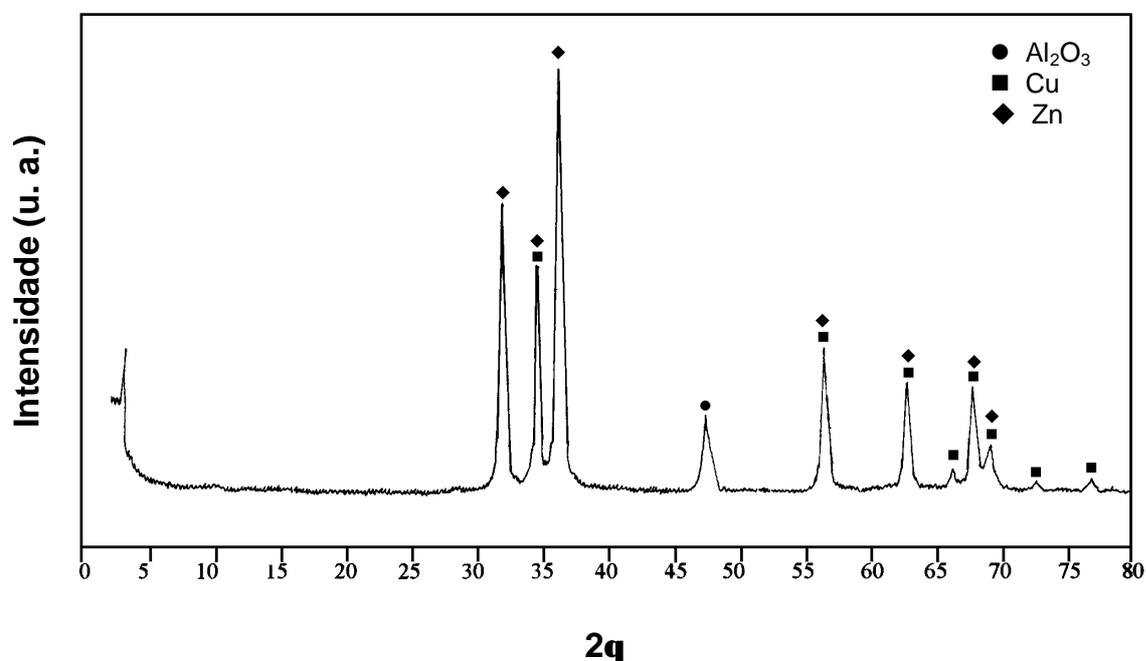


Figura IV.4.4 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (30% Área).

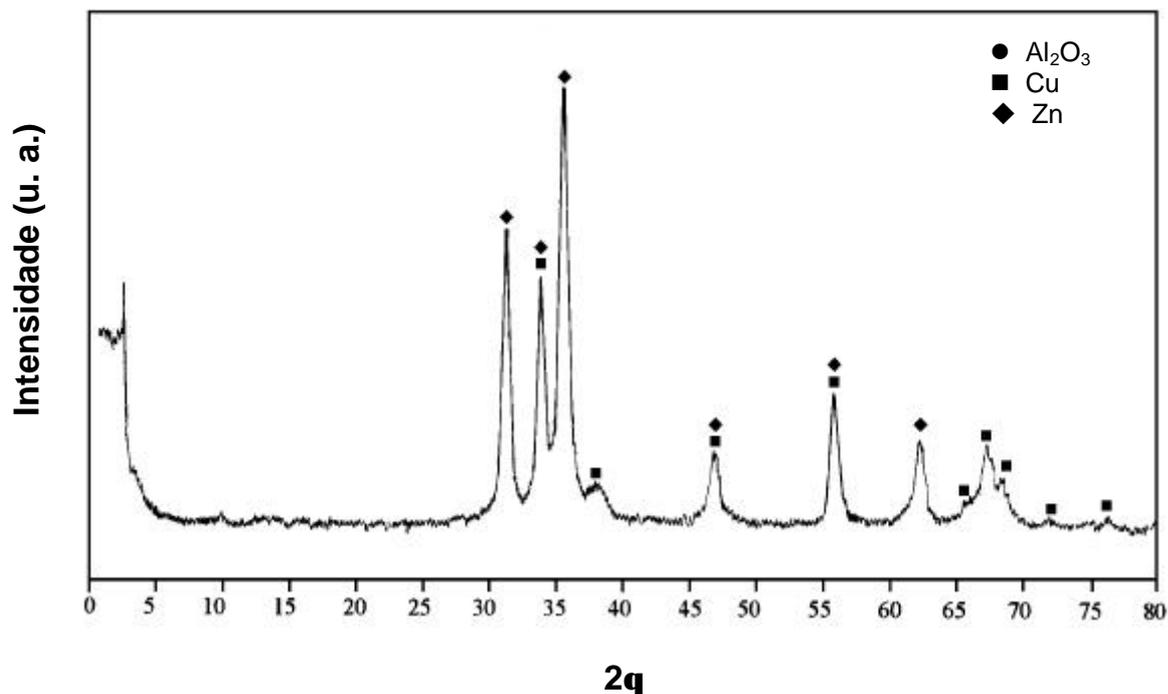


Figura IV.4.5 – Difratoograma de raios-X do catalisador
Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Cu).

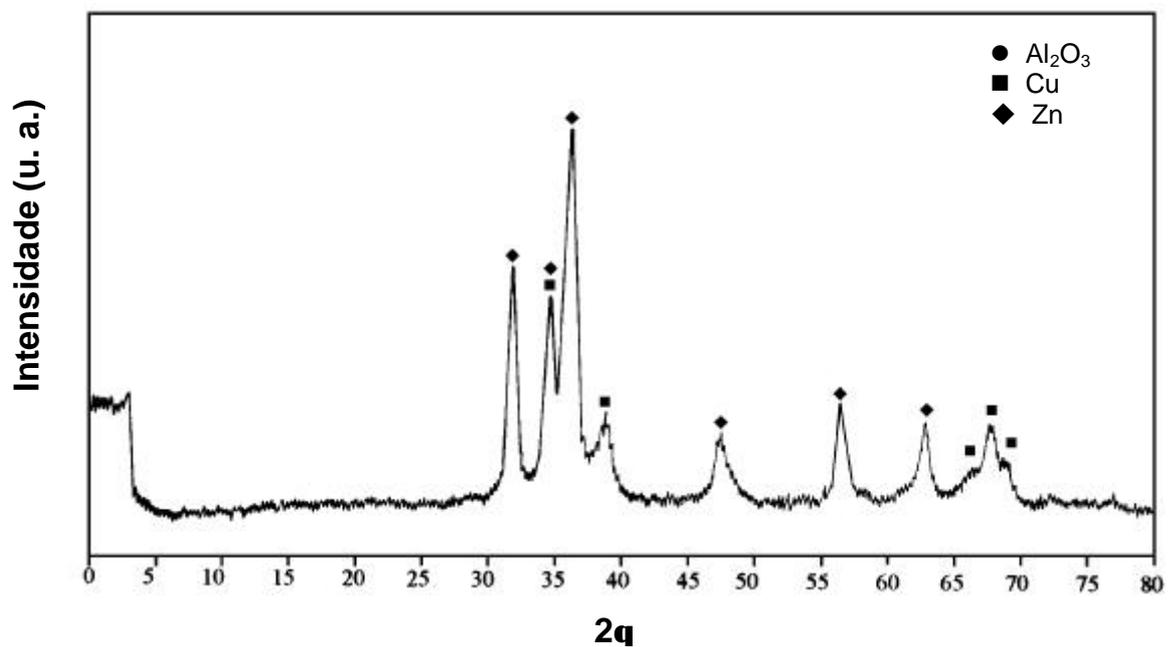


Figura IV.4.6 – Difratoograma de raios-X do catalisador
Cu/ZnO/Al₂O₃ (30% Cu).

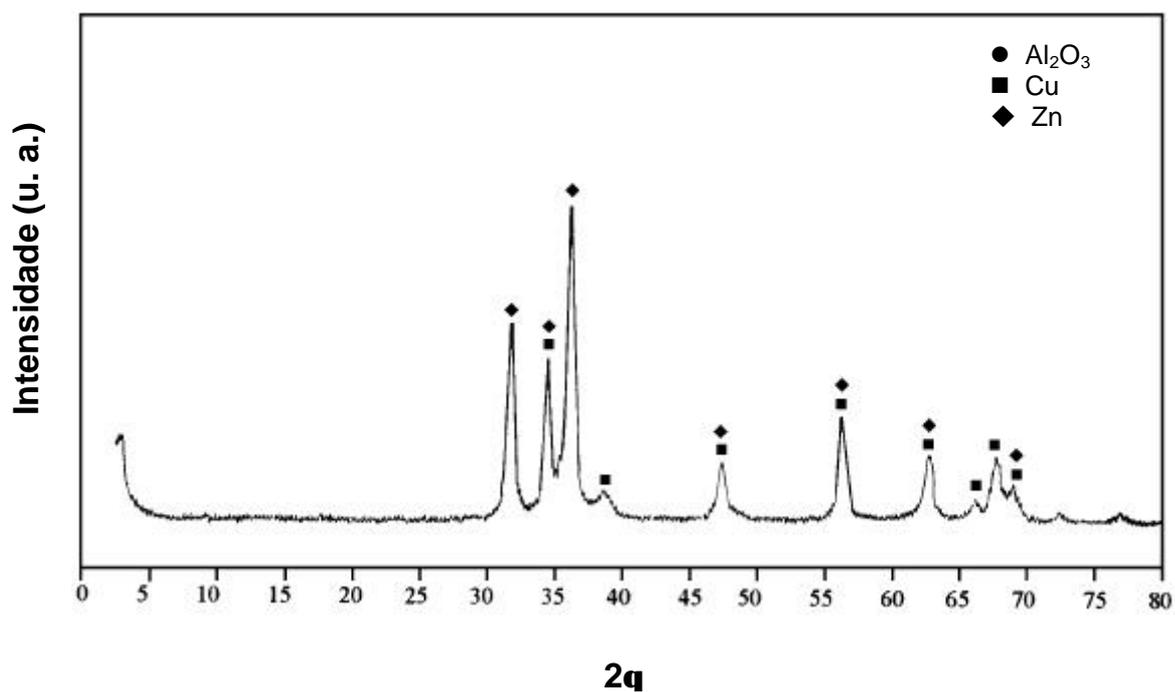


Figura IV.4.7 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (15% Cu).

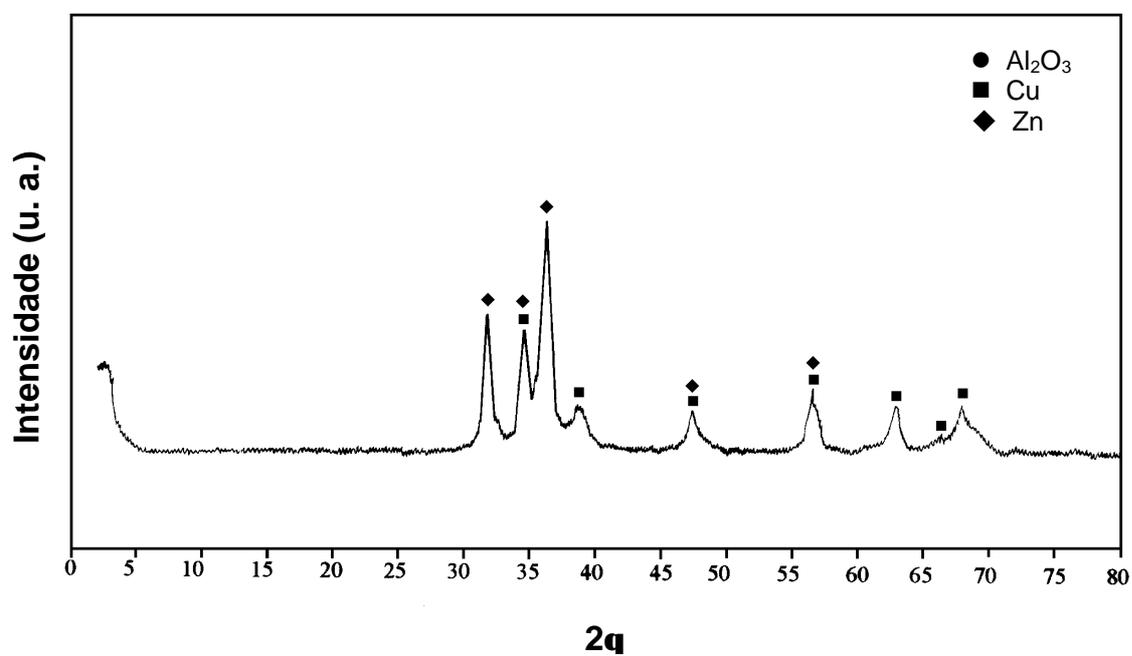


Figura IV.4.8 – Difratoograma de raios-X do catalisador Cu/ZnO (30% Cu).

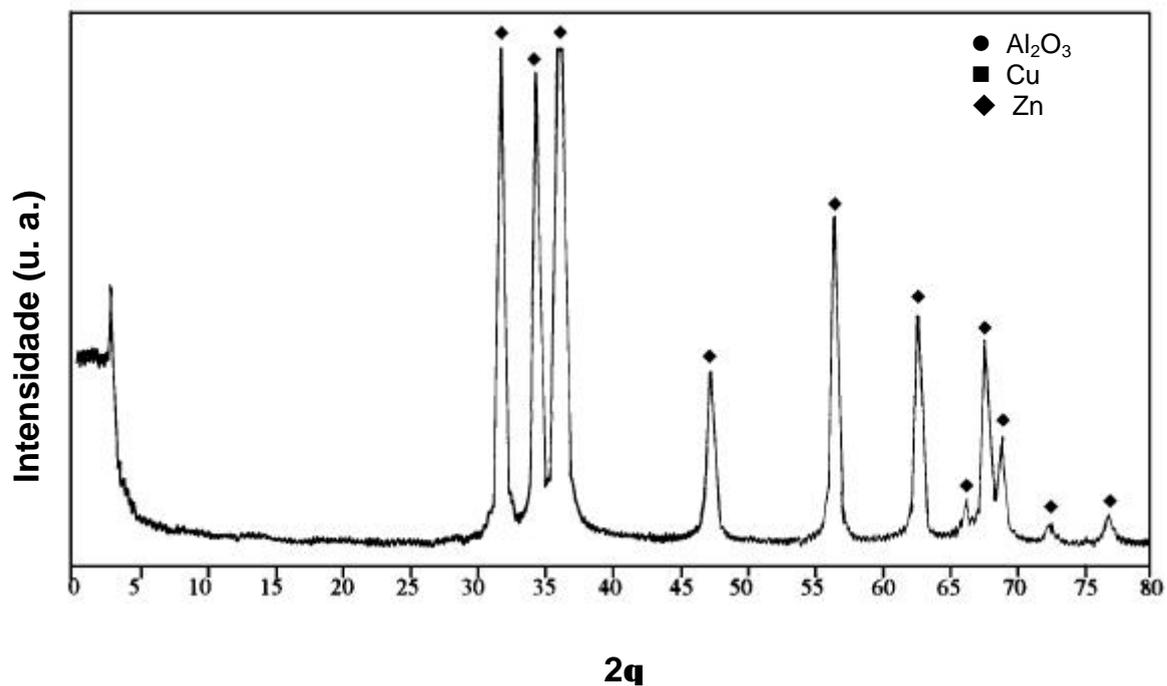


Figura IV.4.9 – Difratoograma de raios-X de ZnO pH=6,91.

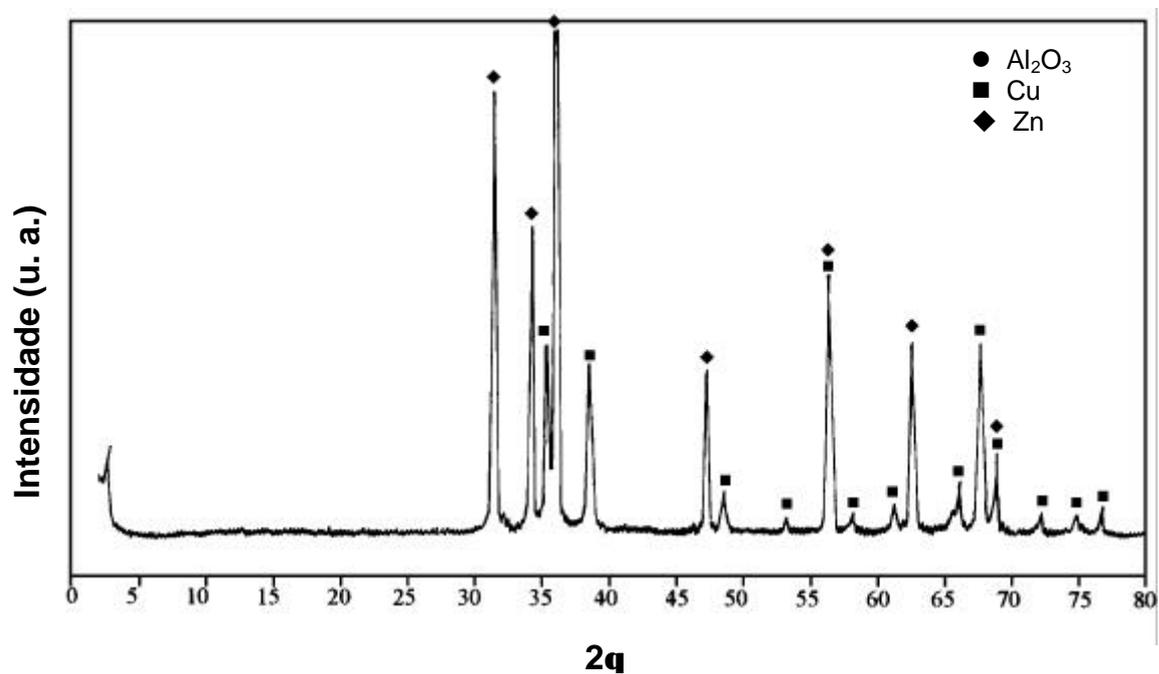


Figura IV.4.10 – Difratoograma de raios-X do catalisador CuO/ZnO (Mist.Mec).

IV.5 – Teste Catalítico.

Os testes catalíticos revelaram que independente do método de preparação utilizado, os catalisadores apresentaram boa atividade e excelente seletividade para a reforma do metanol. Não houve formação de monóxido de carbono, o subproduto mais comum desse tipo de reação, gerado pela simples decomposição do metanol.

Os testes catalíticos evidenciaram a importância do método de preparação dos catalisadores na atividade dos mesmos. De um modo geral os catalisadores preparados por impregnação são mais ativos (maior consumo de metanol por grama de catalisador). A sua preparação valorizou a interação cobre-zinco já que a mesma está mais exposta nos catalisadores impregnados.

Analisando-se em termos de conversão do metanol (tabela IV.5.1) verifica-se que o catalisador binário com teor de 30% de cobre, preparado pelo método de co-precipitação, foi o que mais converteu o metanol. Comprovando novamente que a proporção ideal entre CuO e ZnO é 30/70(% em massa), como mostrado por KLIER (1982). Outro fato interessante é a atividade da mistura mecânica. A conversão do metanol sobre esse catalisador é mais alta do que sobre os catalisadores binários impregnados. Esse resultado novamente comprova o apresentado por outros autores, como AGUIRRE (1994), mostrando que a reação pode ocorrer tanto sobre o cobre, como sobre o óxido de zinco, ainda que com menor conversão do que nos catalisadores onde a interação está presente. Já a maior conversão da mistura mecânica em relação aos catalisadores impregnados deve-se tão somente ao fato do seu baixíssimo teor de cobre dos catalisadores impregnados.

Era esperado que os catalisadores ternários preparados por co-precipitação convertessem mais o metanol do que os correspondentes binários. Tal fato não ocorreu estando inclusive muito longe do valor

conseguido com o catalisador comercial, MACHADO e SCHMAL (1995), que foi de 10% de conversão do metanol. Uma possível explicação para esse fato é que no preparo desses catalisadores foi utilizada uma alumina comercial, diferentemente da precipitação do hidróxido de alumínio simultaneamente com os de cobre e zinco, gerando um contato diferente.

Os catalisadores preparados por impregnação quer sejam ternários, quer sejam binários têm valores de conversão próximo entre si e ligeiramente menores que os ternários preparados pelo método de precipitação.

Analisando-se os catalisadores em função da sua atividade, tabelas IV.5.1 e IV.5.2, aqui calculada como consumo de metanol por grama de cobre, nota-se que há uma alteração no desempenho dos catalisadores.

Comparando-se os catalisadores preparados pelo método de impregnação, observou-se que com um menor teor de cobre obteve-se uma maior atividade, tanto para os catalisadores binários como para os ternários, sendo que estes são mais ativos isto porque a presença da alumina promove uma maior dispersão, expondo desse modo a interação cobre-óxido de zinco. Para as duas séries de catalisadores aqueles com menor teor de cobre são os mais ativos, estando de acordo com MACHADO (1995).

Nos catalisadores precipitados ternários não ocorre grande diferença entre os dois níveis de concentração de cobre. Isto ocorre provavelmente porque o método de preparo não torna o catalisador muito sensível ao teor de cobre. Já os catalisadores binários preparados por precipitação mostram comportamento semelhante aos encontrados por HERMAN et al. (1979) que relatam um máximo de conversão para o catalisador 30% CuO 70% ZnO, o mais ativo dentre os catalisadores preparados por co-precipitação, binários e ternários.

Esse resultado também é confirmado pelo teste catalítico realizado com o catalisador comercial, preparado por co-precipitação, com 33% de CuO na mistura.

TABELA IV.5.1 – Resultados do Teste Catalítico

Catalisador	Conversão De MeOH(%)	Consumo de MeOH/ g Cu (mol/min.gCu)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	1,94	464,73
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	2,10	157,71
Cu/ZnO (15% Área)	1,81	336,99
Cu/ZnO(30% Área)	2,07	191,41
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	2,23	0,9815
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	3,65	0,8263
Cu/ZnO (15%Cu)	3,45	1,7384
Cu/ZnO (30% Cu)	9,36	1,8095
CuO/ZnO (30% Cu)	2,95	0,5513
Comercial	10,07	0,3970
ZnO	1,16	

Comparando-se o catalisador preparado por mistura mecânica e o catalisador co-precipitado com mesmo teor de cobre, fica evidente a necessidade da interação, cobre-óxido de zinco, gerada pelo método de preparação.

Os catalisadores preparados pelo método de impregnação permitiram avaliar o efeito da interação metal-óxido na atividade catalítica. Como a reação ocorre somente na superfície, a composição “bulk” de cobre do catalisador co-precipitado não influenciou nos resultados,

enquanto que uma impregnação pôde proporcionar variações nos sítios de interação exposta, ao ser variado o teor metálico.

As figuras IV.5 permitem uma melhor visualização da atividade dos catalisadores. Na figura IV.5.1 estão representados os resultados dos catalisadores preparados por impregnação. Nota-se que o catalisador ternário com 5% de cobertura de óxido de zinco pelo cobre é o mais ativo de todos os catalisadores preparados, sugerindo que a interação gerada na etapa de calcinação e consolidada na redução é fundamental para a reação de reforma do metanol. A provável ocupação das vacâncias do óxido de zinco (gerada pela redução parcial do óxido de zinco) pelo cobre, tornando-o mais ativo parece evidente. Ao se comparar com resultados obtidos por outros autores como MACHADO e SCHMAL (1995), HERMAN et al. (1979) pode-se afirmar com segurança que são de fato interações geradas pelo aumento da redução parcial do óxido de zinco que tornam o cobre mais ativo, que pode sofrer uma oxidação parcial inclusive.

A grande diferença entre os catalisadores impregnados e co-precipitados (figuras IV.5.1 e IV.5.2) é que enquanto os precipitados têm teor de cobre de 3 ordens de grandeza superior, sua atividade é cerca de 2 ordens de grandeza inferior, em relação aos impregnados.

A tabela IV.5.2 apresenta os valores registrados nas figuras IV.5.1 e IV.5.2, que apresentam as diferenças básicas geradas pelos dois métodos de preparo.

Tabela IV.5.2 – Teor real de cobre e consumo de metanol/gCu.

Catalisador	Teor Cu gCu/gcat	Consumo de MeOH/gCu (mol/min.gCu)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (5% Área)	1,96 x 10 ⁻⁴	464,73
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Área)	6,39 x 10 ⁻⁴	157,71
Cu/ZnO (15% Área)	2,62 x 10 ⁻⁴	336,99
Cu/ZnO(30% Área)	5,24 x 10 ⁻⁴	191,41
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (15% Cu)	1,08 x 10 ⁻¹	0,9815
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (30% Cu)	2,13 x 10 ⁻¹	0,8263
Cu/ZnO (15%Cu)	1,21 x 10 ⁻¹	1,7384
Cu/ZnO (30% Cu)	2,54 x 10 ⁻¹	1,8095
CuO/ZnO (30% Cu)	2,14 x 10 ⁻¹	0,5513

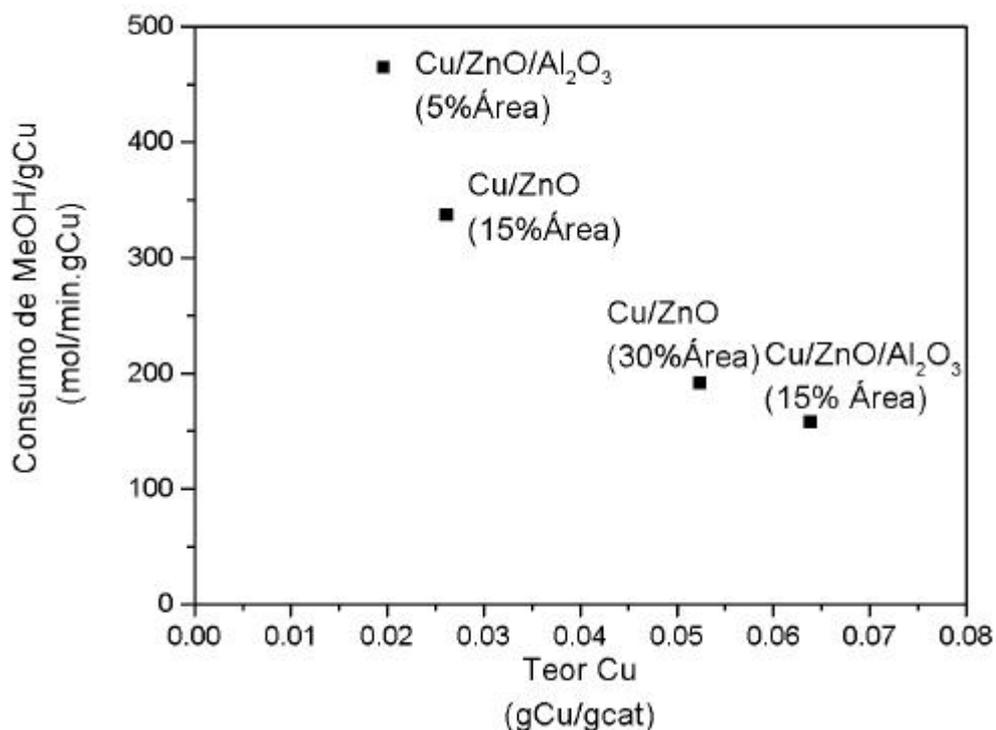


Figura IV.5.1 – Consumo de metanol/gCu “versus” teor de cobre real dos catalisadores impregnados.

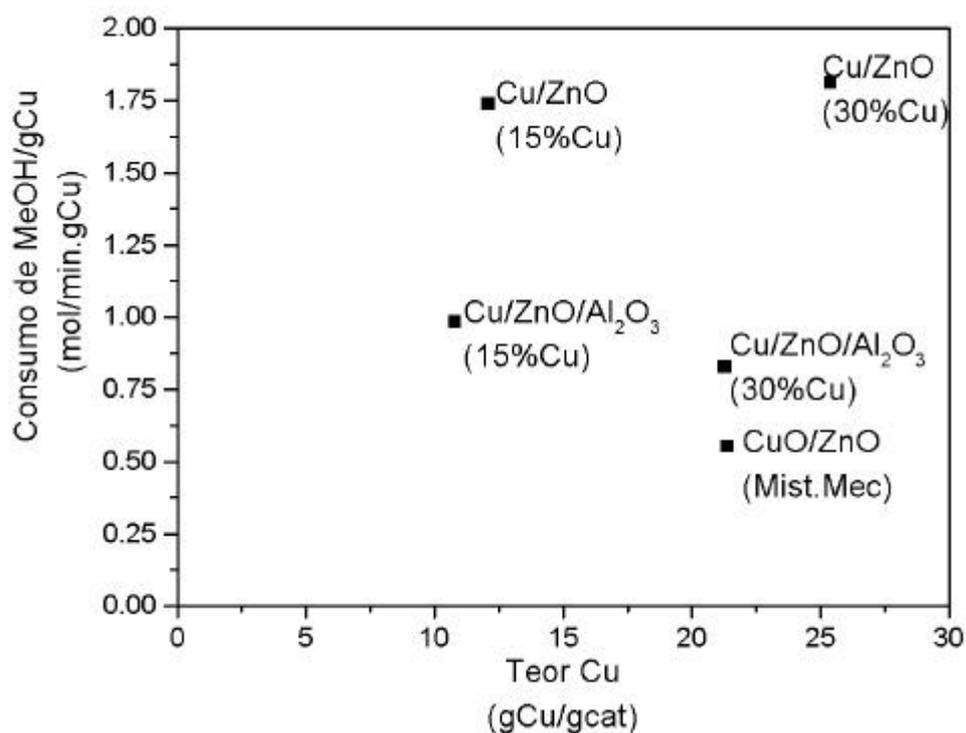


Figura IV.5.2 – Consumo de metanol/gCu “versus” teor de cobre real dos catalisadores precipitados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho permitiram que se atingisse o seu principal objetivo, ou seja a verificação da importância do método de preparo na formação da interação cobre-óxido de zinco, responsável direta pela atividade do cobre quando em contato com óxido de zinco. As principais conclusões são as seguintes:

✓ Foi observada a presença da interação cobre-óxido de zinco durante a etapa de calcinação em todos os catalisadores. No entanto os catalisadores ternários preparados por impregnação foram os que se apresentaram mais ativos, isto porque a maior dispersão provocada pelo método de preparação leva a uma melhor exposição dos sítios onde ocorre interação, proporcionando uma melhor atividade, por ser essa interação a responsável pelo sítio ativo para a reação de reforma do metanol

✓ Os resultados de área superficial específica mostraram que a impregnação sucessiva de ZnO e CuO reduzem a área da alumina, mas que o diferente teor de cobre não altera substancialmente a área. Os catalisadores preparados por precipitação apresentam áreas próximas entre si, independente do teor de cobre, enquanto que os catalisadores binários impregnados mantiveram a área superficial do ZnO.

✓ Tanto nos catalisadores ternários como nos binários, ficou comprovado que uma melhor dispersão, obtida nos catalisadores com menor teor de cobre, leva a um melhor desempenho do catalisador.

✓ As análises de DRS mostraram pela observação da formação de solução sólida entre Cu^{+2} e ZnO necessária à criação do sítio ativo já está evidenciada após a etapa de calcinação. Isto para os catalisadores impregnados, onde ocorre absorção na região de 250-300nm, mostrando deslocamento de parte do ZnO que é alterado pela presença de Cu^{+2} .

✓ A redução à temperatura programada confirmou a presença de interação entre cobre-óxido de zinco. Essa interação, observada na etapa de calcinação contribuiu para que houvesse um aumento substancial na redução parcial do ZnO, chegando a 510 vezes maior para o catalisador ternário preparado por co-precipitação (30% Cu) e a 17 vezes maior para o ternário preparado por impregnação (5% Área).

✓ A difração de raios-X mostrou a presença de CuO e ZnO no estado cristalino, indicando que não há formação de óxidos mistos de cobre e zinco.

✓ Com relação aos catalisadores binários nota-se uma maior conversão catalítica do catalisador co-precipitado Cu/ZnO (30%Cu), estando próxima à conversão do catalisador comercial. Confirmando a proporção ideal de 30/70 em massa de Cu e Zn, onde a interação dos compostos gera o sítio ativo para a reação de reforma do metanol.

✓ O catalisador preparado por mistura mecânica mostrou a importância da interação na conversão do metanol pois apesar de converter o

metanol sua atividade é a mais baixa entre todos os catalisadores utilizados.

✓ Em termos de conversão, observa-se um comportamento, parecido entre os catalisadores ternários, independente do método de preparação. No entanto o consumo de metanol por grama de cobre é substancialmente maior nos catalisadores preparados por impregnação.

✓ A atividade catalítica comprova que o sítio ativo gerado pela interação, mais exposta nos catalisadores impregnados, onde o cobre cobriu parcialmente o óxido de zinco é fundamental para um bom desempenho na reação de reforma do metanol.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFIA

- AGUIRRE, M. D. C., “Estudo de catalisadores co-precipitados CuO/ZnO”, *Tese de Mestrado*, UEM, (1994).
- AMPHLETT, J. C., EVANS, M. J., JONES, R. A., MANN, R. F., WEIR, R. D., “Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol – Part 1: The Thermodynamics”, *The Can. J. of Chem. Eng.*, 59, 720 – 727, (1981).
- AMPHLETT, J. C., EVANS, M. J., MANN, R. F., WEIR, R. D., “Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst”, *The Can. J. of Chem. Eng.*, 63, 605 – 611, (1985).
- BOYCE, A. L., SERMON, P. A., VONG, M. S. W., YATES, M. A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 44, 39, (1991).
- BRIDGEWATER, A. J., WAINWRIGHT, M. S. and YOUNG, D. J., “A Comparison of Raney Copper-Zinc and Coprecipitated Copper-Zinc-Aluminium Oxide Methanol Synthesis Catalysts”, *Applied Catalysis*, 28, 241-253, (1986).
- BULKO, J. B., HERMAN, R. G., KLIER, K., SIMMONS, G. W. “Optical Properties and Electronic Interactions of Microcrystalline Cu/ZnO Catalyst”, *The Journal of Physical Chemistry*, 83, (24), 3118-3122, (1979).

- BURCH, R., CHAPPELL, R. J., GALUNSKI, S. E., "Synergy between Copper and Zinc Oxide during Methanol Synthesis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85 (10), 3569 – 3578 (1989).
- CAMPBELL, J. "Influences of Catalysts Formulation and Poisoning on the Activity and Die-off of Low Temperature Shift Catalysts" *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 9, (4), (1970).
- CAMPOS-MARTÍN, J. M., GUERRERO-RUIZ, A., FIERRO, J. L. G., "Structural and Surface Properties of CuO-ZnO-Cr₂O₃ Catalysts and Their Relationship with Selectivity to Higher Alcohol Synthesis", *Journal of Catalysis*, 156, 208 – 218 (1995).
- CHIORINO, A.; BOCUZZI, F.; GHIOTI, G. "Optical studies of phases interaction in Cu/ZnO catalysts". *Surface Science* 189-190, 894-902, (1987).
- DÜSTERWALD, H., G., HÖHLEIN, B., KRAUT, H., MEUSINGER, J., PETERS, R., and STIMMING, U. "Methanol Steam-Reforming in a Catalytic Fixed Bed Reactor", *Chem. Eng. Technol.*, 20, 617-623, (1997).
- FERRARIS, G., DE ROSSI, S., "Influence of the Activation Temperature on the Activity of Copper-Zinc Oxide Catalysts in the Hydrogenation of Propene", *Applied Catalysis*, 71, 333-349, (1991).
- FIERRO, G., JACONO, M. L., INVERSI, M., PORTA, P., LAVECCHIA, R., and CIOCI, F., "A Study of Anomalous Temperature-Programed Reduction Profiles on Cu₂O, CuO and CuO-ZnO Catalysts", *Journal of Catalysis*, 148, 709–721, (1994).
- FRIEDRICH, J. B., WAINWRIGHT, M. S. and YOUNG, D. J., *Journal of Catalysis*, 25, 80, (1983).
- FUJITA, S., USUI, M., ITO, H., AND TAKEZAWA, N., "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon

- Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO”, *Journal of Catalysis*, 157, 403 – 413, (1995).
- GENTILE, R. “Prototipo já circula em cidade Alemãs”, *Jornal Folha de São Paulo, caderno 3, pag 3, (08/06/97)*.
- GINÉS, M. J. L., AMADEO, N., LABORDE M., APESTEGUÍA, C.R., “Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 131, 283-296, (1995).
- HERMAN, R. G., KLIER, K., SIMMONS, G. W., FIN, B. P., BULKO, J. B., OBYLINSKI, T. P., “Catalytic synthesis of methanol from Co/H₂. I – Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts”. *Journal of Catalysis*, 56, 407 – 429, (1979).
- IDEM, R. O., BAKHSHI, N. N., “Production of Hydrogen from Methanol over Promoted Coprecipitated Cu-Al Catalysts: The Effects of Various Promoters and Catalyst Activation Methods”, *Ind. Eng. Chem. Res*, 34, 1548-1557, (1995).
- JIANG, C., TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S., “New Technology for Hydrogen Production by the Catalytic Oxidation and Steam Reforming of Methanol at Low Temperatures”, *Chem. Eng. Technol*, 18, 1-6, (1995).
- JINGFA, D., QI, S., YULONG, A., SONGYING, C., DONG, W., “A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂+H₂: comparison of various preparation methods”, *Applied Catalysis A: General*, 139, 75 – 85, (1995).
- JORDÃO, E., MENDES, M. J., “A decomposição do metanol e o mecanismo da síntese em catalisadores Cu/Zn”, *Anais do XVI Simpósio Ibero-Americano de Catalysis*, 2, 1075 – 1080, (1994).

- JOO, O-K., JUNG, K-D., HAN, S-H., UHM, S-J., LEE, D-K., IHM, S-K., "Migration and Reduction of Formate to form Methanol on Cu/ZnO Catalysts", *Applied Catalysis A: General* 135, 273-286, (1996).
- KLIER, K., "Adsorption and Scattering in Plane Parallel Turbid Media", *J. of the Optical Society of America*, 62 (7), 882-885, (1972).
- KLIER, K., "Methanol Synthesis", *Advances in Catalysis*, 31, 243 – 313, (1982).
- KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., MINOCHI, C., "Methanol Reforming Reaction over Copper – Containing Mixed Oxides", *Chemistry Letters*, 1347-1350, (1976).
- KOEPPEL, R. A., BAIKER, A., *Applied Catalysis A*, 84, 77, (1992).
- LI, J. L., INUI, T., "Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pH and temperatures", *Applied Catalysis A: General*, 137, 105 – 117, (1996a).
- LI, J. L., ZHANG, X. G., INUI, T., "Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in hybrid catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 147, 23 - 33 (1996b).
- MACHADO, N. R. C. F., "Estudo da interação de cobre com os suportes ZnO, TiO₂ e Nb₂O₅ e efeitos sobre a reforma do metanol", *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, (1995).
- MACHADO, N. R. C. F., SCHMAL, M., "Análise comparativa entre catalisadores de cobre suportados para reforma do metanol", *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, 102 – 109, (1995).
- MATSUDA, T., SHIZUTA, M., YOSHIZAWA, J., KIKUCHI, E., "Liquid-phase methanol synthesis on Cu-based ultrafine particles

- prepared by chemical deposition in liquid phase”, *Applied Catalysis A: General* 125, 293 – 302, (1995).
- PAN, W. X., CAO, R., ROBERTS, D. L., GRIFFIN, G. L., “Methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalysts”, *Journal of Catalysis*, 114, 440 – 446, (1988).
- PORTA, P., FIERRO, G., LO JACONO, M., MORETTI, G., *Journal of Catalysis*, 109, 367, (1988).
- ROBERTSON, S. D. et al. *Journal of Catalysis*, 37, 424, (1975).
- ROBINSON, W. R. A. M., and MOL, J. C., *Applied Catalysis A*: 98, 81 (1993).
- ROBINSON, W. R. A. M., MOL, J. C., “Structure and Activity in CO/H₂ of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalysts”, *Applies Catalysis*, 60, 61-72, (1990).
- SAITO, M., FUJITANI, T., TAKEUCHI, M., WATANABE, T., “Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen”, *Applied Catalysis A: General* 138, 311 - 318, (1996).
- SAUSSEY, J., and LAVELLY, J. C., *J. Mol. Catal.* 50, 343 (1989).
- SCHOONHEYDT, R. A., “Difuse Reflectance Spectroscopy”, In: Francis Delannay, Macel Dekker, INC., *Characterization of Heterogeneous Catalysis*, 125 – 160, (1984).
- SENGUPTA, G., DAS, D. P., KUNDU, M. L., DUTTA, S., ROY, S. K., SAHAY, R. N., MISHRA, K. K., KETSHIK, S. V., “Study of Copper-Zinc Oxide Catalysts, Characterization of the Coprecipitate na Mixed Oxide”, *Applied Catalysis*, 129, 343-355, (1991).
- SHIMOMURA, K., OGAWA, K., OBA, M. and KOTERA, Y.; *Journal of Catalysis*, 52, 191, (1978).

- SIZGEK, G. D., CURRY-HYDE, H. E., WAINWRIGHT, M. S.,
“Methanol synthesis over copper and ZnO promoted copper
surfaces”, *Applied Catalysis: General*, 115, 15 – 28, (1994).
- STILES, A. B., CHEN, F., HARRISON, J. B., HU, X., STORM, D. A.,
YANG, H. X., “Catalytic Conversion of Synthesis Gas to
Methanol and other Oxygenated Products”, *Ind. Eng. Chem.
Res.*, 30, 811 – 821, (1991).
- VANDEN BUSSCHE, K. M., FROMENT, G. F., “Nature of formate in
methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃”, *Applied Catalysis A:
General* 112, 37 – 55 (1994).
- VICENTINI, V. P., TAKEMOTO, K., SCHMAL, M. “Reforma com
vapor do metanol para produção de hidrogênio: Estudo Cinético
e envenenamento do catalisador”, *2º Seminário de Catálise*
(1983).

APÊNDICE A

Tabelas dos Difratogramas dos Catalisadores

As tabelas a seguir apresentam os valores de ângulos de difração (2θ); distâncias interplanares (d) e intensidade relativa (I/I_0) dos principais picos.

Os valores de distância interplanar e intensidade relativa calculados nos difratogramas de todas as amostras foram comparados com tabelas ASTM 5-0661 para CuO (tenorita) e 21-1486 para ZnO.

A.1 - Tabela ZnO pH=6,91

Ângulo(2θ)	d (Å)	I/I_0	Identificado como
31,5	2,838	100	ZnO
34,1	2,627	95,6	ZnO
36,0	2,493	100	ZnO
47,0	1,932	36,4	ZnO
56,4	1,630	69,3	ZnO
62,5	1,485	50,9	ZnO
66,0	1,414	17,5	ZnO
67,6	1,385	46,9	ZnO
68,8	1,363	28,9	ZnO
72,3	1,306	13,2	ZnO
76,8	1,240	14,0	ZnO

A.2 - Tabela Cu/ZnO/Al₂O₃ (5%Área)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
14,3	6,188	20,0	Al ₂ O ₃
31,8	2,812	62,4	ZnO
34,4	2,605	50,6	ZnO
36,1	2,486	100	ZnO
47,2	1,924	28,8	ZnO
56,4	1,630	36,5	Al ₂ O ₃
62,8	1,478	32,9	ZnO
66,3	1,409	27,1	CuO
67,9	1,379	28,2	CuO
69,0	1,360	20,0	ZnO

A.3 - Tabela Cu/ZnO/Al₂O₃ (15%Área)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
14,1	6,276	14,6	Al ₂ O ₃
27,9	3,195	14,0	ZnO
31,8	2,812	67,7	ZnO
34,2	2,620	56,7	CuO/ZnO
36,1	2,486	100	ZnO
45,0	2,013	23,2	ZnO
47,1	1,928	29,3	ZnO
56,2	1,635	32,9	CuO/ZnO
62,8	1,478	31,7	ZnO
66,0	1,414	25,6	CuO
67,8	1,381	30,5	CuO
68,9	1,362	22,6	CuO/ZnO

A.4 - Tabela Cu/ZnO (15% Área)

Ângulo 2θ	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
31,8	2,812	75,8	ZnO
34,2	2,620	64,3	CuO/ZnO
36,1	2,486	100	ZnO
47,5	1,912	30,8	ZnO
56,5	1,627	49,5	CuO/ZnO
62,7	1,480	38,5	ZnO
66,4	1,407	18,7	CuO
68,0	1,377	38,5	CuO
69,0	1,360	25,3	ZnO
72,6	1,301	15,4	CuO
77,0	1,237	15,4	CuO

A.5 - Tabela Cu/ZnO (30% Área)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
31,6	2,829	70,9	ZnO
34,2	2,620	58,3	CuO/ZnO
36,0	2,493	100	ZnO
37,1	2,421	28,2	Al ₂ O ₃
56,2	1,635	41,7	CuO/ZnO
62,5	1,485	33,5	CuO/ZnO
66,0	1,414	15,5	CuO
67,8	1,381	32,0	CuO/ZnO
68,9	1,362	21,4	CuO/ZnO
72,4	1,304	13,6	CuO
76,7	1,241	14,1	CuO

A.6 - Tabela Cu/ZnO/Al₂O₃ (15%Cu)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
31,5	2,838	72,0	ZnO
34,1	2,627	62,0	CuO/ZnO
36,0	2,493	100	ZnO
38,0	2,359	20,0	CuO
47,0	1,932	22,0	CuO/ZnO
56,1	1,638	38,5	CuO/ZnO
62,4	1,487	29,5	ZnO
65,8	1,418	17,0	CuO
67,5	1,386	29,0	CuO
68,8	1,363	22,0	ZnO
72,0	1,310	13,5	CuO
76,5	1,244	14,0	CuO

A.7 - Tabela Cu/ZnO/Al₂O₃ (30%Cu)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
31,7	2,820	77,6	ZnO
34,5	2,597	69,9	CuO/ZnO
36,1	2,486	100	ZnO
38,8	2,319	39,9	CuO
47,4	1,916	33,6	ZnO
56,5	1,627	42,0	ZnO
62,9	1,476	37,1	ZnO
66,2	1,410	25,2	CuO
67,8	1,381	36,4	CuO
68,0	1,377	28,0	CuO

A.8 - Tabela Cu/ZnO (15% Cu)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I _o	Identificado como
31,8	2,812	73,7	ZnO
34,4	2,605	57,9	CuO/ZnO
36,1	2,486	100	ZnO
38,5	2,336	22,4	CuO
47,3	1,920	29,6	CuO/ZnO
56,2	1,635	42,1	CuO/ZnO
62,8	1,478	32,9	CuO/ZnO
66,2	1,410	19,7	CuO
67,8	1,381	31,6	CuO
68,9	1,362	24,3	CuO/ZnO

A.9 - Tabela Cu/ZnO (30%Cu)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I _o	Identificado como
31,6	2,829	70,8	ZnO
34,2	2,620	66,7	CuO/ZnO
36,0	2,493	100	ZnO
38,5	2,336	44,4	CuO
47,1	1,928	43,1	CuO/ZnO
56,2	1,635	51,4	CuO/ZnO
62,5	1,485	44,4	CuO
66,0	1,414	36,1	CuO
67,5	1,386	45,8	CuO

A.10 - Tabela CuO/ZnO (Mist. Mec.)

Ângulo (2θ)	d (Å)	I/I ₀	Identificado como
31,4	2,846	88,6	ZnO
34,1	2,627	64,0	ZnO
35,2	2,547	42,1	CuO
36,0	2,493	100	ZnO
38,5	2,336	39,5	CuO
47,3	1,920	37,7	ZnO
48,4	1,879	16,7	CuO
53,2	1,720	11,4	CuO
56,5	1,627	56,1	CuO/ZnO
58,0	1,589	12,3	CuO
61,2	1,513	14,9	CuO
62,7	1,480	43,0	ZnO
66,1	1,412	18,4	CuO
67,8	1,381	43,0	CuO
68,9	1,362	24,6	CuO/ZnO
72,1	1,309	12,3	CuO
74,9	1,267	11,4	CuO
76,8	1,240	14,0	CuO

APÊNDICE B

Espectros NIR-VIS-UV de reflectância difusa dos catalisadores

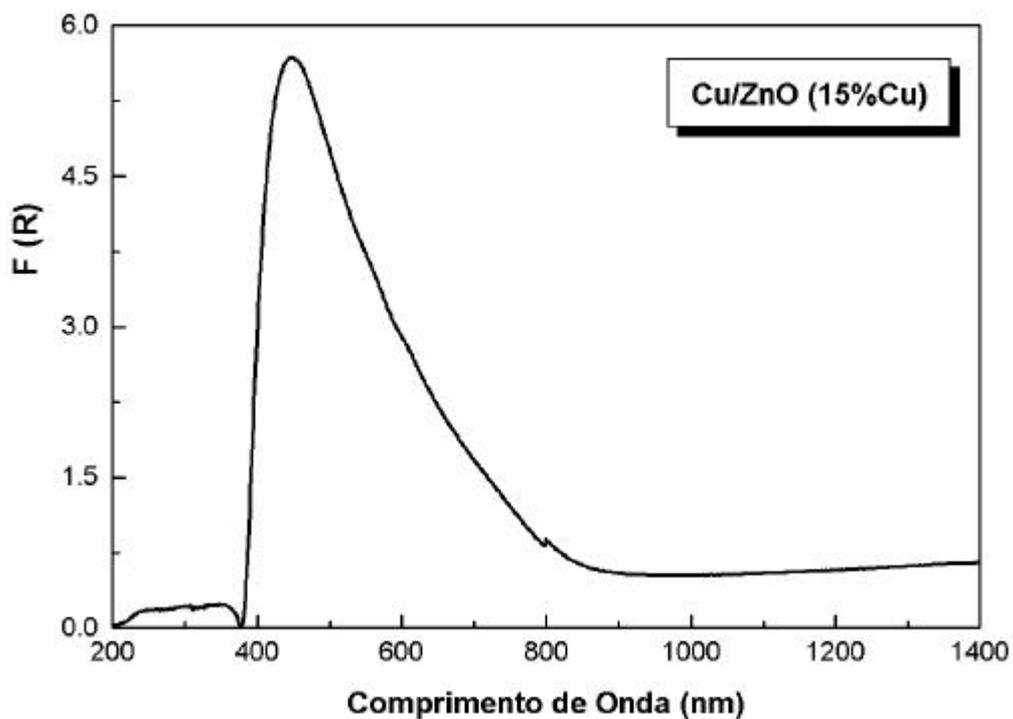


Figura B.1 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (15%Cu), referência Al_2O_3 .

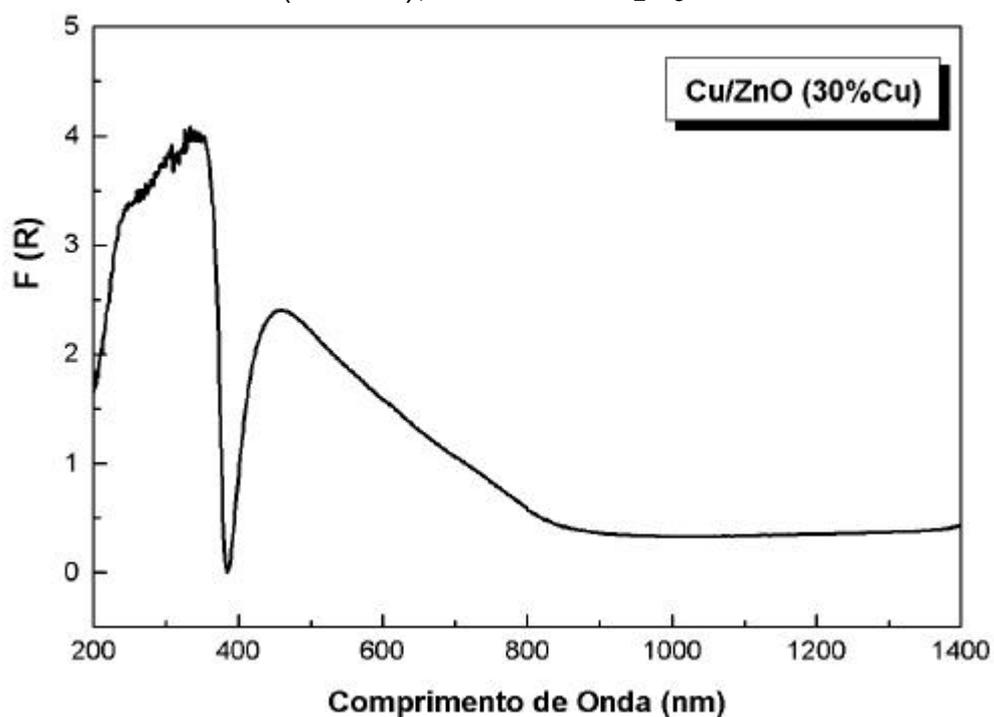


Figura B.2 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (30%Cu), referência Al_2O_3 .

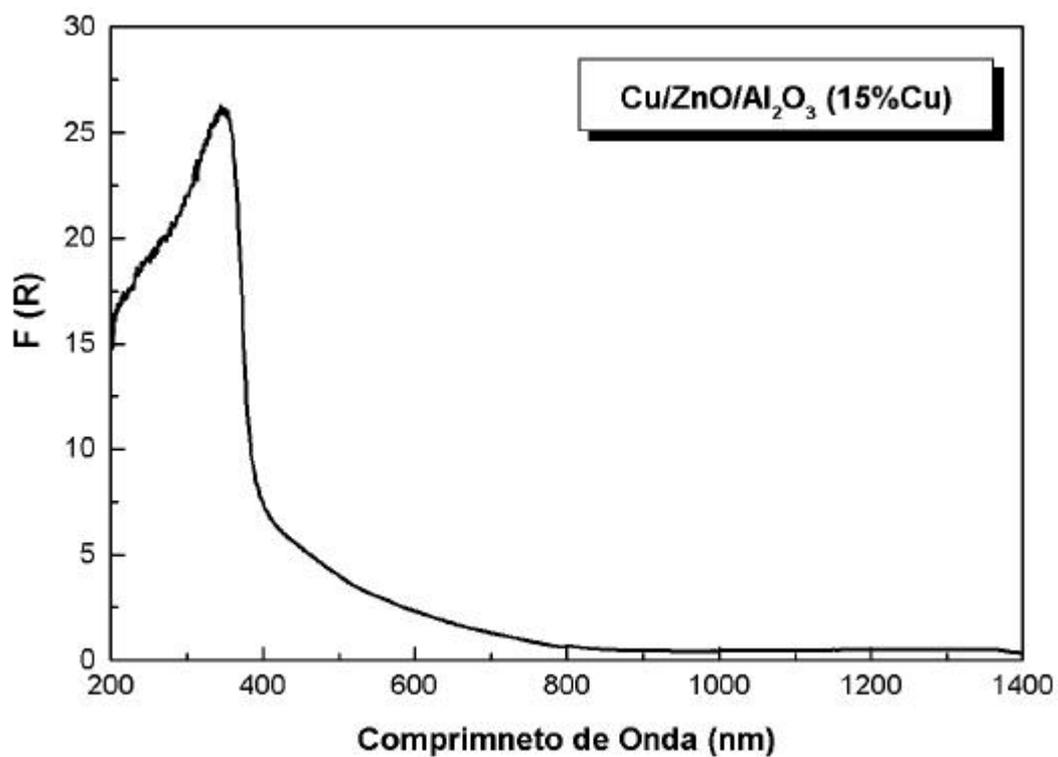


Figura B.3 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15%Cu), referência Al₂O₃.

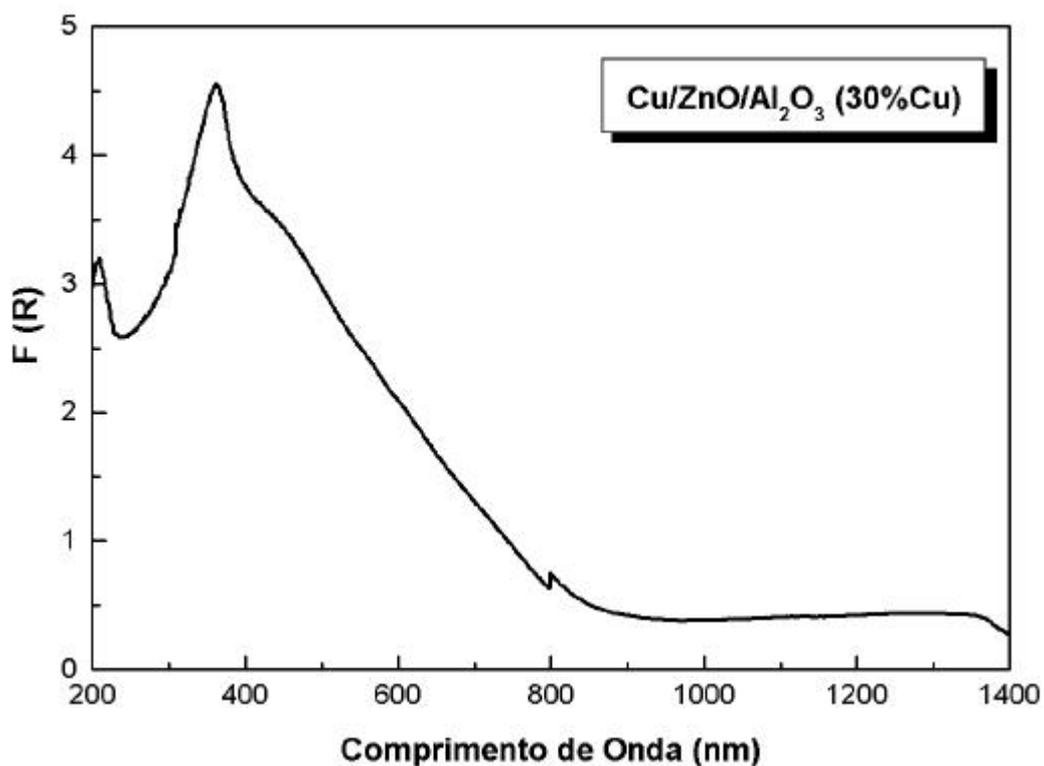


Figura B.4 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (30%Cu), referência Al₂O₃.

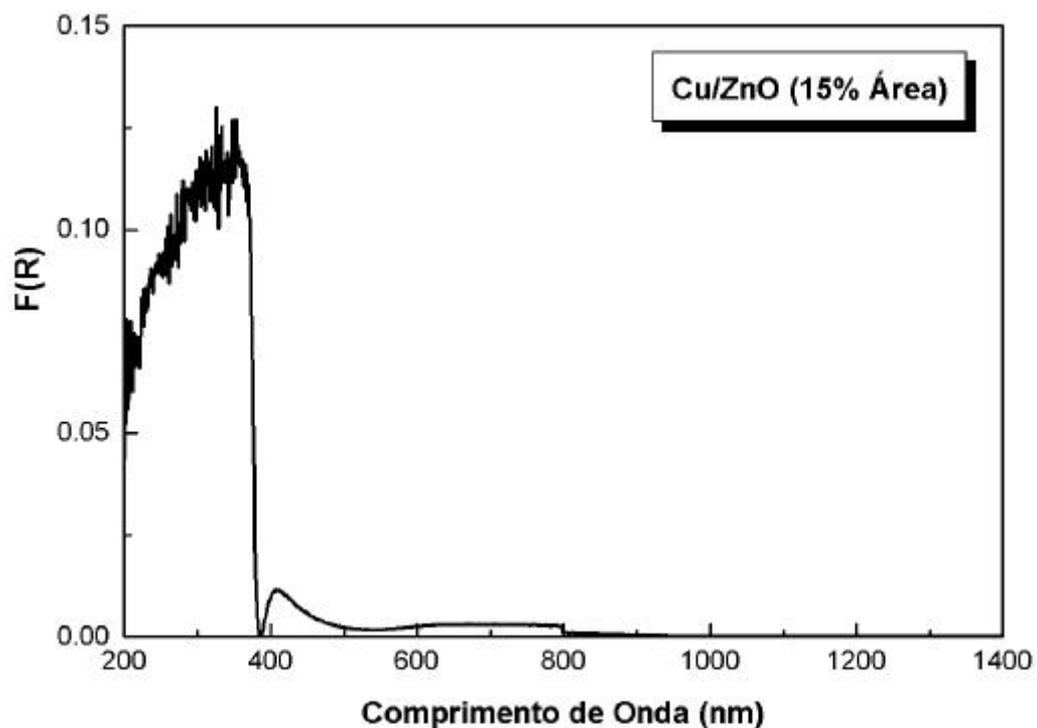


Figura B.5 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (15%Área), referência Al_2O_3 .

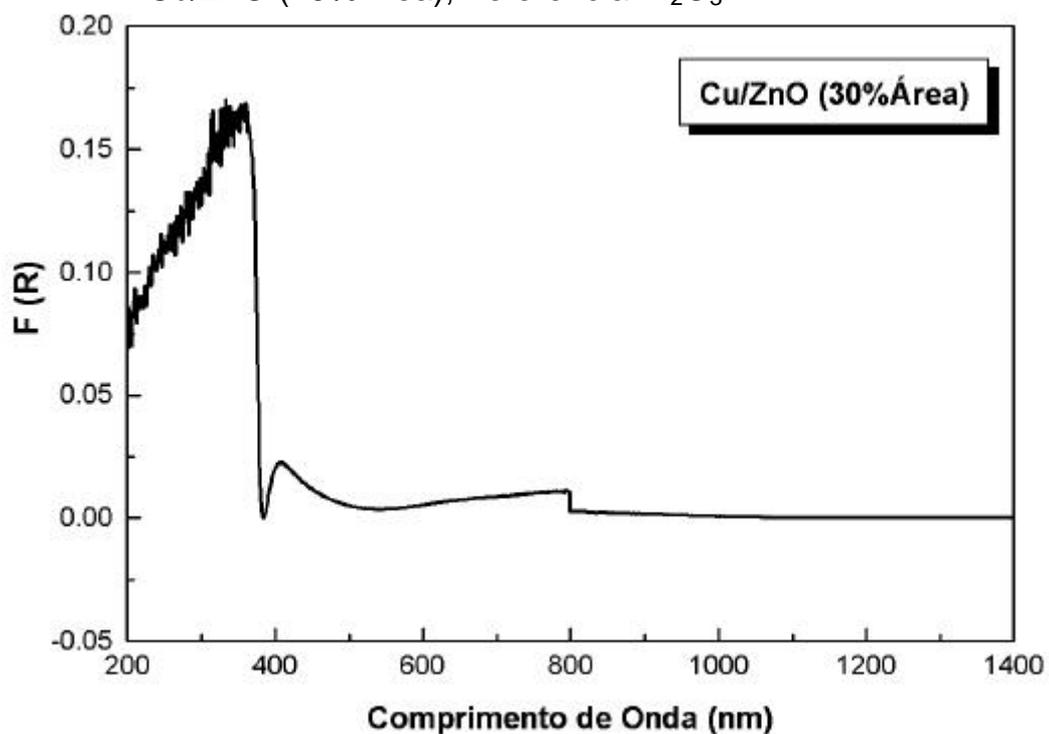


Figura B.6 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO (30%Área), referência Al_2O_3 .

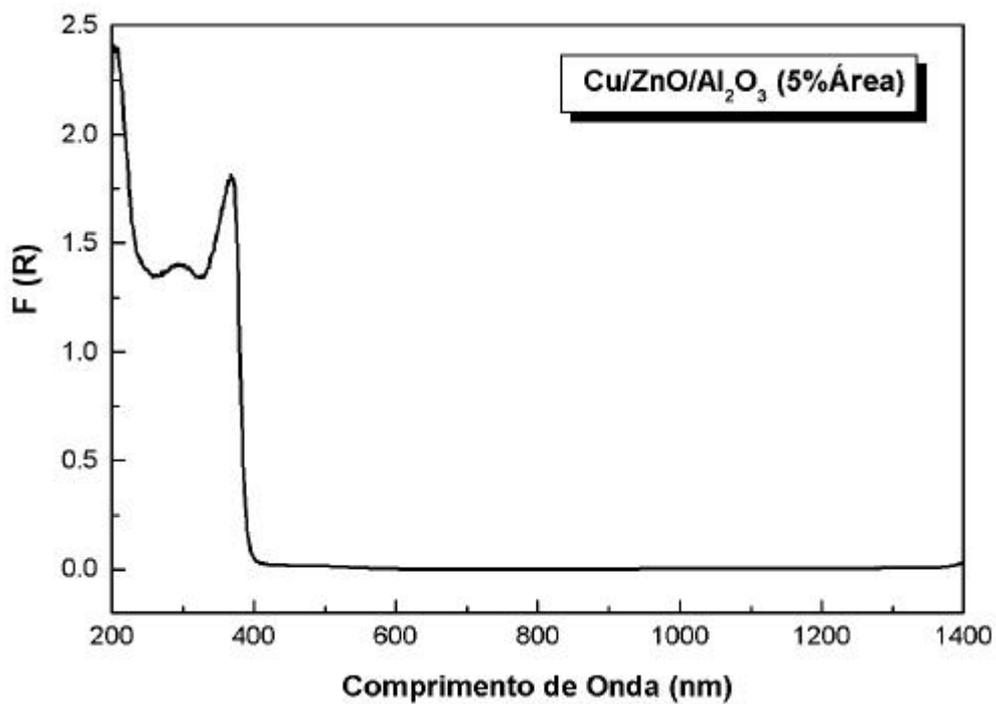


Figura B.7 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (5%Área), referência Al₂O₃.

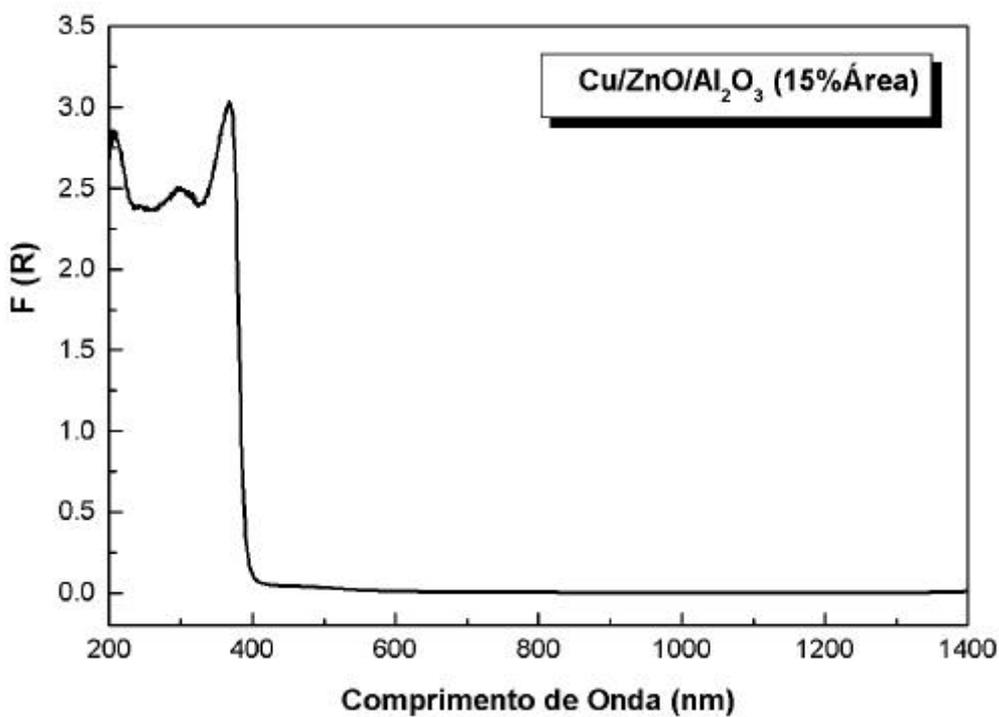


Figura B.8 - Espectro de reflectância difusa do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15%Área), referência Al₂O₃.

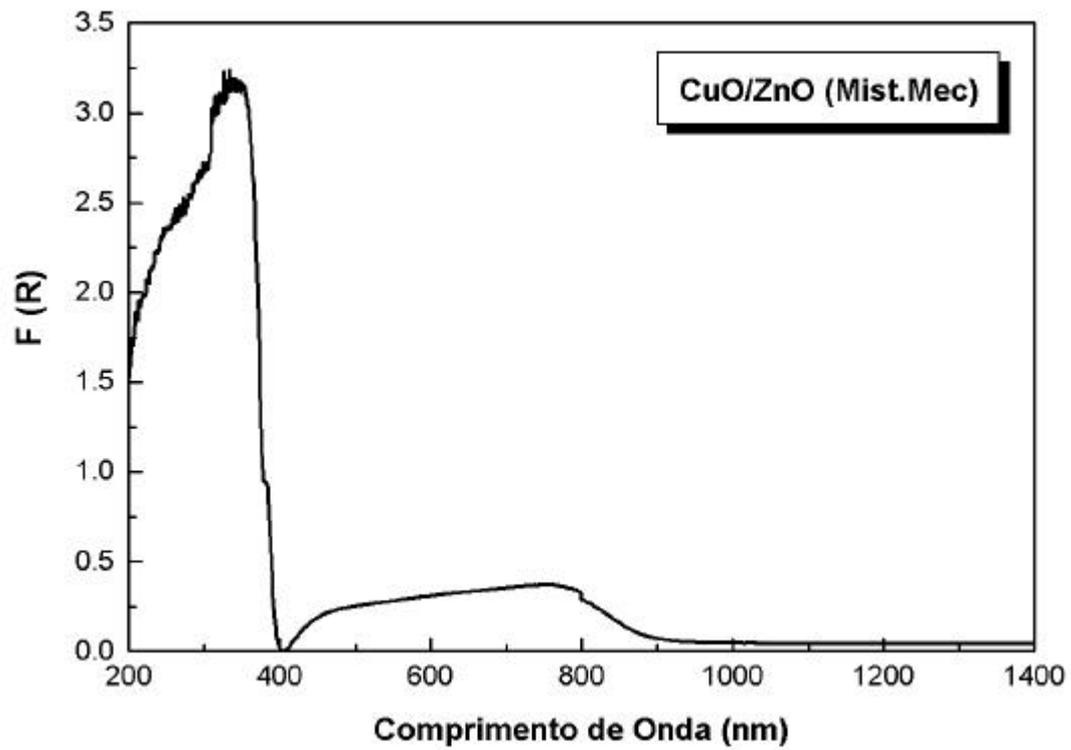


Figura B.9 - Espectro de reflectância difusa do catalisador CuO/ZnO (Mist.Mec), referência Al_2O_3 .

APÊNDICE C

Perfil de redução por TPR dos catalisadores

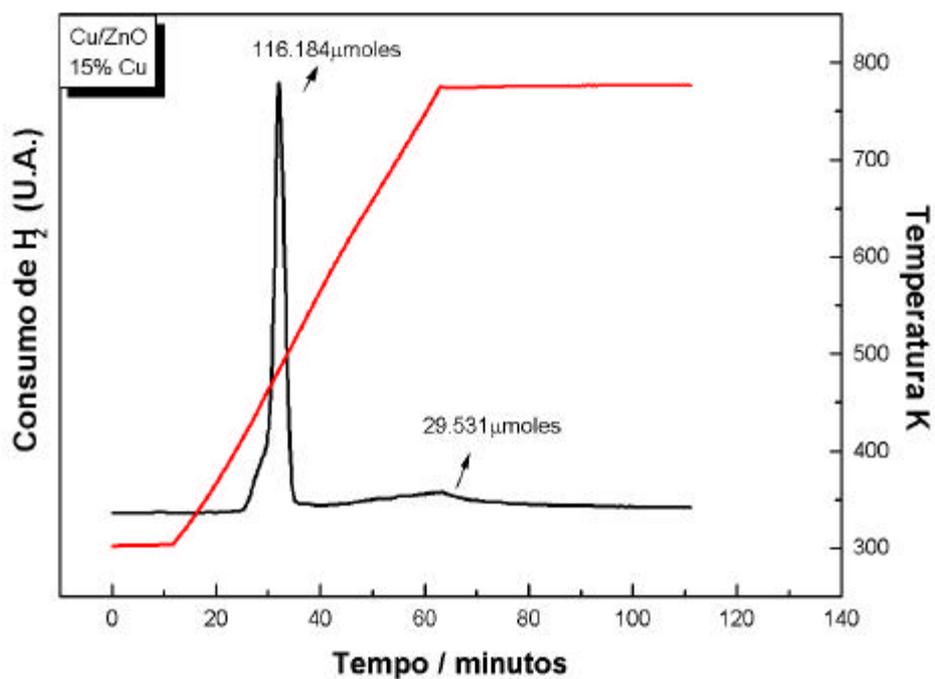


Figura C.1 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (15% Cu).

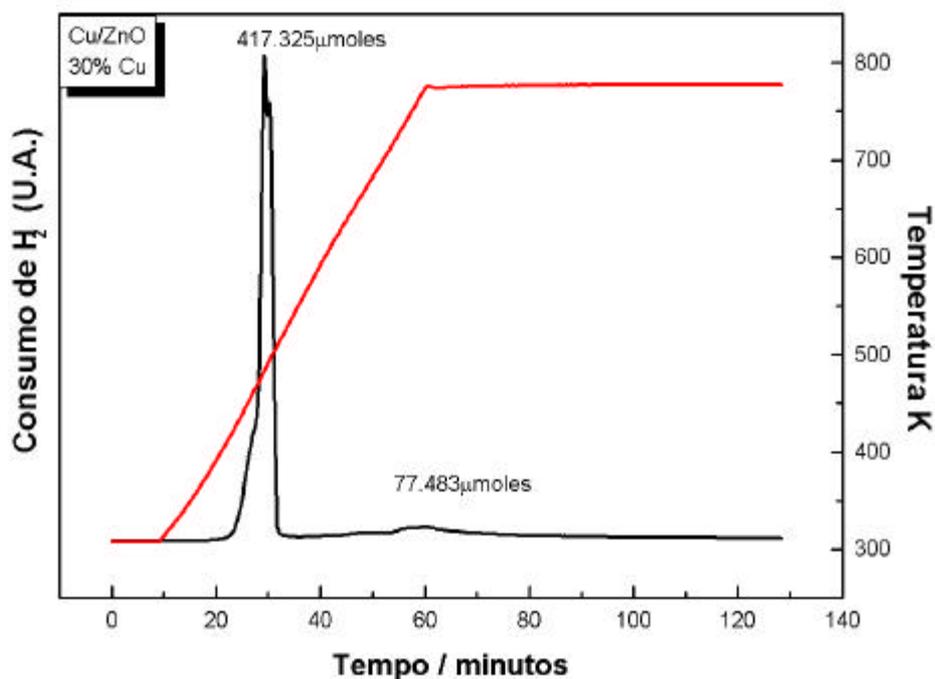


Figura C.2 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (30% Cu).

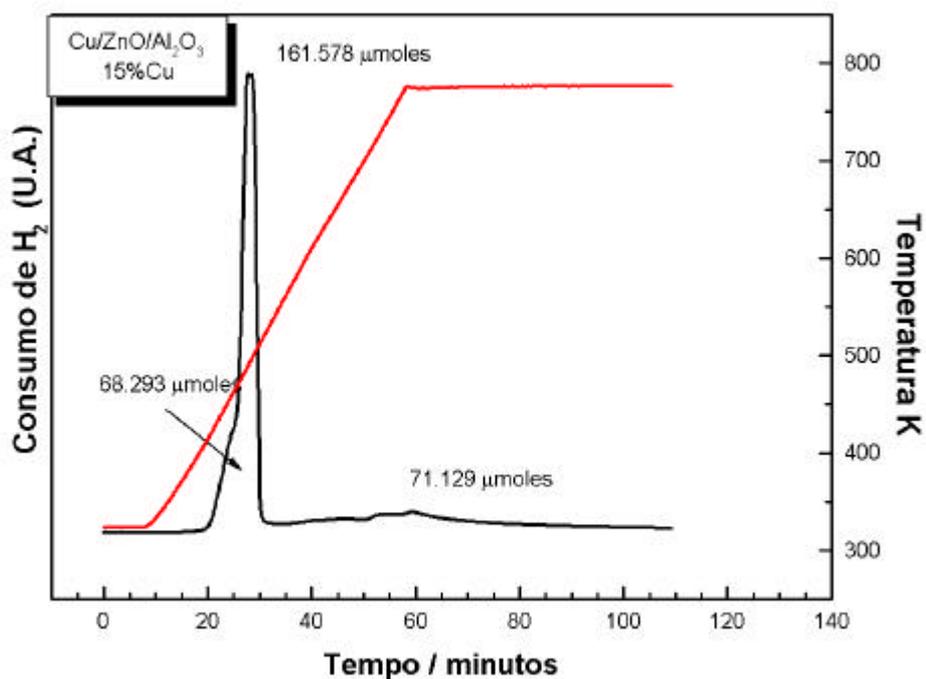


Figura C.3 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Cu).

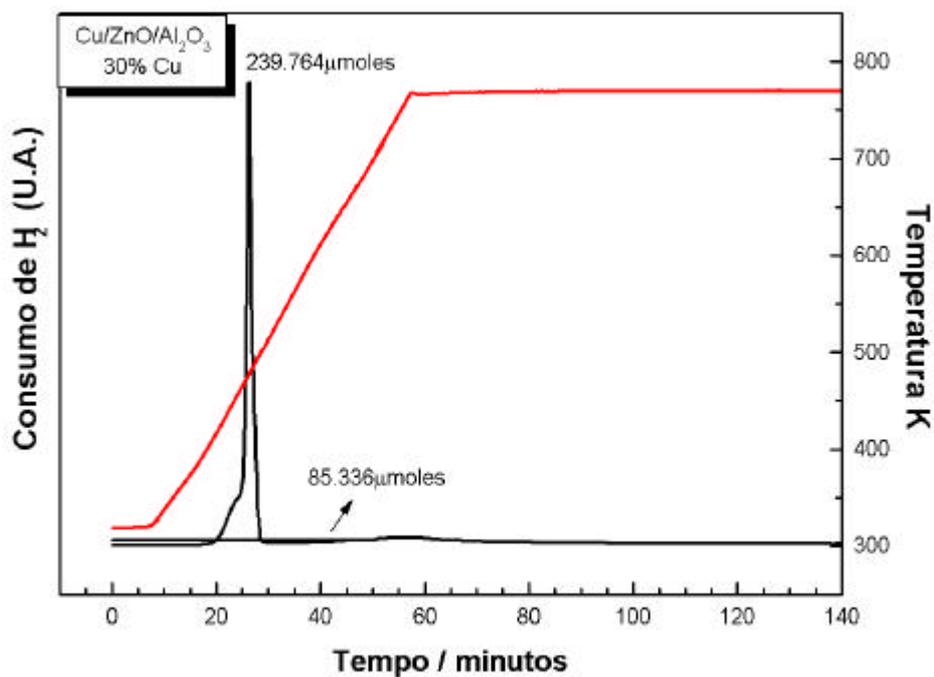


Figura C.4 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al₂O₃ (30% Cu).

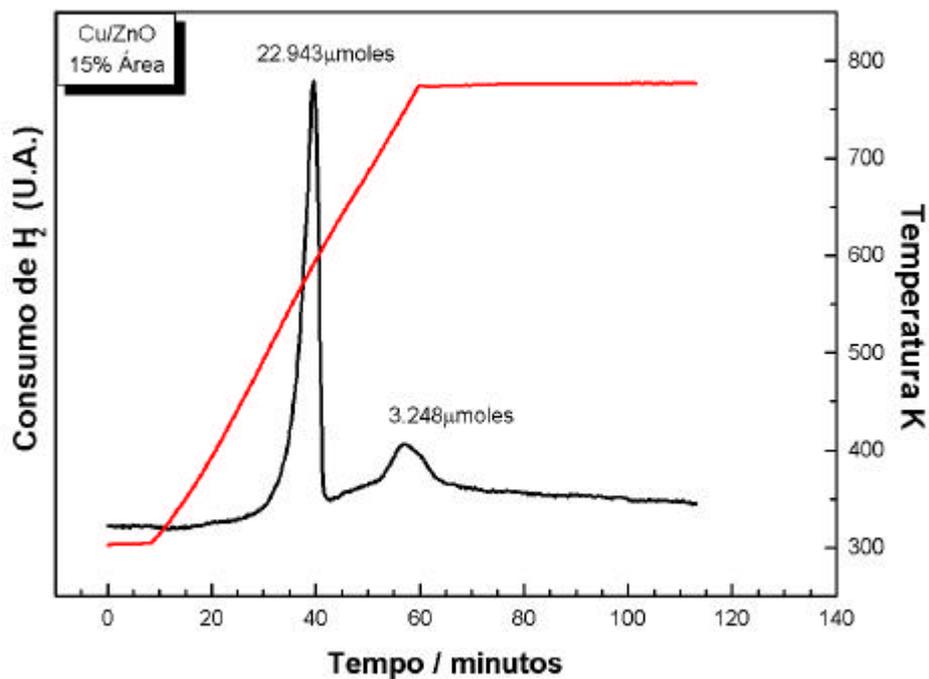


Figura C.5 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (15% Área).

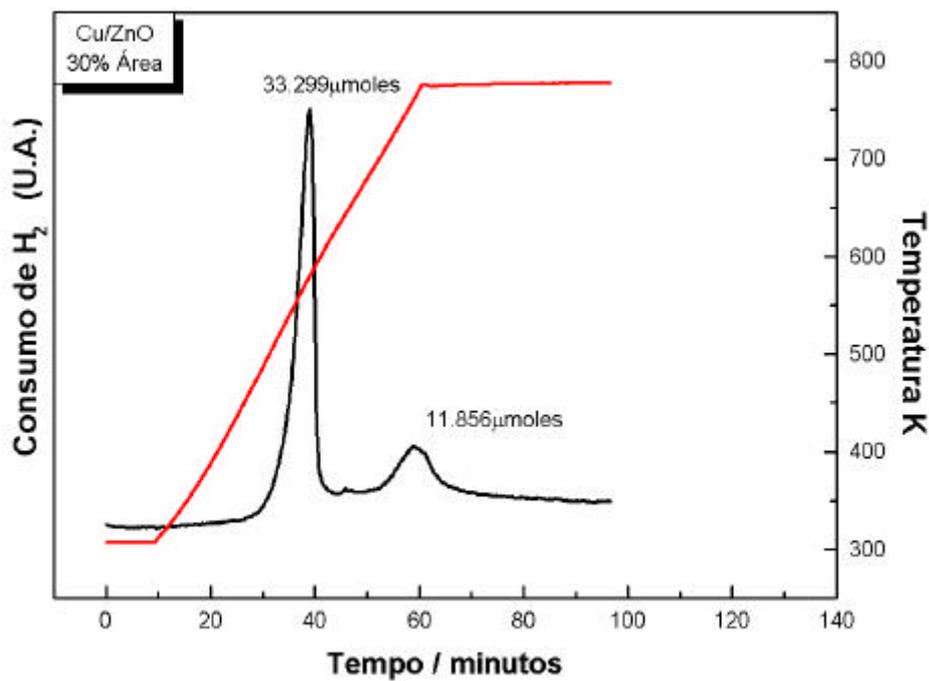


Figura C.6 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO (30% Área).

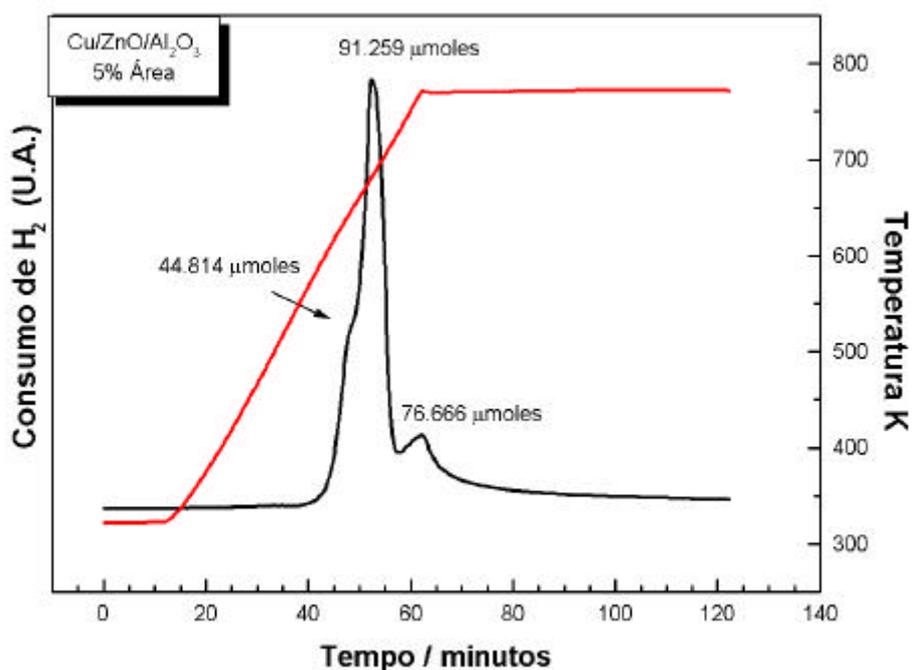


Figura C.7 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al₂O₃ (5% Área).

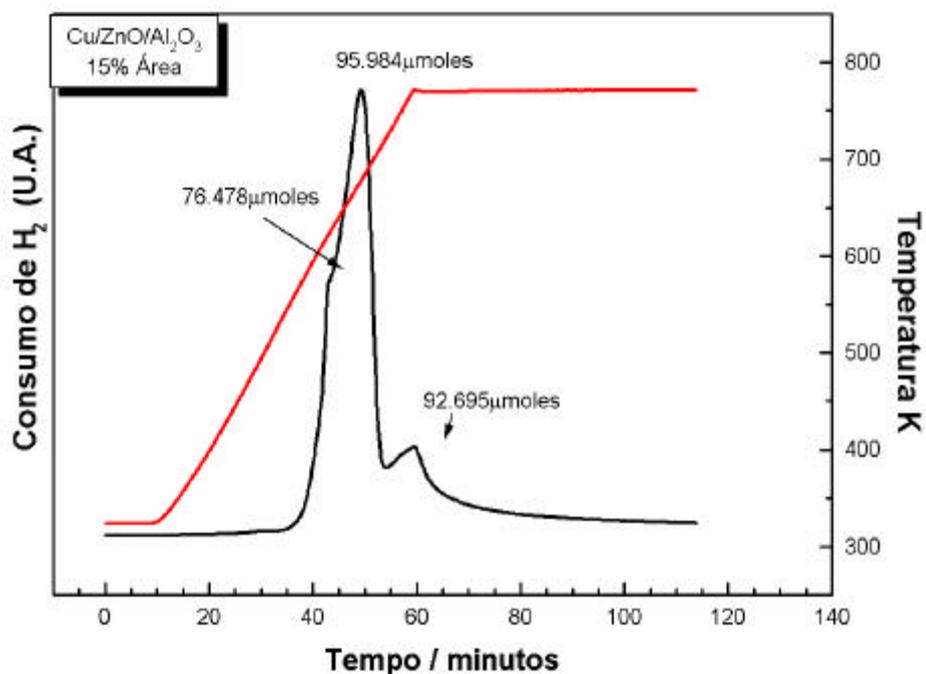


Figura C.8 – Perfil de redução por TPR de Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área).

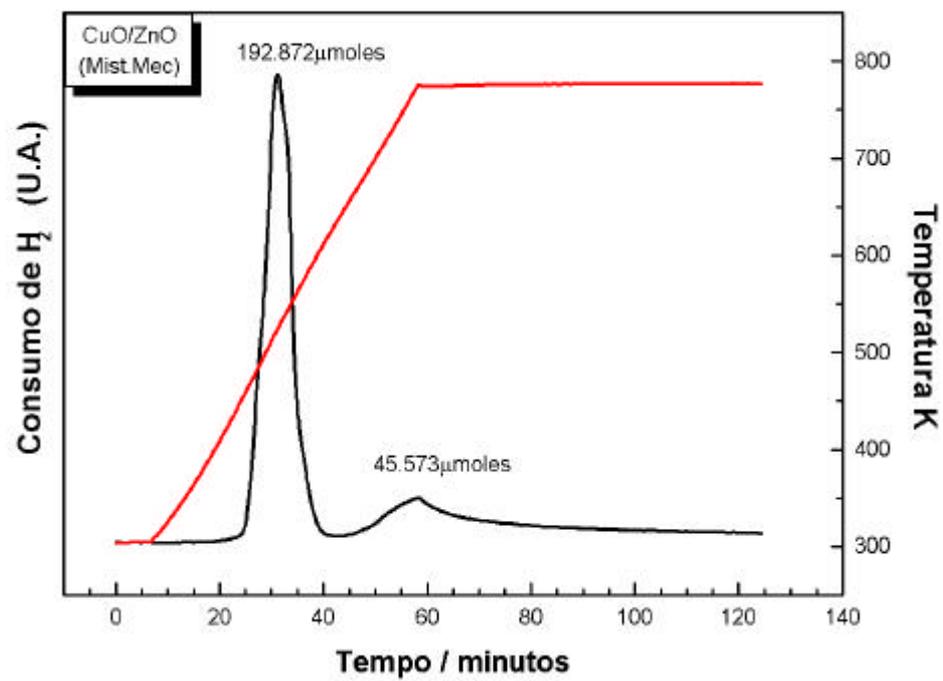


Figura C.9 – Perfil de redução por TPR de CuO/ZnO (Mist.Mec).

APÊNDICE D

Ajuste das condições de operação da unidade de teste catalítico

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

Desse modo as condições de operação estabelecidas foram:

Pressão = atmosférica

Temperatura de reação = 573K

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

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

Fluxo molar de metanol na entrada, $F_{AO} = 21,6 \text{ mmol/s}$

Massa de catalisador = 100mg

Massa de Inerte (sílica) = 400mg

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

Duração de teste = 1 h

Coleta de amostra = a cada 15 min

Para os cálculos, foram definidas as seguintes grandezas:

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

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

Consumo de metanol/gcat, $(F_{AO} - F_A) / \text{gcat}$.

Consumo de metanol/gCu, $(F_{AO} - F_A) / \text{gCu}$.

APÊNDICE E

Exemplo de cálculo do teor de cobre nos catalisadores impregnados.

Exemplo: Catalisadores impregnados em ZnO/Al₂O₃.

Nesse cálculo foi considerado que o óxido de zinco recobriu totalmente a alumina, sendo a área superficial calculada atribuída ao ZnO. Para o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15% Área)

$$\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3 \quad S_g = 130 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$15\% \text{ de área coberta} \quad \Rightarrow \quad 0,15 \times 130 = 19,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$1 \text{ átomo Cu} \text{ ----- } 1,47 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$x \quad \text{-----} \quad 19,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$x = 1,33 \times 10^{19} \text{ átomos Cu} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{1,40 \times 10^{-3} \text{ gCu}}$$

Exemplo: Catalisadores impregnados em ZnO.

Cu/ZnO (15% Área)

$$\text{ZnO} \quad S_g = 24 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$15 \text{ de área coberta} \quad 0,15 \times 24 = 3,6 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$1 \text{ átomo Cu} \text{ ----- } 1,47 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$x \quad \text{-----} \quad 3,6 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$x = 2,45 \times 10^{18} \text{ átomos Cu} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{2,62 \times 10^{-4} \text{ gCu}}$$

APÊNDICE F

Exemplo de Cálculo a partir de Análise de Redução à Temperatura Programada.

Exemplo F.1: Para o Catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃(15% Área).

Massa catalisador = 1,0772g

Cobre

$$\begin{array}{r} 6,39 \times 10^{-4} \text{gCu} \text{ ----- } 1,0000 \text{ gcat} \\ x \quad \quad \quad \text{-----} \quad 1,0772 \text{ gcat} \end{array}$$

$$x = 6,883 \times 10^{-4} \text{gCu} \Rightarrow 1,0833 \times 10^{-5} \text{mol Cu} \Rightarrow \mathbf{10,833 \mu\text{mol H}_2}$$

Zinco

$$\begin{array}{r} 3,00 \times 10^{-1} \text{gCu} \text{ ----- } 1,0000 \text{ gcat} \\ x \quad \quad \quad \text{-----} \quad 1,0772 \text{ gcat} \end{array}$$

$$x = 3,232 \times 10^{-1} \text{gCu} \Rightarrow 4,943 \times 10^{-3} \text{mol Cu} \Rightarrow \mathbf{4,943 \times 10^3 \mu\text{mol H}_2}$$

H₂ total consumido = **265,16 μmol**

$$\Rightarrow \text{Para redução total de } 100\% \text{Cu} \Rightarrow 10,833 \mu\text{mol H}_2$$

$$\text{H}_2 \text{ consumido para reduzir zinco} = 265,16 \mu\text{mol H}_2 - 10,833 \mu\text{mol H}_2$$

$$\text{H}_2 \text{ consumido para reduzir zinco} = 254,323 \mu\text{mol H}_2$$

$$\% \text{Zn reduzido} = (254,323 \mu\text{mol H}_2 / 4,943 \times 10^3 \mu\text{mol H}_2) * 100$$

$$\% \text{Zn reduzido} = \mathbf{5,16\%}$$

Exemplo F.2: Para o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (15%Cu)

Massa catalisador = 0,1393g

Cobre

1,08x10⁻¹gCu ----- 1,0000 gcat

x ----- 0,1393 gcat

$x = 0,0150 \text{ gCu} \Rightarrow 2,2670 \times 10^{-4} \text{ mol Cu} \Rightarrow \mathbf{236,7 \mu\text{mol H}_2}$

Do perfil do TPR temos:

$\mu\text{mol de H}_2 \text{ consumido} = 229,9 \mu\text{mol H}_2$

Logo

$\% \text{ redução de Cu} = (229,9 \mu\text{mol H}_2 / 236,7 \mu\text{mol H}_2) * 100$

$\% \text{ redução de Cu} = \mathbf{97,13\%}$

Zinco

6,30x10⁻¹gCu ----- 1,0000 gcat

x ----- 0,1393 gcat

$x = 0,0878 \text{ gZn} \Rightarrow 1,343 \times 10^{-3} \text{ mol Cu} \Rightarrow \mathbf{1343 \mu\text{mol H}_2}$

Do perfil do TPR temos:

$\mu\text{mol de H}_2 \text{ consumido} = 71,129 \mu\text{mol H}_2$

Logo

$\% \text{ redução de Cu} = (71,129 \mu\text{mol H}_2 / 1343 \mu\text{mol H}_2) * 100$

$\% \text{ redução de Zn} = \mathbf{5,30\%}$