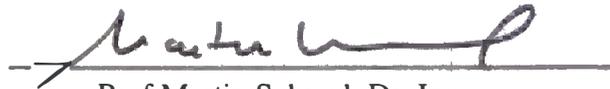


ESTUDO DA INTERAÇÃO DE COBRE COM OS SUPORTES ZnO, TiO₂ e Nb₂O₅ E EFEITOS SOBRE A REFORMA DO METANOL

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

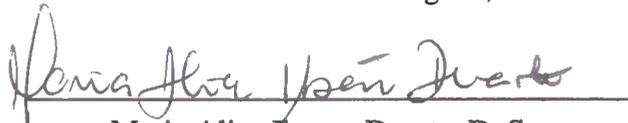


Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

(Presidente)



Profª Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.



Maria Alice Ibanez Duarte, D. Sc.



Profª Wilma de Araújo Gonzalez, D. Sc.



Prof. Flávio Faria de Moraes, PhD.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 1995

MACHADO, NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

Estudo da interação de cobre com os suportes ZnO, TiO₂ e Nb₂O₅, e efeitos sobre a reforma do metanol

[Rio de Janeiro], 1995.

ix, 176 p. , 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc. , Engenharia Química, 1995).

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Catalisadores cobre - suportados, 2. Interação metal - suporte, 3. Catalisadores Cu/ZnO, I . COPPE/UFRJ, Título (série)

Aos meus filhos, Álvaro e Clarissa

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Martin Schmal pela orientação e incentivo.

À Profa. Lídia Chaloub Dieguez, pelas discussões e auxílio na realização de caracterizações no PEQ/COPPE.

À Dra. Maria Alice Ibanez Duarte pelas análises de quimissorção e pelos artigos referentes à tese, gentilmente cedidos.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ pela oportunidade e apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do RCA/NUCAT pela ajuda nas análises de caracterização realizadas, em especial à Maria Auxiliadora S. Baldanza.

A Pedro Augusto Arroyo e Eduardo Falabella Sousa-Aguiar pelo auxílio nas análises realizadas no CENPES.

Ao Instituto de Física da UNICAMP pelas análises de XPS.

Aos colegas do DEQ/ UEM pelo apoio.

Aos colegas do Lab. de Catálise/DEQ/UEM, Valmir Calsavara e Maria Angélica S. D. Barros pela amizade.

À minha filha Clarissa Fernandes Machado pela ajuda na digitação do texto.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE COBRE COM OS SUPORTES ZnO, TiO₂ E Nb₂O₅ E EFEITOS SOBRE A REAÇÃO DE REFORMA DO METANOL

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Setembro, 1995

Orientador : Martin Schmal
Programa : Engenharia Química

Para estudar a interação cobre - óxido de zinco, catalisadores Cu/ZnO, Cu/TiO₂, Cu/Nb₂O₅ e Cu/Al₂O₃ foram analisados e comparados. TiO₂ e Nb₂O₅, foram escolhidos por possuírem propriedades geradoras de semicondutividade n, semelhantes ao ZnO. Al₂O₃ foi a alternativa para um catalisador com suporte não semicondutor. Desse modo foi possível verificar a influência do ZnO nas propriedades catalíticas do catalisador Cu/ZnO. Duas séries de catalisadores foram preparadas, por impregnação. Numa, não havia cobre suficiente para formar monocamada e a interação estaria mais exposta, catalisadores B. Noutra série havia cobre capaz de formar duas camadas sobre o suporte, a interação estaria no interior do cristalito de cobre, catalisadores A.

Pela análise de DRX foi comprovado que os catalisadores têm boa cristalinidade. As análises de TPR, XPS e DRS mostraram que a interação é formada na etapa de calcinação com formação de solução entre CuO e óxido suporte. Com a redução a interação é consolidada, ocorrendo também redução parcial do suporte. Tal redução pode ocorrer via cobre, que é reoxidado, existindo cobre não reduzido ocupando vacâncias do suporte. Isso explica a dificuldade encontrada nos testes quimissortivos, observada nesses catalisadores.

Os catalisadores foram testados na reação de reforma do metanol. Para os catalisadores Cu/Al₂O₃, onde não há formação de interação, o de baixo teor de cobre converte menos o metanol do que o de alto teor. Já nos catalisadores onde há interação, cobre - óxido suporte, os catalisadores com baixo teor são os que convertem mais. Isso mostra que os sítios ativos para a reação são obtidos através da interação, que está mais exposta nos catalisadores com baixo teor.

Os óxidos suportes puros e CuO também foram testados na reforma do metanol. Com exceção de Al₂O₃, todos convertem o metanol, sendo CuO o que apresenta maior conversão. Dentre os catalisadores testados, os Cu/ZnO são os que apresentam maior conversão, indicando que a interação Cu-ZnO é mais forte que Cu-TiO₂ e Cu-Nb₂O₅, gerando sítios mais ativos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INTERACTION STUDY OF COPPER WITH ZnO, TiO₂ AND Nb₂O₅ SUPPORTS
AND EFFECTS OVER METHANOL REFORM REACTION

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

September, 1995

Thesis supervisor : Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

To study the copper-zinc oxide interaction, Cu/ZnO, Cu/TiO₂, Cu/Nb₂O₅ and Cu/Al₂O₃ catalysts were analysed and compared. TiO₂ and Nb₂O₅ were chosen due to their n semiconductivity generating properties, similar to ZnO. On the other hand Al₂O₃ was chosen as a non-semiconductor support. In this way it was possible to verify the ZnO influence on the catalytic properties of Cu/ZnO catalysts. Two series of catalysts were prepared by impregnation. In one of them there was not copper enough to form a monolayer and the interaction would be exposed, catalysts B. In the other series there was enough copper to form two layers on the support. The interaction would be in the copper crystallite, catalysts A.

The DRX analysis proved the good crystallinity of the catalysts. TPR, XPS and DRS proved that the interaction is formed in the calcination step with CuO and support oxide solution formation. This reduction may occur through copper, which is reoxidised, there being non-reduced copper occupying vacancies on the support. This explains the difficulty in the chemisorption tests observed in these catalysts.

The catalysts were tested in the methanol reform reaction. With the Cu/Al₂O₃ catalysts where there is no interaction formation, the low copper concentration convert less methanol than the high concentration ones. In the catalysts where the copper-support oxide interaction exists, the catalysts with low concentration are the ones which convert more. This shows that the active sites for the reaction are obtained through the interaction, which is more exposed in the catalysts with low concentration.

The pure support oxides and CuO were also tested in the methanol reform reaction. Except Al₂O₃, all of them convert the methanol. The CuO presents the bigger conversion. Among the catalysts tested, Cu/ZnO are the ones that have the biggest conversion, showing that Cu-ZnO interaction is stronger than Cu-TiO₂ and Cu-Nb₂O₅, producing more active sites.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| II.1 - O Catalisador Cu-ZnO | 3 |
| II.1.1 - O estado de Redução do Cobre / Cobre puro como catalisador. | 4 |
| II.1.2 - Óxido de Zinco Como Catalisador. | 11 |
| II.1.3 - Variações no Sistema de Cobre-Zinco. | 15 |
| II.1.3.1 - Catalisadores de Cobre com Diferentes Suportes. | 15 |
| II.1.3.2 - Substituição de Cobre por Outros Metais. | 20 |
| II.1.3.3 - Sistemas Ternários Cu-Zn-M..... | 22 |
| II.2 - Fundamentos de Interação e Interações Me-ZnO, Me-TiO ₂ e Me-Nb ₂ O ₅ | 25 |
| II.2.1 - Fundamentos de Semicondutividade e sua Relação com a Catálise..... | 26 |
| II.2.2 - Interação Metal-Óxido Metálico..... | 29 |
| II.2.3 - Interação Cu-ZnO | 32 |
| II.2.4 - Interação Metal-Nb ₂ O ₅ e Metal-TiO ₂ | 36 |
| II.2.5 - Área Metálica e a Interação Metal-Suporte. | 41 |
| II.3 - Preparação dos Catalisadores. | 46 |
| II.3.1 - Preparação/Tratamento dos Suportes. | 47 |
| II.3.2 - Impregnação de Cobre..... | 48 |
| II.3.3 - Redução dos Catalisadores Cu/ZnO..... | 49 |
| II.4 - Caracterização dos Catalisadores. | 53 |
| II.4.1 - Determinação da Área Metálica. | 53 |
| II.4.2 - Espectroscopia de Reflectância Difusa..... | 59 |
| II.4.3 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio-X (XPS). | 62 |
| II.4.4 - Redução à Temperatura Programada..... | 65 |
| II.5 - Reações com Catalisadores Cu-ZnO..... | 67 |
| II.5.1 - Reação de Síntese do Metanol..... | 68 |
| II.5.2 - Reação Shift Gás D'Água. | 71 |

| | |
|--|-----|
| II.5.3 - Reação de Reforma do Metanol | 73 |
| CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS | 77 |
| III.1 - Preparação de Catalisadores | 77 |
| III.1.1 - Tratamento térmico dos Óxidos | 77 |
| III.1.2 - Preparo do Óxido de Zinco | 78 |
| III.1.3 - Preparo de Óxido de Cobre | 78 |
| III.1.4 - Impregnação do Cobre nos Óxidos | 78 |
| III.2 - Análises de Caracterização | 79 |
| III.2.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica | 79 |
| III.2.2 - Área Superficial Específica | 80 |
| III.2.3 - Distribuição de Tamanho e Volume de Poros..... | 80 |
| III.2.4 - Difração de Raios X | 80 |
| III.2.5 - Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)..... | 81 |
| III.2.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio X (XPS/ESCA)..... | 83 |
| III.2.7 - Redução à Temperatura Programada (TPR) | 83 |
| III.2.8 - Medidas Quimissortivas/Área Metálica | 85 |
| III.2.8.1 - Quimissorção de CO/O ₂ | 85 |
| III.2.8.2 - Decomposição Quimissortiva do N ₂ O | 85 |
| III.2.8.3 - Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de H ₂ | 86 |
| III.3 - Teste Catalítico | 86 |
| III.3.1 - Descrição da Unidade..... | 86 |
| III.3.2 - Procedimento Experimental | 88 |
| III.3.2.1 - Ativação do catalisador..... | 88 |
| III.3.2.2 - Procedimento durante a Reação..... | 88 |
| III.3.3 - Ajuste das Condições de Operações..... | 89 |
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS | 92 |
| IV.1 - Composição Química | 92 |
| IV.2 - Área Superficial Específica | 93 |
| IV.3 - Porosimetria de Mercúrio | 93 |
| IV.4 - Difração de Raios X | 97 |
| IV.5 - Redução à Temperatura Programada | 104 |

| | |
|---|------------|
| IV.6 - Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) | 108 |
| IV.7 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio X (XPS) | 120 |
| IV.8 Medidas Quimissortivas | 126 |
| IV.8.1 - Quimissorção de O ₂ e CO | 126 |
| IV.8.2 - Decomposição Quimissortiva do N ₂ O | 128 |
| IV.8.3 - Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de H ₂ | 128 |
| IV.9 - Teste Catalítico | 129 |
| CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 132 |
| V.1 - Propriedades Texturais..... | 132 |
| V.2 - Redução à Temperatura Programada | 134 |
| V.3 - Espectroscopia de Reflectância Difusa | 137 |
| V.4 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio X..... | 141 |
| V.5 - Medidas Quimissortivas | 144 |
| V.6 - Teste Catalítico | 145 |
| V.7 - Influência dos óxidos suportes na atividade catalítica..... | 146 |
| CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES | 149 |
| CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 151 |
| APÊNDICE A | 163 |
| APÊNDICE B | 165 |
| APÊNDICE C | 167 |
| APÊNDICE D | 168 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde o início da operação da primeira planta industrial de síntese de metanol até os dias de hoje, já se passaram mais de 70 anos (115). Nesse tempo o catalisador evoluiu de ZnO - Cr₂O₃ (ou cromato de zinco) até a versão atual, Cu/ZnO/Al₂O₃. Cujas consequências foram passar-se de condições drásticas de trabalho (250 - 350bar e (593 - 723K), para condições muito mais brandas atualmente, ou seja: 45 - 100bar e 473 - 573K. A mistura reagente agora contém CO₂ além de CO e H₂, únicos reagentes até bem pouco tempo.

Em função da importância econômica do metanol muito ainda se estuda sobre o assunto, desde a composição da mistura reagente até o catalisador, passando pela cinética da reação. Entretanto o assunto não está esgotado, pois ainda existem pontos contraditórios como: concentração e estados de oxidação dos componentes superficiais; sítio da reação e intermediário ativo da reação.

A importância da síntese do metanol no mundo desenvolvido deve-se ao seu potencial energético, para a síntese da gasolina ou então utilizado diretamente como combustível automotivo, como o etanol.

Industrialmente a reforma do metanol e a reação shift gás d'água (produção de H₂) também utilizam o mesmo catalisador de síntese do metanol. São reações também utilizadas no estudo de catalisadores comuns pois passam pelo mesmo intermediário ativo (43, 61, 105).

Considerado um óxido de pouca atividade catalítica, segundo padrões de atividade (46, 47), o óxido de zinco tem seu desempenho melhorado quando associado com o óxido de cobre. Klier em sua revisão sobre a síntese do metanol (77), ressalta esse fato curioso observado por diversos pesquisadores.

Estudos sobre catalisadores à base de ZnO foram realizados (19, 32), relacionando sua atividade com as propriedades físicas e químicas e a alteração delas em função da presença de diferentes compostos com ZnO (11). O mais comum é o óxido de cobre que é reduzido a Cu⁰ (podendo sofrer redução parcial) antes de entrar em contato com os reagentes (119, 141) ou na fase inicial da reação, pelos gases redutores formados (7, 82), no caso da reforma, ou introduzidos como matéria-prima na síntese do metanol.

Alguns autores (2, 33, 140) apontam as vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de zinco como responsáveis pela sua atividade, que aumenta na presença de cobre. Estudos realizados por Kobayashi et al. (80) comprovaram a boa atividade de óxidos semi-condutores tipo n, em combinação com o cobre, em oposição à baixa atividade para os de tipo p.

Whenzhao et al. (145) utilizaram Pt/ZnO em reação shift gás d'água e compararam esses resultados com os obtidos quando catalisadores Pt/TiO₂ foram utilizados, pelo fato de ambos os óxidos possuírem propriedades semicondutoras análogas, isto é, as estruturas de suas bandas de valência serem parecidas. Klier (77) aponta algumas propriedades de óxidos semicondutores tipo n como responsáveis pelas propriedades do ZnO.

O objetivo desse trabalho foi estudar o grau de interação do óxido de cobre, ou cobre em diferentes estados de oxidação, com o óxido de zinco, comparativamente com óxidos que apresentem propriedades semelhantes e demonstrar sua atividade na reforma do metanol. Foram escolhidos pentóxido de nióbio e dióxido de titânio como alternativas ao uso de óxido de zinco, que é característica de semicondutividade do tipo n. Esses óxidos também possuem algumas propriedades relevantes à semicondutividade como largura da zona proibida (distância entre as bandas de valência e condução), distância MeO e eletronegatividade com valores próximos entre si (83). Alumina também foi utilizada como suporte para o cobre com o objetivo de se verificar a atividade do cobre em suporte inerte. Também foram estudados isoladamente CuO, ZnO, Nb₂O₅ e TiO₂.

Esses catalisadores na sua forma oxidada foram caracterizados por absorção atômica, DRX, XPS, TPR e DRS, basicamente. Para o teste catalítico foi escolhida a reação de reforma do metanol, que é reversa à síntese quando CO₂ é o reagente, por ser mais simples e utilizar industrialmente o mesmo catalisador da síntese do metanol.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - O Catalisador Cu-ZnO

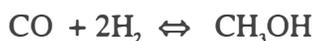
Nas últimas duas décadas houve um grande número de publicações sobre o catalisador Cu-ZnO e suas variações. Isto porque sua principal utilização industrial é a síntese do metanol e também com o desenvolvimento do catalisador resultou num processo mais econômico. Nos últimos anos houve redução drástica na pressão de trabalho. Desse modo, estudar o comportamento do catalisador e sugerir variações que melhorem o seu desempenho, poderá gerar alterações no processo industrial ainda em evolução.

No momento, a forma ternária do catalisador Cu-ZnO-Al₂O₃, é a mais utilizada industrialmente. Este catalisador também é utilizado para reforma do metanol, visando a produção de H₂.

A reação de reforma do metanol é interessante pois admite-se que passa pelo mesmo intermediário da reação de síntese, utilizando assim os mesmos sítios ativos. É reversa à síntese se essa for considerada como sendo a hidrogenação do dióxido de carbono:



ou então, o somatório da síntese do metanol, se hidrogenação de CO, com a reação shift gás d'água:



Devido ao desempenho peculiar do catalisador frente à essas reações, pois sabe-se ser necessário o conjunto Cu-ZnO para que as reações já citadas ocorram a níveis satisfatórios, a interação entre cobre e óxido de zinco é sempre o tema central dos estudos, com conclusões muitas vezes contraditórias entre si. Esta interação torna o

catalisador útil em estudos que se baseiam no esclarecimento das interações metal-suporte. É interessante também notar, um fato observado por diversos autores, que cobre e óxido de zinco separadamente têm relativamente baixa atividade, enquanto que a mistura de cobre e óxido de zinco aumenta consideravelmente o rendimento.

II.1.1 - O estado de Redução do Cobre / Cobre puro como catalisador.

Há uma grande divergência em estudos sobre Cu-ZnO quanto ao estado de oxidação do cobre no catalisador. A primeira idéia é que o cobre seja reduzido a cobre zero que é conseguido pela redução do catalisador. Alguns autores utilizam a fase inicial da reação para realizar a redução. No caso da reforma do metanol, autores como Amphlett et al. (7) e Kobayashi et al. (81) admitem que o fluxo dos reagentes reduz o catalisador pelo H₂ formado. Isto é indicação de que a fase oxidada tem alguma atividade. No entanto, a redução mais comum é mesmo via H₂, puro ou diluído em N₂. Na ativação o cobre é reduzido a cobre metálico. Essa é a hipótese mais comum que nem sempre é confirmada.

Chauvin et al. (32) estudaram o comportamento do catalisador Cu/ZnAl₂O₄, entre outros, no estado reduzido e não reduzido, analisando a adsorção do metanol via espectroscopia do infravermelho e dessorção à temperatura programada. Para o catalisador não reduzido, não foi detectada adsorção sobre o cobre, mas de espécie metoxi sobre ZnAl₂O₄. Nesse sentido foi concluído que a presença de cobre diminui a estabilidade da espécie metoxi adsorvida sobre ZnAl₂O₄. Já com o catalisador reduzido houve adsorção de metanol sobre cobre e dessorção sob a forma de formaldeído. Foi verificada que pelo menos uma parte da espécie formato sobre cobre foi formada com participação de oxigênio da superfície. Isto implica que não houve redução total de cobre. Foi proposto então o seguinte mecanismo: (a) adsorção de metanol sobre cobre metálico; (b) desidrogenação como formaldeído sobre cobre metálico, esta etapa não é possível sobre amostra completamente oxidada, já que formaldeído teria sua formação inibida; (c) adsorção de formaldeído sobre sítio de oxigênio residual da superfície de cobre.

Pan et al. (98) concluem que o cobre se apresenta sob a forma de cobre metálico e que a função especial do óxido de zinco, daí ser suporte usual do cobre na reações de síntese do metanol, seria sua habilidade em coprecipitar com o cobre para formar compostos precursores mistos que ao serem calcinados e reduzidos produziram cobre altamente disperso e estável.

Sengupta et al. (120) estudaram a composição dos precursores resultantes da coprecipitação e verificaram que zinco e cobre formam compostos mistos, que após a calcinação produzem óxido de zinco e cobre altamente dispersos. A redução dos óxidos produz óxido de zinco e cobre metálico com predominância de superfícies planas (111), isso quando o precipitante é o hidróxido de amônio. Nesse caso, não ocorre a reação shift gás d'água utilizada como teste. Se o precipitante for bicarbonato de amônio a

calcinação e redução resulta na formação de um sistema de três componentes: óxido de zinco, cobre metálico e íons Cu^1 dissolvidos em óxido de zinco. A reação shift ocorre principalmente pela redução - oxidação alternada de cobre metálico e em menor extensão sobre sítios Cu^+O^{-2} na matriz de óxido de zinco.

Bridgwater et al. (21) realizaram uma análise comparativa entre catalisadores Cu-Zn-Raney e Cu-ZnO- Al_2O_3 comercial, com o objetivo de verificar se catalisadores preparados por métodos completamente diferentes possuem mesmo sítio ativo, uma vez que resultados prévios dos autores demonstraram que a atividade de catalisadores Cu-Zn-Raney é semelhante a do catalisador comercial comumente usado. O catalisador Cu-Zn-Raney foi preparado pela lixiviação, com solução de NaOH, de liga com 39% Al, 43% Cu e 18% Zn, em peso, que resultou no catalisador com baixos teores de alumínio. Já o catalisador comercial é preparado por coprecipitação.

As principais características dos catalisadores analisados estão na Tabela (II.1). Apesar das baixas áreas superficiais e metálicas do catalisador Raney em relação ao comercial, sua densidade bulk compensa, desse modo em um mesmo volume há aproximadamente a mesma área metálica para os dois catalisadores. Foi verificado que a taxa de produção de metanol por área metálica é aproximadamente igual para os dois catalisadores, tendo mesmo comportamento frente a variações na composição dos reagentes, temperatura, etc.

Tabela II.1 - Propriedades Químicas e Físicas de Catalisadores Cu-Zn: Raney e C79-4*.

| Catalisador | Teor Metálico ** (% em peso) | | | Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | | Densidade Bulk (g cm^{-3}) |
|-------------|---------------------------------|------|------|--|-------|--|
| | Al | Cu | Zn | BET | Cobre | |
| Raney | 5,5 | 86,2 | 9,0 | 33,8 | 22,7 | 1,42 |
| C79-4 | 4,1 | 72,8 | 23,1 | 78,4 | 46,1 | 0,74 |

* Transcrito de Bridgwater et al. (21).

** Normalizado para excluir oxigênio em C79-4.

Houve também testes com catalisadores Cu-Raney, onde os autores encontraram alguma atividade, só que bem baixa quando comparada com Cu-Zn-Raney. Os autores não detectaram alterações no estado de oxidação do cobre, mas concluíram que a similaridade no desempenho dos catalisadores Cu-Zn-Raney e Cu-ZnO- Al_2O_3 comercial frente à reação de síntese do metanol deve-se ao mesmo tipo de sítio ativo, que é gerado

devido à interface Cu-ZnO presente nos dois tipos de catalisadores. A necessidade de ZnO é explicada por produzir modificação eletrônica do cobre, sem maiores detalhes.

Klier e colaboradores são os principais defensores da hipótese de ocorrência de Cu^I e sua estreita relação com a atividade do catalisador Cu-ZnO. Em um dos artigos, Herman, Klier, et al. (59) estudaram diversos catalisadores Cu-ZnO- M_2O_3 (M = Al ou Cr), em duas séries. Numa série foram utilizados catalisadores Cu-ZnO, com composição entre 0/100 a 100/0. Esses catalisadores foram preparados por precipitação com Na_2CO_3 a partir de solução de nitrato. O precipitado foi identificado como um composto misto. Após calcinação e redução o produto obtido não é uma simples mistura. Os resultados de XPS (espectroscopia fotoeletrônica do raio-X) indicaram a presença de Cu^I nos interstícios dos cristais de óxido de zinco. Apesar do ZnO possuir sua estrutura cristalina normal, sua transição óptica da banda de valência para a de condução foi fortemente modificada pela presença de cobre obtido pela redução da mistura de óxidos, que não foi completada a cobre metálico. Pelas condições isoelétricas entre Zn^{+2} e Cu^+ é proposta uma estrutura onde esses íons se alternam, na qual os autores explicam o mecanismo de síntese do metanol.

A Figura (II-1) apresenta esquema explicativo.

Foram também testados catalisadores com presença adicional de Al_2O_3 ou Cr_2O_3 , ou seja Cu/ZnO/ M_2O_3 , que no entanto apresentaram rendimentos menores que alguns catalisadores da série anterior (30/70/0 apresentou o melhor rendimento). Este resultado está em oposição com outros trabalhos onde os melhores resultados ocorrem quando Al_2O_3 está presente. A atividade nula dos catalisadores 100% Cu e 100% ZnO também está em desacordo com outros autores, pois sempre é detectada alguma conversão, embora baixa em relação aos sistemas mistos.

Na segunda parte desse artigo Metha et al. (88) utilizaram microscopia eletrônica em catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZnO/ Cr_2O_3 para caracterizar a dispersão de CuO, ZnO e Cr_2O_3 em catalisadores calcinados e Cu metálico, ZnO e Cr_2O_3 em catalisadores reduzidos e usados. Ficou evidente a presença de cobre formando uma estrutura com ZnO. À uma solução Cu^I -ZnO formada tanto em catalisadores binários ou ternários foi atribuída a atividade.

Nesses artigos a atividade não foi relacionada com a área metálica, que sequer foi determinada. Já em outro trabalho (99) a área metálica é a principal caracterização analisada. Foram estudadas adsorção reversível e irreversível de O_2 e CO a 78 e 293K, respectivamente, em catalisadores Cu/ZnO, com composição variando de 0/100 a 100/0. A adsorção reversível do CO a 293K mostrou boa linearidade com a adsorção irreversível de O_2 a 78K, indicando que os mesmos sítios são utilizados. A quantidade de CO irreversível é zero, tanto para catalisador 0/100 como 100/0, sendo maior do que zero no intervalo. A área metálica do cobre cristalino nestes catalisadores bifásicos foi calculada a partir da adsorção irreversível específica de O_2 sobre cobre puro, tendo uma estequiometria de Cu:O = 2:1. Valores de tamanho do cristalito assim determinados foram semelhantes aos obtidos via alargamento da banda de difração de raios-X.

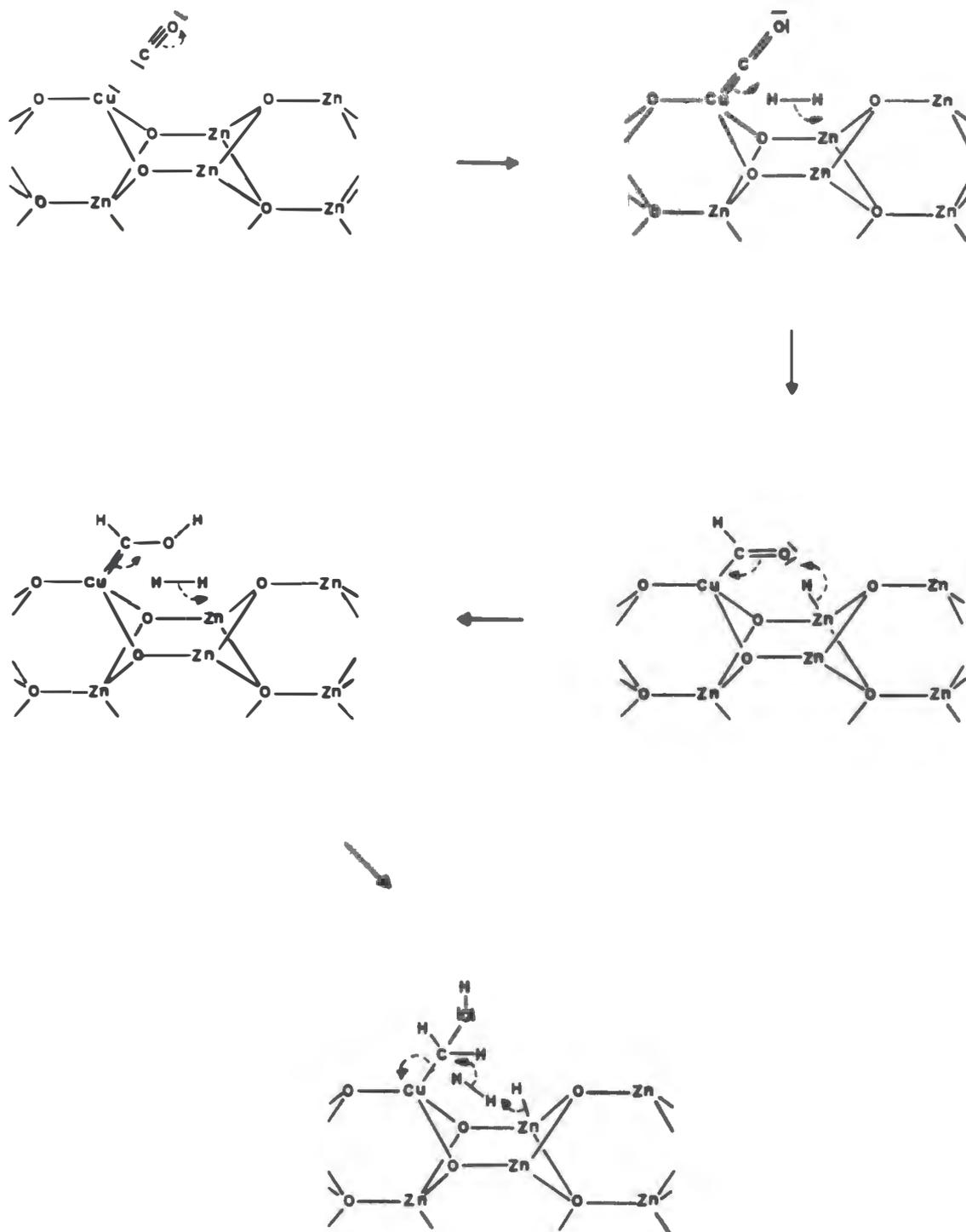


Figura II.1 - Estrutura do catalisador e mecanismo da reação de síntese do metanol, proposto por Klier (59).

Robinson e Mol (113) contestaram a hipótese de que íons Cu^I dissolvidos em ZnO seriam os sítios ativos. Sua conclusão é baseada na correlação entre a área metálica de cobre e a atividade na síntese do metanol de dezoito catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, com teor de cobre e ZnO variáveis. Foi determinada a área metálica do cobre usando N_2O em catalisadores antes e após a reação. Houve redução de área metálica que os autores atribuíram à sinterização do cobre. A presença de ZnO é atribuída à uma proteção para evitar a sinterização.

A presença CO_2 influenciou na atividade catalítica, que varia com a composição do catalisador, apesar de uma correlação com o teor de zinco não ser observada. Segundo os autores isso pode ser interpretado como um argumento contra a hipótese que propõe Cu^I/ZnO como sítios ativos, porque ZnO estabilizaria Cu^I . Estes argumentos não estão bem fundamentados, pois não há uma correlação entre área metálica e a taxa de conversão do metanol.

Salmi e Hakkarainen (116) realizaram estudos cinéticos de reação shift gás d'água usando o catalisador comercial $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, ICI 52-1. O catalisador foi submetido a três diferentes tipos de pré-tratamento antes do início da reação shift: pré-tratamento com N_2 puro; pré-adsorção de água (em corrente de N_2) e pré-adsorção de mistura H_2 e H_2O (em corrente de N_2). A seguir é feita a alimentação em fluxo constante de CO e H_2O . Amostras do catalisador sem uso e usado foram submetidas a análise de XPS. Foi observado um enriquecimento do teor de zinco na superfície do catalisador, após seu uso como pode ser verificado na Tabela (II.2). Ambos os espectros têm pico satélite a 942 eV, indicando que a maior parte do cobre está presente como Cu^{II} . Na superfície do catalisador usado a quantidade de Cu^I aumenta, como pode ser visto pela mudança do pico principal na Figura (II.2). Por acreditarem ser a ocorrência de Cu^I devido ao contato do catalisador com a atmosfera, ocasionando a oxidação do Cu^0 , também presente, não foram quantificadas as espécies de cobre. Não houve preocupação em explicar o enriquecimento superficial de zinco.

Tabela II.2* - Análise XPS de Superfícies Catalíticas frescas e usadas.

| Catalisador | Concentração (% atômica) ** | | | Zn/Cu |
|-------------|-----------------------------|-------|-------|-------|
| | Cu | Zn | O | |
| Fresco | 9,84 | 17,41 | 72,73 | 1,76 |
| Usado | 7,13 | 23,54 | 69,31 | 3,29 |

* Transcrito de Salmi and Hakkarainer (116)

** A soma das percentagens atômicas são normalizadas para 100%.

Doesburg et al. (45) estudaram os precursores de catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, preparados por coprecipitação com diferentes composições. Através de análises como difração de raio-X, os diferentes compostos foram identificados. Os autores, baseados nos testes de síntese do metanol realizados, concluíram que a função do ZnO no catalisador seria proporcionar a formação de cobre metálico altamente disperso após

redução, este sim responsável pela reação de síntese do metanol. No entanto, a atividade dos catalisadores não tem relação direta com o tamanho da partícula de cobre. Os valores da atividade giram em torno de $0,006 \text{ g CH}_3\text{OH} \cdot \text{m}^{-2}\text{Cu} \cdot \text{h}^{-1}$, independente da dispersão, como pode ser visto na Figura (II.3).

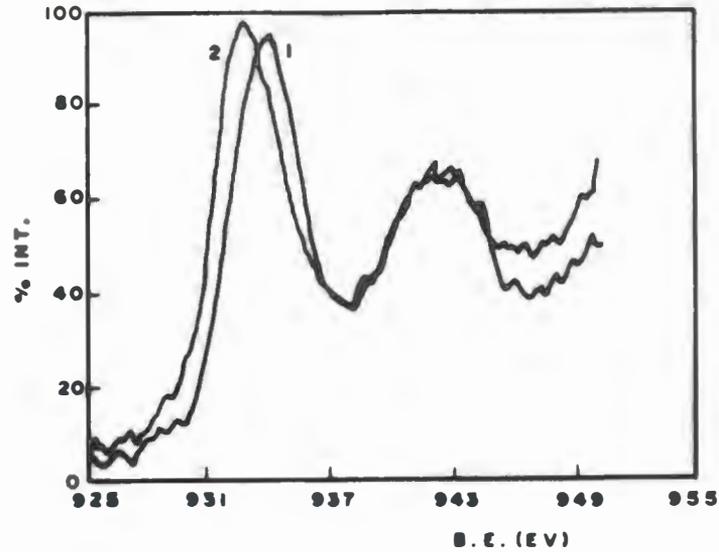


Figura II.2 - Pico $\text{Cu } 2p_{3/2}$ do catalisador fresco (1) e usado (2), Salmi e Hakkarainen (116).

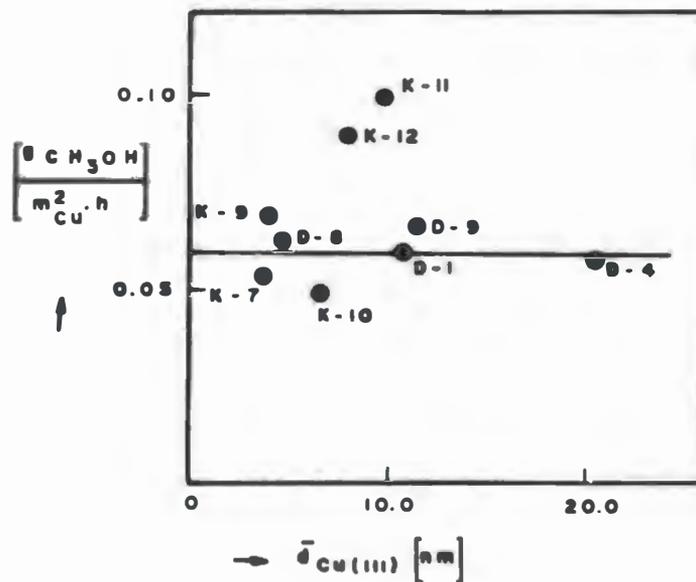


Figura II.3 - Taxa de produção inicial de metanol por m^2 de superfície livre de cobre como função do tamanho médio da partícula, Doesburg et al. (45).

Para verificar se a espécie Cu^I , presente na superfície de catalisadores Cu/ZnO era responsável pela atividade catalítica, Amara et al. (3, 4) prepararam catalisadores onde foi garantida a redução parcial do Cu^{II} . Foi utilizado H_2 em redução foto assistida. Cobre nos diferentes estados de oxidação possíveis foi devidamente identificado através de análises de espectroscopia fotoeletrônica do raio X (XPS) e de elétron Auger (AES). O espectro XPS do nível $\text{Cu}2p_{3/2}$ do precursor (Cu^{II}) do catalisador Cu/ZnO apresenta energia de ligação (BE) igual a 935,6 eV e largura a meia altura (ΔBE) igual a 5,2 eV, para o pico principal. Dois picos satélites são observados. Após 30 min. no espectrômetro a amostra sofre fotorredução produzindo Cu^I , que é identificado pela mudança do pico principal no espectro de XPS, passando para BE = 933,4 eV e ΔBE = 3,6 eV, com quase total desaparecimento dos picos satélites. Os resultados de XPS praticamente não são alterados para diferentes teores de cobre no catalisador.

A análise do espectro Auger revela diferenças para catalisadores com diferentes teores de cobre. Amostra com alto teor de cobre (9% em peso de Cu) apresenta após redução três máximos. O primeiro com energia cinética Auger (KE) igual a 905 eV, correspondendo ao Cu^{II} que não foi reduzido; o segundo, KE = 909,5 eV, corresponde ao Cu^I , redução parcial e o terceiro máximo, KE = 913 eV, corresponde a Cu^0 , redução total. Para catalisadores com baixo teor de cobre (1,3% em peso de Cu) ocorre apenas um máximo em KE = 909,5 eV. Os autores consideram necessário o contato entre Cu^{II} ligado à Zn insaturado na superfície para produzir somente Cu^I na redução. Com altos teores (para o caso de área de ZnO igual a 9 m^2/g) há multicamada de cobre, podendo ocorrer redução total (Cu^0) ou não ocorrer redução (Cu^{II}). O óxido de zinco estabilizaria a espécie Cu^I , impedindo a continuação da redução.

Seus resultados (melhor seletividade em CH_3OH para catalisador com Cu todo fotorreduzido a Cu^I), os levaram a modelo de reação semelhante ao de Herman et al. (59), apresentado na Figura (II.1).

Petrini et al. (103) prepararam catalisadores Cu-Zn e Cu-Zn-Al em diferentes composições e verificaram seu desempenho na reação shift a baixa temperatura. Análise de XPS das amostras calcinadas mostrou que não há variação da razão Cu/Zn superficial e bulk para todos os catalisadores. Não foi encontrado evidência de dissolução de CuO em ZnO, em análises de DRX em amostras calcinadas. Análise de TPR indicou completa redução do Cu^{II} a Cu^0 e o perfil apresentou um único pico, sem redução intermediária. Em função dos resultados os autores descartam a presença de Cu^I no catalisador reduzido e consideram que a taxa de reação é função da área metálica somente.

Com base na hipótese de que a primeira etapa da síntese do metanol é a oxidação de CO a CO_2 e para isso contribuiria oxigênio superficial que estaria associado ao cobre parcialmente oxidado, Jernigan e Somorjai (70) estudaram a oxidação de CO em três diferentes estados de oxidação do cobre: cobre metálico, óxido de cobre (I) e óxido de cobre (II). A reação ocorreu em superfície de cobre depositado em lâmina de aço inox recoberta com grafite, onde mistura CO/O_2 em diferentes composições fluía ciclicamente. Essa superfície era transportada para câmara de alto vácuo sem contato com o ambiente e analisada por XPS. A estabilidade de um dado estado de oxidação do

cobre nas condições de reação é uma função da força oxidante, ou seja, da reação CO/O_2 : cobre metálico, Cu_2O e CuO foram estáveis a razões de 97/3, 90/10 e 66/33, respectivamente. Análise de XPS do catalisador Cu metálico antes da reação e após a reação em tempos crescentes, indicou oxidação superficial, passando de Cu^0 para Cu^I e finalmente a Cu^{II} . Há também a observação de que para oxidar CO é gasto inicialmente oxigênio gasoso, para então consumir o superficial, promovendo-se assim a redução do cobre. Isto torna possível a hipótese de oxi-redução de cobre superficial durante a síntese do metanol.

Apesar da grande divergência entre os diferentes trabalhos analisados a presença de Cu^I para boa atividade do catalisador ou a evidência de sua ocorrência parece ser mais fundamentada. No entanto a área metálica determinada em muitos catalisadores por diferentes autores parece indicar a existência de ambos, Cu^0 e Cu^I , na superfície catalítica, participando da reação.

II.1.2 - Óxido de Zinco Como Catalisador.

O estudo de óxido de zinco puro pode servir de base para compreensão de sua participação, como componente do catalisador Cu/ZnO , nas reações de síntese ou reforma do metanol e da reação shift gás d'água. Alguns autores se preocupam em entender sua capacidade de adsorção de espécies normalmente presente nessas reações. Griffin e Yates (54) verificaram a capacidade do óxido de zinco quimissorver H_2 , ao estudarem-no por espectroscopia do infravermelho (IR) e por dessorção à temperatura programada (TPD). A quimissorção é dissociativa, formando ligações Zn-H e O-H, verificadas por espectro de infravermelho de adsorção reversível de H_2 em ZnO (300K). No espectro da amostra que sofreu adsorção de H_2 , comparativamente com a amostra pura, aparecem picos de absorção, $\nu_{\text{OH}} = 3490 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{ZnH}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$. Já na análise de TPD foi evidenciada a adsorção de H_2 em três diferentes regiões, representados por picos no gráfico. O pico principal ocorre desde 250K para $P_{\text{H}_2} = 0,04 \text{ Torr}$ até 255K para $P_{\text{H}_2} = 400 \text{ Torr}$. Os picos menores só aparecem em $p\text{H}_2 \geq 0,4 \text{ Torr}$. Um deles em torno de 170K e outro em 300K.

Em outro artigo Griffin e Yates (55) estudaram a adsorção de isótopos de hidrogênio (H_2 e D_2) com o objetivo de verificar o tipo de superfície ZnO onde ocorre preferencialmente a adsorção de H_2 . Através da variação ocorrida nos espectros de infravermelho de amostras adsorvidas, em função da variação da composição do gás (H_2 + D_2) e de equações teóricas, os autores concluíram que a superfície ZnO (0001) é a preferencial para adsorção dissociativa do H_2 .

Ao estudarem a adsorção de CO e H_2 simultânea sobre ZnO, Griffin e Yates (56) observaram efeito indutivo entre as espécies adsorvidas. A adsorção isolada de CO mostrou que não há dissociação da molécula de CO, em oposição à molécula de H_2 . Foi também observado um aumento na dificuldade de adsorção, com o aumento do número de moléculas de CO, devido à repulsão entre elas, o que seria esperado. Idêntico

resultado foi encontrado para o H_2 . Já na adsorção conjunta de CO e H_2 é observado um aumento na superfície coberta em decorrência da atração entre CO e H_2 , para uma mesma pressão comparativamente entre CO e H_2 puros, uma facilitando a adsorção da outra. Como a molécula de CO é doadora de elétrons, é sugerida uma indução eletrônica de sítios onde CO está adsorvido para sítios onde H_2 está adsorvido. A Figura (II.4) mostra esquema da possível direção dos elétrons.

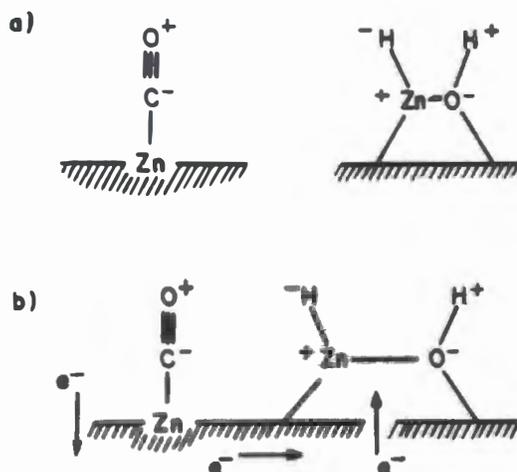


Figura II.4 - Adsorção de CO e H_2 em ZnO, segundo Griffin e Yates (56): a - Adsorção isolada das espécies CO e H_2 ; b - Co-adsorção de CO e H_2 , espécies vizinhas

Em outro trabalho, Roberts e Griffin (108) analisam a adsorção de metanol em óxido de zinco. Através de análise do espectro TPD, foi verificado que o metanol decompõe-se ao se desorver em superfície de ZnO, que ocorre em etapas. É verificado inicialmente a desorção de H_2 (início 430K, máximo 530K). Quando aproximadamente metade do H_2 já saiu, começam a aparecer picos de CO e CO_2 simultaneamente (início 530K, máximo 580K).

Continuando seus estudos, Roberts e Griffin (109) agora estudaram a adsorção de CO e H_2 simultaneamente em catalisadores Cu/ZnO. Houve alteração no comportamento do ZnO em função da presença do cobre. Não há mais adsorção dissociativa de H_2 e agora CO e H_2 competem na adsorção. Desapareceu o efeito indutivo. É sugerido que os sítios antes utilizados na adsorção agora são ocupados pelo cobre. Ocorrendo preferencialmente no cobre metálico, as adsorções de CO e H_2 ocupam os mesmos sítios, verificado pela linearidade dos resultados, conforme mostrado na Figura (II.5), inclusive em catalisador CuO/SiO₂ e CuO precipitado, onde não há ZnO.

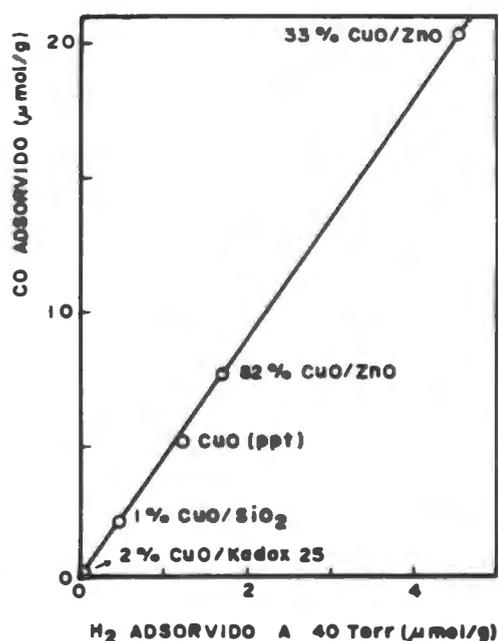


Figura II.5 - Capacidade de adsorção de catalisadores de cobre reduzido: CO x H₂, Roberts e Griffin (109)

Tawarah e Hansen (137) estudaram também a dessorção de metanol, previamente adsorvido sobre óxido de zinco. A dessorção ocorre em etapas, como verificado por Roberts e Griffin (108). Numa faixa de temperatura entre 453 e 513K, ocorre dessorção de H₂ e CH₂O. Numa faixa mais alta, 563 - 613K, ocorre decomposição em CO, CO₂, H₂ e também CH₂O.

Houve também uma análise teórica da camada mais externa do óxido de zinco, baseada principalmente em estudos como de Bowker et al. (19), que verificaram a necessidade de superfícies polares de óxido de zinco para ocorrer a decomposição ou síntese do metanol. Pela estrutura da zincita, O e Zn têm coordenação tetraédrica. Numa superfície livre de hidroxilas ou água (superfície polar) podemos ter a camada mais externa composta por Zn, com uma coordenação livre (0001) ou por O na mesma situação (0001). Analisando as distâncias e tensões nas possíveis ligações, os autores concluíram ser a superfície (0001) favorável para acomodar espécies metoxi e formato, possíveis intermediários na decomposição.

Kung et al. (33) estudaram a decomposição do metanol tetradeuterado (CD₃OD) por espectroscopia de decomposição à temperatura programada. As substâncias dessorvidas foram identificadas por espectroscopia de massa, sendo identificados todos os diferentes compostos da reação de decomposição. Foram utilizadas quatro superfícies distintas de cristal único de óxido de zinco. Esse cristal media 6x6 nm², sendo orientado, cortado, polido e selado conforme necessidade para fornecer a superfície desejada. Uma superfície era dita polar após sofrer tratamento térmico, onde ocorria perda de ânions

(redução). Sendo submetida a uma corrente de oxigênio se tornava não-polar. Foram testadas uma superfície não-polar (1010), duas superfícies patamares (4041) e (5051) que são superfícies com terraços (1010) e degraus (0001) e uma superfície Zn-polar (0001). A atividade da superfície polar (0001) foi similar à da superfície patamar, no entanto os produtos foram diferentes: CD_2O e D_2O foram observados em adição a CO , CO_2 e D_2 , mas não foi encontrado CD_4 para a superfície (0001) que estava presente entre os demais produtos para superfícies patamares. Os resultados indicaram que a decomposição do metanol sobre ZnO é uma reação sensível à estrutura, pois a atividade e mecanismo dependem de detalhes da superfície. A superfície Zn-polar, (0001), é a superfície ativa na reação. A superfície não polar necessita de defeitos como patamares e degraus para ser ativa, sendo a reação dependente da densidade dos defeitos.

Em outra publicação, Kung et al. (2) analisaram a decomposição de metanol, formaldeído e ácido fórmico sobre superfícies já utilizadas em outro trabalho (33): (1010) não polar, (5051) patamar e (0001) Zn-polar. Mais uma vez para cada superfície os resultados foram diferentes, sendo a superfície Zn-polar a mais ativa. Diferença de produtos implica em diferença na trajetória de decomposição. Os produtos de decomposição de metanol, formaldeído e ácido fórmico sugerem que todos passam pelo intermediário formato. Na superfície Zn-polar ocorre adsorção molecular, sendo liberado inicialmente hidrogênio, com formação do intermediário formato, que se decompõe, liberando CO , CO_2 ou CH_2O .

Kung et al. (140) verificaram a influência da pressão na atividade de superfícies de ZnO e distribuição de produtos. Novamente foi realizada a decomposição de metanol em superfícies de cristal único de óxido de zinco. Foram utilizadas as superfícies Zn-polar (0001), O-polar (0001) e patamar (5051). A baixas pressões (de 0 a 50 mPa) a superfície Zn-polar foi cinco vezes mais ativa que as demais. Foi detectado redução da superfície pela presença de $Zn^0(g)$ entre os produtos formados. Já à pressão próxima à atmosférica (1 a 13 KPa) somente houve CO , H_2 e, em pouca quantidade, formaldeído como produtos. Os resultados para a superfície (5051) foram semelhantes. A superfície O-polar não apresentou atividade.

Pepe et al. (100) analisaram o comportamento catalítico e a superfície de catalisadores ZnO/Al_2O_3 em diferentes composições, preparado por impregnação de nitrato de zinco em alumina. Análise de raio-X determinou que somente para porcentagem atômica $Zn/(Al + Zn) > 30\%$, óxido de zinco está presente junto com o aluminato de zinco e alumina. Para menores teores de zinco ocorre mistura de aluminato de zinco e alumina. Os catalisadores foram testados na decomposição do isopropanol. Ocorreu: a) desidrogenação na superfície óxido de zinco; b) desidratação na superfície alumina e c) nenhuma reação na superfície aluminato de zinco. As amostras foram submetidas a tratamento com fluxo de oxigênio e então sujeitas à catálise. Ao se comparar óxido de zinco com e sem esse tratamento foi verificado que a atividade de desidrogenação do isopropanol é maior para a amostra "reduzida" mas que após 24 horas sua atividade cai, igualando-se ao valor da amostra "oxidada". Pode-se concluir que a interação de zinco com alumina reduz a atividade do zinco e que uma atmosfera redutora garante a atividade da superfície ZnO, como ocorre na síntese do metanol.

Os estudos sobre óxido de zinco revelam sua capacidade em realizar decomposição de metanol adsorvido em sua superfície, bem como de adsorver CO e H₂. Ficou também comprovado a especial importância do tipo de superfície utilizada na decomposição do metanol, podendo alterar a distribuição dos produtos ou mesmo de não ter atividade para decomposição. O que torna a decomposição do metanol uma reação sensível à estrutura, quando realizada em superfície de óxido de zinco.

Também é importante o conhecimento de que defeitos na superfície, como vacâncias criadas pela falta de ânions superficiais, sejam suficientes para garantir a atividade do óxido de zinco. Segundo Roberts e Griffin (109) esse defeitos são ocupados preferencialmente pelo cobre, tornando inativa a superfície do óxido de zinco. Contudo tal fato necessita de melhor análise devendo-se verificar a real importância dos defeitos, na presença do cobre, na superfície.

II.1.3 - Variações no Sistema de Cobre-Zinco.

Há diversas combinações metal-óxido diferente do sistema Cu-ZnO que tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores (1, 4, 8, 23, 41, 47, 52, 104, 114, entre outros), sempre verificando sua atividade frente à síntese do metanol e reações semelhantes em condições de baixa temperatura e pressão. Esses catalisadores podem ser divididos em catalisadores de cobre com diferentes suportes e catalisadores com um metal de transição e um óxido.

II.1.3.1 - Catalisadores de Cobre com Diferentes Suportes.

Por considerar principalmente o cobre como composto ativo ou para verificar a importância do óxido de zinco, diversos trabalhos foram realizados com diferentes tipos de suportes. Alguns declaradamente inertes como sílica e outros menos comuns como óxidos de terras raras também são testados.

Laborde e Sugier (84) estudaram a influência de óxidos de alumínio e terras raras em catalisadores de CuO/ α -Al₂O₃ em reação de decomposição de metanol. Para verificar a influência do íon alumínio, foram preparados os seguintes catalisadores: CuO puro; 4%CuO/ α -Al₂O₃ e 4%CuO.Al₂O₃/ α -Al₂O₃, por coprecipitação. A mistura íntima gerada pela coprecipitação confere maior atividade a esse catalisador. Análise de redução à temperatura programada indica uma necessidade de temperaturas mais altas para o catalisador CuO.Al₂O₃/ α -Al₂O₃, que aumentam com a temperatura de calcinação.

A Tabela (II.3) apresenta a porcentagem de sólido reduzido para faixas de temperatura, até completa redução. Podemos verificar que o catalisador CuO.Al₂O₃/ α -Al₂O₃, quando calcinado a 450 e 550°C sofre inicialmente 80% de redução entre 200 e 300°C, somente completando sua redução entre 500 e 700°C. Os autores associaram

esse fato com seu melhor desempenho e que possivelmente houve formação de CuAl_2O_4 durante a calcinação. Que foi confirmado posteriormente por difração de raios-X, (1).

Já a adição de terras raras, como La_2O_3 , não altera o comportamento do catalisador $\text{CuO}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. A completa redução do catalisador $\text{CuO}/4\%.\text{La}_2\text{O}_3/4\%/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, entre 200 e 300°C, Tabela (II.3), confirma a não interação entre CuO e La_2O_3 .

Tabela II.3* - Redução com Hidrogênio. Porcentagem de sólido reduzido.

| Catalisador | CuO | $4\%\text{CuO}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CuO}/4\%.\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CuO}.\text{La}_2\text{O}_3/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|---------------|--------------|---|--|--|
| Tcalc.°C | 250 | 100 | 350 | 350 |
| Faixa TPR, °C | | | | |
| 200 - 300 | 100 | 90 | 87,9 | 83,6 |
| 310 - 320 | - | - | 1,7 | 2,1 |
| 400 - 450 | - | 10 | 2,6 | 4,0 |
| 500 - 700 | - | - | 7,8 | 10,3 |
| Total | 100 | 100 | 100,0 | 94,0 |

*Transcrito de Laborde e Sugier (84)

Em estudos com catalisadores diferentes de Cu-ZnO , Owen et al. (97) também sugerem que as vacâncias do ânion oxigênio na estrutura sejam utilizadas na síntese do metanol. Foi estudado o comportamento de catalisadores preparados a partir da ativação de ligas metálicas ZrCu e TiCu com e sem adição de terras raras com diferentes composições, tornando-se cobre metálico intimamente ligado aos óxidos dos outros metais. Foi observado aumento de atividade na síntese do metanol ao se introduzir terras raras, que variou com o raio atômico do elemento terra rara, atingindo um máximo de $1,5 \text{ mol.Kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o raio atômico $1,12\text{\AA}$ (Sm^{+3} = Samário).

Como ZrO_2 e TiO_2 cristalizam na estrutura da fluorita, que se caracteriza pela vacância de ânions (O^{2-}), os autores sugerem que as terras raras estabilizariam a estrutura dos óxidos, facilitando a reação de síntese que necessitaria das vacâncias para ocorrer.

Kobayashi, Takezawa e Minochi (80, 81, 82, 89) estudaram a reforma do metanol em catalisadores contendo óxido de cobre ligados com diversos óxidos. Foi analisada a seletividade desses catalisadores na produção de H_2 . Para maior produção de H_2 os únicos produtos da reação devem ser H_2 e CO_2 , isso implica nas seguintes razões molares: $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ e $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)= 1$. Combinações de CuO com óxidos passíveis de serem reduzidos pelo H_2 produzido na reação, como NiO e CoO , são os menos seletivos. Ao passo que óxidos que dificilmente sofrem redução, como Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc., são os mais seletivos. A Tabela (II.4) apresenta as razões molares entre produtos para os diversos catalisadores testados. No entanto pode-se analisar esses resultados relacionando-os com a semicondutividade dos óxidos. Verificamos então que semicondutores tipo p são os menos seletivos, enquanto que os tipos n são os mais seletivos.

Tabela II.4* - Razões Molares dos Produtos.

| Catalisador | H ₂ /CO ₂ | CO ₂ /CO+CO ₂ |
|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| CuO | 7,1 | 1,0 |
| CuO-Cr ₂ O ₃ | 3,0 | 1,0 |
| CuO-MnO | 4,0 | 0,95 |
| CuO-ZnO | 3,3 | 1,0 |
| CuO-FeO | 4,3 | 1,0 |
| CuO-TiO ₂ | 3,4 | 1,0 |
| CuO-SiO ₂ | 3,0 | 1,0 |
| CuO-CaO | 3,7 | 0,98 |
| CuO-SnO | 3,0 | 1,0 |
| CuO-CoO | 5,5 | 0,28 |
| CuO-NiO | 20,0 | 0,08 |

*Transcrito de Kobayashi, Takezawa e Minochi (80).

Trabalhando na decomposição de ácido fórmico, Iglesia e Boudart (67), não encontraram alteração no turnover (TON) ao utilizar os catalisadores Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ e Cu mássico. Houve inclusive variação do teor de cobre no catalisador Cu/Al₂O₃. Isto significa a não influência do suporte, sendo importante apenas a área de cobre metálico disponível para a reação. Isto é, por unidade de área de cobre os resultados são iguais. A reação é inclusive independente da pressão (1,5 a 6 KPa), concentração dos produtos de decomposição e dispersão metálica (0,03 a 22%) para teor metálico entre 0,33 e 19,2%. Esses resultados separam o mecanismo de decomposição do ácido fórmico do mecanismo de reforma com vapor e síntese do metanol. Tal fato cria dúvidas quanto ao intermediário formato dessas reações.

Bourzutschky et al. (20) realizaram estudos de catalisadores de cobre com diferentes suportes: SiO₂, La₂O₃, SiO₂ com promoção de La₂O₃ e La₂O₃ com promoção de MnO₂. Foram utilizados em hidrogenação de CO₂ e CO₂/CO. Entre os diversos resultados tem-se que cobre em pó é melhor catalisador na formação de C₂; Cu/SiO₂ produz principalmente metanol, que tem sua taxa de conversão aumentada com a promoção de La₂O₃. A promoção de MnO₂ diminui a atividade de Cu/La₂O₃ que já é mais baixa que Cu/SiO₂. Há uma nítida diferença na distribuição de produtos quando se varia a razão CO/CO₂+CO de 0 a 1. A produção de metanol é máxima em CO₂ puro (94,39%) caindo drasticamente em CO puro (4,06%).

Os autores explicam essas variações em relação a diferentes necessidades de sítios dos dois reagentes. Segundo eles CO₂ necessita de Cu⁰ para ser hidrogenado a

metanol. Mas os sítios Cu^0 e Cu^I são necessários para hidrogenação de CO a metanol. Para haver formação de Cu^I são necessários suportes que o estabilizem.

Swarnakar et al. (130) analisaram catalisadores de Cu (a 10%) suportado em óxidos metálicos passíveis de sofrer redução durante a ativação: ZnO, MnO, MnO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 . Foi utilizada a transformação do isopropanol, observando-se a desidrogenação do mesmo em todos os catalisadores. A análise de TPR revelou que a redução do cobre é maior nos óxidos de manganês, ocorrendo 100% de redução de cobre e redução parcial do suporte. Nos demais catalisadores não ocorre redução do suporte, com o cobre sendo reduzido totalmente somente no catalisador Cu/ Nb_2O_5 . A desidrogenação do isopropanol apresenta taxa maior para os catalisadores mais redutíveis.

Ao estudar a hidrogenação de CO com e sem CO_2 (e vice-versa) na alimentação, Denise et al. (44) verificaram que não somente a presença de CO_2 mas também o suporte utilizado influi na taxa de formação de metanol. Foram preparados catalisadores Cu/MgO, Cu/ Al_2O_3 , Cu/ ZrO_2 (por contato) e Cu/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (por precipitação). Foi observado um efeito sinérgico entre CO/ CO_2 no catalisador Cu/ ZrO_2 , bem como no catalisador Cu/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para Cu/MgO, CO_2 inibe a transformação do CO, enquanto que com Cu/ Al_2O_3 é CO quem tende a inibir a reação de CO_2 . Essa diversidade de comportamento com a simples substituição do suporte indica a necessidade do cobre em interagir com o suporte e que em função dessa interação a reação ocorre por rotas diferentes.

Os resultados obtidos por Burch e Chappell (23) também levam a um sinergismo entre cobre e óxido de zinco, na síntese do metanol a pressões moderadas tanto para $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ e CO/H_2 . Foram comparados os resultados de diferentes séries de catalisadores: uma de Cu/ SiO_2 em composições de 5 a 20% de cobre, preparada por impregnação; uma de Cu/ ZnO em composição de 10 a 40% de cobre preparada por coprecipitação. A frequência de reação ou Turnover da série Cu/ ZnO é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que a série Cu/ SiO_2 , o que mostra o sinergismo Cu- ZnO favorecendo a reação de síntese de metanol. Os autores também acreditam que a superfície catalítica tenha que reter oxigênio durante o mecanismo e que tal fato seja favorecido pelo ZnO.

Amara et al. (4) reduziram as amostras dos catalisadores preparados por troca catiônica, Cu/ SiO_2 , Cu- Zn/SiO_2 e Cu/ ZnO , de modo que fosse gerado Cu^I na superfície do catalisador. Foi verificado que a seletividade e a estabilidade são aumentadas na presença de Zn^{II} , insaturado. Esse efeito é maior em Cu/ ZnO do que para Cu- Zn/SiO_2 , conforme Figura (II.6). Os autores consideram que Zn^{+2} insaturado seja criado durante a redução do cobre a Cu^I , que estava ligado ao zinco anteriormente ($\text{Cu}^{II}\text{-O-Zn}^{II}$).

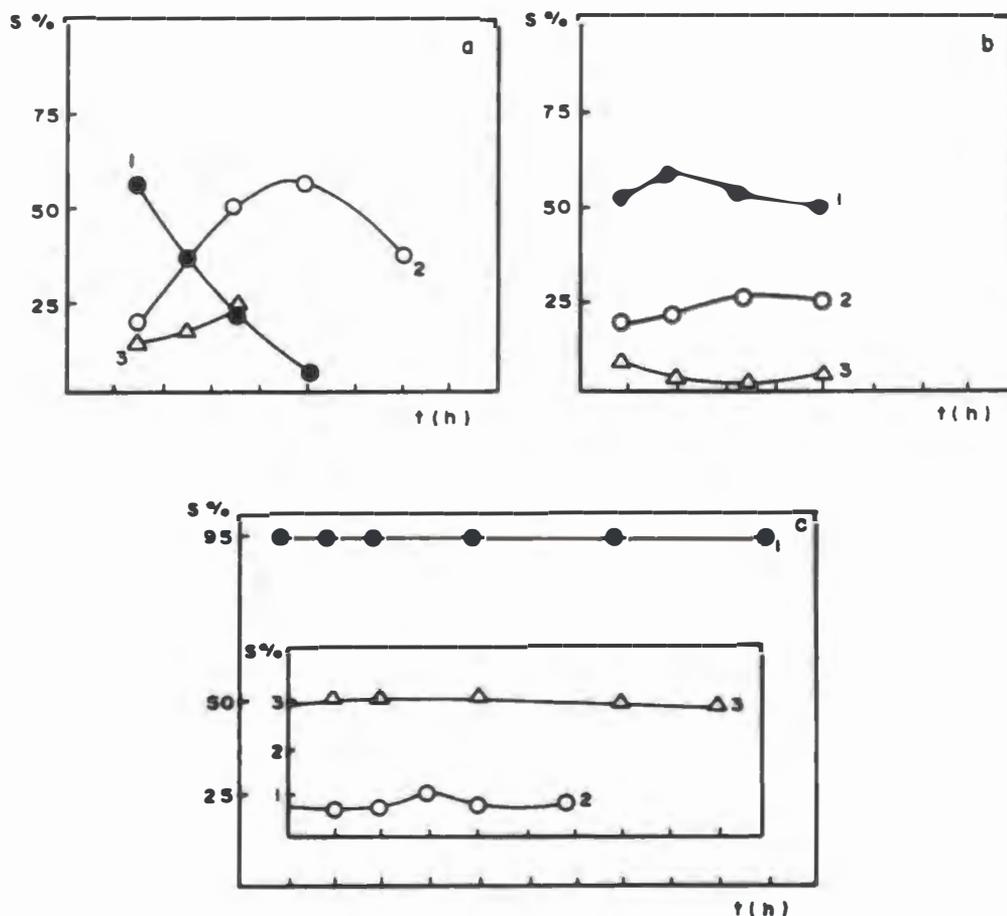


Figura II.6 - Reação CO-H₂ sob condições dinâmicas - $P_{H_2}/P_{CO} = 3$; $T = 280^\circ\text{C}$; $P = 40$ bar. Seletividade para: 1 - CH₃OH; 2 - CH₄ e 3 - C₂H₂. a - Cu⁺/SiO₂, 2% em peso de Cu (reduzido por CO a 150°C); b - Cu⁺-Zn/SiO₂, 2% em peso de Cu e Zn (reduzido por degasagem a 700°C); c - Cu/ZnO, 6% em peso de Cu calcinado sob O₂ a 500°C e então reduzido sob radiação UV a 300 Torr de H₂, Amara et al. (4).

Robbins et al. (107) também estudaram a síntese do metanol em catalisadores Cu/SiO₂. O teor de cobre variou de 2 a 88% em peso. Seus resultados também levaram a supor duas rotas diferentes para síntese do metanol. Ao utilizar como reagente a mistura CO/CO₂/H₂ observaram que a taxa de produção de metanol é linear com a área metálica, determinada por N₂O (método frontal). Já usando CO/H₂ como mistura reagente não há qualquer relação. A Figura (II.7) mostra esses resultados. Vale ressaltar ainda que os resultados foram comparados com Cu/ZnO/Al₂O₃, e que seus valores de taxa de produção de metanol foram pelo menos três vezes maiores que nos catalisadores Cu/SiO₂.

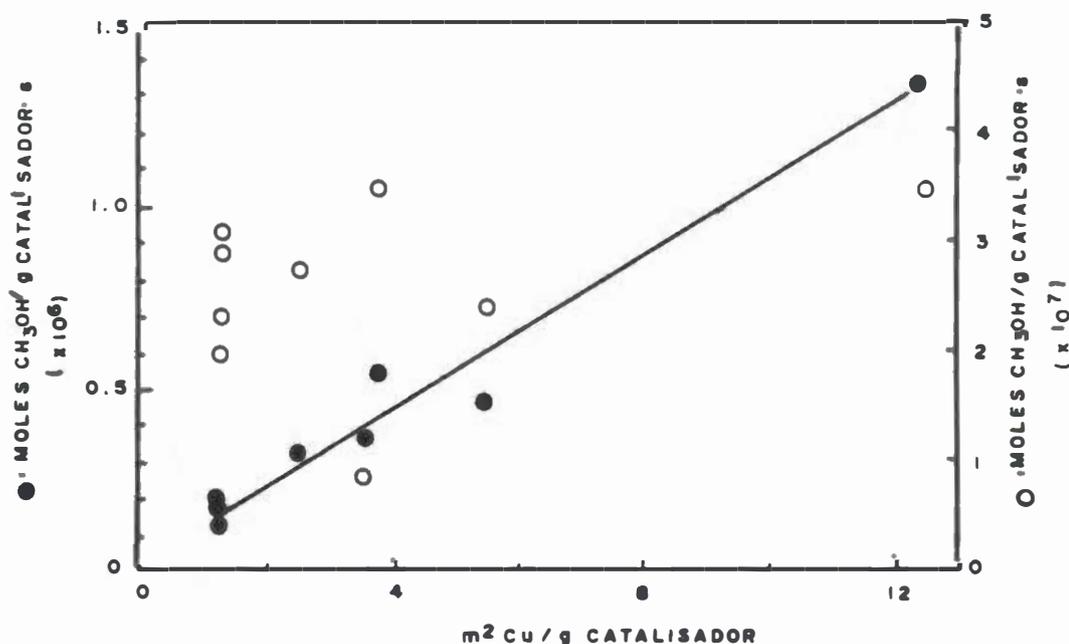


Figura II.7 - Taxa específica de metanol produzido x área superficial de cobre para catalisadores Cu/SiO₂. Metanol produzido via CO/H₂ (○) ou CO₂/CO/H₂ (●), Robbins et al. (107).

II.1.3.2 - Substituição de Cobre por Outros Metais.

Alguns autores estudaram a substituição do cobre em catalisadores para a síntese do metanol, sendo o paládio o mais comum, podendo ter ou não promotores. Os resultados levaram a concluir que a reação ocorre por rotas diferentes.

Bonivardi e Baltanás (15) estudaram a preparação de catalisadores Pd/SiO₂ para a síntese do metanol. A preocupação foi preparar catalisadores com alta fração de metal exposto, F.E., o que foi conseguido. Os catalisadores foram preparados por troca-iônica de complexo de tetra aminpaládio em sílica-gel, com o teor de Pd variando de 1,1 a 7,7% p/p. Foi verificado que F.E. é função do teor metálico e do suporte, sendo F.E. maior para menor teor metálico. Para temperatura de calcinação abaixo de 423K, F.E. também é função do complexo de Pd formado na superfície do suporte o que não ocorre para temperatura de calcinação acima de 423K.

Em outro trabalho Bonivardi et al. (16) estudaram a atividade de catalisadores Pd/SiO₂ promovidos com cálcio na reação do metanol. Os resultados em termos de seletividade e rendimento do metanol foram superiores aos obtidos quando se utiliza o catalisador sem promoção. Uma série que sofreu pré-redução antes da adição de Ca⁺²,

teve um desempenho um pouco superior mas constante, independente do teor de cálcio adicionado. Ao passo que na outra série onde só ocorreu redução após adição de cálcio, o desempenho foi bem superior, aumentando com o aumento do teor de cálcio. Não houve referência quanto à redutividade do catalisador, mas parece que a adição de cálcio no paládio oxidado interfere na redução.

Avila e Barrault (9) concluíram que existe interação molibdênio - óxido de zinco e que essa interação é responsável pela seletividade ao metanol em transformação do gás de síntese, pois o comportamento dos catalisadores de molibdênio depende fortemente do suporte utilizado.

Em outro trabalho, Barrault et al. (11) verificaram que os catalisadores Mo/ZnO são particularmente interessantes na síntese do metanol, pois possuem estabilidade maior do que os catalisadores com cobre, apesar de serem aproximadamente 10 vezes menos ativos.

Catalisadores tipo metal-óxido foram comparados na reação shift gás d'água por Hutchings et al. (65). Foram preparados Co-Cr₂O₃, Co-MnO e Cu-MnO, por coprecipitação dos sais de nitrato respectivos. Os resultados desse estudo indicaram que Co-Cr₂O₃ e Co-MnO são catalisadores com alta atividade e longa vida para a reação shift, nas condições estudadas (Temperatura entre 250 e 300°C e p = 0,82 atm), também não sofrendo envenenamento por H₂S. Já o catalisador Cu-MnO é menor ativo e sua vida útil menor, estando sujeito a envenenamento com H₂S.

Walker et al. (144) trabalhando com catalisadores derivados de liga CeCu₂ verificaram que somente CO, e não CO₂, participa da reação. Para isso utilizaram reagentes isotopicamente rotulados quimissorvendo os reagentes e analisando-os por TPD. A liga sofreu pré-tratamento com H₂, sendo formada uma fase hidreto intermetálica, provocando expansão de volume. O hidrogênio era trocado, após exposição por 2 horas, por mistura CO/H₂. Nesta etapa ocorre incorporação de oxigênio, formando principalmente CeO_x, com o hidrogênio sendo liberado e reagindo com carbono, formando CH₄. Após essa etapa transiente o sistema entra em regime e passa a ocorrer síntese do metanol, com o catalisador CeO_x/Cu tendo uma atividade de ≈ 16,4 moles MeOH (STP) Kg⁻¹.h⁻¹, com conversão > 95% e velocidade espacial padrão de 28000 h⁻¹.

Jordão et al. (71) estudaram catalisadores de Pd e Pd-Cu suportados em La₂O₃ preparados por impregnação via úmida. Os resultados da caracterização (XPS, TPR, TPD e Quimissorção seletiva) mostraram uma forte interação metal-óxido em todos os catalisadores. Esta manifesta-se no estado calcinado do catalisador, pela presença de compostos de Pd dificilmente redutíveis. No catalisador reduzido a interação manifesta-se, entre outras, pela existência de sítios de quimissorção de H₂ com elevada energia de ativação. No catalisador Pd-Cu/La₂O₃ existe ainda interação Pd-Cu, de natureza eletrônica e, possivelmente geométrica. O catalisador mais ativo foi Pd-Cu/La₂O₃, para a síntese do metanol, via CO+H₂ com temperatura entre 480 e 600K.

Martin-Luego et al. (86) estudaram a promoção de catalisadores Cu-ZnO com Mn e Fe na hidrogenação do CO. A presença de Mn aumentou a atividade, após redução controlada do catalisador Cu-Mn/ZnO, com boa seletividade ao metanol. Já o

catalisador Cu-Fe/ZnO apresenta seletividade ao etanol. Foi concluído que tanto Mn como Fe interagem com cobre, sendo que ferro induz a um novo sítio que leva a um produto diferente na hidrogenação do CO.

II.1.3.3 - Sistemas Ternários Cu-Zn-M.

Em função dos principais catalisadores comerciais serem ternários, uma boa parte dos pesquisadores dedicam-se a estudar as alterações que o sistema Cu-ZnO sofre com a presença de um outro óxido. De longe os mais estudados são Al_2O_3 e Cr_2O_3 , usados nos catalisadores comerciais. Mas óxidos básicos são também testados.

Visando elucidar a influência de cobre e zinco na atividade de síntese do metanol, Rasmussen et al. (106) prepararam uma série de catalisadores por coprecipitação onde foi variada a razão atômica Cu:Zn e o teor de alumínio permaneceu constante. Após calcinação a 350°C , as fases presentes foram: ZnO, CuO e boemita para todos os catalisadores (determinada por DRX). A atividade para a síntese do metanol (g MeOH/h/gcat.) após uma semana de corrida mostra que o catalisador mais ativo possui uma razão atômica Cu:Zn = 3:1, contrariamente aos resultados obtidos por Klier e colaboradores (59), onde o catalisador mais ativo possuía razão atômica Zn/Cu \approx 2,0. Isto para catalisadores binários. Talvez a presença de alumina altere a atividade catalítica.

Clausen et al. (36) conseguiram, por estudos de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), identificar diferentes tipos de Cu^{II} se apresentar em catalisadores Cu-Zn e Cu-Zn-Al, isto para a forma calcinada. Pelos resultados de DRX e TEM (microscopia eletrônica de transmissão) não foi possível identificar uma fase cobre, indicando que sua estrutura é amorfa ou microcristalina. No entanto, as análises de XAS revelaram que o cobre, tanto nos catalisadores binários como em ternários, está presente como Cu^{II} . Nos catalisadores binários apresenta estrutura de CuO e nos ternários só é visível nas primeiras camadas (quatro de O). Em contraste com os catalisadores binários que mostram a presença de pequenas partículas de ZnO bem definido, o catalisador terciário contém zinco em estrutura microcristalina ou amorfa. Resultados de XAS sugerem que Zn^{+2} forma uma fase de óxidos mistos com Cu^{+2} e esta fase pode também conter Al. Há presença de tal concordância com resultados de microscopia eletrônica analítica (AEM) que mostra que Cu, Zn e Al estão homogeneamente distribuídos nestes catalisadores.

Curry-Hyde et al. (41) observaram que a atividade específica de catalisadores Cu-Zn Raney, produzidos pela lixívia com hidróxido de sódio de liga Cu-Al-Zn, apresenta uma relação linear com a carga de zinco no catalisador lixiviado, independente das condições de lixiviação utilizada. Isto dá alguma indicação sobre a natureza do sítio ativo em catalisadores Cu-ZnO- Al_2O_3 Raney. Sugerem que a dispersão de ZnO na superfície de cobre aumenta com o aumento da carga de ZnO. Estudos prévios de Bridgwater et al. (21) sugeriram que a atividade de síntese do metanol está relacionada com área de cobre. No entanto, os autores acreditam que seus resultados estão corretos

por serem semelhantes aos de Herman et al. (59) onde a atividade é atribuída a uma interação cobre-óxido de zinco.

Andreev et al. (8) também estudaram catalisadores Cu-Zn-Al Raney utilizando a reação shift gás d'água. Durante o processo de lixívia com hidróxido de sódio, foi observado carbonatação na superfície, formando um filme de hidroxicarbonatos, similar aos catalisadores preparados por precipitação. Os autores acreditam que esse filme é o precursor dos sítios ativos. Os catalisadores Raney Cu-ZnO-Al₂O₃ apresentaram sua atividade na reação shift uma ordem de grandeza superior à atividade de um catalisador comercial preparado por coprecipitação, usado como teste. Os autores explicam a atividade do catalisador admitindo a formação de um par galvânico redox de íons cobre.

Sizgek et al. (122) compararam resultados de desempenho entre catalisadores cobre-alumina Raney, cobre-alumina Raney promovido com óxido de zinco e Cu-ZnO-Al₂O₃ comercial, na síntese do metanol. Foi variada a razão CO₂/CO (de 0,25 a 2,0) enquanto que mantinha-se constante a razão H₂/CO₂+CO (85:15). A lixívia foi feita com solução de NaOH em liga CuAl₂. Para produzir o catalisador promovido com ZnO, foi introduzido à solução de hidróxido de sódio, solução de zinco de sódio. Em todos os três catalisadores testados a produção de metanol cresceu com a razão CO₂/CO. No catalisador Cu-Al₂O₃ Raney, o máximo foi para razão igual a 2,0, nos catalisadores Cu-ZnO Raney e Cu-ZnO-Al₂O₃ coprecipitado comercial o máximo foi em 0,5. O catalisador comercial foi o mais ativo e o Cu-Al₂O₃ Raney o menos ativo, mas sua atividade é muito superior à registrada por outros. O autor acredita que isso se deve à grande área superficial produzida no catalisador Raney.

Urbina e Bueno (138) estudando a reação de transformação do etanol, prepararam catalisadores Cu-ZnO-Al₂O₃, variando a concentração relativa entre Cu e Zn e o agente precipitante, OH⁻ e CO₃²⁻. O aumento do teor de zinco aumenta a atividade de formação de acetato de etila por m²Cu, que é maior na série preparada com CO₃²⁻.

Em outro trabalho, Cardoso e Bueno (27) prepararam catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ em duas séries com variação da razão relativa Cu-Zn e outra com variação do teor de alumínio. Precursores com alto teor de cobre são mais amorfos, independentes do teor de Al. Ocorre decréscimo de atividade com o aumento do grau de dispersão do cobre, que é função inversa do teor de cobre. Estes resultados indicam também que para um mesmo grau de dispersão tem-se um aumento da atividade com a razão Zn/Al.

Coelho e Bueno (38) estudaram catalisadores Cu-ZnO-Cr₂O₃ coprecipitados, na reação de transformação do etanol. Foram preparados catalisadores onde (Cu+Zn)/Cr = 3 e a razão relativa Cu/(Cu+Zn) variou de 0 a 1,0. Os precursores calcinados a 673K e com razão Cu/(Cu+Zn) ≤ 0,48 apresentam-se amorfos ao raio X e contém íons carbonatos residuais. Ao se aumentar a temperatura de calcinação para 873K ocorre cristalização dos óxidos presentes e eliminação do carbonato. Com o aumento do teor de cobre tem-se uma menor interação com os demais óxidos presentes no catalisador. Quanto à reação obtém-se uma gama de produtos. Verifica-se que cobre promove a reação de produção de acetaldeído e óxido de zinco o transforma em acetato de etila e acetona, mostrando a presença de dois possíveis sítios catalíticos na superfície desses catalisadores.

Em outro trabalho Coelho et al. (39) estudaram a mudança ocorrida com a troca de Cr_2O_3 por Al_2O_3 em catalisadores Cu/Zn/M ($M = \text{Al, Cr}$) verificando a formação de espinélios. Neste caso usaram a reação de hidrogenação de CO como teste. Novamente foi variada a razão relativa $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ em sistema onde o teor do terceiro componente ficou constante. Neste caso também foi variado o terceiro componente (Cr e Al). Os autores acreditam na formação de estrutura espinélica e que a ocorrência de um máximo de cobre na amostra para uma máxima atividade indica a saturação em cobre da estrutura. Para catalisadores Cu-Zn-Al o máximo é $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}) = 0,2$ e em catalisadores Cu-Zn-Cr é $0,5$. Os catalisadores com cromo têm atividade e seletividade ao metanol superior aos de Al .

Piemontese et al. (104) também estudaram catalisadores Cu-Zn-Cr com estrutura espinélica na síntese do metanol. Neste caso foi também encontrado um aumento na atividade até uma relação $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}) \leq 0,5$ e também uma drástica desativação para valores superiores a $0,5$. Esta atividade foi atribuída à formação de sítios contendo cobre muito ativo, com formação de uma fase tipo espinélio.

Fornasari et al. (52) estudaram a transição de um catalisador de síntese do metanol ($\text{Cu - Zn - Cr} = 38:38:24$, em razão atômica) para um de síntese de produtos de peso molecular mais alto. Foi investigado o efeito do cobalto, com teor variando entre $0,0$ e $4,0\%$, razão atômica. O acréscimo de Co resultou em decréscimo de cobre, de modo que $(\text{Cu}+\text{Co})/\text{Zn}$ é constante e a razão $M^{+2}/M^{+3} = 3$. Até 2% de cobalto observaram uma grande desativação sem mudança de seletividade. Os autores concluíram que cobalto destruiu a atividade catalítica por envenenar a capacidade oxidante da superfície catalítica. Acima de 2% Co , foi novamente aumentada a atividade, mas a seletividade desviou de metanol para hidrocarbonetos maiores, provavelmente por um efeito sinérgico entre cobre bem disperso e fase espinélica cúbica com cobalto.

$\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, Cu/ZnO/SiO_2 e Cu/ZnO/carvão ativo, preparados por impregnação, foram estudados por Robinson e Mol (114) com respeito à sua atividade catalítica na reação de síntese do metanol, utilizando como reagente CO/H_2 e $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$. Com a mistura CO/H_2 a atividade de Cu/ZnO/SiO_2 , Cu/ZnO/carvão ativo e cobre não suportado são muito baixas, quando o suporte é alumina a atividade é maior. Já quando os reagentes são $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$, a atividade de todos os catalisadores é maior e a influência do suporte não é tão pronunciada.

Stiles et al. (128) também realizaram modificações em catalisadores de síntese do metanol com o objetivo de produzir álcoois superiores (etanol, propanol, etc.). Para tal, foram impregnados sais de: K , 4% ; Rb , 4% ; Cs , 4% e Cs-K , 2% - 2% , em catalisador $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Foi observada uma drástica queda na atividade. Com temperatura mais alta que o normal para a síntese do metanol, 400°C e $P \leq 2500$ psi, houve produção de álcoois com $C > 1$ sendo a melhor seletividade (66%) para o catalisador com $4\% \text{K}$. Al_2O_3 foi substituída por sílica, titânia e zircônia. Sílica altera completamente a composição de produtos oxigenados, induz à desidratação, aumentando a produção de dimetil éter. Titânia à baixa temperatura ($230\text{-}270^\circ\text{C}$) não altera a produtividade. Mas a temperaturas mais altas (400°C), sofre redução parcial e contribui negativamente. Zircônia a altas

temperaturas aumenta a produção de álcoois com $C > 1$, mas também produz metano em quantidades apreciáveis.

Ramaroson et al. (105) promoveram catalisadores Cu-ZnO com SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e óxidos de terra raras (La_2O_3 , ThO_2 , Nd_2O_3 e Y_2O_3), que foram testados na reação $\text{CO} + \text{H}_2$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, analisando os diversos produtos. Os catalisadores foram preparados por precipitação de nitratos de Cu e Zn na presença dos óxidos. A Tabela (II.5) apresenta resultados de conversão e seletividade dos diversos catalisadores testados na reação entre CO_2 e H_2 . Podemos verificar melhoria na seletividade ao metanol com a adição de promotores, sem comprometimento da conversão total. Os autores acreditam que o efeito promotor está diretamente ligado com a capacidade de estabilizar intermediários oxigenados no catalisador. Dos óxidos testados o efeito desestabilizante seria da sílica, com uma inversão total na seletividade, como Tabela (II.5).

Tabela II.5* - Reação de $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ (21h^{-1}) sobre catalisadores Cu-Zn - óxidos (0,300g) a 300°C , $P = 100$ bar.

| Óxidos em Cu-Zn-óxidos | % Conversão | | | % Seletividade | | | |
|---------------------------|-------------|------|-------|----------------|----|------------------------|-----|
| | RH+ROH | CO | Total | CH_4 | RH | CH_3OH | RHO |
| La_2O_3 | 16,4 | 13,1 | 29,5 | € | | 99,9 | € |
| MgO | 11,2 | 11,9 | 23,1 | € | | 99,9 | |
| ThO_2 | 18,4 | 11,2 | 29,6 | 0,2 | | 99,7 | € |
| Nd_2O_3 | 15,5 | 17 | 32,5 | 0,9 | | 99 | |
| Y_2O_3 | 14,3 | 17,2 | 31,5 | 1,4 | | 98,5 | |
| Al_2O_3 | 11,1 | 16,8 | 27,9 | 6,1 | € | 93,9 | |
| - | 12,7 | 19 | 31,7 | 7,8 | € | 92,1 | |
| In_2O_3 | 15,6 | 23,4 | 39 | 7,3 | | 91 | 0,1 |
| SiO_2 | 26,1 | 1,3 | 27,4 | 98,5 | | 1,5 | |

* Transcrito de Ramaroson, et al. (105).

II.2 - Fundamentos de Interação e Interações Me-ZnO, Me-TiO₂ e Me-Nb₂O₅

Parece lógico supor que o simples contato entre um metal e um óxido isolante ou semicondutor possa ocasionar alterações na estrutura do metal. Essas alterações são mais intensas na camada de átomos do metal diretamente em contato com o suporte. Essa influência diminuirá nas camadas superiores, podendo inclusive não existir na superfície externa do cristalito metálico. Se no entanto o cristalito for pequeno, com

altura de alguns átomos do metal é fácil imaginar que essas alterações estruturais estejam presentes na camada mais externa. Com a sofisticação da manufatura de catalisadores nos últimos anos (atualmente consegue-se prepará-los com grandes dispersões), pode-se chegar a valores muito próximos de um para a dispersão, que ocorre a nível atômico. Está claro que nesse caso a superfície do cristalito metálico terá sua estrutura alterada pelo simples fato de estar em contato com o suporte.

É fácil compreender, com consequência do exposto, que a estrutura de uma superfície metálica pode ser alterada pela simples troca de suporte. Pode-se, portanto, supor que uma reação não seja alheia a essa alteração. No entanto algumas são insensíveis a essas alterações estruturais.

Se a atividade específica do catalisador não se altera com a dispersão da carga metálica no suporte, isto é a frequência de reação (TURNOVER) dessa reação não se modifica com a dispersão metálica, chamamos essas reações de insensíveis à estrutura ou fáceis.

No entanto, no caso inverso não se pode afirmar que as reações são sensíveis à estrutura. Segundo Boudart (18), deve-se considerar interações metal-suporte também como possíveis responsáveis pelas alterações na atividade específica do catalisador. Nesse caso diversos fatores devem ser considerados antes de se chegar a uma conclusão.

II.2.1 - Fundamentos de Semicondutividade e sua Relação com a Catálise.

Óxidos de metais de transição utilizados como catalisadores são em sua maioria semicondutores do tipo p ou n. Ocorre naturalmente a tentativa de se estabelecer uma relação entre atividade catalítica e semicondutividade. No entanto, essa relação não é fácil de ser estabelecida. Diversos trabalhos apresentam resultados conflitantes na tentativa de se relacionar essas propriedades. Krylov (83) apresenta uma extensa relação de trabalhos onde a tentativa de se alterar a condução em um óxido metálico com um dopante resulta tanto no aumento da atividade catalítica como na sua diminuição. Isso para a mesma reação, mesmo agente dopante. Talvez o problema esteja em se comparar diretamente a semicondutividade, ao invés das propriedades que a geram. Um exemplo seria a função trabalho, definida como a energia de transferência de um elétron do nível de Fermi ao vácuo, isto é, a média estatística do trabalho de remoção de um elétron de um cristal.

A variação da função trabalho pode ser relacionada com a variação da energia de atividade da adsorção de O_2 em ZnO, apresentada por Krylov, Figura (II.8). Como a semicondutividade é uma propriedade gerada pelas imperfeições criadas por uma redução ou oxidação no cristal do óxido de metal de transição, a função trabalho pode explicar indiretamente sua relação com a atividade catalítica.

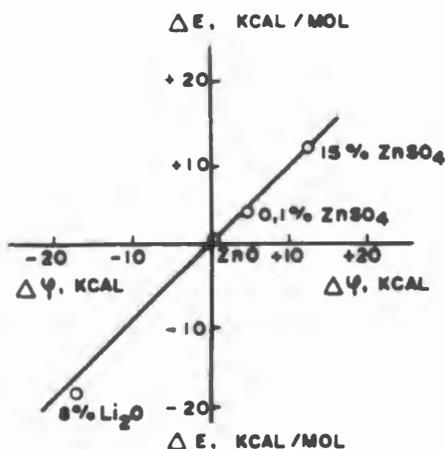


Figura II.8 - Mudança da energia de ativação da adsorção de O_2 (ΔE) e da função trabalho ($\Delta\phi$) sobre a introdução em ZnO de impurezas doadoras ou aceptoras, Krylov, página 19, (83).

Uma outra propriedade que também está ligada com a semicondutividade é a largura da zona proibida (U), que é a distância entre a banda de valência e a de condução. Como os óxidos de metais de transição são semicondutores pelo estreitamento dessa distância, tanto pela perda de elétrons (semicondutores tipo p) como pelo ganho de elétrons (semicondutores tipo n), podemos supor uma relação entre atividade catalítica e largura da zona proibida. Novamente Krylov apresenta resultados de diversos trabalhos onde é possível se estabelecer essa relação. A relação estabelecida é entre $\log k$ e U . Ocorre linearidade para séries homólogas como metal-calcogênio, ou de um modo geral para diversos semicondutores. Em uma mesma reação, $\log k$ diminui com o aumento de U , Figuras (II.9) e (II.10).

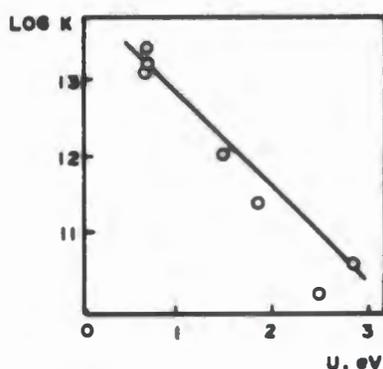


Figura II.9 - Dependência do logaritmo da taxa inicial de decomposição de iso- C_3H_7OH a $200^\circ C$ com a largura da zona proibida para semi-condutores da série isoeletrônica do germânio, Krylov, página 24, (83).

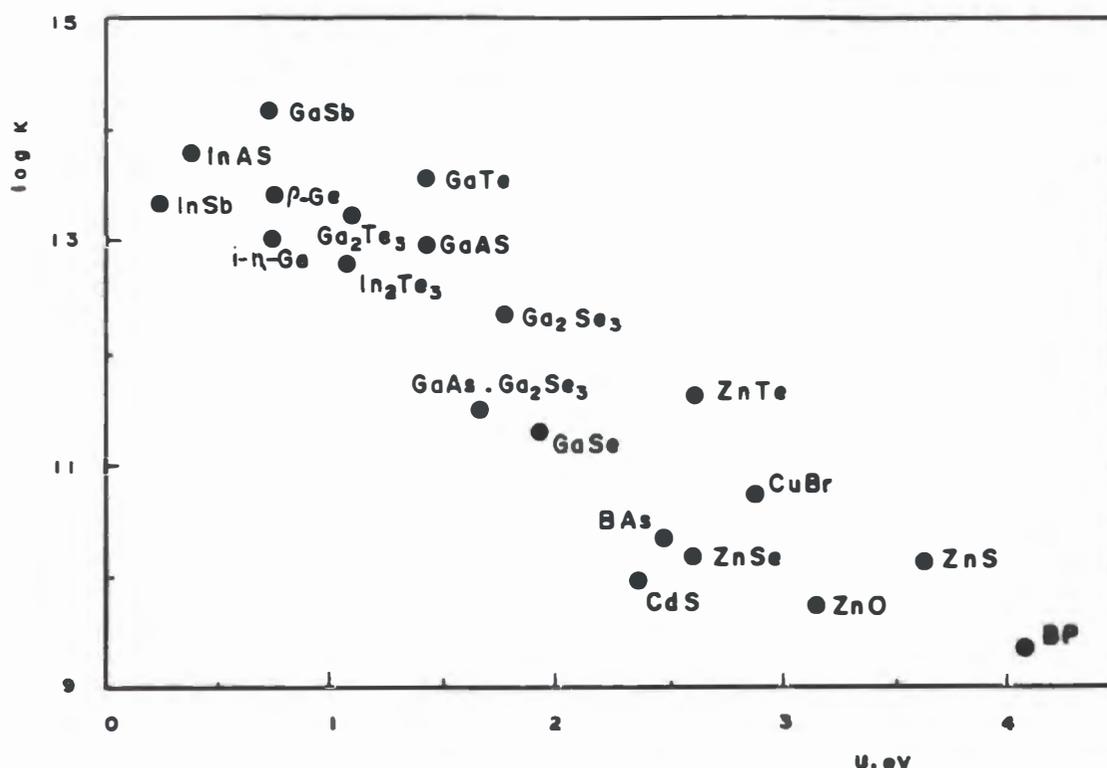


Figura II.10 - Dependência do logaritmo da taxa de desidrogenação de iso-C₃H₇OH na camada adsorvida a 200°C com a largura da zona proibida de um semiconductor, Krylov página 25 (83).

Via função trabalho ou via largura da zona proibida, a semicondutividade pode ser relacionada com a atividade catalítica. Se no mecanismo superficial for necessário a transferência de elétrons ou a formação de vacâncias, o seu caráter semiconductor pode ser relevante.

Óxido de zinco, dióxido de titânio e pentóxido de nióbio são semicondutores do tipo n. Como a semicondutividade depende de valores como a função trabalho e a largura da zona proibida, podemos comparar a semicondutividade desses óxidos em função dessas propriedades.

Em função dos valores apresentados na Tabela (II.6) podemos considerar que a semicondutividade influirá na mesma intensidade os três óxidos. Esse pode ser um critério de semelhança entre propriedades catalíticas, se a vacância de ânions for relevante para a reação na superfície catalítica. Este é o caso das reações que utilizam catalisador Cu-ZnO.

Tabela II.6* - Função ($\Delta\phi$) e Largura da Zona Proibida (U) de óxidos.

| ÓXIDO | $\Delta\phi$ (eV) | U(eV) |
|--------------------------------|-------------------|-------|
| ZnO | 4,6 | 3,3 |
| Nb ₂ O ₅ | - | 3,3 |
| TiO ₂ (rutilo) | 3,0 | 3,1 |
| TiO ₂ (anatase) | 3,0 | 3,2 |

*Extraído de Tabela apêndice, página 248, Krylov (83).

Podemos observar as propriedades catalíticas de um semi-condutor ao se caminhar na tabela periódica da esquerda para a direita, em mesmo período. CaO, MnO e ZnO ilustram a transição (46) de isolante estável a menos estável, que se torna semi-condutor quando não estequiométrico. Na superfície estequiométrica de CaO e MnO a quimissorção de gases não envolve mudança de valência, como com ZnO que está no extremo direito da tabela periódica. Hidrogênio, por exemplo, não é quimissorvido sobre CaO e MnO, mas há quimissorção exotérmica sobre ZnO. Isto é possível porque ocorre redução parcial de zinco na superfície, facilitando a quimissorção dissociativa. De um modo geral, reações que envolvem hidrogênio sobre óxidos metálicos semicondutores possuem padrão de atividade, no primeiro período longo, aproximadamente iguais (47). Eles exibem dois máximos, com mínimos onde os orbitais 3d estão vazios, meio completos ou cheios.

Wenzhao et al. (145) ao estudarem a interação metal-semicondutor utilizaram Pt-ZnO comparativamente a Pt-TiO₂ pelo fato das propriedades semicondutoras desses óxidos serem semelhantes. Possuem inclusive banda de condução em condições parecidas.

II.2.2 - Interação Metal-Óxido Metálico

Alteração na capacidade catalítica de um metal em função do suporte que o contém advém de diversas causas. Podemos pensar na simples alteração provocada pela diferença de estrutura entre o metal e o suporte considerados, nesse caso a reação é dita sensível à estrutura, como considerado por Boudart (18). Que considera o tamanho do cristalito metálico como determinante. Espera-se que cristalitos entre 10 a 50 Å modifiquem a atividade catalítica específica. Já cristais com tamanho acima de 40-50 Å exibem comportamento bulk e não provocam alteração na atividade catalítica.

As interações entre metais e suportes existem em menor ou maior intensidade, a partir da simples deposição do metal no suporte, até afinidades químicas entre eles. A importância dessas interações surge pelas alterações que elas provocam na reação

catalítica em questão. Se há mudança na estrutura ao se depositar um metal num suporte, há interação. Mas se esta interação não é detectada por uma reação, então não há porque considerá-la.

Genericamente falando, uma forte interação provoca uma profunda modificação na reação catalítica, quase sempre uma diminuição na taxa de conversão. Podemos considerar reações entre suportes e metais, produzindo compostos sem a atividade catalítica original do metal.

Carberry (25, 26) separou um pouco mais os conceitos referentes à interação metal-suporte. O autor sugere que alterações na sensibilidade à estrutura ou a perda da mesma é melhor visualizada de dois modos. Uma seria sobre variações na dimensão do cristalito, implicando em mudanças nos fatores geométricos (como incidência de bordas, cantos, etc.), sem provocar mudanças na morfologia da superfície. Se variações dessa natureza alteram a atividade catalítica em determinada reação, Carberry chamou de reação de demanda. A outra seria se mudanças na dimensão do cristalito induzisse a mudanças na superfície química e/ou morfológica, a reação que sentisse essas alterações seria chamada de sensível à estrutura.

Sanchez e Gasquez (117) diferenciam forte interação metal-suporte de SMSI (strong metal - support interaction), no primeiro caso englobam genericamente qualquer interação forte e restringem a sigla SMSI especificamente ao caso onde o metal se difunde para o interior do suporte. Este tipo de interação ocorre especialmente entre metais e óxidos de metais de transição que podem ser reduzidos, gerando vacâncias de oxigênio, semicondutores do tipo n.

Os autores propõem um modelo "V" (vacancy) para interação SMSI, no qual durante a redução do metal altamente disperso no suporte há "spillover" (derramamento) de H_2 dissociado para o suporte, que causaria sua redução com saída de O^2 . Seriam criadas vacâncias de oxigênio para onde migrariam átomos do metal. Poderia haver coalescência de vacâncias e migrações de pequenos "cluster" de metal. Nessas situações onde a migração não é profunda, a interação poderia ser favorável para a reação catalítica, pois o metal ou "cluster" de metal estaria firmemente ligado ao suporte numa situação estável, não sinterizável. Esse tipo de situação ocorre em cristalitos onde a distância entre os cátions da camada inferior é pequena para o tamanho do metal, impedindo sua penetração. Em caso contrário, podemos ter penetração profunda, resultando numa brusca diminuição da atividade, pois o metal seria menos acessível para a reação catalítica. Pode inclusive ocorrer o "enclausuramento" de átomos ou de todo um cluster de metal se houver migração para a superfície de íons O^2 , fechando o metal dentro da estrutura do suporte. Esse situação poderia ser revertida por uma oxidação em alta temperatura, com a saída do metal e recuperação da atividade catalítica. O esquema abaixo, extraído de Sanchez e Gasquez (117), mostra equações simbólicas para esses fenômenos, propostas pelos autores.

ESQUEMA - Equações Simbólicas de Transição de Átomo Pequeno e Átomo Grande de Metal.

Símbolos:

| | | | |
|---|------------|---|---------------------|
| — | superfície |  | metal na superfície |
|  | ninho |  | metal no ninho |
|  | vacância |  | metal na vacância |

Entrada de metal no ninho.



Enclausuramento do Metal.



Herrmann (60) define forte interação como aquela capaz de afetar substancialmente as propriedades catalíticas e quimissortivas do metal suportado. A interação fraca é aquela que não modifica as propriedades superficiais do metal mas pode interferir no mecanismo da reação. Herrmann explica também que sua origem é devido à existência de transferência de elétrons para o metal, relacionada com a redutibilidade do suporte óxido semiconductor. Quanto maior o nível de redução, maior a transferência de elétrons e mais importante é a perturbação nas propriedades catalíticas e adsortivas do metal suportado.

Haller e Resasco (57) em seu trabalho de revisão discutem principalmente a explicação do fenômeno SMSI. Inclusive a utilização sem critério da sigla é questionada. São levantados basicamente dois pontos sobre as alterações catalíticas do metal suportado em óxido redutível: ocorre transferência de elétrons do suporte para o metal ou suporte parcialmente reduzido cobre trechos da superfície metálica? Os autores colocam que a questão eletrônica estaria sempre presente pois qualquer efeito catalítico é eletrônico no sentido de que ligações químicas são formadas e quebradas pelo catalisador e essas ligações são eletrônicas. Logo toda interação metal-suporte deve ser eletrônica, mesmo quando não resulta em ligação efetiva. No entanto, não se pode

afirmar que todo o efeito sinérgico entre uma partícula metálica e suporte seja diretamente consequência de interações eletrônicas superficiais. Os autores concluem que para o caso estudado, catalisadores de metais suportados em TiO_2 , cuja forte supressão da atividade catalítica ocorreu após redução a alta temperatura ($\pm 770\text{K}$), a interação metal-suporte pode ser explicada por um bloqueio geométrico de sítios TiO_x , que migraria para a superfície metálica após redução parcial de TiO_2 .

Podemos ainda admitir a interação entre os componentes catalíticos metal-óxido metálico como uma reação. Nesse caso fatores tradicionalmente relevantes à reação devem ser considerados e óxidos semelhantes comparados quanto à interação gerada.

Em se tratando de óxidos de metais de transição a propriedade que os distingue é a presença de elétrons d cujos orbitais apresentam-se completos ou incompletos. A tentativa de se relacionar elétrons d com atividade catalítica parece ser bem fácil, haja visto o extenso material sobre o assunto na literatura. Foram estabelecidos padrões de atividade para diferentes reações, onde a atividade está intimamente ligada com o número de elétrons d, ou porcentagem de elétrons presentes nos óxidos de metais de transição. Assim teremos sempre baixa atividade catalítica quando teor for 0 ou 100% (d_0 ou d_{10}). Nas situações intermediárias teremos maior atividade, sendo que d_5 pode apresentar baixa atividade se for campo forte. Nesse caso todos os cinco orbitais apresentam um elétron desemparelhado. Na situação oposta, ou seja, campo fraco, teremos alguns orbitais vazios e alta atividade catalítica.

No óxido de zinco verificamos que o zinco está com estrutura d_{10} , situado no nível de baixo padrão de atividade. Nióbio e titânio, por sua vez, também se encontram em seus respectivos óxidos enquadrados como baixa atividade, pois possuem estrutura d_0 . Podemos esperar semelhanças na interação desses óxidos com cobre adsorvido em sua superfície.

Uma outra e interessante semelhança entre os óxidos de zinco, nióbio e titânio é a distância metal-oxigênio. Temos os valores 1,99 Å para ZnO, 1,95 Å para TiO_2 e 2,03 Å para Nb_2O_5 . Verificamos que a diferença desses valores em relação ao valor do ZnO é de 2,01%, muito baixa. O que garante a mesma influência da distância Me-O para interação nos três óxidos.

II.2.3 - Interação Cu-ZnO

É fato que cobre é especialmente ativo para reação de reforma e síntese do metanol quando associado com óxido de zinco. Isto sugere uma interação que gera sítios necessários para que as reações ocorram, que devem ser os mesmos pois ambas as reações passam pelo mesmo intermediário. Existem muitos estudos sobre o assunto, que é analisado por diferentes prismas mas que convergem para um ponto: óxido de zinco não é simples suporte para o cobre metálico. Ambos os componentes são essenciais para que a reação ocorra com altas taxas de conversão e boa seletividade.

Estudos realizados com cristal único de óxido de zinco (33, 140, 2 e 4) sobre decomposição de metanol, formaldeído e ácido fórmico, verificaram que os sítios devem ser associados com vacâncias de ânions ou defeitos tipo degrau na superfície. Assim superfícies polarizadas por falta de ânions são mais ativas do que superfícies estequiométricas ou polarizadas por falta de cátions. Desse modo é de fundamental importância a ligação da molécula metanol, ou similares, com íon de zinco. Quando uma molécula se aproxima do degrau ela interage com dois íons zinco, com duas ligações não coordenadas (insaturadas). Quando a interação se dá numa vacância de ânion, ocorre ligação com três íons zinco com ligações não coordenadas. Ao passo que numa superfície estequiométrica há interação possível somente com um íon zinco com ligação tetraédrica.

A geração de vacâncias pode ocorrer durante a decomposição do metanol. Segundo Kung et al. (140) existem duas trajetórias possíveis. Uma oxidativa, onde ocorre redução de superfície com formação de zinco metálico, que pode ser desorvido para a fase vapor em sistemas com baixas pressões (0 a 50 mPa). Ou uma trajetória desidrogenativa, onde a molécula de metanol perde sucessivamente hidrogênio, produzindo monóxido de carbono. Esta trajetória ocorre principalmente para pressões próximas da atmosférica.

Iglesia e Boudart (67) estudaram a decomposição do ácido fórmico sobre cobre mássico e cobre suportado em óxidos não redutíveis (SiO_2 e Al_2O_3), concluindo que a taxa específica ou turnover é independente da dispersão, carga metálica e natureza do suporte. O mesmo foi determinado por Takezawa et al. (133) que trabalharam com catalisadores Cu/SiO_2 , com diversos teores de cobre, e cobre mássico para a reação de reforma do metanol. A frequência de reação (TON) de formação de hidrogênio foi praticamente constante, inclusive para diferentes métodos de preparação do catalisador Cu/SiO_2 . Carvalho et al. (29) realizaram estudos de desidrogenação do etanol onde foram comparados catalisadores $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$, concluindo que cobre em suporte não redutível, Al_2O_3 , tem menor atividade desidrogenante do que em suporte redutível, Nb_2O_5 .

Segundo Herman et al. (59) a interação que existe entre Cu^+ e ZnO leva a alterações na semicondutividade de óxido de zinco. Conforme ilustrado na Figura (II.11) é esperado que os níveis eletrônicos do Cu^+ sejam localizados na zona proibida do ZnO , sendo portanto "aproximada" a banda de valência da banda de condução do óxido de zinco.

Bridgwater et al. (21) acreditam 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.

Ao estudar a adsorção de CO e O_2 em catalisadores Cu/ZnO , de 0/100 a 100/0%, Parris e Klier (99) verificaram que CO não é quimissorvido em catalisadores Cu-100\% e Zn-100\% , há necessidade dos dois componentes. Ou seja, a quimissorção de CO acontece em sítios criados pela interação de Cu e ZnO , como pode ser observado na Figura (II.12).

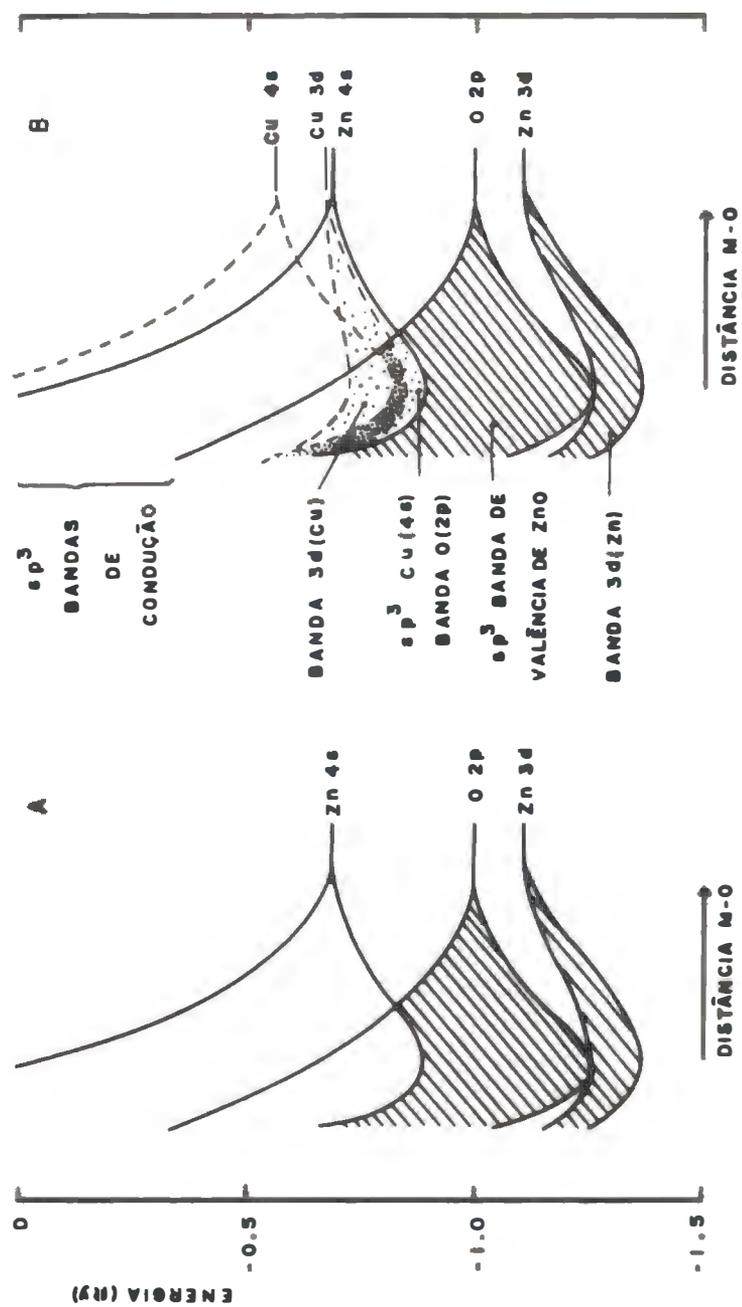


Figura II.11 - Diagrama mostrando o espectro da banda de ZnO (A) e Cu¹/ZnO (B) em solução sólida, segundo Herman et al. (59).

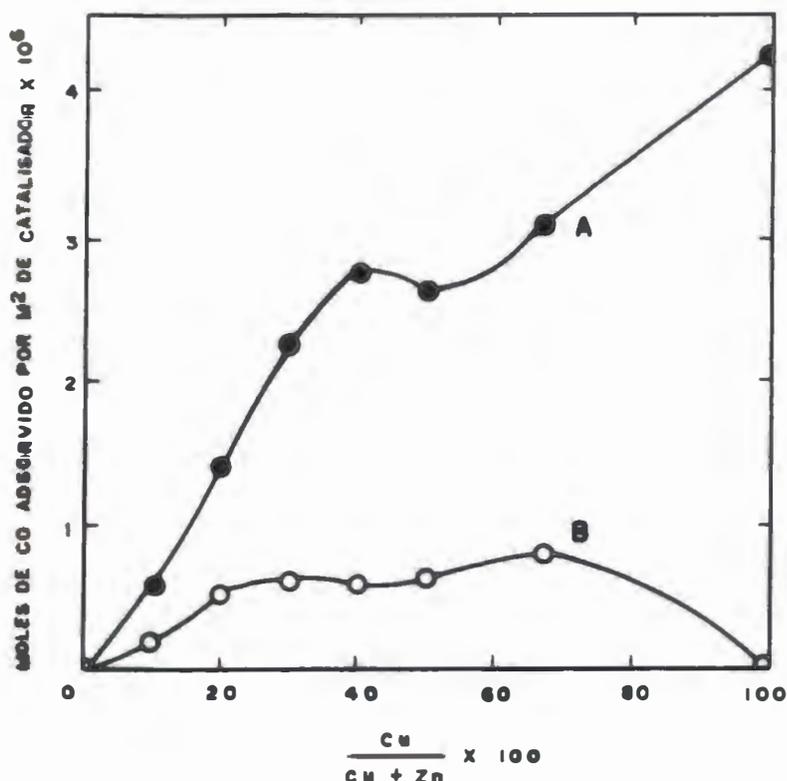


Figura II.12 - Dependência da adsorção de saturação de CO, total (A) e adsorção irreversível (B) com a razão Cu/ZnO no catalisador binário Cu-ZnO, Parris e Klier (99).

Duprez et al. (49) realizaram caracterização por XPS de catalisadores Cu-ZnO (30% Cu/(Cu+Zn)) no estado oxidado e reduzido. No estado oxidado a composição percentual, Cu/(Cu+Zn), deduzida a partir da intensidade dos picos de cobre e zinco foi de 29%, um valor próximo de composição bulk, 31%. No estado reduzido foram detectadas algumas mudanças, entre elas o desaparecimento do pico satélite de Cu2p e a presença de um componente secundário a +1,8 eV que corresponde a uma forma especial de cobre (11 a 14% do total de cobre presente). Houve também uma redução no teor de átomos de cobre na superfície passando para 19% no estado reduzido, em oposição aos 29% detectados no estado oxidado. Os resultados da análise XPS obtidos pelos autores encontram-se na Tabela (II.7).

Sengupta et al. (120) mostraram que a interação cobre-óxido de zinco é produzida a partir da etapa de precipitação. Precipitação com bicarbonato produz a interação produtiva, sendo o catalisador ativo para a reação shift gás d'água. Ao passo que precipitação com hidróxido não produz interação e a reação shift não ocorre.

Tabela II.7* - Dados de XPS do Catalisador Cu-30.

| PICO | Oxidado | | Reduzido | |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | Energia de ligação | Intensidade Relativa ^b | Energia de ligação ^a (eV) | Intensidade Relativa ^b |
| O1s | 529,2 | 11,454 | 530,4 | 11,963 |
| | 531,3 | 157,319 | 532,2 | 5,850 |
| C1s | 285,0 | fraco | 281,2 | 960 |
| | | | 285,0 | 2,191 |
| Cu2p _{3/2} | 933,3 | 13,264 | 931,8 | 11,599 |
| | 941,7 (sat.) | 4,877 | 933,6 | 1,508 |
| Cu2p _{1/2} | 953,3 | 7,776 | 951,5 | 5,876 |
| | 961,5 (sat.) | 2,806 | | |
| Zn2p _{3/2} | 1020,4 | 20,850 | 1020,1 \ | 100,000 |
| | 1022,4 | 71,150 | 1022,0 / | |
| Zn2p _{1/2} | 1043,6 | 14,498 | 1043,4 \ | 48,010 |
| | 1045,6 | 31,375 | 1045,3 / | |

*Dados de Duprez et al. (49)

a Referência C1s a 285,0 eV

b Baseado em Zn 2p_{3/2} = 100,000

II.2.4 - Interação Metal-Nb₂O₅ e Metal-TiO₂.

Pentóxido de nióbio e dióxido de titânio, mais frequentemente, são utilizados em estudos de SMSI. São usados como suportes dos mais diversos metais para reações-teste específicas com o objetivo principal de um melhor conhecimento das interações metal suporte, como detectar fatores que ocasionam a interação.

Ko et al. (78, 79) estudaram catalisadores Ni/Nb₂O₅ em hidrogenólise de etano e hidrogenação de monóxido de carbono, em comparação com resultados com catalisadores Ni/SiO₂ de outros autores. Foi verificada uma queda sensível ,na atividade para a hidrogenólise. Na hidrogenação de CO a conversão foi comparável, mas a distribuição de produtos mudou. Os autores detectaram pela análise dos resultados

alguns parâmetros que alteram o grau de interação em sistemas SMSI: tamanho do cristalito, tratamento de redução (temperatura e inertes) e combinação metal/suporte. No sistema específico Ni/Nb₂O₅, foi verificado um progressivo aumento nos efeitos de SMSI a medida que o tamanho do cristalito era diminuído e tornavam-se mais drásticos os tratamentos sofridos. Num processo onde os tratamentos passam por etapas onde as condições são sucessivamente mais drásticas, o catalisador passa por estágios onde observa-se um aumento na interação metal-suporte. Inicialmente há uma alteração na distribuição de produtos. Depois uma contínua diminuição da atividade. Sendo atingido um estágio final de total descaracterização de um catalisador de níquel metálico.

Hu et al. (63, 64) verificaram SMSI ao promover catalisadores Rh/SiO₂ com Nb₂O₅. A extensão da interação Rh-Nb₂O₅ depende de parâmetros como temperatura de calcinação e de redução. As evidências das interações foram acompanhadas pelos diferentes comportamentos em quimissorção de H₂ e hidrogenólise de etano, Figuras (II.13) e (II.14). Inicialmente (63) foi estabelecida a formação de um composto produto de interação, RhNbO₄, na superfície do cristalito de Rh. Esse composto (ou seu precursor, pois nem sempre foi detectado por raio-X) podia ser destruído por redução a alta temperatura e restaurado por calcinação e posterior redução à baixa temperatura. No prosseguimento do trabalho (64) foi verificada a completa formação de RhNbO₄ a altas temperaturas de calcinação (1173K), que com redução a altas temperaturas (773K), forma cristalitos de Rh, cobertos por NbO₂. É esse bloqueio à superfície Rh que descaracteriza totalmente o catalisador, segundo os autores. Na Figura (II.15) encontra-se esquematizada essas transformações superficiais do catalisador.

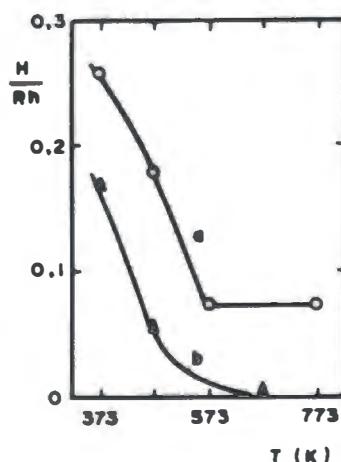


Figura II.13 - Efeito da temperatura de redução do catalisador C (5% Rh/5,7% Nb₂O₅/SiO₂) na capacidade de adsorção de H₂: a - Calcinação a 773 K; b - Calcinação a 973 K, Hu et al. (63).

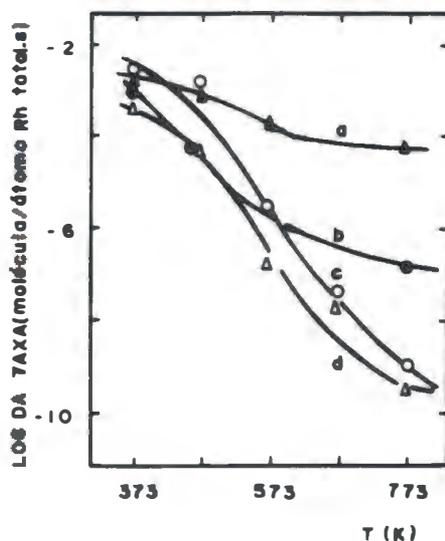


Figura II.14 - Atividade catalítica para hidrogenólise do etano em catalisadores B ($\text{Nb}_2\text{O}_5/5\% \text{Rh}/\text{SiO}_2$, $\text{Nb}/\text{Rh}=3,1$) e C em função da temperatura de redução: a - Catalisador C calcinado a 773 K; b - Catalisador B calcinado a 773 K; c - Catalisador C calcinado a 973 K, Hu et al. (64).

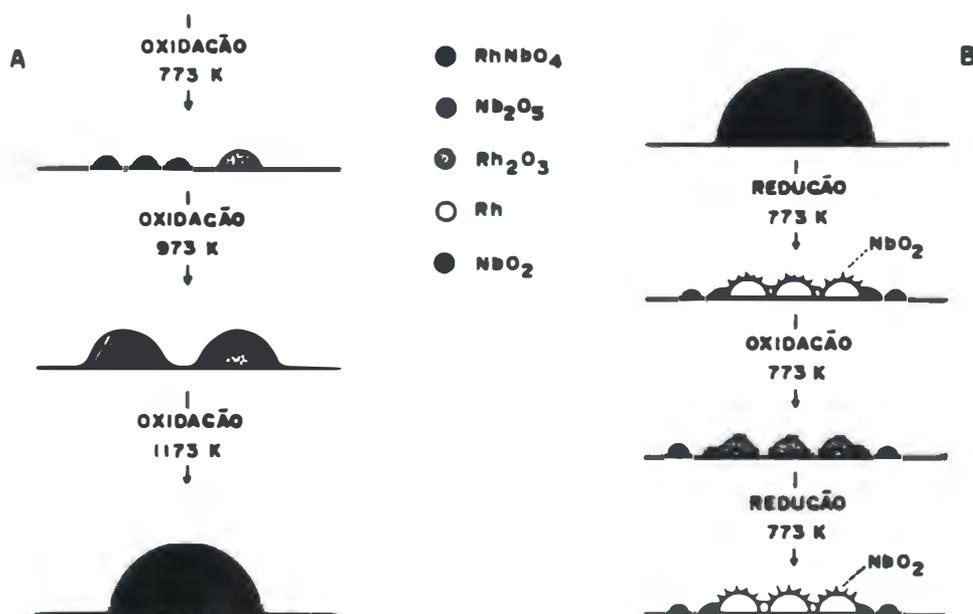


Figura II.15 - a - Modelo para a formação de RhNbO_4 durante o processo de calcinação; b - Mudança estrutural na partícula de RhNbO_4 durante tratamento com H_2 e O_2 , Hu et al. (64).

Noronha et al. (91, 92) utilizaram análises de TPR para estudar interação metal-suporte. Foram preparados catalisadores Pd/Nb₂O₅, Pd-Cu/Nb₂O₅, Pd/SiO₂ e Pd-Cu/SiO₂. A evidência da interação Pd-Nb₂O₅ foi verificada pela comparação do seu resultado de TPR com o resultado do catalisador Pd/SiO₂, que não tem interação. No entanto, essa interação pode ser destruída pela introdução de cobre no catalisador. Os autores observaram a formação de liga Cu-Pd que anula a interação Pd-Nb₂O₅. Na Figura (II.16) observa-se a evolução das alterações sofridas pelo catalisador com o aumento do teor de cobre.

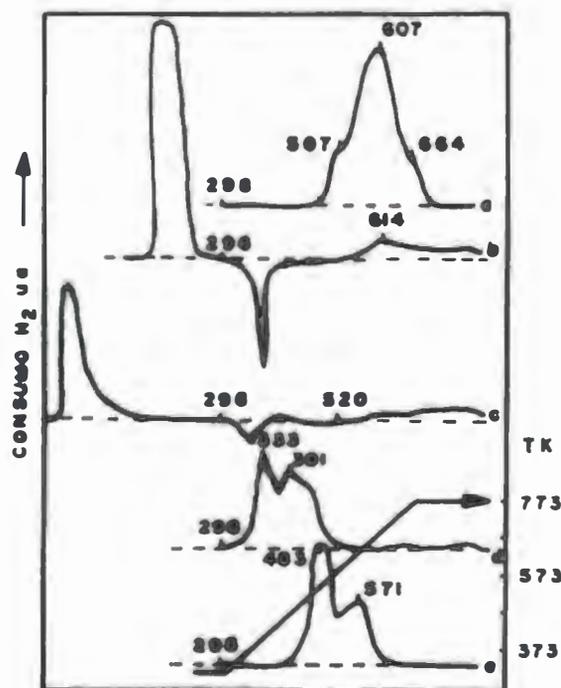


Figura II.16 - Curvas de TPR para catalisadores Cu/Nb₂O₅ (a), Pd/Nb₂O₅ (b), Pd₆-Cu₁/Nb₂O₅ (c), Pd₁-Cu₁/Nb₂O₅ (d) e Pd₁-Cu₈/Nb₂O₅ (e), Noronha et al. (92).

Pereira et al. (102) observaram supressão de adsorção de hidrogênio e frequência de reação na hidrogenação de 1,3 butadieno em catalisadores Pd/Nb₂O₅, ao se aumentar a temperatura de redução de 573 para 773K. O efeito SMSI observado foi atribuído à redução parcial de Nb₂O₅, produzindo espécies NbO_x que cobriria a superfície de partículas de Pd, um efeito geométrico portanto. A explicação de SMSI, por efeito eletrônico não foi considerada porque a seletividade na produção de 1-buteno e a razão trans/cis 2-buteno permanece constante, sem no entanto ser excluída.

Hasegawa et al. (58) estudaram o comportamento catalítico do pentóxido de nióbio na isomerização de 1-buteno. Foram comparados Nb₂O₅, Nb₂O₅ reduzido a 773K, dopado com Na e impregnado em alumina. Os autores suspeitam que os sítios ácidos

foram formados pela reação entre a superfície e 1-buteno adsorvido, que explicaria o período de indução para a isomerização do 1-buteno. Essa propriedade ácida, que é anulada pelo Na e não é influenciada pela redução e pela alumina, pode ser relevante na formação de SMSI quando Nb_2O_5 é suporte de metais de transição.

Kim e Barteau (75) verificaram que reações de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (C2 e C3) são sensíveis à estrutura quando realizadas sobre TiO_2 . Para tanto foram utilizadas diferentes superfícies de TiO_2 de cristal único. É fácil supor-se que radicais formados seriam também sensíveis à estrutura. Uma vez que a decomposição do metanol passa por intermediário formato podemos considerar provável que a reação de decomposição do metanol sobre TiO_2 seja sensível à estrutura.

Numa série de três artigos, Tatarchuk e Dumesic (134, 135, 136) estudaram catalisadores Fe/TiO_2 visando encontrar interações metal-suporte. Foi verificado que os parâmetros de redução e calcinação influam na interação. O comportamento da redução do ferro suportado em titânia pode ser dividido em três regimes distintos, que foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) e espectroscopia Mössbauer de conversão eletrônica (CEMS). No primeiro regime, temperatura de redução menor ou igual a 707K, XPS e CEMS mostram que praticamente todo o ferro está no estado metálico e suas propriedades são aquelas de ferro metálico bulk. Tratamento com H_2 a 773K produz um alargamento no espectro Mössbauer consistente com um espalhamento de cristalitos de Fe sobre o suporte titânia. Finalmente redução a temperatura acima de 875K leva a diminuição da área espectral em XPS e CEMS do ferro. Em adição, CEMS mostra formação de uma nova espécie metálica que não mostra magnetismo hiperfino agudo à temperatura ambiente e XPS mostra redução de Ti^{4+} . Essas observações sugerem que no tratamento de hidrogênio a alta temperatura titânia sofre redução e o ferro difunde-se para dentro do suporte como uma espécie fortemente interagida por calcinação.

Com o objetivo de estudarem a interação de álcoois alifáticos com TiO_2 , Carrizosa et al. (28) fizeram testes de decomposição de metanol sobre TiO_2 . Foram estudadas as formas rutilo e anatase. Resultados de infravermelho indicam a quebra da ligação O-H formando espécies MeO^\cdot . Estudos de TPD (dessorção à temperatura programada) revelam que a espécie anatase produz decomposição do metanol por desidratação bimolecular formando éter metílico, houve também presença de pequenas quantidades de C_2H_6 , CH_4 a 410°C e CO , CO_2 e H_2 a temperaturas ligeiramente superiores a 300°C. Resultados similares foram obtidos para a espécie rutilo, mas nesse caso CH_4 , CO_2 e CO estavam presentes em maior quantidade. Houve comprovação do envolvimento do sólido nos produtos de decomposição, a espécie Ti^{III} resultante de redução superficial de Ti^{IV} reage com MeO^\cdot e forma $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ que se decompondo de diferentes maneiras formaria CH_4 , C_2H_6 e $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Na espécie rutilo a saturação das ligação de Ti é mais completa do que na anatase, produzindo diferença na proporção dos produtos de decomposição.

Machej et al. (87) estudaram a interação em catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2 , na reação de desidrogenação de N-etil formamida. Foram utilizadas as formas anatase e rutilo. Foi verificada interação positiva para a forma anatase e negativa para a

forma rutilo, com respeito à reação em estudo. Os autores atribuem a interação da espécie V_6O_{13} gerada por redução parcial de V_2O_5 com anatase à formação dos sítios ativos.

Delk II e Vãvere (42) verificaram a existência de interação no sistema Cu-TiO₂, que considera anômala, pois cobre não é metal do grupo VIII, onde as interações são comuns. É observado que o cobre catalisa a redução do TiO₂, que é aumentada para temperatura maior que 300°C (573K). É atribuído efeito eletrônico, com TiO₂ reduzido (TiO_x) transferindo elétrons para o cobre. Esse comportamento foi analisado por TPR e pela atividade frente à reação de hidrogenação de 2-metil-butanal. Os testes foram comparados com catalisadores Cu/SiO₂. Ocorre diminuição na atividade ao se aumentar a temperatura de redução no caso dos catalisadores Cu/TiO₂. Já os catalisadores Cu/SiO₂ não sofrem alteração na sua atividade.

Blankenburg e Datye (12) estudaram a importância do SMSI em catalisadores Pt/TiO₂ na hidrogenação do CO e em particular se a reação promove a reversão da interação metal suporte. Foi usada a reação de hidrogenólise de n-butano para verificar a presença da interação. Os autores concluíram que a reação de hidrogenação não utiliza os sítios bloqueados/alterados pela SMSI, pois eles estão presentes durante a reação que ocorre com boa atividade. O resultado confirma a hipótese de que o aumento da reatividade na hidrogenação de CO sobre titânia pode ser causada por spillover sobre intermediário reativo sobre o suporte.

Boccuzzi et al. (13) estudaram a redução de NO por CO em catalisadores Cu/TiO₂, cuja concentração variou entre 1,4 e 10% molar (Cu/Cu+TiO₂). As amostras foram pré-reduzidas com H₂ a 573, 673 e 773K. Os resultados mostraram que ocorre redução de NO por CO à baixa temperatura. A atividade depende da temperatura de pré-tratamento, sendo maior nas amostras reduzidas à temperatura mais alta. Essas amostras têm a característica de possuírem sítios de cobre metálico e alguns sítios de cobre carregados positivamente em estreito contato com defeito de titânia reduzida.

II.2.5 - Área Metálica e a Interação Metal-Suporte.

Resultados encontrados por alguns autores em medidas de área metálica em catalisadores Cu-ZnO podem servir como informação e também confirmação para a interação entre os componentes do catalisador.

No trabalho realizado por Swarnakar et al. (130) sobre transformação de isopropanol, foram preparados catalisadores à base de cobre com diferentes suportes redutíveis. Apesar de todos os suportes apresentarem consumo de H₂, indicando que foram reduzidos, somente os catalisadores cujos suportes foram TiO₂, MnO₂, MnO e MnO obtido a partir de MnCO₃, decompõem quimicamente o N₂O. Catalisadores cujos suportes foram Nb₂O₅, ZnO e TiO₂ (β) não decompõem N₂O, não podendo ser calculada sua área metálica ou a porcentagem de dispersão do cobre metálico. Isto indica uma interação entre o óxido metálico e o suporte e não formação da fase metálica

tradicional. Parece que esse fenômeno não é comum a todos os óxidos reduzíveis, mas somente a alguns deles ou a determinadas superfícies.

Doesburg et al. (45) apresentaram resultados de determinação de área metálica de cobre em catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores dos três componentes, utilizando o método da decomposição quimissortiva de N_2O . Como pode ser visto na Figura (II.17), o catalisador reduzido não apresentou um preciso ponto final de decomposição, devido à lenta e contínua decomposição de N_2O , após uma fase rápida. Não foi alcançado o fim da decomposição (a curva não ficou paralela com o tempo). Assumindo a formação de monocamada de oxigênio, foi estimada a área superficial de cobre livre, por extrapolação a $t = 0\text{h}$.

Roberts, Griffin e colaboradores (98) estudaram a atividade de catalisadores na síntese do metanol e conseguiram aproximar para linear o crescimento da taxa de síntese com a área superficial do cobre, Figura (II.18). A relação direta entre área metálica e taxa de produção de metanol possibilita a conclusão de que cobre metálico é o sítio ativo para a reação de síntese do metanol. Resultados obtidos a diversos teores de cobre mostram que a área de cobre é praticamente a área superficial total do catalisador, como pode ser observado na Tabela (II.8), parecendo que há uma quase total cobertura do óxido de zinco pelo cobre, explicando assim a dependência da taxa de produção de metanol pela área metálica.

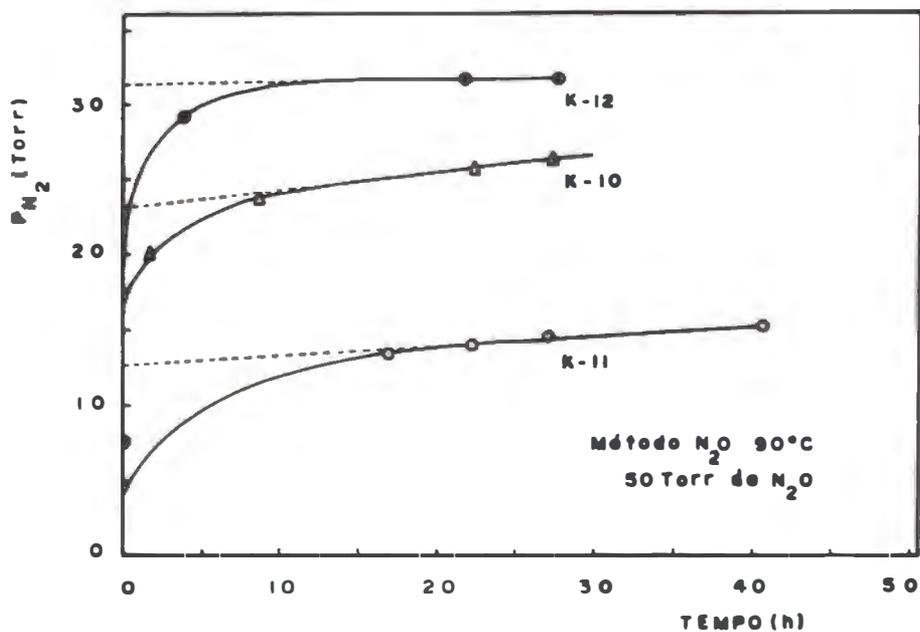


Figura II.17 - Resultados de decomposição quimissortiva de N_2O em catalisadores reduzidos. Linhas retas dão a extrapolação para $t=0\text{h}$ para estimar a área superficial de cobre livre, Doesburg et al. (45).

TABELA II.8* - Influência da Composição de Catalisadores Cu/ZnO e Área Metálica sobre a Atividade de Síntese do Metanol

| Composição (% molar) | Área Total (m ² g ⁻¹) | Área de Cobre (m ² g ⁻¹) | Taxa de CH ₃ OH (g.g ⁻¹ h ⁻¹) |
|-------------------------|---|--|--|
| 20 Cu/ 80 ZnO | 83 | 41 | 1,0 |
| 30 Cu/ 70 ZnO | 65 | 60 | 1,9 |
| 40 Cu/ 60 ZnO | 63 | 61 | 1,6 |
| 50 Cu/ 50 ZnO | 61 | 45 | 1,6 |
| 66 Cu/ 34 ZnO | 43 | 36 | 1,3 |
| 80 Cu/ 20 ZnO | 31 | 30 | 0,7 |

* Extraído de Pan et al. (98)

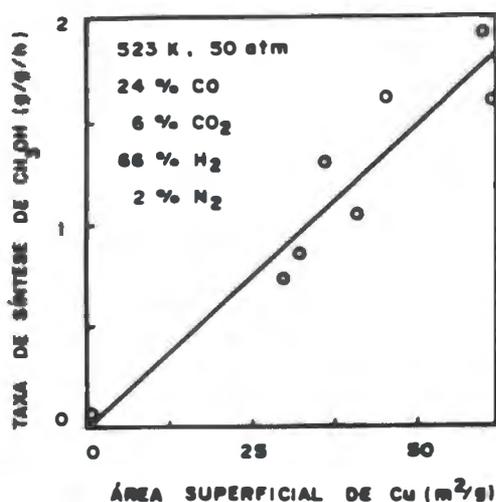


Figura II.18 - Atividade do catalisador Cu/ZnO na síntese do metanol. Correlação da síntese de CH₃OH com área superficial de cobre, Roberts e Griffin (98).

Robinson e Mol (113) também não atribuem a uma interação Cu-ZnO a atividade desses catalisadores. Os catalisadores foram preparados por co-impregnação de soluções de Cu⁺² e Zn⁺² em alumina. Foi variado o teor de cobre para teor de zinco constante e vice-versa. A comparação da atividade na síntese do metanol com a área metálica de cobre revela um aumento, que os autores consideram quase linear, Figura (II.19), para catalisadores com baixo teor de cobre (até 2%). Entre 9 e 14% de cobre não há a menor possibilidade de ajuste. Não sendo possível considerar-se uma relação entre área metálica e atividade catalítica. No entanto, um resultado em seus trabalhos é interessante. Enquanto neste trabalho foi registrada uma diminuição na área metálica com o uso do catalisador, onde os reagentes foram CO, CO₂ e H₂, em trabalho prévio

(112) foi observado aumento da área de cobre durante a síntese do metanol, para $\text{CO} + \text{H}_2$ como reagentes. Os reagentes $\text{CO} + \text{H}_2$ devem promover mudanças estruturais que são inibidas pela presença de CO_2 .

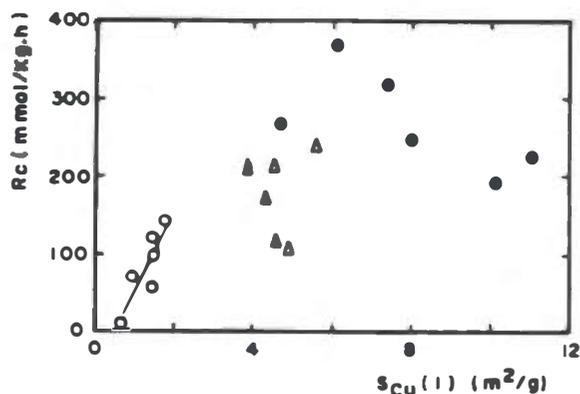


Figura II.19 - Conversão CO/CO_2 em metanol - dimetil éter (R_c) x S_{Cu} de catalisadores $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (○) Cu 2g/100g Al_2O_3 , ZnO variável; (●) Cu 9g/100g Al_2O_3 , ZnO variável e (△) Cu 14g/100g Al_2O_3 , ZnO variável, Robinson e Mol (113).

Petrini et al. (103) também encontram relação linear entre área metálica de cobre e taxa de formação de produto. No entanto, a reta não passa pela origem, como nos trabalhos de Roberts e Griffin (98). Isto pode ser observado ao se comparar a Figura (II.18) com a (II.20). A diferença seria que Petrini usou a reação shift gás d'água enquanto Griffin usou a reação de síntese do metanol. Petrini explica supondo a necessidade de um período de indução, ou seja, a existência de uma área mínima, a partir da qual ocorre a reação shift gás d'água, que não é necessário para a síntese do metanol. Nessa fase de indução ocorreriam transformações na superfície onde haveria oxidação de parte do cobre metálico a Cu^+ . Cu_2O assim formado entraria em solução sólida com ZnO , gerando sítios para a síntese do metanol. Não há confirmação quanto à existência dessa solução sólida. Mas existe alguma diferença no mecanismo dessas reações.

A Tabela (II.9) resume os resultados de medida de tamanho de cristalitos, em catalisadores cobre-óxido de zinco, obtidos por Sengupta et al. (120). Os catalisadores foram preparados por precipitação com bicarbonato de amônio (série AB) e por hidróxido de amônio (série AM). Para a determinação do tamanho do cristalito de cobre metálico foi usado o método de alargamento de banda de raio X e quimissorção de N_2O . Podemos observar que até 30% de cobre nos catalisadores não ocorrem grandes variações no tamanho dos cristalitos determinados pelos dois métodos. A partir daí, ocorre um grande aumento nos valores determinados pela técnica do N_2O . Parece que nesses amostras uma parte da superfície de cobre torna-se inacessível ao óxido nitroso resultando em baixo valor de área de cobre. A série AM não apresenta quimissorção de

N_2O . Os autores explicam esses resultados admitindo que a decomposição de óxido nítrico pelo cobre ser uma reação sensível à estrutura e desse modo ocorre somente em determinadas estruturas.

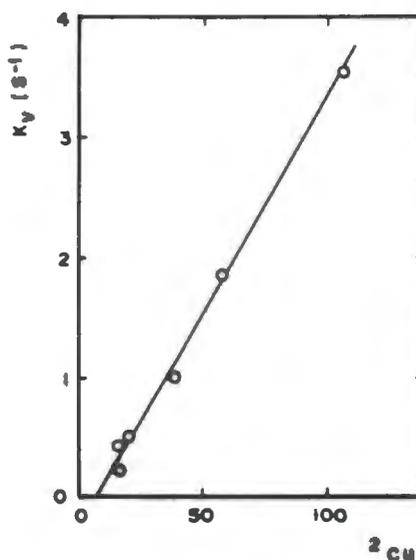


Figura II.20 - Relação entre área total de cobre e constante da taxa volumétrica a 473 K, Petrini et al. (103).

Tabela II.9* - Tamanho de cristalito de Catalisadores Cobre-Óxido de Zinco.

| Amostra | Tamanho do Cristalito, Å | | | |
|-------------------|--------------------------|------|----------------|---------------|
| | CuO | ZnO | Cu por XRD | Cu por N_2O |
| AB ₀ | - | 350 | - | - |
| AB ₁₀ | 55 | 130 | - ^a | 73 |
| AB ₂₀ | 90 | 140 | 70 | 76 |
| AB ₃₀ | 85 | 130 | 80 | 90 |
| AB ₄₀ | 105 | 150 | 130 | 103 |
| AB ₅₀ | 60 | 105 | 230 | 333 |
| AB ₆₀ | 120 | 130 | 160 | 307 |
| AB ₇₅ | 100 | 110 | 210 | 600 |
| AB ₁₀₀ | 300 | - | - | - |
| AM ₁₀ | 340 | 1100 | 430 | - |
| AM ₅₀ | 670 | 830 | 860 | - |

*Extraído de Sengupta et al. (120).

a - não determinado.

Duprez et al. (49) também encontraram semelhança no tamanho do cristalito de cobre determinado por XRD e decomposição por N_2O . O teor de cobre na amostra foi 30%, como no trabalho de Sengupta (120). A tabela II.10 apresenta esses resultados.

Tabela II.10* - Características do Catalisador C-30 Reduzido.

| XRD | | | | | | Decomposição de N_2O | | |
|-------------|---------------|---------------|-----------|---------------|---------------|------------------------|-----------|--------------------|
| Cu metálico | | | ZnO | | | molec./g | m^2Cu/g | $d_{Cu}(\text{Å})$ |
| 2θ | $d(\text{Å})$ | $L(\text{Å})$ | 2θ | $d(\text{Å})$ | $L(\text{Å})$ | | | |
| 50,24 | 2,115 | 160 | 55,53 | 1,912 | 204 | $5,21 \times 10^{19}$ | 7,14 | 197 |

*Extraído de Duprez et al. (49).

Clausen et al. (37) desenvolveram uma metodologia para análise de raio X com a amostra em condições de teste catalítico, isto é, foi usada a mesma célula e pôde ser observada a variação da amostra em função do teste catalítico. Foram utilizados catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZnO/ Al_2O_3 . No catalisador ternário foi observado que a alumina estava amorfa e que o tamanho dos cristalitos de Cu metálico (111) é 9,5 nm. Já para o catalisador Cu/ZnO, $d_{Cu} (111) = 14$ nm. Para os autores a alumina amorfa age como promotor estrutural mantendo as partículas de cobre dispersas, impedindo a sinterização.

II.3 - Preparação dos Catalisadores.

Comercialmente os catalisadores Cu-ZnO- Al_2O_3 são preparados por coprecipitação. Esse processo permite bom contato entre as três fases e permite que interações ocorram. Para alguns autores a alumina funciona como dispersante de partículas de cobre-metálico, impedindo sua sinterização. Já para outra corrente a alumina é apenas um suporte para o verdadeiro catalisador que é o resultado da interação cobre-óxido de zinco. Seja qual for o motivo esse é sem dúvida o catalisador mais usado para reações de síntese ou reforma do metanol e shift gás d'água, industrialmente e também na pesquisa das reações ou no estudo do catalisador em si.

Em menor escala existem também trabalhos sobre catalisadores preparados por impregnação. Esse método de preparo é especialmente interessante quando se trata com diferentes suportes ou metais pois nem sempre eles podem ser coprecipitados ou pelo menos ter condições de coprecipitação uniforme. A exposição do contato entre metal e óxido é garantido pelo baixo teor de metal.

II.3.1 - Preparação/Tratamento dos Suportes.

O preparo de óxido de zinco com fins catalíticos ocorre principalmente via precipitação de sal de Zn^{+2} , onde o ânion é quase sempre nitrato e as condições são semelhantes à coprecipitação dos catalisadores Cu-ZnO, com estudo sobre variação dos parâmetros.

Ide et al. (66) estudaram a preparação de ZnO para ser usado como pseudo catalisador para remoção de sulfeto de hidrogênio. Foram estudados a precipitação de nitrato de zinco com hidróxido de sódio e de amônio e carbonato de amônio. Foi também variada a temperatura de calcinação (673 e 873 K). Os melhores rendimentos em óxido de zinco foram obtidos utilizando carbonato como agente precipitante e a melhor área foi conseguida com calcinação a 673K, aproximadamente 26 m²/g. Já Bowker et al. (19) conseguiram uma área de 36 m²/g utilizando mesmo precursor e agente precipitante, mas a uma temperatura de calcinação de 573 K.

Katata e Cardoso (73) utilizaram como precursor sulfato de zinco e verificaram a influência do pH, tendo hidróxido de sódio como agente precipitante. Houve necessidade de permanência dos precipitados na suspensão a pH constante (melhor valor, 9,0) para a completa eliminação de íons sulfato. Com o envelhecimento a área superficial que é 30 m²/g para baixos tempos de envelhecimento, cai para cerca de 12 m²/g em condições de ausência de íons sulfato.

Herman et al. (59) 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 358-363 K, até pH final entre 6,8 e 7,0. Foi obtido ZnO com boa pureza e cristalinidade ao raio X e com 25,2 m²/g de área superficial.

Pentóxido de nióbio é de difícil preparo pela grande instabilidade de seu sal mais comum, NbCl₅. Ko et al. (78) prepararam Nb₂O₅ a partir de precipitação de solução metanólica de cloreto de nióbio por hidróxido de amônio até pH entre 6 e 6,5. O precipitado após filtragem lavagem e secagem é calcinado a 793 K produzindo Nb₂O₅ com ± 10 m²/g de área superficial.

O tratamento térmico de Nb₂O₅.nH₂O fornecido pela CBMM produz o Nb₂O₅ mais usado para testes catalíticos. Assim, Noronha et al. (91) calcinaram-no a 773 K por 18 horas e obtiveram Nb₂O₅ com 33 m²/g e volume total de poros de 0,45 cm³/g. Já Nozaki et al. (94) também trataram amostra fornecida pela CBMM, com uma lavagem inicial com água destilada e secagem a 423K e então calcinação a 673 K por 2 horas em fluxo de ar, produzindo Nb₂O₅ com 47 m²/g. Carvalho et al. (29) também calcinaram amostra da CBMM a 873 K, obtendo uma área superficial de 16,6 m²/g.

Jehng e Wachs (68) prepararam catalisadores de pentóxido de nióbio impregnado em óxidos como alumina, titânia, zircônia e sílica. Foi utilizado método de impregnação aquosa com oxalato de nióbio e não aquosa com etóxido de nióbio, que por calcinação (temperatura entre 723 a 973 K em função do suporte) produz Nb₂O₅/suporte.

De um modo geral os trabalhos que utilizam dióxido de titânio não o preparam (68, 94, 75, 134, 28), ele é fornecido por empresas já nas condições de uso na forma anatase ($\pm 44 \text{ m}^2/\text{g}$) e rutilo ($\pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$), que é formada pela calcinação a 923 K durante 20 horas, conforme Machej et al. (87) realizaram. Mas o mais comum é trabalhar-se com a mistura das duas formas, com área superficial intermediária. Dióxido de titânio pode no entanto ser precipitado a partir de precipitação de solução aquosa de cloreto de titânio, como fizeram Zhaobin et al. (146) que utilizaram hidróxido de amônio como agente precipitante. Neste caso a precipitação ocorreu sobre alumina que "emprestou" sua área ao TiO_2 , uma vez que os dois óxidos não interagem. A temperatura de calcinação foi 773 K por 6 horas.

II.3.2 - Impregnação de Cobre.

Como já foi comentado, o modo mais comum de preparo de catalisadores para reações com metanol é a coprecipitação, produzindo, após calcinação, óxidos intimamente misturados. No entanto a impregnação de íons de cobre em diversos suportes, além do óxido de zinco possibilita comparação entre as interações. Se houver boa dispersão do cobre a sua interação com o suporte pode influir na reação.

O processo de impregnação de catalisadores de cobre foi acompanhado por Madruga et al. (85) que avaliaram quantitativamente os fenômenos de adsorção e difusão relacionados com a impregnação de cobre em γ -alumina. Foram determinados a difusividade efetiva do soluto ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e coeficiente de partição. Os valores de difusividade são da mesma ordem de grandeza da difusividade do ácido hexacloroplatínico em γ -alumina, com eficiência de impregnação semelhantes.

Swarnakar et al. (130) prepararam amostras de catalisadores contendo 10% de cobre em peso, em suportes como: ZnO , Nb_2O_5 , TiO_2 e MnO , todos por impregnação úmida, usando solução de nitrato de cobre. A mistura era seca a 343-363 K e posteriormente calcinada a 623 K por 5 horas. Já Noronha et al. (91) utilizaram impregnação seca de sais de cloreto para preparar $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Pd-Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (neste caso co-impregnação). A secagem foi a 393 K e a calcinação a 673 K por 2 horas.

Van der Grift et al. (139) prepararam catalisadores de cobre suportados em sílica por precipitação - deposição homogênea, via precipitação lenta com uréia, de nitrato de cobre sobre Aerosil 380 suspensa por agitação. A calcinação foi realizada em patamares crescentes de temperatura, atingindo 723 K no final e permanecendo por 10 horas.

Denise e Sneeden (43) utilizaram formato de cobre como agente impregnante em suspensão de óxido de zinco ou outros óxidos. A suspensão foi evaporada sob vácuo ($T < 323 \text{ K}$) ou filtrada após 0,5 horas de contato. Em ambos os casos o sólido resultante foi seco (373 K) em ar por 1 hora. A presença de formato no precursor foi confirmada por espectroscopia de infravermelho. Não houve calcinação, sendo os precursores ativados por termorredução com H_2 por 6 horas a 573 K após aumento linear da temperatura a 1 K/min. Estes catalisadores estavam livres de formato (IV).

Minochi et al. (89) prepararam catalisadores de cobre impregnado em sílica, utilizando três sais precursores (cloreto, nitrato e formato) e verificaram que o sal utilizado influía na reação de reforma do metanol. O processo consistia na precipitação de hidróxido de cobre, a partir de determinado sal de cobre, com hidróxido de sódio, até um determinado pH (6,5 ou 12,0) ser alcançado. O precipitado era então lavado com água à temperatura ambiente. Então o precipitado era misturado com sílica (formava uma liga, pasta) na razão atômica Cu: Si = 1: 2 e então seco a 398 K por uma noite e calcinado a 793 K por 3 horas. Os catalisadores preparados a pH mais alto foram menos afetados pelo sal de cobre usado. Não houve determinação da presença de ânion do sal no catalisador calcinado ou reduzido.

Roberts e Griffin (109) estudaram dessorção à temperatura programada de H₂ e CO em catalisadores a base de cobre. Foram preparados quatro catalisadores Cu-ZnO (ZnO puro, 33% em peso de CuO/ZnO, 82% em peso de CuO/ZnO e CuO puro) segundo a metodologia de coprecipitação descrita por Herman et al. (59) e outras duas amostras preparadas por impregnação. Um catalisador 2% em peso de CuO/ZnO foi preparado por impregnação de solução de nitrato de cobre em ZnO Kadox 25 (10 m²/g de área BET), sendo seco, calcinado e reduzido. Outro, 1% em peso de CuO/SiO₂, foi preparado de maneira similar, usando SiO₂ Aerosil 380 (380 m²/g de área BET). Foram obtidos resultados de adsorção semelhantes para catalisadores impregnados e coprecipitação como mostrado na Figura (II.5).

Robinson e Mol (111) prepararam catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ por impregnação seca de γ -Al₂O₃ (área BET, 195 m²/g e tamanho de partícula, 75-106 μ m). Foi utilizada solução aquosa de nitrato de cobre e de zinco. Os sólidos impregnados foram secos durante a noite a 383 K e calcinados em fluxo de ar a 600 K por 10 horas.

II.3.3 - Redução dos Catalisadores Cu/ZnO.

Sabemos que um catalisador metálico necessariamente passa pela etapa de redução, quando torna-se efetivamente um catalisador. Algumas vezes essa etapa pode ser camuflada. Isto é, não é uma etapa mas um período de indução da reação. No caso da síntese do metanol os reagentes H₂ e CO são agentes redutores e a redução do catalisador pode ocorrer nas mesmas condições de síntese do metanol. Já para a reforma do metanol não seria esperado um período de indução na reação, uma vez que os reagentes não são redutores. No entanto, Amphlett (7) e Kobayashi (81) afirmam que a redução/ativação do catalisador ocorre no início da reação como foi comentada no item II.1.1. Isto indica uma atividade, ainda que baixa do precursor calcinado, gerando com a reforma gás redutor, H₂, que promoveria a redução do catalisador mais intensamente. A etapa de redução, em especial nos catalisadores Cu-ZnO, é fator importante pois isso implica no conhecimento do estado de oxidação do cobre no catalisador ativado.

Vong et al. (143) estudaram a redução do cobre em catalisador CuO não suportado e CuO/ZnO, 15% em peso. O objetivo foi verificar os diferentes estágios de

redução pelos quais passa o cobre. Para isto foi realizado inicialmente um TPR, sendo determinado que a temperatura de consumo máximo foi 430 K para catalisador CuO não suportado e 473 K para catalisador CuO/ZnO, a 101 kPa de H₂. Foi então realizada redução in situ dos catalisadores a 419 K para CuO e 427 K para Cu/ZnO, 15%. A redução foi acompanhada por difração de raio X. Foram encontrados perfis similares de redução, como pode ser observado na Figura II.21. Foi observado o desaparecimento de CuO e o aparecimento de Cu, para ambos os catalisadores. Curiosamente menos da metade da fase cobre dessas amostras é detectável por raio X. ZnO não impede a redução de CuO cristalino, mas resultados de TPR e TGA sugerem que a redução CuO amorfo pode ser retardada.

Sengupta et al. (119) confirmaram a suposição de que as condições de reação afetam a atividade e estabilidade dos catalisadores cobre-óxido de zinco para a reação shift. Para isso realizaram estudos de redução em catalisador Cu/ZnO, 33,8% em peso. Este catalisador foi preparado por coprecipitação de solução de nitrato segundo metodologia similar à comercial e de diversos pesquisadores (como Herman et al. (59)). Foi variado o agente redutor e a temperatura de redução. O parâmetro usado para verificar a alteração no catalisador foi a área metálica de cobre. Como pode ser visto na Tabela II.11, quando H₂ é o agente redutor, a área cai com o aumento da temperatura. Há uma queda de 13% quando a temperatura passa de 453 para 473 K. Já com CO não há variação sensível. A inibição com vapor d'água torna a redução com H₂ e CO mais sensível à temperatura.

Tabela II.11* - Influência das Condições de Redução na Área de Cobre.

| Agente Redutor | Temperatura de Redução (K) | Área Superficial BET (m ² /g cat.) | Área Superficial de Cobre (m ² /g cat.) |
|-------------------------------|----------------------------|---|--|
| H ₂ | 453 | 26,7 | 16,2 |
| | 473 | 22,0 | 14,1 |
| | 503 | 16,0 | 15,0 |
| H ₂ + Vapor D'água | 453 | 18,1 | 15,4 |
| | 473 | 19,0 | 12,0 |
| | 503 | 20,0 | 11,0 |
| CO | 453 | 17,9 | 15,5 |
| | 473 | 18,2 | 15,7 |
| | 503 | 19,0 | 15,5 |
| CO + Vapor D'água | 453 | 19,8 | 8,0 |
| | 473 | 19,6 | 11,5 |
| | 503 | 19,1 | 11,1 |

*Extraído da Tabela 1, Sengupta (119).

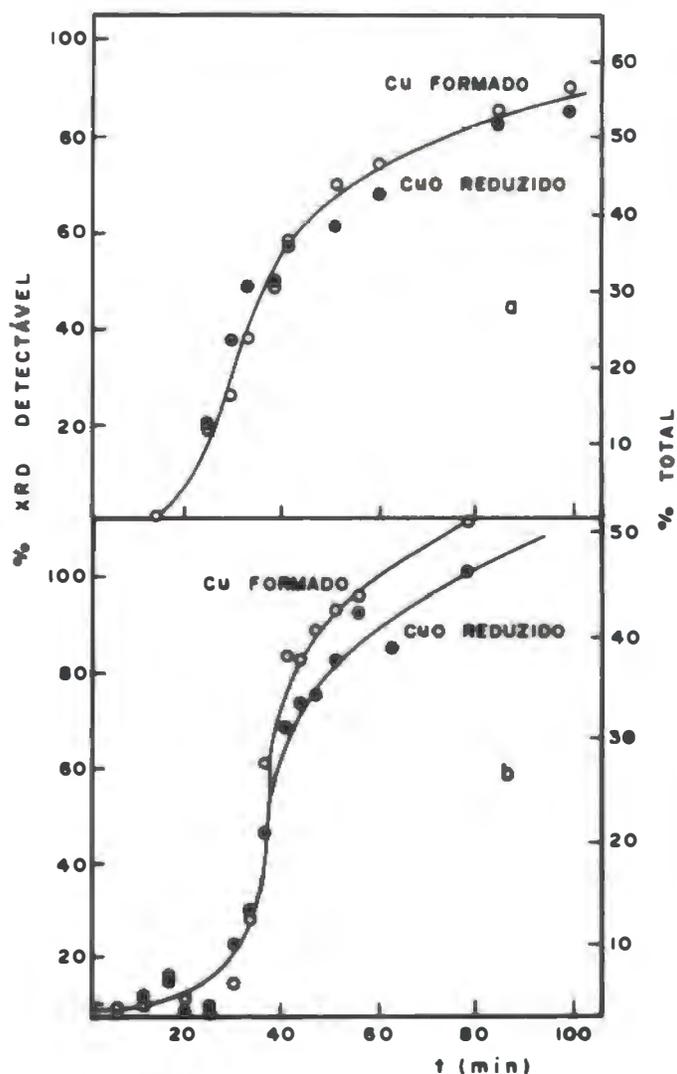


Figura II.21 - Porcentagem de CuO reduzido e Cu formado durante a redução plotado como % XRD detectável e também porcentagem do teor de cobre total como função do tempo: a - Catalisador CuO; b - Catalisador 15%CuO/ZnO. Vong et al. (143).

Para Ferraris e De Rossi (50) a ativação do catalisador consistiu de duas etapas: redução e degasagem. Foram preparados por coprecipitação dois grupos de catalisadores Cu/ZnO. Grupo A onde o pH de precipitação foi variável e grupo B com pH $\approx 8,0$ (constante durante a precipitação). A composição CuO/ZnO variou de 100:0 a 0:100 na série A e na série B CuO/ZnO $\geq 67:33$. Os catalisadores foram reduzidos a 473 K com

H₂. Quando a degasagem ocorre na temperatura de redução a atividade é correlacionada com a área metálica. Já amostras degasadas a 723 K têm sua atividade aumentada. O efeito é maior quanto mais diluída é a amostra. Os autores levantam a hipótese de uma atividade extra desenvolvida na região de contato de cobre metálico e óxido de zinco. Podemos verificar pela Tabela II.12 que a taxa específica da reação de hidrogenação de propeno aumenta com a temperatura de degasagem, apesar da redução da área de cobre metálico, para catalisadores com baixo teor de cobre (quanto menos cobre, maior é o efeito). Como o aumento do teor de ZnO não pode explicar essa atividade extra os autores a relacionam com a interação cobre-óxido de zinco.

Tabela II.12* - Resultados Catalíticos de Amostras de Cu/ZnO Reduzidas.

| Amostra CuO/ZnO ¹ | Degasada a 473 K | | | | Degasada a 723 K | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Área Superficial ² | | Taxa Específica | | Área Superficial | | Taxa Específica | |
| | Total | Cu ^o | r _g ³ | r _s ⁴ | Total | Cu ^o | r _g ³ | r _s ⁴ |
| 100:0 A | 1,3 | 1,2 | 13 | 11 | - | (0,1) | (0,3) | (3) |
| 92:8 B | 17 | 20 | 215 | 10 | - | 1,5 | 11 | 7 |
| 85:15 B | 31 | 33 | 366 | 11 | - | 1,3 | 7 | 5 |
| 70:30 A | 6,1 | 3,8 | 40 | 10 | 4,5 | 1,6 | 37 | 24 |
| 50:50 A | 8,2 | 3,3 | 31 | 10 | 5,7 | 1,6 | 40 | 25 |
| 30:70 A | 37,2 | 14,6 | 179 | 12 | 11,2 | 4,4 | 107 | 24 |
| 10:90 A | 55,9 | 5,1 | 57 | 11 | 14,4 | 1,3 | 65 | 50 |
| 7:93 A | 21,7 | 1,3 | 19 | 15 | - | 0,8 | 58 | 73 |
| 5:95 A | 29,7 | 1,8 | 15 | 9 | 16,6 | 0,9 | 73 | 81 |
| 2:98 A | 58,6 | 1,6 | 15 | 9 | 5,9 | 0,7 | 116 | 165 |
| 0:100 A | 37,7 | - | - | - | 16,6 | - | (2) | (0,1) ⁵ |

*Extraído da Tabela 3, Ferraris e De Rossi (50).

1 - composição nominal como razão molar.

2 - unidade: m²/g cat.

3 - unidade: molécula de propano/s. gcat. x 10¹⁶

4 - unidade: molécula de propano/s. m²Cu^o x 10¹⁶.

5 - unidade: molécula de propano/s. m²ZnO x 10¹⁶.

- Valores próximos ao limite de sensibilidade do método estão entre parênteses.

II.4 - Caracterização dos Catalisadores.

No estudo de catalisadores é imprescindível a utilização de um conjunto de análises que mostrem as principais características dos catalisadores, como um retrato. Para catalisador a base de cobre e em especial os Cu/ZnO algumas divergências e semelhanças encontradas por diversos autores merecem ser discutidas principalmente pelas implicações nas explicações sobre o comportamento dos catalisadores.

II.4.1 - Determinação da Área Metálica.

O processo tradicional de se medir área metálica consiste na quimissorção de um determinado gás na superfície do catalisador em questão. É fundamental que a relação estequiométrica da quimissorção seja conhecida. No caso de área de cobre os gases mais comuns para quimissorção não se aplicam. Oxigênio é às vezes utilizado mas é um processo difícil pela facilidade que o oxigênio tem de penetrar na partícula de cobre e ocorrer oxidação bulk. Para partículas pequenas (< 10 nm) a oxidação é total. O método mais utilizado é a decomposição quimissorçiva de N₂O à baixa temperatura. No entanto especialmente sobre catalisadores Cu/ZnO muitos problemas ocorrem. Alguns autores estabeleceram condições genéricas de operação para a sua determinação.

Bond e Namijo (14) determinaram área metálica por decomposição de N₂O em catalisadores Cu/SiO₂ (onde concentração e método de preparo variaram), Cu/TiO₂ e Cu/Al₂O₃ a 5 e 10% de cobre preparados por impregnação. Inicialmente os catalisadores foram submetidos a um TPR com taxa de aquecimento de 5 K/min. e fluxo de 40 cm³/min. de mistura H₂/Ar a 5% de H₂. Ocorreu pico de redução simétrico com máximo a 473 K. A redução foi interrompida a 623 K para evitar sinterização de cristalitos de cobre. A amostra era então resfriada até a temperatura de decomposição do N₂O, 333 K. Após 30 minutos sob fluxo de Ar, N₂O puro era introduzido e a amostra permanecia 1 hora sob esse fluxo. Era então substituído por Ar e resfriado até temperatura ambiente. Novamente mistura H₂/Ar foi introduzida e novo TPR ocorreu. Houve um pico de redução correspondente à redução do oxigênio quimissorvido. Cobre superficial foi determinado pela relação estequiométrica O/Cu_s = 0,5, dispersão por Cu_s/Cu_{total} e área superficial assumindo 1,47 x 10¹⁹ átomos/m². Foram também realizados testes com o catalisador Cu/Al₂O₃, 10% a 343 e 363 K e obtiveram valores próximos de área metálica (239 m²/g_{cu} a 333 K, 241 a 343 K e 242 a 363 K) e concluíram que a temperatura na qual ocorre a decomposição quimissorçiva não é relevante até 363 K para esse catalisador, sendo generalizado para os demais. O valor da área metálica do catalisador Cu/SiO₂, 10%, foi comparado com dados de literatura cujos valores foram semelhantes. Não houve comentário específico quanto aos catalisadores Cu/TiO₂ utilizados. Essa metodologia também foi usada por Cesar et al. (30) em catalisadores de cobre com suporte inerte com alta e baixa área BET (Cu/SiO₂, 122 m²/g e Cu/SiO₂-Celite, 7 m²/g), obtendo precisão para o método entre 4 e 14%.

Chinchen et al. (34) utilizaram método cromatográfico frontal onde a amostra era inicialmente submetida à medida de área superficial total pelo método BET, sofria redução com fluxo de H_2/He a 513 K até não ser mais detectada a saída de H_2O por espectrometria de massa. Novamente media-se a área BET. O sistema era aquecido a 333 K e fluxo de N_2O/He a 6% era admitido, sendo os gases de saída monitorados por espectrometria de massa [$m/e = 28 (N_2)$ e $44 (N_2O)$]. Para checar a quantidade de oxigênio depositado, a amostra era novamente reduzida, agora com CO que era oxidado na superfície do cobre a CO_2 . Os gases de saída também foram monitorados por espectrometria de massa. Essa sequência de tratamento foi repetida diversas vezes. Os resultados de algumas amostras de CuO não suportado encontra-se na Tabela II.13.

Tabela II.13* - Área Metálica de Cobre via Óxido de Cobre Reduzido.

| Amostra | Área Metálica de Cobre (m^2/gCu) | | |
|---------|---|-----------------------------------|--|
| | Por adsorção de N_2 a 77K, método BET | Por decomposição de N_2O a 333K | Por redução com CO a 513K após tratamento com N_2O |
| 1 | 4,67 | 4,61 | 4,63 |
| 2 | 5,21 | 4,91 | 4,84 |
| 3 | 5,26 | 4,39 | 5,00 |
| 4 | 5,05 | 4,33 | 4,52 |

* Extraída de Chinchen et al. (34).

Robinson e Mol (113) determinaram a área metálica de cobre em catalisadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$, preparados por co-impregnação em alumina. A particularidade do seu método foi realizar medidas intercaladas com testes catalíticos. As amostras eram reduzidas em fluxo de H_2 por 1 hora a 573 K. Sendo então resfriadas a 363 K, com o H_2 substituído por He. Então um pulso de N_2O foi admitido no catalisador e foi calculada a área superficial de cobre "inicial", $S_{Cu}(1)$, do catalisador ($m^2/gcat.$). A atividade com respeito à síntese do metanol foi então determinada. Foi alimentado fluxo de $CO/H_2/CO_2$ (razão molar de 30:61:9). Após 6 horas de ativação a 573 K e 3,5 bar, a temperatura foi reduzida a 473 K e a síntese do metanol ocorreu. O catalisador foi novamente submetido a fluxo com He e resfriado a 363 K. Área de cobre após a síntese do metanol $S_{Cu}(2)$ foi medida por decomposição de N_2O . Finalmente o catalisador foi re-reduzido em H_2 (1 hora a 513 K) e a área superficial de cobre foi medida, $S_{Cu}(3)$. Foi observada diminuição da área de cobre durante a síntese, segundo os autores essa diminuição é devida à sinterização e não a átomos de oxigênio adsorvido pois a área não é recuperada após nova redução. A presença de ZnO proporciona um pouco de proteção à sinterização. O interessante neste trabalho foi o pouco tempo de redução inicial do catalisador e de

decomposição de N_2O . Não houve evidência dessas reações completarem-se. Já em outro trabalho, Robinson e Mol (112) estabeleceram uma relação entre a área metálica e a atividade em síntese do metanol com CO/H_2 com reagentes. De um modo geral não foi possível apresentar uma relação quando é utilizado S_{Cu} (1) ou S_{Cu} (3). Uma aproximação para o aumento linear da taxa de conversão com área metálica ocorre para S_{Cu} (2). Isto significa que durante a reação ocorrem alterações que resultam numa área metálica que se relaciona com a decomposição de CO.

Pepe e Polini (101) utilizaram a decomposição quimissortiva do N_2O para medir a área metálica de catalisadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$, que foram utilizados na reação de decomposição de 2-propanol. Os autores realizaram medidas antes e após o teste catalítico para verificar possível diferença na área de cobre devido a alguma redução que ocorresse durante a reação. De fato espécies oxidadas foram reduzidas durante a reação de decomposição.

Doesburg et al. (45) realizaram análise de decomposição quimissortiva com N_2O em catalisadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$ onde o tempo de exposição ao N_2O foi variado com temperatura e pressão constantes (363 K e 50 Torr.). Como pode ser visto na Figura (II.17), houve sempre um consumo crescente de N_2O , indicando a imprecisão do método, pois pode estar havendo penetração de oxigênio superficial para o seio do cristalito de cobre.

Para a medida de área metálica Sengupta et al. (119) preparam amostra de catalisador fazendo vácuo de 10^5 Torr. por 3 horas, 10 K acima da temperatura de redução. A amostra foi resfriada à temperatura de medida de área metálica por N_2O . Os autores variaram a temperatura de decomposição de N_2O , obtendo diferentes valores de produção de N_2 . A Figura (II.22) mostra essa variação com a temperatura. Está claro que a cobertura é função da temperatura. Podemos observar que a quantidade de N_2 formado aumenta ligeiramente de 303 K a 343 K. Acima de 343 K (70°C) a quantidade aumenta rapidamente, indicando oxidação bulk. Foi assumido que para esse catalisador de cobre a cobertura é $\approx 100\%$ a 303 K (30°C). Mas comparando seus resultados com os de outros autores concluíram que o grau de cobertura sob as mesmas condições de temperatura e pressão depende da natureza do suporte e deve ser determinada separadamente para cada tipo de catalisador.

Parris e Klier (99) por sua vez determinaram a área metálica de catalisadores Cu/ZnO utilizando a quimissorção com O_2 , com uma estequiometria $Cu:O = 2:1$ a 77 K. Considerando partículas esféricas, foi determinado o tamanho médio dos cristalitos de cobre e comparados com valores de alargamento da banda de raio-X, que mostrou boa concordância entre os resultados, como pode ser verificado na Tabela II-14. Enfatizando a melhor precisão do método de quimissorção de O_2 os autores fazem uma análise comparativa com o método usual de determinação de área metálica por decomposição quimissortiva de N_2O . Como é sabido que a cinética de decomposição de N_2O varia com o tamanho do cristalito e com a temperatura (normalmente varia entre 273 e 413 K) é difícil estabelecer-se condições de não oxidação bulk. Acabam ocorrendo discrepâncias

entre a quantidade de N_2O decomposta e a área real de cobre. Por outro lado tanto para decomposição com N_2O ou quimissorção dissociativa não devem ser usadas temperaturas iguais ou superior à ambiente por causa da oxidação bulk que acompanha a reação superficial, pois a espessura limitante está entre 1,7 e 7,0 nm a 273-353 K. A 77 K a espessura da camada de óxido limitante é somente 0,4 nm e como o raio iônico de O^{2-} é 0,28 nm ele corresponde à formação de monocamada de Cu_2O , consistente com a estequiometria obtida por quimissorção de O_2 a baixa temperatura. N_2O não se decompõe a temperatura baixa e portanto não pode ser garantida a estequiometria da decomposição quimissorção.

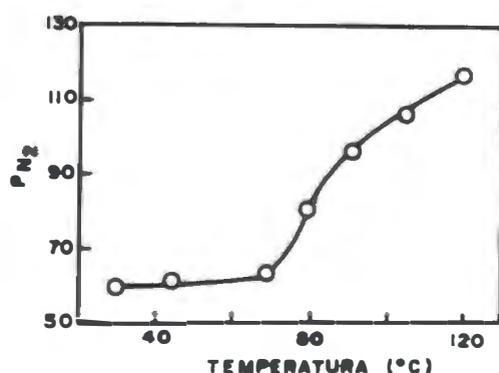


Figura II.22 - Efeito da temperatura sobre a decomposição de N_2O ($P_{N_2O} = 200$ mmHg, tempo de contato 12h). Sengupta et al. (119).

Tabela II.14* - Comparação de Tamanho de Cristalito de Cobre por Quimissorção de O_2 e Alargamento da Banda de Raio-X.

| Cu/ZnO ^a | Tamanho do Cristalito de Cobre (nm) | |
|---------------------|-------------------------------------|--------|
| | Oxigênio | Raio-X |
| 10/90 | 7,1 | 5,5 |
| 20/80 | 7,2 | 4,5 |
| 30/70 | 5,5 | 7,3 |
| 40/60 | 28,0 | 31,0 |
| 50/50 | 44,0 | 40,0 |
| 67/33 | 89,0 | 92,0 |

*Extraído de Parris e Klier (99)

a - CuO/ZnO em % peso.

Uma prova de que a estequiometria de quimissorção pode variar é dada por Petrini et al. (103) que determinaram a área superficial de cobre em catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZnO/Al₂O₃ por quimissorção de O₂ a 123 K, assumindo área de 0,186 nm² por átomo de cobre e estequiometria Cu/O de 1:1. Não foi explicado em que se baseou esta suposição.

Jeon e Chung (69) ao medir a área de cobre metálico em catalisadores Cu/SiO₂, utilizaram quimissorção de CO. Após redução a amostra foi resfriada a 298 K e evacuada por 1 hora. Ocorreu então admissão de CO com aumento gradativo da pressão. Foi assumido que um estado de equilíbrio era alcançado 30 minutos após cada pulso de CO. Após medir a primeira isoterma o catalisador foi evacuado por 30 minutos a 298 K para desorver CO adsorvido reversivelmente. Foi realizada nova isoterma de adsorção do mesmo modo da isoterma anterior. Os autores consideram, como Parris e Klier (99), que ocorre adsorção reversível de CO sobre Cu⁰ e irreversível sobre Cu^I. Logo CO consumido na segunda isoterma representa Cu⁰, enquanto que a diferença entre a 1^a e a 2^a isoterma, Cu^I. A área de cobre foi calculada assumindo que a densidade superficial de cobre era 1,41 x 10¹⁹ átomos/m². Também foi calculada a área de cobre por N₂O, método cromatográfico frontal. Após redução, a amostra era resfriada a 333 K em fluxo de He, então pulsos de N₂O diluído a 6% em He foi injetado no reator. Os resultados foram muito próximos (Tabela II.15) entre si. É interessante ressaltar que os autores falam em Cu^I em suporte inerte como a sílica, que outros autores acreditam só existir quando há interação cobre-suporte.

Tabela II.15* - Efeito da Temperatura de Precipitação sobre a Área Superficial de Cobre em Catalisador Cu/SiO₂, 24% em Peso.

| Temperatura de Precipitação | Área Superficial de Cobre (m ² /gcat) | |
|-----------------------------|--|----------------------------------|
| | Quimissorção de CO | Quimissorção de N ₂ O |
| 20 | 2,8 | 2,7 |
| 60 | 3,4 | 3,5 |
| 80 | 10,3 | 9,6 |
| 90 | 12,6 | 12,5 |

*Extraído da Tabela 2, Jeon e Chung (69)

Vong et al. (143) ao estudarem amostras de catalisadores de cobre, CuO e 15% CuO/ZnO, reduzidas in situ realizaram medidas de área metálica. Foram utilizados os métodos de alargamento da banda de raio X, decomposição de N₂O e quimissorção de O₂. Análises de TGA e TPR confirmaram total redução de cobre divalente em ambas as amostras e uma diminuição da taxa de redução do CuO quando associado a ZnO. Pelo alargamento da banda de difração de raio X foi estimado o tamanho médio do cristalito das fases detectáveis de CuO e Cu⁰, durante a redução, no catalisador CuO/ZnO (89,7 nm e 116,1 nm, respectivamente). O valor correspondente da área superficial, bem como

os valores determinados por decomposição de N_2O e quimissorção de O_2 para Cu estão na Tabela II.16. O menor valor encontrado para a área de cobre pelo método de raio X mostra que existe material amorfo não detectável por raio X, mesmo que finamente disperso, que no entanto seria medido por quimissorção. Os autores consideram também uma incerteza na determinação da área por N_2O pois o mesmo também se decompõe sobre CuO, tornando seus resultados pouco confiáveis.

Tabela II.16* - Área Superficial no Catalisador 15% CuO/ZnO.

| | Área Total (m^2/g) | Área CuO (m^2/g) | Área Cu (m^2/g) | | |
|----------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-------|-----|
| | | | N_2O | O_2 | DRX |
| Forma Oxidada | 18,6 | | | | |
| Forma Reduzida | | 7,5 | 9,1 | 8,5 | 7,0 |

*Extraído de Vong et al. (143).

Muhler et al. (90) desenvolveram um método para determinação de área metálica de cobre em catalisadores Cu/Al_2O_3 e $Cu/ZnO/Al_2O_3$, a dessorção à temperatura programada de H_2 . Os autores argumentam que o método mais utilizado, decomposição quimissorçiva de N_2O pode induzir a mudanças significativas na estrutura do catalisador, levando a erros na determinação da área superficial. Isto foi comprovado para os catalisadores testados. Não foi encontrada boa concordância para os valores de área de cobre nos métodos utilizados, nos dois catalisadores testados. Para catalisador Cu/Al_2O_3 recém-reduzidos, a interação de N_2O causou significativa mudança no catalisador já que a quantidade de H_2 dessorvido após a análise com N_2O foi 33% menor do que antes. A diminuição do número de sítios de Cu foi atribuída à sinterização causada pelo alto calor liberado durante a sua decomposição. Colaborando com essa possibilidade, não houve observação de redução da área de cobre em catalisadores após uso em teste de reação shift. Os autores concluem que o método de determinação de área de cobre por TPD de H_2 é mais confiável.

Medir área metálica em catalisadores de cobre exige cuidados na seleção do método e critérios para decidir se o valor determinado representa realmente área de cobre metálico. Dentre os trabalhos analisados pode-se verificar que um método pode funcionar para uma determinada série de catalisadores de cobre e ser ineficaz para outra série (de outro autor) aparentemente igual. Condições como temperatura, concentração de adsorvente, por exemplo, variam também entre os trabalhos analisados, sugerindo que para cada série deve-se estabelecer as condições para análise, pois experiências anteriores não servem para trabalhos futuros. Alguns autores sugerem que a quimissorção de O_2 (diretamente ou via decomposição de N_2O) na superfície de Cu^0 é uma reação sensível à estrutura e que por isso ocorrem diferenças para cada catalisador de cobre utilizado. Outros acreditam que a decomposição de N_2O altera a superfície de Cu^0 e com isso a área determinada não é a verdadeira.

II.4.2 - Espectroscopia de Reflectância Difusa.

A utilização da reflexão difusa na caracterização de catalisadores é baseada na teoria Schuster-Kubelka-Munk (SKM) descrita por Schoonheydt (118). A análise do espectro de reflectância difusa permite que as interações ou soluções em fases amorfas ao raio X sejam estudadas.

Bulko et al. (22) estudaram a espectroscopia de reflectância difusa em catalisadores Cu/ZnO reduzidos in situ, com concentração 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 comportamentos entre catalisadores com até 30% de CuO e catalisadores com óxido de cobre superior a 30%. Do espectro de absorção apresentado na Figura (II.23), foi retirado que a diferença de intensidade de absorção em relação ao Cu^0 aumenta com o teor de cobre, atingindo um máximo no catalisador 30/70, passando a diminuir para maiores teores de cobre.

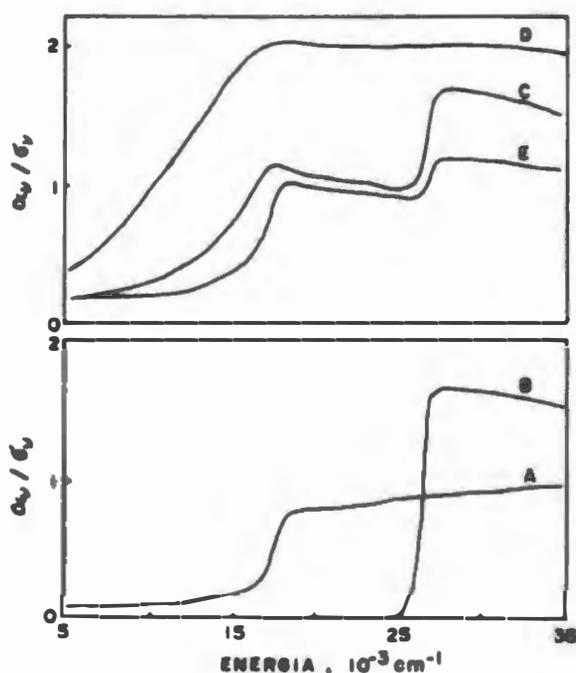


Figura II.23 - Espectro de absorção de Cu^0 puro (A), ZnO puro (B) e Cu/ZnO tendo composições de 5/95 (C), 30/70 (D) e 67/33% em peso (E). A função absorção α_η/σ_η foi obtida pela reflectância difusa, R_∞ . Bulko et al. (22).

Observa-se também que o espectro dos catalisadores é um somatório dos espectros de Cu^0 e ZnO puros, com exceção para o catalisador 30/70. Ocorre também para todos os catalisadores um desvio para a esquerda (menor energia) dos máximos de absorção de Cu^0 em relação ao mesmo puro. Com esses resultados e com o auxílio de análises de difração de raio X e microscopia eletrônica foi possível concluir que o cobre encontra-se parcialmente dissolvido no ZnO , sob a forma de Cu^1 , ocupando vacâncias de zinco. Esta solução sólida atinge a saturação no catalisador 30/70, com 17% de cobre na fase ZnO , o restante do cobre é fase cristalina, Cu^0 . Para os catalisadores com teor de cobre maior que 30%, cobre em solução sólida é aproximadamente constante, com valores entre 12 e 15%.

A complementação desse trabalho é apresentada por Herman et al. (59), onde os mesmos catalisadores são analisados. Neste caso esses catalisadores foram testados na síntese do metanol, a partir de CO e H_2 , além de espectroscopia de reflectância difusa. O gráfico apresentado é semelhante ao de (22), sendo analisado do mesmo modo. O teste catalítico revelou que o catalisador 30/70 é o mais ativo. Os autores explicam esse fato pela 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 isoeletrônico com Cu^+ possivelmente ocorre substituição desse íons, provocando redução do gap entre essas bandas pelo entrelaçamento das bandas de cobre e zinco. Isso gera sítios ativos para a reação de síntese em questão. Como a saturação da solução Cu^+-ZnO ocorre no catalisador 30/70, este é o mais ativo.

Chiorino et al. (35) analisaram por DRS amostras de catalisadores Cu/ZnO , com concentração entre 3 e 50% de cobre, na forma oxidada, reduzida e re-oxidada. 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 são devidas somente à interação $\text{Cu}-\text{ZnO}$. Para amostras oxidadas os autores observaram uma grande absorção a 25.500 cm^{-1} (392 nm) para a amostra 3%, muito semelhante ao ZnO puro, Figura (II.24). Já para as amostras com maior teor de cobre, todas possuem máximos aproximadamente iguais em 39.900 cm^{-1} (250 nm) e 11.300 cm^{-1} (885 nm) que corresponde à absorção de CuO , livre ou Cu^{+2} interagindo com ZnO , 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 visto na Figura (II.25). Houve aparecimento de absorção de 18.000 cm^{-1} (556 nm), enquanto que a amostra 3% apresentou em 17.000 cm^{-1} (588 nm). Essa absorção 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. Segundo os autores o observado dá suporte à hipótese de que a absorção de ZnO desaparece quando cobre metálico está presente na sua superfície e não como consequência de uma nova fase Cu^+/ZnO como proposto por Klier.

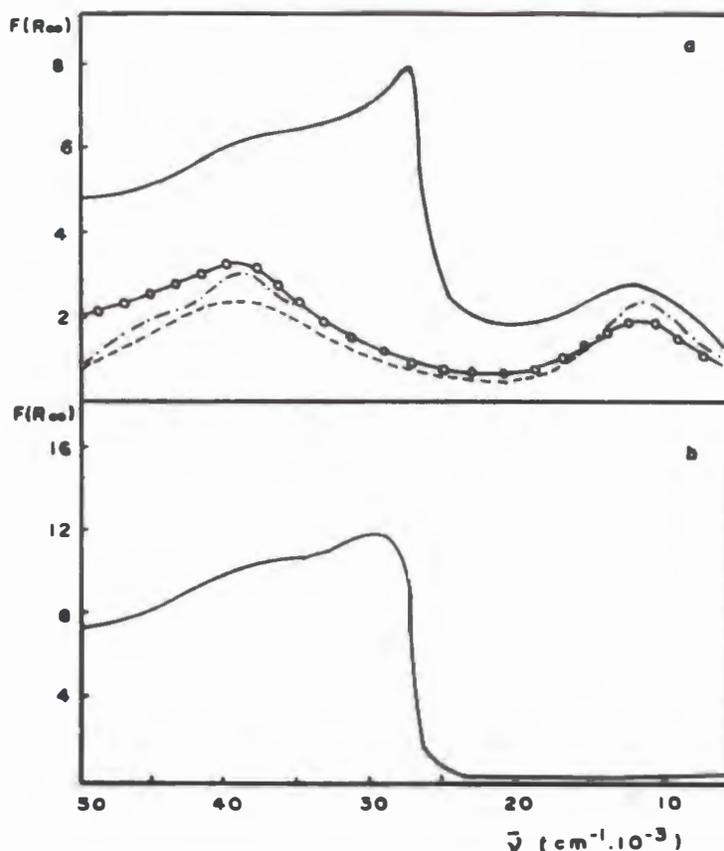


Figura II.24 - Espectro NIR-VIS-UV para: a - (—) 3% CuO/ZnO; (o—o) 15% CuO/ZnO; (- · - ·) 30% CuO/ZnO e (- - -) 50% CuO/ZnO; b - ZnO puro. Chiorino et al. (35).

Ferraris e De Rossi (50) estudaram o comportamento de catalisadores Cu/ZnO na hidrogenação de propeno a 323 K com o objetivo de verificar o possível efeito sinérgico entre ZnO e cobre na atividade catalítica. Os catalisadores foram preparados em concentração variadas, CuO/ZnO de 100/0 a 0/100. Dentre os métodos de caracterização, foi utilizado o DRS. Uma análise das amostras calcinadas, preparadas por precipitação com pH variável mostrou a absorção de CuO próximo a 800 nm (não foi detectado na amostra 2/98) e absorção característica de ZnO a 375 nm. Para as amostras diluídas (2/98, 5/95, 7/93 e 10/90) uma fraca mas típica transição d-d de Cu^{+2} em coordenação tetraédrica a 1500 nm 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 constante, não foi identificada essa fase de solução sólida.

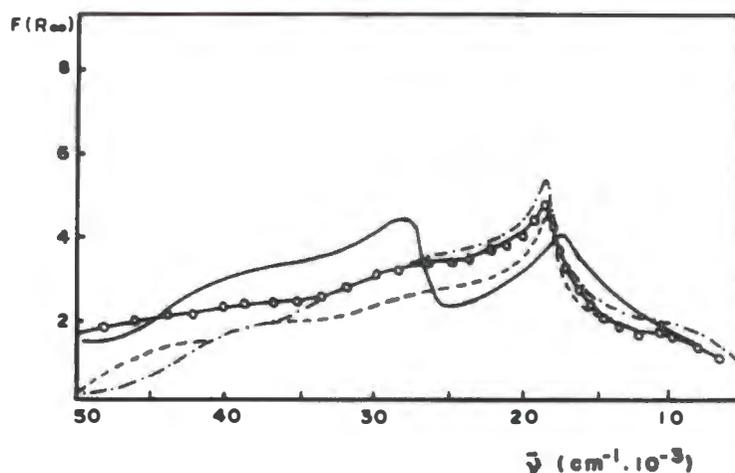


Figura II.25 - Espectro NIR-VIS-UV para: (—) 3% Cu/ZnO; (o—o) 15% Cu/ZnO; (- · - ·) 30% Cu/ZnO e (- - -) 50% Cu/ZnO. Chiorino et al. (35).

Pelos artigos estudados fica evidente que a análise por DRS de catalisadores Cu/ZnO permite que se verifique a formação de solução sólida entre cobre e óxido de zinco. Essa solução é formada provavelmente durante a calcinação, pois amostras calcinadas e reduzidas mostram evidências de sua formação. Quanto à faixa de composição onde ocorre, a mesma varia para cada trabalho analisado. Enquanto Klier estabelece a composição 30/70 como diferenciadora, para Chiorino entre 15/85 e 50/50, todos os catalisadores têm mesma resposta ao DRS. Já para Ferraris e De Rossi a faixa está entre 2/98 e 10/90, se precipitadas em pH variável. Provavelmente essas distorções são devidas a características superficiais de cada série de catalisadores que, embora não detectadas, influenciam na formação dessa solução sólida.

II.4.3 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio-X (XPS).

Em função das necessidades cada vez maiores a respeito da superfície de catalisadores, são utilizadas ferramentas mais sofisticadas, pois é essencial saber-se a estrutura superficial, sua distribuição atômica e eletrônica. Roberts (110) em seu trabalho de revisão conta a evolução dos últimos anos com a melhor compreensão da superfície do catalisador. XPS é sem dúvida uma das melhores análises de superfície atualmente disponíveis para catalisadores. Sua única dificuldade é o alto custo da análise.

Considerando que a caracterização superficial de Zn/Al₂O₃ é o passo inicial para a caracterização do sistema Cu/Zn/Al₂O₃, muito mais complexo, Strohmeier e Hercules (129) investigaram uma possível interação entre Zn-Al₂O₃ por técnicas superficiais como XPS e bulk como DRX. As amostras foram preparadas por impregnação de Zn(NO₃)₂ em γ -Al₂O₃ (área BET: 195 m²/g), sendo seca e calcinada a 400 (673 K) ou 600°C (873 K). A total decomposição de Zn(NO₃)₂ foi comprovada pelo desaparecimento do sinal N1s no espectro XPS (ESCA). A Tabela (II.17) apresenta dados de energia de ligação e energia cinética Auger para compostos de zinco, usada como referência para comparação com os resultados dos catalisadores preparados, que se encontram na Tabela (II.18). Pode-se observar que para teor de Zn entre 1 e 18% (para T_{cal} 400 e 600°C) os valores para Zn2p_{3/2} (energia de ligação) e para Zn LMM (valor Auger em energia cinética) são virtualmente idênticos aos valores obtidos para ZnAl₂O₄. No entanto para maiores teores ambos os valores começam a mudar e para 26% de Zn os valores já são idênticos a ZnO. Os autores em função desses resultados atribuem a uma interação entre ZnO e Al₂O₃ a formação de ZnAl₂O₄ que está exposta para baixas concentrações de zinco (< 20%) ficando encoberta por ZnO que não entrou em contato com a alumina, em maiores concentrações.

Tabela II.17* - Energia de Ligação^a (eV) para Compostos de Zinco com referência.

| Amostra | Zn2p _{3/2} | ZnLMM ^b | C1s |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|-------|
| ZnO | 1021,5 | 988,6 | 285,1 |
| ZnAl ₂ O ₄ | 1022,0 | 987,5 | 285,1 |
| Zn | 1021,3 | 992,1 | 285,1 |

*Extraída da Tabela 2, (129)

a - energia de ligação (BE), com precisão de $\pm 0,15$ eV ou melhor

b - valor Auger em energia cinética.

Jernigan e Somorjai (70) realizaram estudos de oxidação de CO em cobre com três estados de oxidação diferentes: Cu⁰, Cu^I e Cu^{II}. Foi verificada a estabilidade do estado de oxidação do cobre. Realizando análise de XPS nas amostras após tempos diferentes de exposição à mistura gasosa CO/O₂, 66/33 a 275°C (548 K) foi verificado que ocorre uma alteração da superfície e tanto Cu^I, como Cu⁰ tendem a mostrar seu pico de energia de ligação caminhando para o valor de Cu^{II}. Sendo Cu⁰ o menos estável. Os valores de energia de ligação Cu2p_{3/2} são bem próximos para os três estados de oxidação (Cu⁰ - 932,8; Cu₂O -932,6 e CuO - 933,8 eV), podendo haver confusão na interpretação de resultados, principalmente entre Cu⁰ e Cu^I.

Tabela II.18 - Energia de Ligação ESCA (eV) de Catalisadores Zn/Al₂O₃ após Calcinação a 400 e 600°C.

| Zn/Al ₂ O ₃ (%) | Temperatura de Calcinação | | | |
|--|---------------------------|-----------------|---------------------|----------------|
| | 400°C | | 600°C | |
| | Zn2p _{3/2} | ZnLMM Angler | Zn2p _{3/2} | ZnLMM Anger |
| 1 | 1022,0 | 987,2 | 1022,0 | 987,5 |
| 2 | 1022,0 | 987,5 | 1022,0 | 987,6 |
| 3 | 1022,0 | 987,2 | 1022,0 | 987,4 |
| 5 | 1021,9 | 987,3 | 1022,0 | 987,5 |
| 8 | 1022,0 | 987,3 | 1022,0 | 987,5 |
| 10 | 1022,0 | 987,5 | 1022,0 | 987,5 |
| 14 | 1022,1 | 987,4 | 1022,0 | 987,5 |
| 18 | 1022,0 | 987,5 | 1022,0 | 987,5 |
| 20 | 1021,8 | 987,6 | 1021,7 | 987,6 |
| 22 | 1021,7 | 987,8 | 1021,5 | 988,1 |
| 26 | 1021,5 | 988,2 | 1021,5 | 988,6 |

Petrini et al. (103) utilizaram XPS para analisar quantitativamente a superfície de catalisadores Cu-Zn e Cu-Zn-Al por integração digital de intensidade de pico. Foi dada particular atenção à razão entre a intensidade entre o satélite e o pico principal que caracteriza a transição fotoeletrônica de Zn2p_{3/2}, de compostos que contenham Cu⁺². Foi demonstrado que essa razão é dependente das vizinhanças mais próximas de Cu⁺². Quando isolado como íon cúprico em CuO, a razão é maior do que se isolado em óxidos como MgO. Os autores encontraram resultados semelhantes para os sistemas CuO-MgO e CuO-ZnO. Os valores da razão intensidade do satélite / pico principal revelam que pelo menos nas primeiras camadas Cu⁺² é parcialmente rodeado por íons Zn⁺².

Okamoto et al. (95, 96) estudaram a superfície de catalisadores Cu-Zn em três estágios principais da síntese, por XPS. Foram analisados precursores precipitados e precursores calcinados (95) e o catalisador na sua forma final, ou seja reduzido (96). A análise da banda Cu2p_{3/2} em CuO-ZnO, com composições variando de 0/100 a 100/0, revelou a existência de três regiões de composições distintas na fase calcinada para catalisadores coprecipitados. Na região I (> 80% CuO, em peso) há duas espécies Cu⁺²: CuO cristalito cuja fração aumenta com a diminuição do teor de ZnO e Cu⁺² semelhante ao presente na região II. A espécie Cu⁺² da região II (30% < CuO < 80%) é significativamente diferente da presente em CuO, os autores sugerem ser CuO amorfo provavelmente com íons Zn⁺² dissolvidos nessas camadas. Na região III (CuO < 30%)

aparece espécie Cu^{+2} caracterizada por pico satélite fraco e linhas principal estreita coexistindo com espécie Cu^{+2} da região II. Essa nova forma de Cu^{+2} da região III é atribuída a íons Cu^{+2} dissolvido em ZnO . Os precursores precipitados analisados por XPS indicaram a presença de hidroxicarbonato de cobre em catalisador com alto teor de cobre e hidroxicarbonato de zinco e cobre em catalisadores com baixo teor de cobre.

As amostras de catalisadores previamente reduzidas (96) analisadas por XPS revelaram que em catalisadores com baixo teor de cobre haviam espécies Cu^+ . Em catalisadores com alto teor de cobre (> 25% CuO) a espécie Cu metálico predominante é descrita como partículas de metal bem dispersas, enquanto que com baixo teor de cobre (< 10%) a espécie de cobre metálico é melhor caracterizada por uma camada de cobre epitaxial bidimensional sobre ZnO . Os autores concluíram que Cu^+ e Cu^0 bidimensionais são formados a partir de Cu^{+2} dissolvidos em ZnO . Essas espécies teriam atividade catalítica para a síntese do metanol a baixas pressões e temperaturas.

II.4.4 - Redução à Temperatura Programada.

A técnica de acompanhar a redução de um catalisador com a evolução da temperatura a uma taxa constante permite um conhecimento da transição do estado calcinado até sua forma ativada, reduzida. Uma redução mais ou menos rápida do metal ativo, ou uma redução parcial do suporte podem esclarecer o comportamento de alguns catalisadores frente a determinadas reações.

Noronha et al. (92) estudaram a redução de catalisadores de Pd, Cu e Pd-Cu, suportados em Nb_2O_5 . O catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresenta um único pico de redução, com máximo a 607 K e dois ombros a 507 e 664 K. O catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresenta grande consumo à temperatura ambiente, pequena dessorção a 343 K e um pequeno consumo a 614 K. Os catalisadores Pd-Cu/ Nb_2O_5 apresentaram um perfil que não é soma dos consumos dos dois metais isolados. Para catalisador onde Pd/Cu = 1, ocorre um único perfil de consumo com dois máximos, a 333 e 393 K, indicando uma interação metal-metal além da interação metal-suporte existente. O paládio proporciona uma redução do cobre a temperatura mais baixa e vice-versa.

Robinson e Mol (111) estudaram catalisadores $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA) com várias cargas de cobre e óxido de zinco, preparados por impregnação e os caracterizaram, entre outros, por redução à temperatura programada. Os catalisadores sem ZnO , apresentam um único pico de redução, sendo observado um deslocamento do máximo de redução para temperaturas menores com o aumento do teor de cobre na γ -alumina (Cu variando de 0,02 a 0,19 g/g Al_2O_3). No catalisador CZA-02-02 (0,02 g de Cu e de ZnO/g Alumina) aparecem dois picos de redução, não resolvidos. É atribuído ao primeiro máximo a redução de CuO sobre Al_2O_3 , por comparação com o espectro do catalisador sem ZnO . O segundo pico foi atribuído ao CuO interagido com ZnO . Esse comportamento é observado para todos os outros catalisadores, ocorrendo sempre em catalisadores com maior teor de ZnO , a medida que o teor de cobre aumenta. Os autores

concluíram que a forma oxidada dos catalisadores apresenta cobre em duas fases: uma de cristalitos de ZnO em alumina e outra com CuO combinado com ZnO. A redução em TPR de uma parte (até 0,8 mmol de Cu/g) do CuO na fase CuO/ZnO é influenciada pelo contato com ZnO. No entanto não garantem que essa espécie de cobre (Cu [Zn]) consiste inteiramente de uma solução sólida de CuO em ZnO. A presença do 2º pico de redução é refletida em um pequeno aumento da atividade, com respeito à síntese do metanol. A quantidade de Cu [Zn] do catalisador não foi relacionada com a sua atividade. A Tabela (II.19) apresenta o resultado dos cálculos realizados pelos autores, por TPR, onde é apresentado a quantidade de cobre que forma fases com ZnO, Cu[Zn]. Os valores entre parênteses indicam a fração do total de cobre no catalisador. Tanto a carga de cobre (x) como a de zinco (y) são expressas em gmetal/gAl₂O₃.

Tabela II.19* - Quantidade de Cu [Zn] em Catalisadores Calcinados CZA-x-y, calculados dos resultados de TPR.

| y | Cu [Zn] (mmol Cu/g cat) | | | | |
|----|-------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| | x = 02 | 04 | 0,9 | 14 | 19 |
| 04 | | 0,42 (73%) | | | |
| 09 | | 0,44 (81%) | 0,81 (70%) | | |
| 19 | 0,25 (100%) | 0,49 (100%) | 0,76 (72%) | 0,85 (54%) | 0,91 (45%) |
| 32 | 0,22 (100%) | 0,44 (100%) | 0,64 (68%) | 0,86 (62%) | 0,77 (42%) |

* Extraído de Robinson e Mol (111)

Em outro trabalho, Robinson e Mol (114) estudaram catalisadores Cu/ZnO, com variação do suporte: Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA), Cu/ZnO/SiO₂ (CZS) e Cu/ZnO/Carvão Ativo (CZC). A análise por TPR indicou comportamento semelhante para as três séries, ou seja, cobre está no suporte e formando fase com ZnO. Em catalisadores com baixo teor de cobre, praticamente todo cobre fica em contato com ZnO, se estiver em quantidade suficiente, pois provoca mudanças no máximo de redução. Nos catalisadores com alumina observa-se maior estabilidade frente à reação de síntese de metanol. Nos catalisadores com sílica observa-se comportamento semelhante aos com alumina, mas com menor estabilidade e atividade frente à reação de reforma do metanol. A série CZC apresenta baixa redução e pouca atividade catalítica.

Vong et al. (143) realizaram redução à temperatura programada em duas amostras de catalisadores de cobre, CuO não suportados e CuO/ZnO, 15%. Foi confirmada redução total de cobre divalente para ambas as amostras. A redução com 101 kPa de H₂ apresentou um máximo de redução a 430 K para CuO e 473 K para CuO/ZnO, isto é, ZnO diminui a taxa de redução do CuO.

Jeon e Chung (69) estudaram a influência das condições de preparo do catalisador no seu perfil de redução. Catalisador Cu/SiO₂, 24% em peso, quando precipitado a 20°C

(293 K) apresenta perfil de TPR largo com dois máximos a $\pm 220^{\circ}\text{C}$ e 270°C , para temperatura de precipitação igual a 60°C (333 K) o pico ainda é largo mas apresenta apenas um máximo que foi deslocado para temperatura mais alta ($\approx 300^{\circ}\text{C}$). Já com precipitação a 90°C (363 K) o pico tem um máximo e é mais delgado, tendo sido deslocado para valores mais altos, $\approx 315^{\circ}\text{C}$ (588K). O tempo de precipitação também altera o perfil. Precipitação rápida tem perfil largo, baixo, com um pequeno máximo a $\pm 220^{\circ}\text{C}$ e um segundo maior a $\pm 270^{\circ}\text{C}$ (543K). Com um tempo de precipitação de 4 horas, esses dois picos estão mais separados e o perfil é menos esparramado. A precipitação de 10 horas produz um perfil delgado com um máximo por volta de 290°C (563K) e um pequenino pico com máximo de $\pm 310^{\circ}\text{C}$ (583K).

Fierro et al. (51) alertaram para a interpretação de resultados de TPR, pois a variação dos parâmetros de análise alteram tanto a temperatura máxima como o perfil de redução. Foram estudados perfis de TPR de CuO, Cu₂O e CuO-ZnO, onde taxa de aquecimento, quantidade e tamanho da amostra redutível e concentração de H₂ na mistura gasosa de alimentação, foram variados. Os resultados mostraram que o perfil do TPR é perturbado por combinação inadequada dessas variáveis. Sob corretas condições experimentais os perfis de redução de CuO e Cu₂O puro são caracterizados por um único pico, com formato gaussiano para a curva. O mesmo também ocorre para o catalisador CuO-ZnO na faixa de razão atômica Cu:Zn = 92:8 a 67:33. Contrariamente, quando os parâmetros não são adequados ocorre um aparente pico duplo para CuO e Cu₂O e um alargamento no perfil para CuO-ZnO nas diferentes composições. Análise desses resultados distorcidos levam a interpretações diferentes da realidade. Os autores acreditam que deve haver adsorção - dessorção de H₂ (ou H₂O) durante o processo, gerando as perturbações apresentadas.

II.5 - Reações com Catalisadores Cu-ZnO.

Segundo a literatura a utilização atual do catalisador Cu/ZnO resume-se principalmente a três reações que estão intimamente ligadas entre si:

- Síntese do Metanol $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
- Reações Shift..... $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Reforma do Metanol..... $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$

Nota-se que em termos globais a reação de reforma pode ser considerada como a soma da reação reversa à síntese do metanol com a reação shift. Em se considerando a nova versão da síntese do metanol tendo como reagentes CO₂ e H₂, a síntese do metanol é a reação inversa à de reforma. O principal detalhe comum entre as três reações é que

na maioria dos trabalhos que estudam a cinética observa-se um intermediário comum para as reações, o íon formato, e com isso utilizando o mesmo sítio ativo.

Recentemente o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ tem sido testado na síntese de álcoois superiores, Kiennemann et al. (74) estudaram o mecanismo da síntese, preocupando-se principalmente com a formação da primeira ligação C-C. O mecanismo proposto tem como primeira etapa a síntese do metanol; CO é adsorvido na superfície do catalisador sendo então ligado a H₂, o intermediário formato assim produzido pode transforma-se em metanol ou sofre adição de metanol, formando a primeira reação C-C.

Stiles et al. (128) realizaram um extenso trabalho com o objetivo de obter, além de metanol, outros produtos oxigenados a partir de gás de síntese. Para isso estudaram diferentes promotores e moderadores nos catalisadores tradicionais para síntese de metanol, Cu-Zn. As condições de operação também foram variadas. No final foi obtido uma série de álcoois entre metanol e álcool isobutílico. Apesar de não esperado, os autores encontraram aldeídos correspondentes aos álcoois obtidos. Foi proposto um mecanismo de síntese com reação em cadeia. A etapa inicial consiste de quimissorção de CO e H₂ em sítios vizinhos, com formação de ligação C-H e transferência de oxigênio para sítio vizinho, ainda com ligação C-O. Com a separação forma-se radical metileno quimissorvido. Este radical pode ligar-se a outro intermediário CH₂O não dissociado, promovendo crescimento da cadeia. Ou então o intermediário liga-se com hidrogênio quimissorvido, ocorrendo dessorção do álcool e interrompendo o crescimento da cadeia.

II.5.1 - Reação de Síntese do Metanol.

Estudos sobre síntese do metanol visam identificar o sítio ativo da reação e estabelecer uma equação para a taxa da reação. Novamente não há uma concordância quanto às etapas de quimissorção de CO, se há formação ou não de CO₂ e sobre a quimissorção do H₂.

Duprez et al. (48) analisaram espectros de dessorção à temperatura programada de H₂ sobre catalisadores Cu/Zn/Al usados para a síntese do metanol. Foi observada a baixa quimissorção de H₂ nas amostras sem CuO ou ZnO. A amostra com 100% de CuO apresenta um único pico de dessorção, já a amostra com 100% de ZnO apresenta dois picos como dos catalisadores com CuO e ZnO em diferentes proporções, sendo esses mais intensos. O primeiro pico tem máximo entre 400 e 500 K e o segundo entre 550 e 650 K. Os autores compararam os resultados de atividade do catalisador à síntese do metanol com os de dessorção para verificar dentre os picos de dessorção qual está diretamente relacionado com a síntese. Como pode ser verificado na Figura (II.26), a curva dos máximos do primeiro pico tem correspondência com a curva de atividade, sendo esse tipo de H₂ quimissorvido o que participa da reação de síntese.

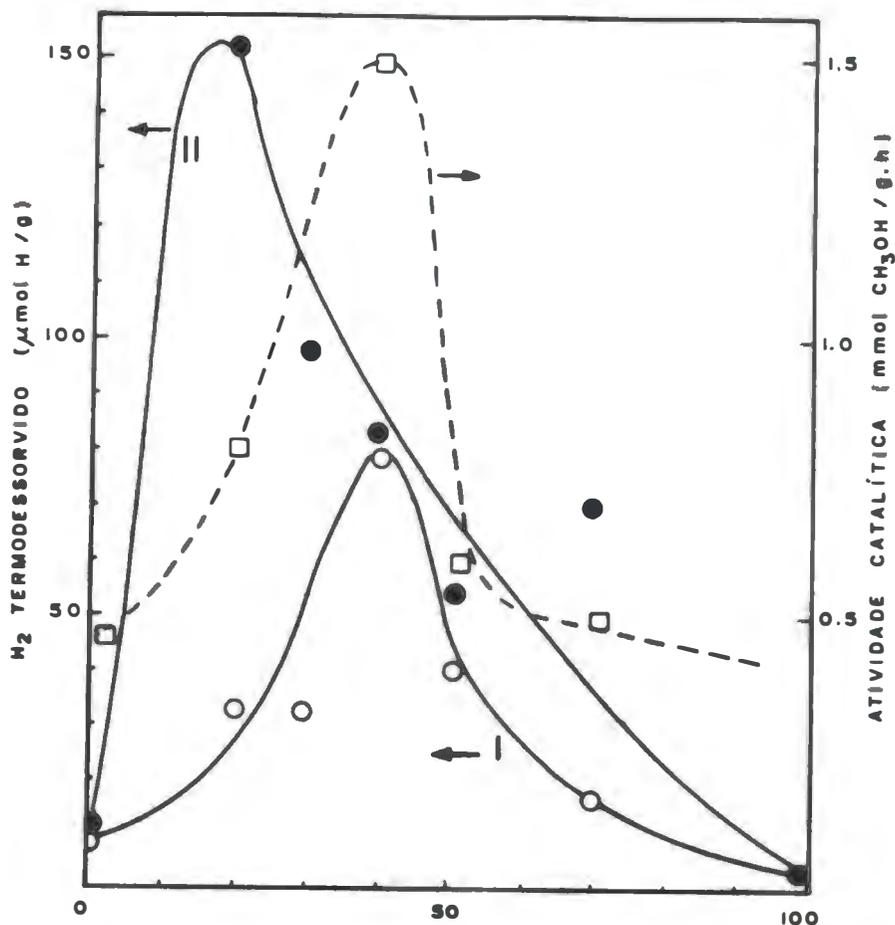
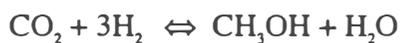


Figura II.26 - Correlação entre quantidade de H₂ termodessorvido (I, picos de baixa temperatura; II, picos de alta temperatura) e atividade na síntese do metanol, em função da porcentagem de CuO. Duprez et al. (48).

Tagawa et al. (131) estudaram a síntese de metanol a partir de CO₂ e H₂ em catalisadores Cu-Zn-Al e Cu-Zn-Cr, em várias proporções. Os principais produtos da reação foram: metanol, água e monóxido de carbono. Os autores propõem um mecanismo global com duas reações em paralelo:



Quanto ao intermediário da reação, os autores realizaram análise de TPD no catalisador após a reação, obtendo picos característicos de formato de cobre.

Bos et al. (17) estudaram cinética da síntese de metanol utilizando um catalisador comercial, BASF 53-85. Partindo de CO e H₂ somente, os autores concluíram que as equações obtidas são extremamente complexas e pouco precisas porque existe efeito promocional de CO₂ e H₂O, mesmo ausentes na alimentação, pois são formados durante o processo. Por isso, a ausência de CO₂ e H₂O na alimentação não diminui mas aumenta a complexidade do sistema racional.

Skrzypek et al. (123) estudaram a cinética da reação de síntese de metanol por modelagem computacional, que se ajustou à suposição inicial de que quando CO e CO₂ estão presentes na mistura reacional, metanol é formado por duas reações independentes e paralelas: uma onde CO e H₂ são reagentes e outra com CO₂ e H₂.

Em outro trabalho Skrzypek et al. (124) estudaram a cinética de síntese do metanol através de investigação experimental. Foi utilizado catalisador comercial Polish, CuO/ZnO/Al₂O₃ (60, 30 e 7,5% em peso, respectivamente). Os testes foram realizados à baixa pressão, com variação de parâmetros em especial da composição. Foi encontrado que a síntese do metanol ocorre a partir de CO₂, mais do que de CO e que as reações básicas são a síntese a partir de CO₂ e H₂ e a reversa à reação shift. Foi determinada equação cinética tipo Langmuir-Hinshelwood, com a reação superficial entre CO₂ e H₂ como a etapa controladora da reação.

Nowak et al. (93) verificaram uma influência negativa do vapor d'água ao estudar a síntese do metanol sobre catalisador Cu-Zn-Al. Foi utilizado catalisador comercial Blasiak e como mistura reacional: CO₂ + H₂ e CO + CO₂ + H₂. Para qualquer fração de vapor d'água adicionada (variou de 0 a 10% molar) há sempre um decréscimo na atividade do catalisador. Foi observado também que a produção do metanol é menor quando a mistura reacional é CO₂ e H₂, independente das condições de operação consideradas.

Sloczkynski et al. (125, 126 e 127) estudaram a adsorção de reagentes de síntese de metanol em catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃. Em um dos trabalhos (125), foram determinadas isotermas de adsorção e calor isostérico de adsorção. Foram observados três tipos de centros de adsorção sobre a superfície do catalisador pré-reduzido: centros de adsorção irreversível para todos os reagentes; centros energéticos não homogêneos de adsorção reversível de H₂, CO e CO₂, sobre os quais H₂O e CH₃OH adsorvem irreversivelmente e centros energeticamente uniformes de adsorção reversível de H₂O e CH₃OH, nos quais H₂, CO e CO₂ adsorvem. Em outro trabalho (126) as isotermas de adsorção foram levantadas utilizando-se catalisadores que eram partes do catalisador comercial (Cu⁰, ZnO). Foi encontrado que os componentes dos catalisadores interagem entre si, porque ocorre mudança na concentração dos centros de adsorção, energia de ligação dos adsorbatos e mecanismo de adsorção. Os centros de matriz Cu⁺ em ZnO que são aceptores de elétrons, adsorvem CO e CO₂ reversível e irreversivelmente H₂O e CH₃OH. A adsorção reversível de H₂O e CH₃OH ocorre em centros que consistem de Zn atômico e uma vacância de oxigênio. Finalmente em outro artigo (127) os autores estudaram os efeitos de co-adsorção. Foram adsorvidos simultaneamente CO e H₂ e H₂ e CO₂. Foi observado formação superficial de complexos tipo formato, que também pode ser resultado de reação entre CO ou CO₂ e H₂O pré-adsorvida.

Chanchlani et al. (31) estudaram síntese de metanol sobre catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZnO/Al₂O₃. Variando a composição do gás de síntese e a temperatura, a taxa de formação de metanol medida confirmou que o mesmo pode ser formado tanto por CO como por CO₂. Quando ambos estão presentes, as taxas a partir de cada reagente são aditivas. Com a água produzida ocorre interconversão de CO e CO₂ via reação shift. Com uma mistura CO₂ e H₂ não ocorre formação de CO, é necessário um teor de CO > 5% para que ocorra o equilíbrio da reação shift. A variação da temperatura relevou diferenças nas atividades nos dois catalisadores estudados: enquanto que para temperaturas maiores que 225°C a formação de metanol a partir de CO₂ diminui se o catalisador for Cu/ZnO; o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ necessita de temperaturas maiores que 250°C para que a reação efetivamente ocorra.

Bussche e Froment (24) preocuparam-se em identificar a natureza do intermediário formado sobre catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃, para isso foi utilizada dessorção à temperatura programada. Variando a pressão do sistema e a composição e concentração dos gases foi confirmado que junto com formato de cobre também é formado formato de Cu-Zn, por adsorção de CO e H₂ em catalisador industrial completamente reduzido, Cu/ZnO/Al₂O₃. À baixa pressão, formato de Cu-Zn é o principal intermediário na superfície. A medida que a pressão de adsorção aumenta, a concentração dos dois tipos aumenta. Acima de 8 bar prevalece formato de cobre na superfície. Em catalisadores parcialmente oxidados, formato interfacial é formado em quantidades mínimas, indicando que a presença de vacâncias de oxigênio no suporte é essencial. Como a síntese industrial ocorre em condições de oxidação parcial da superfície (baixa concentração de vacâncias) e sob pressões relativamente altas, é improvável que formato interfacial contribua para a reação. Os autores acreditam no entanto que sua presença na superfície do catalisador explique algumas discrepâncias na literatura sobre efeito sinérgico entre cobre e zinco a baixa pressão.

O estudo da cinética da reação de síntese mostra que a mesma pode ocorrer via CO ou CO₂ e que há provavelmente transformação superficial de um em outro. Via reação shift pode também ocorrer a transformação de um óxido em outro.

II.5.2 - Reação Shift Gás D'Água.

A reação entre CO e H₂O é uma das mais antigas reações catalíticas, sendo utilizada para produzir H₂ ou na síntese de amônia. Os catalisadores tradicionais eram baseados em óxido de ferro, mas desde a década de 60 que o catalisador Cu/ZnO vem sendo utilizado com sucesso, pois permite que a reação ocorra a baixa temperatura.

Estudos sobre reação shift com catalisadores Cu/ZnO levaram a intermediário formado, Herwijnen e de Jong (61) estudaram a cinética da reação shift utilizando catalisador comercial Cu/ZnO, onde ficou evidente a presença do complexo intermediário CO.H₂O, que tem a mesma estequiometria do ácido fórmico. Prosseguindo o trabalho (62), estudaram a cinética de decomposição do ácido fórmico.

A partir do ácido fórmico três reações podem ocorrer: desidrogenação, formando $\text{CO}_2 + \text{H}_2$; desidratação, formando H_2O e CO e desproporcionamento, formando $\text{HCOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Só houve desidrogenação. Os valores da taxa, calculados para reação shift e decomposição do ácido fórmico confirmaram a proposição de que ácido fórmico é intermediário na reação shift.

Shido e Iwasawa (121) estudaram o mecanismo de reação shift gás d'água sobre catalisador de ZnO. Foram preparadas pastilhas de óxido de zinco por prensagem, sendo oxidado e submetido a vapor d'água, seguido de evacuação. Os grupos OH superficial foram substituídos por OD, através de tratamento da superfície por D_2O . Essa pastilha [$\text{ZnO}(\text{H})$ ou $\text{ZnO}(\text{D})$] foi então submetida a exposição de CO e analisada por FTIR. Foram realizados ainda TPD e testes cinéticos. Os intermediários identificados foram: formato bidentado e carbonato unidentado, ambos são afetados pela H_2O que coexiste como reagente na superfície de ZnO. Os autores sugeriram que o processo de ativação ocorre pela doação de oxigênio da H_2O para o íon Zn na qual o formato adsorve. A etapa determinante da reação foi atribuída à dissociação da ligação C-H do formato. Em ausência de vapor d'água espécies CO_2 adsorvidas são carbonato bidentado e carboxilato sobre ZnO. A taxa da reação em estado estacionário está de acordo com a taxa de decomposição de formato bidentado e carbonato unidentado. Moléculas de H_2O não agem como reagente para formar formato, mas também ativa o formato bidentado que se decompõe em H_2 e carbonato unidentado e promove a dessorção do carbonato como CO_2 .

Andreev et al. (8) utilizando catalisadores Cu-Zn-Al Raney comparativamente a catalisadores Cu-Zn-Al comerciais, coprecipitados, observaram que os catalisadores eram muito mais ativos que os tradicionais comerciais (uma ordem de grandeza a mais), com respeito à reação shift. Essa maior atividade não pôde ser explicada pelo maior número de sítios ativos por área superficial, portanto devem ser sítios mais ativos unitariamente. Segundo os autores a principal diferença entre os dois catalisadores é que nos catalisadores coprecipitados a forma de hidrocarbonetos é bulk e nos Raney ela é apenas uma fina camada superficial (formada durante a lixívia pela incorporação de CO_2 do ar, pela vigorosa agitação) sendo predominante cobre metálico. Essa estrutura do catalisador Raney garante a formação de sítios ativos sobre superfície metálica (condutora). Tendo em mente essa estrutura os autores propõem um mecanismo para a reação shift via micro-eletrodos metálicos:



Estudando adsorção de água em superfície de cobre policristalino, Colbourn et al. (40) verificaram que uma pequena fração de cobre superficial (7 - 8%) quimissorve dissociativamente a água, enquanto que a maior quantidade de cobre adsorve a água na forma molecular. Isto mostra que a adsorção da água é sensível à estrutura, sofrendo alteração em função do plano cristalino exposto. Os autores propõem um mecanismo para a reação shift onde inicialmente a água, ao quimissorver, oxida a superfície de

cobre, seguido de uma redução pelo CO, sendo o cobre ativo regenerado pela dessorção do H₂. Esse mecanismo é basicamente o inverso da maioria dos autores, pois é iniciado pela quimissorção da água e não do CO.

Gines et al. (53) investigaram o mecanismo de reação shift sobre catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃, comparando os dois mecanismos mais propostos na literatura: formação e decomposição de espécie formato superficial e mecanismo redox. Foram realizados testes de espectroscopia de Reação à Temperatura Programada e ciclos redox utilizando cromatografia gasosa e TGA. Os resultados obtidos evidenciaram o segundo mecanismo, redox. As espécies formato detectadas não contribuíram para a reação. A determinação e otimização de parâmetros para o modelo deduzido a partir de um mecanismo redox, considerando a decomposição do CO₂ como etapa limitante, deu um ajuste satisfatório nos dados de atividade catalítica da reação inversa à shift.

II.5.3 - Reação de Reforma do Metanol.

Apesar de menos estudada a reação de reforma do metanol tem grande importância industrial por proporcionar a produção de H₂ através de um processo fácil com baixo custo energético e tendo CO₂ como única impureza, via reagentes líquidos de fácil transporte. Desse modo se o hidrogênio for produzido em local próximo do seu consumo reduz-se o custo de transporte.

Vicentini et al. (141) estudaram a cinética de reação de reforma do metanol, bem como o possível envenenamento do catalisador comercial utilizado, Cu/ZnO/Al₂O₃ (40, 20 e 30%, respectivamente). Variando temperatura, pressão, velocidade espacial e razão molar dos reagentes, foi verificado que a produção de H₂ diminui com o aumento da pressão e aumenta com a temperatura. Foi proposto modelo cinético de pseudo primeira ordem e a energia de ativação determinada, 17.8 Kcal/mol. Quanto à desativação, foi observado que a presença de impurezas no reagente como sulfatos (presença no água) diminui a atividade do catalisador, que no entanto é bem estável.

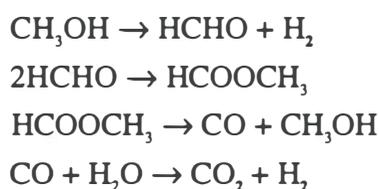
Em outro trabalho Vicentini et al. (142) estudaram a influência das características do suporte na atividade do catalisador. Foram testados catalisadores Cu-Zn, tendo como suporte: Al₂O₃; Al₂O₃ + MgO, Al₂O₃ + SiO₂ e Al₂O₃ + Nb₂O₅. Utilizaram um catalisador comercial como comparação. Os autores verificaram que a conversão do metanol aumentou com a acidez (maior do que no catalisador comercial) e diminuiu com o aumento da basicidade.

Amphlett et al. (5, 6, 7) realizaram um estudo sobre a termodinâmica e a cinética da reação de reforma do metanol. O estudo termodinâmico (5) envolveu análise de equilíbrio de reações possíveis, entre 400 e 700 K, 101 e 3040 kPa e razão H₂O : CH₃OH de 1,5 a 0,67. Foram considerados quatro modelos possíveis baseados nos produtos possíveis da reação e a composição de equilíbrio de cada modelo calculado. A presença de metano e carbono (fuligem) reduz a quantidade e qualidade do H₂

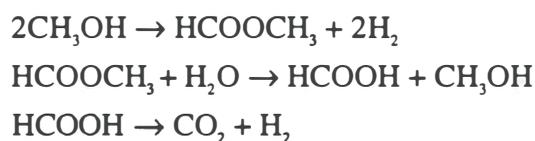
produzido. A melhor condição para a produção de H_2 ocorre a 500 K no modelo onde carbono e metano não são produzidos e onde a pressão é baixa e H_2O está em excesso. Em outros trabalhos (6 e 7) os autores estudaram a cinética da reação de produção de H_2 via reforma do metanol com os catalisadores comerciais, CuO/ZnO (Girdler G66B) e $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (CCI, C18HC). Utilizando o catalisador G66B o melhor modelo que descreveu a reação foi a decomposição catalítica do metanol, seguida de reação shift entre vapor d'água e complexo de CO quimissorvido. O catalisador C18HC apresentou o mesmo comportamento, sendo que sua atividade é duas vezes maior. Um detalhe importante nesses trabalhos é que não há uma prévia redução dos catalisadores. Segundo os autores a redução ocorre num período de 10 horas de operação da unidade de reação, com alimentação da mistura reagente metanol e água com a temperatura aumentando de $150^\circ C$ (423 K) até $175^\circ C$ (448 K), com o H_2 produzido utilizado como agente redutor. Isto é, as primeiras conversões ocorrem sobre um catalisador oxidado.

Laborde e Sugier (84) estudaram a reação de produção de hidrogênio a partir de decomposição de metanol com catalisadores a base de cobre combinado com diferentes óxidos ($\alpha-Al_2O_3$, Pr_2O_3 e La_2O_3). É observado que sempre ocorre desidratação do metanol, com produção de dimetil-eter (DME), CH_4 e H_2O , além de CO , CO_2 e H_2 . Já em outro trabalho, Agarás et al. (1) concluíram que a presença de água na alimentação (reação de reforma) diminui consideravelmente a produção de DME e CH_4 , não sendo detectado por cromatografia gasosa com o catalisador $Cu/\alpha Al_2O_3$ utilizado, em particular.

Estudando reação de reforma do metanol em catalisadores CuO e CuO -óxidos diversos, Kobayashi et al. (80) observaram que embora a reação ocorra sobre CuO , é muito mais seletiva e ativa, sobre óxidos mistos (CuO + outros óxidos). É proposto o mecanismo da reação, tendo como início a decomposição do metanol, ocorrendo sucessivamente perda de H_2 e produzindo CO . Ocorre então a reação shift ($CO + H_2O$), produzindo H_2 e CO_2 . A sequência de reações é mostrada abaixo:



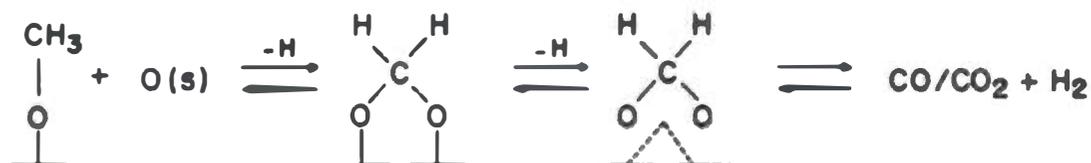
Já em outro trabalho (132) esses mesmos autores propuseram um mecanismo onde a reação shift não é etapa da reação global:



Isso foi verificado realizando-se testes onde CO foi admitido no sistema junto com a mistura reacional, em diferentes quantidades, não sendo observada variações da taxa de produção de H_2 e CO_2 . Por outro lado formato de metila, em outro teste, também foi introduzido junto com a mistura reacional, sendo prontamente convertido em CO_2 e H_2 . Para confirmar a rota os autores admitiram etanol no sistema reacional, com H_2O . Foi formado ácido acético e acetato de etila. No entanto na ausência de H_2O , a formação de ácido acético diminuiu, enquanto a formação de ester aumentou.

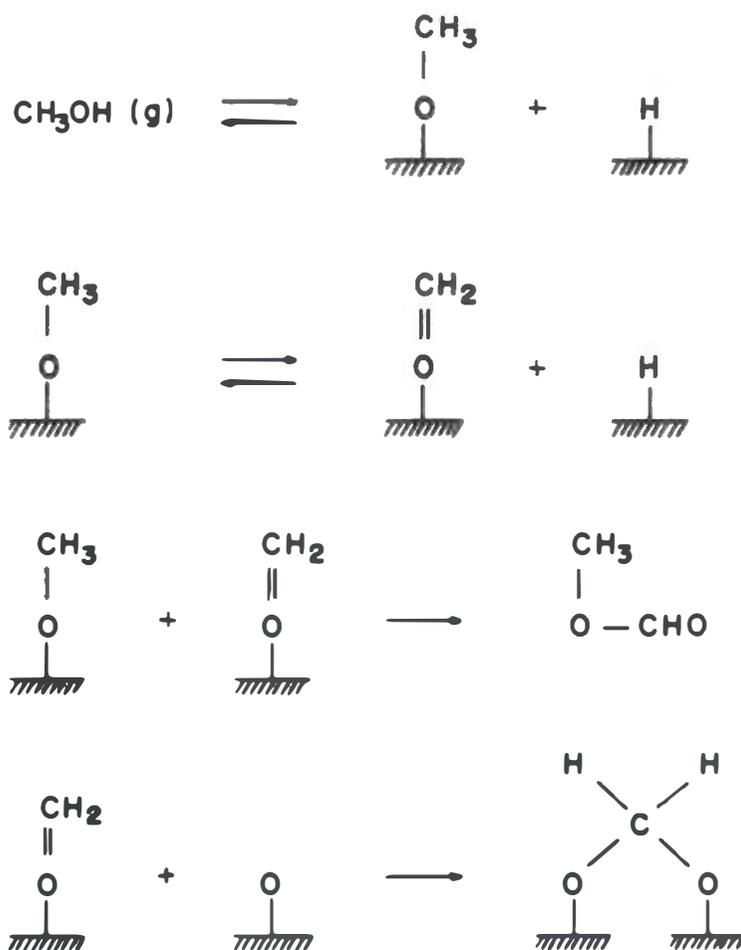
Takezawa et al. (133) continuando o estudo trabalharam com catalisadores Cu/SiO_2 com diferentes cargas de cobre, variando também a temperatura de calcinação. Os autores observaram que a seletividade, energia de ativação e frequência de turnover dependem da carga de cobre (variou de 100 a 0,5%) e da temperatura de calcinação. Em altos teores de cobre, cluster de CuO ou CuO bulk foram formados na calcinação, sendo transformados em Cu^0 durante a reação, que é ativo e seletivo para a reação. Para catalisadores com baixo teor de cobre foi encontrado íons cúpricos isolados nos precursores que foram parcialmente reduzidos durante a reação e por isso o catalisador era menos ativo comparado com os catalisadores com maior teor de cobre.

Para comprovar o tipo de intermediário que ocorre na decomposição de metanol, Chauvin et al. (32) realizaram um estudo combinado de infravermelho (FTIR), armadilha química (chemical trapping) e TPD de metanol sobre $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$. Foi mostrado que FTIR permite a discriminação entre espécies metoxi e formato sobre a superfície dos catalisadores. Essas espécies são menos estáveis sobre cobre do que sobre $ZnAl_2O_4$. A presença de cobre reduzido promove a transformação de metanol em formato e posteriormente em CO_2 . FTIR mostrou também que oxigênio da superfície também participa na formação do formato (foi utilizado $CH_3^{18}OH$ em alguns testes). Experimentos de armadilha química utilizados consistem em introdução de reagentes que só podem reagir com uma espécie adsorvida para produzir um determinado produto. Desse modo adição de sulfato de dimetila reage com formato superficial, produzindo formato de metila. A adição de etanol produz metanol se espécie metoxi estiver presente na superfície do catalisador. Foi verificado que aumento no teor de cobre desestabiliza a espécie formato e análise de TPD acusou acelerada transformação em CO_2 . Desse modo os autores propuseram o seguinte mecanismo de decomposição do metanol:



Jordão e Mendes (72) também estudaram a decomposição do metanol com o objetivo de verificar como se comporta a superfície de catalisadores Cu-Zn. O catalisador utilizado foi preparado por coprecipitação com composição 30% CuO e 70% ZnO . O mecanismo proposto também tem intermediário formato, como Chauvin. No

entanto como houve formação de formiato de metila, etapas foram adicionadas ao mecanismo:



Como foi verificado pela bibliografia apresentada, o intermediário formato é o mais observado por diferentes autores para os mais variados catalisadores, tanto para a síntese como para a reforma do metanol e a reação shift. A participação de oxigênio superficial ou a vacância provocada pela sua ausência também já está bem demonstrado e com isso a necessidade de óxidos semicondutores tipo n para tornar a reação mais eficiente, explicando assim a função do óxido de zinco para catalisadores mais ativos.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Preparação de Catalisadores

Catalisadores a base de cobre foram preparados por impregnação úmida em diferentes óxidos para se avaliar o efeito da interação metal-óxido na atividade catalítica. Como a reação passa-se somente na superfície, a composição bulk de cobre gerada pelo catalisador coprecipitado não deve influir nos resultados e uma impregnação pode proporcionar variações na interação exposta, ao ser variado o teor metálico.

Com exceção do óxido de zinco, os óxidos utilizados como suportes não foram sintetizados, sofreram apenas tratamentos térmicos. Foi também sintetizado óxido de cobre, para se poder comparar a atividade catalítica do cobre, sem sofrer alteração pelo óxido impregnante.

III.1.1 - Tratamento térmico dos Óxidos

Para o tratamento do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, em pó, da CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia) foi utilizada metodologia descrita por Nozaki et al. (94), que consiste em lavagem e calcinação do óxido. A 70g de Nb_2O_5 foram adicionados 250ml de H_2O destilada a 333K. A lavagem realizada objetivou a retirada de impurezas visuais. Houve evolução de gás. Pequenas partículas pretas sobrenadaram, sendo eliminadas por decantação. A operação foi repetida para total eliminação das impurezas. Foi realizada filtração, com lavagem com água quente, 333K. O óxido foi então seco em estufa a 423K, por uma noite, sendo então calcinado a 673K por 3h e 773K por 4h.

O dióxido de titânio utilizado foi uma mistura das formas anatase e rutilo, fornecido pela QUIMBRASIL. Foi também lavado, como o pentóxido de nióbio, só que à temperatura ambiente com água destilada, decantando-se poucas impurezas sobrenadantes. Após filtração, foi seco em estufa a 423K por uma noite, com posterior calcinação a 573K por 6h e 673K por 4h.

A alumina utilizada foi preparada via calcinação de óxido de alumínio 90 da Merck, padrão cromatografia. Na calcinação foi utilizado método desenvolvido no Laboratório de Catálise PEQ/COPPE, que consiste em se aquecer a amostra com uma taxa de aquecimento de 200K/h até alcançar 1373K, permanecendo duas horas nesse

patamar. Desse modo, a alumina resultante tem área superficial específica de aproximadamente $20\text{m}^2/\text{g}$.

III.1.2 - Preparo do Óxido de Zinco

Para a obtenção do óxido de zinco optou-se pelo preparo via precipitado de solução de sal de zinco. A metodologia escolhida é a descrita por Herman et al. (59) que consiste em se adicionar gota a gota uma solução de Na_2CO_3 , anidro P.A. Reagen, 1M a 358-363K, em uma solução $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. Merck, 1M a temperatura ambiente até $\text{pH}=7,0$. Durante a precipitação ocorre evolução de gás, que vai diminuindo à medida que o pH se aproxima da neutralidade. O pH foi controlado por pHmetro digital Digimed.

O precipitado ficou 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 foi realizada em estufa a 338K/24h. A calcinação ocorreu em duas etapas: seis horas a 573K e quatro horas a 673K.

III.1.3 - Preparo de Óxido de Cobre

Como o óxido de zinco, o óxido de cobre foi preparado via precipitação de solução de nitrato de cobre 1M por solução de carbonato de sódio 1M a 358 - 363K até pH neutro. Essa metodologia é descrita por Herman et al. (59) para a preparação de catalisadores Cu-ZnO coprecipitados, com concentração variando de 0/100 a 100/0.

O precipitado ficou em repouso por uma noite, sendo então filtrado e lavado com água deionizada, seco em estufa a 333K por uma noite e calcinado a 643K por 5h.

III.1.4 - Impregnação do Cobre nos Óxidos

O teor de cobre nos catalisadores preparados variou em função das diferentes áreas superficiais dos óxidos, de modo que a cobertura fosse a mesma. Nos catalisadores com menor porcentagem de cobre, o mesmo é capaz de cobrir 60% da superfície do óxido, em monocamada (série B). Nos catalisadores com maior teor, há cobre suficiente para formar duas camadas em toda a superfície do óxido (série A). Desse modo, para cada óxido temos sempre um catalisador com a interação cobre-óxido exposta e outro onde a interação está coberta por pelo menos uma segunda camada de cobre. Metodologia semelhante foi utilizada por Amara et al. (3) na preparação dos seus catalisadores. Exemplo de cálculo é apresentado no Apêndice A.

Uma vez definidos os teores, os catalisadores foram preparados por impregnação úmida de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ P.A., VETEC (98%). A solução de nitrato de cobre foi adicionada sobre o óxido em pó, agitada lentamente até evaporação do excesso de solução e então seca em estufa a 338K por 24h. A calcinação ocorreu a 643K por 5h.

III.2 - Análises de Caracterização

III.2.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica

A partir de uma fonte contínua com monocromatizador incidindo em uma amostra atomizada ocorre absorção de radiação característica dessa amostra. Utiliza-se fontes que emitem radiações características de cada elemento. São as lâmpadas de catodo oco, onde o catodo em forma de copo é formado com o elemento especificado. O anodo é apenas um filamento não específico. A lâmpada é preenchida com gás nobre a baixa pressão. Ao ser submetida à tensão, o catodo emitirá um espectro de radiação. A mais intensa é selecionada e será absorvida pelo elemento em questão, previamente atomizado por uma chama. Uma solução que contenha a chama é aspirada juntamente com o gás oxidante e o combustível, sendo levado para a cabeça do maçarico. Na chama a amostra é atomizada recebendo a radiação emitida pela lâmpada, absorvendo-a. Essa absorção é diretamente proporcional à quantidade do elemento presente na amostra.

Nos catalisadores preparados, foi realizada a espectrofotometria de absorção atômica para verificação do teor de cobre impregnado. Foi utilizada lâmpada de catodo oco de cobre VARIAN em espectrômetro de absorção atômica SpectrAA - 10 Plus Varian, corrente de 4mA e estequiometria da chama oxidante produzida pela queima de acetileno (combustível) em ar (suporte). Segundo o fabricante as condições de trabalho recomendadas são: comprimento de onda 324,7nm; largura da fenda 0,5nm e faixa ótima de concentração 0,03-10 $\mu\text{g}/\text{ml}$. A curva padrão foi realizada com os pontos de 1,3 e 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, sendo utilizado para o preparo solução Padrão Tritizol da Merck. Isso garante que a curva de calibração caia na faixa de validade da lei de Beer. As amostras foram preparadas de modo a apresentarem um valor teórico de aproximadamente 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ para leitura de absorbância, com flutuações em relação ao teor de cobre na amostra, garantindo que os pontos caíam sempre dentro da curva de calibração.

A metodologia de abertura das amostras utilizada foi baseada na necessidade de solubilização dos óxidos impregnados. Desse modo 0,2500g de amostra sofreu ataque ácido, em reator de teflon, por 30ml de mistura de H_2O , HNO_3 e H_2F_2 na proporção de 2,5:1,0:2,5. O reator fechado sem aperto foi colocado em estufa com aeração forçada a 353K por 24h. A amostra era então diluída e transferida para balão volumétrico de 500ml. Para amostras com alto teor de cobre foi retirada uma alíquota de 5ml e transferida para balão de 100ml. Para amostras com baixo teor de cobre a alíquota a ser

transferida para o balão de 100ml foi de 10ml. Após completar o volume a amostra encontrava-se com concentração adequada para leitura. Para os dois teores de concentração foi preparado branco.

III.2.2 - Área Superficial Específica

Foi utilizado o medidor de área superficial CG.2000 que utiliza o método B.E.T. dinâmico para a medida de área superficial das amostras de óxidos e dos precursores dos catalisadores. Mistura N_2 -He, com 5,3% de N_2 , foi usada na análise que realizou medidas do volume de N_2 adsorvido a 77K, com pressões relativas $p/p_0 < 0,3$ (variou entre 0,1 e 0,2), garantindo a validade da equação B.E.T. Previamente à análise, as amostras foram submetidas a limpeza da superfície com fluxo de N_2 e aquecimento a 473K por 2h.

III.2.3 - Distribuição de Tamanho e Volume de Poros

Amostras dos precursores calcinados e dos óxidos foram submetidos a análise de porosimetria do mercúrio em equipamento Autopore II 9220V3.00 do CENPES. A pressão aplicada aumentou até pressão máxima do equipamento (60.000 psi), equivalente a um diâmetro de poro de 30 Å. Foi realizada então a volta, com redução da pressão. Foi determinado o volume total dos poros e o diâmetro médio.

III.2.4 - Difração de Raios X

Se um elétron está na trajetória de uma onda de raio X, ele passa a ter vibrações forçadas pela mudança periódica do campo elétrico pela passagem da onda de raio X. Tal oscilação envolve aceleração e desaceleração do elétron. Uma partícula carregada eletricamente é por si mesma uma fonte de distúrbio eletromagnético, portanto se o elétron oscila em fase com a onda de raio X ele é uma fonte de onda eletromagnética de mesma frequência e comprimento da onda de raio X original, ocasionando um máximo de intensidade. Por essa interação diz-se que o elétron dispersa a onda de raio X original. A difração de raio X baseia-se na análise do conjunto de ondas de raio X dispersa (difratada) de uma frente de raio X que incide num cristal. Pode-se fazer essa análise de um modo mais simples variando-se o ângulo de incidência de uma fonte monocromática de raio X.

A difração de raio X é um método eficaz de determinação dos componentes de um sólido, desde que cristalino, pois para cada composto o difratograma apresenta picos de difração em função do ângulo de incidência. A comparação é feita pela distância interplanar, $d(\text{Å})$, e intensidade do pico, que são característicos de cada substância cristalina. A distância interplanar, comprimento de onda da radiação utilizada e o ângulo de incidência estão relacionados com a lei de Bragg:

$$d = \lambda (2 \sin \theta)^{-1}$$

onde:

λ - comprimento de onda do raio X

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

A partir do difratograma, onde estão especificados os ângulos de incidência contra a intensidade de difração, pode-se determinar d , que relacionado com a intensidade relativa do pico pode ser comparado com valores de literatura, permitindo identificar a substância em questão presente na amostra analisada.

Para a análise dos precursores dos catalisadores e dos óxidos que foram impregnados, foi utilizado um difratômetro da PHILLIPS, gerador PW1729 e controlador PW1710, com detetor proporcional com monocromador de grafite, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ Å}$) a 40KV, 40mA, fenda divergente de 1° , fenda anti-espalhamento de 1° , fenda receptora de 0,2mm. Foi feita uma varredura de $0,1^\circ (2\theta)/s$, na faixa de 2θ entre 5 e 60° , com tempo de amostragem de 0,5s, constante de tempo de registrador de 0,5s, velocidade do papel de $10\text{mm}/^\circ (2\theta)s$.

III.2.5 - Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

As dimensões de partículas catalíticas (normalmente pós amorfos ou microcristalinos) são da ordem de comprimento de onda. Isto torna difícil distinguir os fenômenos de reflexão, refração e difração; a luz é dispersa. Em DRS a intensidade da luz dispersa (reflexão difusa) a um dado comprimento de onda de uma camada compacta de catalisador de “espessura infinita” é comparada com uma camada de “espessura infinita” de uma referência não absorvente (branco). A razão de intensidade da luz dispersa entre o catalisador e a referência é registrada como uma função do comprimento de onda. Variando-se o comprimento de onda, tem-se um espectro de reflectância difusa.

A teoria mais popular de aproximação contínua é a teoria Schuster-Kulbelka-Munk (SKM) (118). O fluxo de iluminação difusa monocromática e o fluxo de luz espalhada difusivamente são aproximados a dois fluxos opostos perpendiculares à superfície do catalisador infinitamente espesso. A equação SKM é:

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

onde:

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

K e S são coeficientes SKM de absorção e espalhamento, respectivamente e são característicos do material analisado. O coeficiente de absorção verdadeiro, α_ν , e o espalhamento verdadeiro, σ_ν , à frequência ν , são relacionados com K e S,

$$\alpha_\nu = \eta K \quad \text{e} \quad \sigma_\nu = \chi S \quad , \quad \text{então:}$$

$$\alpha_\nu / \sigma_\nu = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty \cdot \eta / \chi$$

onde:

η e χ são coeficientes de correção.

Para pequenas absorções, a razão η/χ é igual a 8/3 (76). 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 α_ν/σ_ν 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.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN - Cary 5 com varredura na faixa do infravermelho (NIR), visível (VIS) e ultravioleta (UV), com acessório de reflectância difusa HARRICK de geometria Praying - Mantis.

Foram preparadas duas séries de amostras: uma com os catalisadores sendo diluídos com seu próprio suporte e CuO diluído com MgO; outra com os catalisadores, suportes e CuO sendo diluídos com Al_2O_3 utilizada no preparo dos catalisadores CuAlA e CuAlB. A dissolução dos catalisadores constitui-se de uma mistura mecânica dos pós, de modo a se ter visualmente homogeneidade no pó resultante. Após diluição os catalisadores ficaram com composição do CuTiB, em relação aos valores teóricos de cobre nos catalisadores, na primeira série de amostras. Na segunda série, os catalisadores alcançaram a composição do CuAlB, em valores reais de cobre nos catalisadores. Os suportes foram diluídos na proporção de 1:10. As amostras foram analisadas na faixa de comprimento de onda entre 180 e 2500 e 180 e 1250m, respectivamente na 1ª e 2ª série.

III.2.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio X (XPS/ESCA).

Quando um fóton de energia $h\nu$ choca-se com um sólido, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética feita por uma série de bandas discretas refletindo a estrutura eletrônica da amostra. A determinação experimental da energia cinética, E_K , dos fotoelétrons possibilita, através da relação

$$E_K = h\nu - E_B,$$

que a energia de ligação dos fotoelétrons seja determinada. O espectro fotoeletrônico é portanto obtido varrendo-se a energia cinética de todos os fotoelétrons. Os picos são observados a valores discretos de E_K , correspondendo a valores particulares de E_B . É a energia de ligação E_B que possibilita a origem do fotoelétron ser caracterizada e portanto dá informações a respeito das espécies que estão sendo ionizadas.

A energia ligante é a energia necessária para trazer o elétron do seu nível original ao estado de totalmente fora do átomo (energia ligante zero), caracterizado por uma atração zero. Isto é igual a diferença de energia do sistema após e antes da fotoionização. O valor da energia ligante em questão é descontado da interferência do espectrofotômetro.

As medidas de XPS foram realizadas no Instituto de Física da UNICAMP em espectrômetro Mcpherson ESCA - 36, com excitação $AlK\alpha$ (1486,6 e V). A pressão na Câmara de análises foi de aproximadamente 10^{-7} Torr. As energias de ligação foram calibradas assumindo $C_{1s} = 284,6$ eV, cujos valores têm precisão de $\pm 0,3$ e V.

III.2.7 - Redução à Temperatura Programada (TPR)

Neste método de análise a amostra do catalisador após calcinação é submetida a um aquecimento linear de temperatura ($T = T_0 + \beta t$) enquanto uma mistura de gás redutor flui pelo reator. O consumo de gás redutor é observado por um detector de condutividade térmica, sendo registrado em forma de pico por um registrador. A área do pico é proporcional ao consumo.

Este método é de fácil execução, sendo uma análise rápida que envolve baixo custo de operação. No entanto fornece informações precisas e fundamentais para catalisadores metálicos. É possível determinar a faixa de temperatura em que ocorre a reação bem como a temperatura que corresponde ao máximo de redução, informação útil para definição da etapa de ativação do catalisador, a redução para os catalisadores metálicos. Para metais com mais de um número de oxidação possível podem haver estágios intermediários de redução, que normalmente são alteradas pela interação metal-suporte. A própria interação metal-suporte pode ser analisada por TPR, pois é comum ocorrer alterações no teor de redução e também possíveis reduções no suporte, devido à interação.

Para as análises realizadas nos catalisadores após calcinação foi utilizado equipamento construído no Laboratório de Cinética e Catálise PEQ/COPPE/UFRJ, cujo esquema encontra-se na Figura III.1. Neste caso usava-se mistura H_2 -Ar, com 1,75% de H_2 . Argônio puro era usado como referência. Catalisador com aproximadamente 10mg de fase ativa (cobre) era introduzido no reator, que era aquecido em forno com programador linear de temperatura, construído no GEMD/COPPE, que controla a taxa de aquecimento. Ajustavam-se as vazões da mistura H_2 -Ar e Ar puro de modo a serem iguais entre si e cerca de $30\text{cm}^3/\text{min}$. Com os valores de referência e mistura sem flutuação, iniciava-se o aquecimento, com uma taxa de $10\text{K}/\text{min}$. A temperatura final era 1223K para catalisadores com Nb_2O_5 e 973K para catalisadores com ZnO , TiO_2 e Al_2O_3 .

A área do pico de redução é proporcional ao consumo de H_2 . É determinado o grau de redução do catalisador em função da redução da fase ativa e do suporte. Exemplo de cálculo é apresentado no Apêndice B.

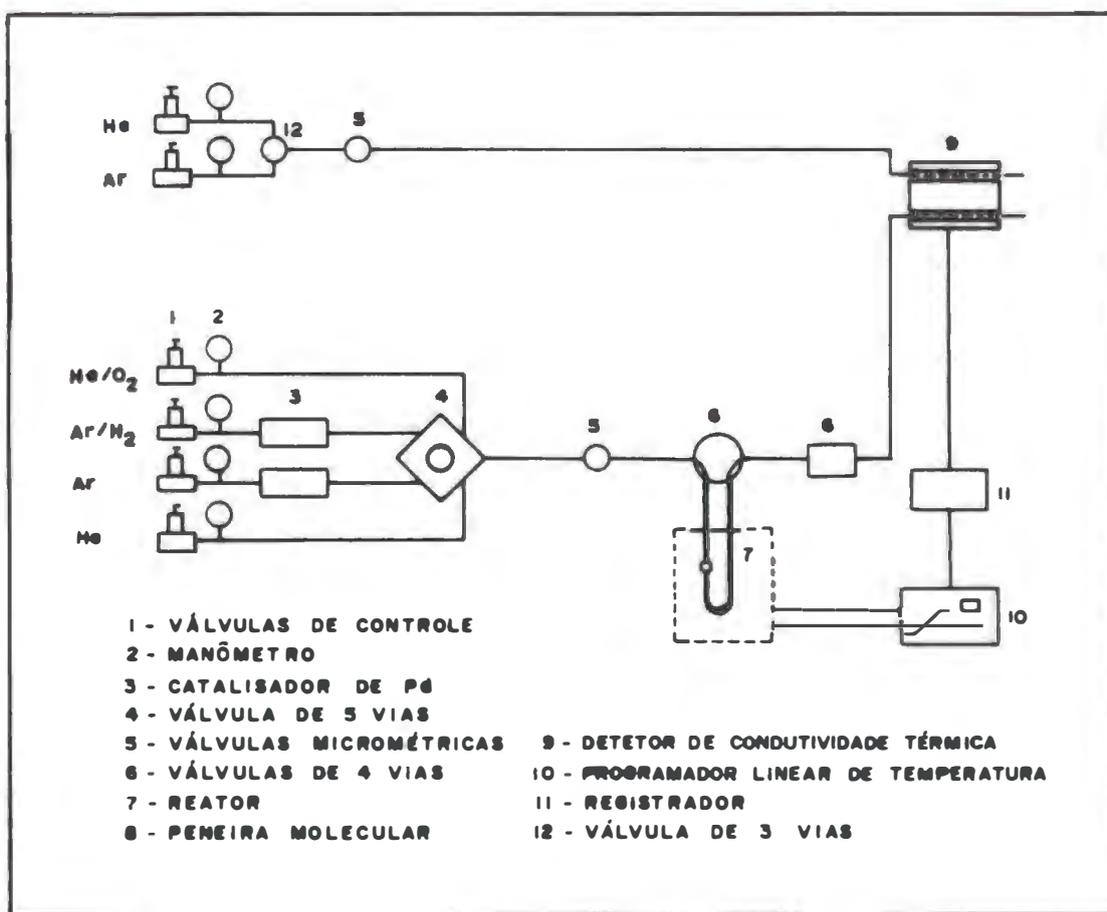


Figura III.1 - Esquema de Unidade de TPR.

III.2.8 - Medidas Quimissortivas/Área Metálica

Com o objetivo de se conhecer a dispersão e a área metálica do cobre foram realizados testes quimissortivos nos catalisadores. Pela dificuldade de quimissorção em catalisadores a base de cobre, conforme discutido no Capítulo II, foram selecionadas algumas metodologias desenvolvidas por pesquisadores para determinação principalmente de área metálica.

III.2.8.1 - Quimissorção de CO/O₂

A quimissorção de O₂ é usada com cautela na determinação de área metálica de cobre pela facilidade de oxidação bulk. Parris e Klier (99) apresentam metodologia de quimissorção de O₂ e CO utilizada em catalisadores Cu/ZnO, em diversas proporções, com bons resultados, já discutido no item II.4.1. Foi essa metodologia a seguida em análises quimissortivas realizadas em equipamento CHEMSORB do CENPES e MICROMERITS do RCA/PEQ/COPPE.

Amostra do catalisador foi colocada em reator em U e então submetida a redução em fluxo de 2% de H₂ em N₂, com aquecimento linear (1K/min.) e temperatura final de 573K. Após redução foi iniciada a quimissorção.

Quimissorção de CO - A isoterma de CO foi realizada a 293K. Para a determinação da quantidade adsorvida reversível e irreversivelmente, inicialmente foi levantada uma isoterma com aumento progressivo de pressão até a saturação. A amostra é então evacuada e uma nova isoterma construída. Essa última é CO adsorvido reversivelmente e a diferença entre as duas, CO adsorvido irreversivelmente.

Quimissorção de O₂ - A isoterma foi realizada a 78K, para isso o tubo em U com a amostra foi imersa em N₂ líquido, antes da admissão de O₂. Com aumento gradativo da pressão foi construída a isoterma. A amostra foi então aquecida até a temperatura ambiente enquanto ocorria degasagem. Após degasagem, novamente o recipiente com amostra foi resfriado a 78K e nova isoterma de adsorção foi realizada. A diferença entre as duas é o oxigênio quimissorvido irreversivelmente.

III.2.8.2 - Decomposição Quimissortiva do N₂O

A metodologia seguida foi a desenvolvida por Cesar et al (30). Primeiramente a amostra do catalisador é submetida a um TPR, com o mesmo procedimento descrito no item III.2.7. Após o TPR a amostra é resfriada sob fluxo de Ar, até temperatura ambiente. A amostra é novamente aquecida agora sob fluxo de Ar até 333K, a uma taxa de 2K/min. Ao se atingir o patamar, Ar é trocado por N₂O, que flui a vazão constante por 60 min. Novamente Ar é admitido no reator, o aquecimento é desligado e a amostra é resfriada até temperatura ambiente. Ocorre então novo TPR, onde as condições de

operação são as mesmas do 1ºTPR, inclusive $T_{\max} = 623\text{K}$. Pelo hidrogênio consumido no 2ºTPR é determinado o cobre superficial, com uma relação estequiométrica $\text{H}/\text{Cu} = 1/1$ ou $\text{H}_2/\text{Cu} = 1/2$.

O Cálculo é análogo ao do TPR, exemplificado no apêndice B.

III.2.8.3 - Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de H_2

Essa análise foi realizada em equipamento para TPD/TPR do RCA/PEQ/COPPE, seguindo metodologia proposta por Muhler et al.(90). Neste procedimento a amostra primeiro é reduzida por TPR, sendo então resfriada a 300K. O resfriamento é feito sob fluxo de H_2 . A seguir novo resfriamento até 250K, devendo permanecer nessa temperatura por cerca de 60 min para garantir boa reprodutibilidade na cobertura de H_2 . A seguir H_2 é trocado por He. A amostra é então resfriada a 78K, com reator sendo mergulhado em recipiente com N_2 , durante 40 min. É iniciado o TPD, com uma taxa de aquecimento de 6K/min. Aproximadamente 230K começa a sair o pico de H_2 . É um pico único com máximo a 300K e boa simetria. A relação estequiométrica de adsorção de hidrogênio foi considerada 1/2, ou seja, $\text{H}/\text{Cu} = 1/2$.

III.3 - Teste Catalítico

Para a realização do teste catalítico foi utilizada a unidade de teste instalada no Laboratório de Catálise DEQ/UEM, cujo esquema encontra-se na Figura III.2. A unidade foi construída para a reação de reforma do metanol, mas serve para teste de catalisadores que necessitem de ativação com $\text{H}_2\text{-N}_2$ ou simplesmente N_2 , com temperatura máxima de 623K (está limitada apenas pelo reator de vidro) e cujo reagente, ou mistura de reagentes, seja líquido.

III.3.1 - Descrição da Unidade

A mistura metanol - água, na razão molar 1, é armazenada em reservatório de vidro, passa por uma bomba dosadora peristáltica Milan. O fluxo reagente alcança o pré-aquecedor que consiste em um trecho da tubulação, com 6,35mm de diâmetro em aço inox 304, envolvido por fio de resistência Kanthal, com isolamento elétrico (miçangas de porcelana) e isolado termicamente do meio ambiente. Ao passar por esse trecho a mistura reagente tem sua temperatura elevada da ambiente para 573K, possibilitando que os reagentes entrem vaporizados e na temperatura de reação no reator.

O reator é um tubo em U, que possui uma placa de vidro sinterizado situado no alargamento de um dos ramos, onde o catalisador é assentado. Nessa região há também uma depressão onde é introduzido um termopar, que mede a temperatura do reator. O reator é aquecido em forno que consiste de uma caixa de ferro envolvida por fio-resistência Kanthal, isolada eletricamente por miçangas e termicamente por lã de rocha.

O aquecimento do forno e do pré-aquecedor foram controlados por controladores/indicadores de temperatura Thermadigit TH2050-Fe-Const. A tensão era variada com variador de tensão Varivolt STP. Os termopares utilizados eram Fe-Const.

Após reação, os produtos passam por um condensador e um separador. Os gases saem pela parte superior do separador, podendo ser injetado em cromatógrafo ou passar por um bolhômetro, onde sua vazão será medida, saindo então para o ambiente. O produto líquido constituído dos reagentes não reagidos são coletados na base do separador.

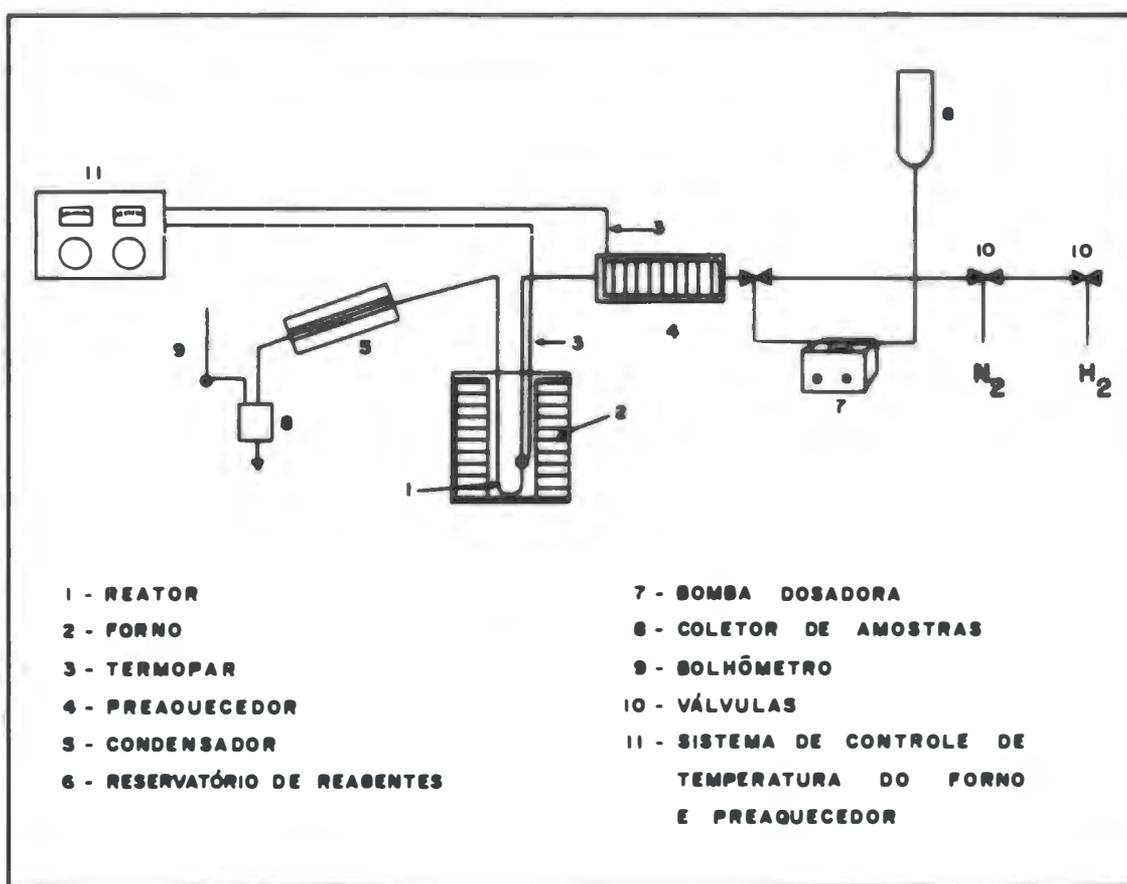


Figura III.2 - Unidade de teste catalítico.

III.3.2 - Procedimento Experimental

Mistura contendo 100 mg de catalisador e 400 mg de sílica gel para cromatografia em coluna, Merck, era introduzida no reator que era então fixado à unidade. A sílica funcionou como um diluente inerte do catalisador, necessário para evitar agregação do catalisador durante a ativação e resistência ao simples empacotamento dos catalisadores em pó.

III.3.2.1 - Ativação do catalisador

Nitrogênio super seco, White Martins, era introduzido na linha, tendo sua vazão ajustada no bolhômetro, instalado na saída da unidade, em cerca de 60 cm³/min. Introduzia-se então hidrogênio comercial, com 99,9% de pureza da White Martins, à vazão de 40 cm³/min também ajustada no bolhômetro da unidade.

Iniciava-se então o aquecimento do reator. Como não se dispunha de um programador linear de temperatura, controlava-se a taxa de aquecimento ajustando-se manualmente a tensão submetida à resistência do forno. Desse modo foi possível realizar o aquecimento paulatinamente.

Assim os catalisadores na sua forma final foram obtidos via redução no próprio reator, sob fluxo de mistura N₂-H₂. O aquecimento foi gradual. O primeiro patamar, 373K, foi alcançado em 30min, permanecendo 30min nesse valor. O segundo patamar, 473K, levou 1h para ser alcançado e também durou 30min. Mais 30min e o novo patamar, 573K, foi atingido. Desse ponto em diante a redução prosseguiu a 573K por 4h.

III.3.2.2 - Procedimento durante a Reação

Após a etapa de ativação, o fluxo de H₂ é interrompido. Com fluxo de N₂, a temperatura do pré-aquecedor e do reator são mantidas a 573K. Ajusta-se a vazão da bomba peristáltica, inicia-se o fluxo da mistura reagente e fecha-se a entrada de N₂. A reação tem início.

O teste catalítico é acompanhado durante 1h. A cada intervalo de 15min coleta-se e pesa-se o produto líquido, em vidro previamente tarado. Mede-se também a vazão de gás produzido. Durante o teste é acompanhada a constância da temperatura no reator.

As amostras líquidas foram analisadas em cromatógrafo a gás VARIAN com detector de condutividade térmica. Foi usada coluna Porapak-Q, com He como gás de arraste a uma vazão de 10cm³/min. As temperaturas no cromatógrafo foram iguais a 393K para detector e injetor e 373K para coluna. Era injetado 1μl de amostra, cujo resultado era integrado em integrador CG300. A Figura III.3 mostra um Cromatograma Típico de Mistura Reagente e Produto líquido.

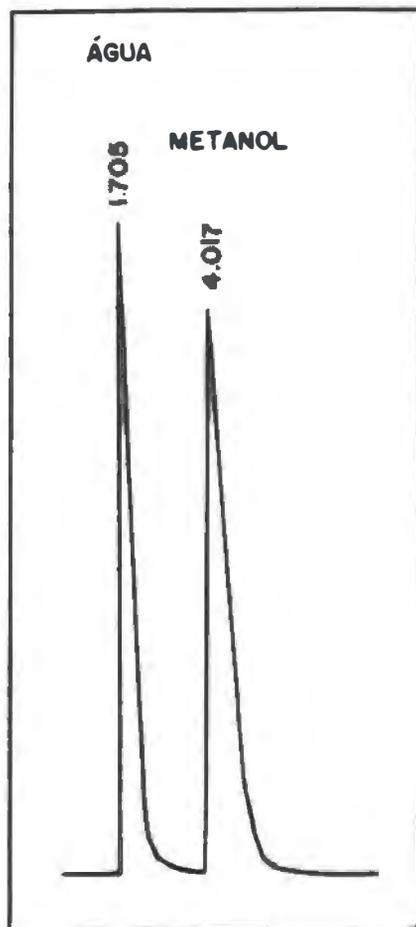


Figura III.3 - Cromatograma típico de metanol-água.

III.3.3 - Ajuste das Condições de Operações

Após a montagem da unidade de teste catalítico foram realizados teste de operacionalidade. Com a vazão mínima permitida pela bomba, $0,2\text{cm}^3/\text{min}$, a mistura reagente fluiu pelo leito com 500mg de ZnO , sem ser reduzido, à temperatura de reação. Foi observada grande redução da vazão de líquido, sem no entanto ocorrer produção de gás, o que implicaria na existência de reação. O mesmo ocorreu quando foram testados Nb_2O_5 e TiO_2 . Foi concluído que ocorre compactação dos óxidos, que são de baixa granulometria (pó), e que a redução da vazão ocorreu por grande resistência no leito

catalítico. Direcionando-se os testes para ZnO, reduziu-se a massa até 100mg e mesmo assim houve resistência no leito. Foi então adicionada sílica como diluente inerte. Com 400mg de sílica adicionada a 100mg de ZnO consegue-se vazão de saída de reagente líquido igual à entrada.

A temperatura de reação, 573K, e a razão molar entre os reagentes, 1, foi estipulada baseando-se nos resultados obtidos por Amphlett et al. (5 e 6).

Usando catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ G66A fornecido pela unidade de produção de H₂ da S.A. White Martins em Caçapava, SP, foram realizados testes visando ajustar a vazão de reagente de modo que a conversão de metanol ficasse baixa o suficiente para que possa ser considerado que o regime cinético comande o processo de reação. Os cálculos encontram-se no Apêndice C. Como o catalisador comercial apresentava-se como pellets (4,80 x 3,55mm), o mesmo foi moído antes de ser utilizado. Mediu-se a área superficial específica. Os dados fornecidos pelo fabricante, mais a área superficial específica determinada com o catalisador reduzido a pó encontram-se na Tabela III.1.

Pelos testes realizados foi considerado que a vazão de 0,76 cm³/min de mistura reagente produzindo uma conversão de 10,00%, garantia que o regime cinético comandava o processo.

TABELA III.1 - Dados Relativos ao Catalisador Comercial G-66A

| | |
|--|-------------------------|
| Área Superficial Específica do pellet | 108 m ² /g |
| Área Superficial Específica do pó | 130 m ² /g |
| Volume de Poros do pellet | 0,18 cm ³ /g |
| Teor de Cu (CuO) | 34,55% |
| Teor de Zn (ZnO) | 32,86% |
| Teor de Al ₂ O ₃ | 32,59% |

Inicialmente a intensão era que tanto produto líquido como gasoso fossem analisados por cromatografia gasosa. Para a análise do produto gasoso foi colocado o cromatógrafo em linha com a unidade de reforma. No entanto não foi possível bom ajuste com as condições de trabalho disponíveis. Desse modo foi analisado somente o produto líquido que consiste na mistura reagente não reagida. Segundo Amphlett et al. (5) as reações secundárias termodinamicamente possíveis não são muitas, sendo a mais provável a simples decomposição do metanol em CO e H₂, sem a posterior reação de CO com H₂O produzindo CO₂ e H₂. Nesse caso haveria consumo de metanol mas não de água. Como não há reação termodinamicamente possível somente com consumo de H₂O, uma análise cromatográfica onde a relação metanol : água permanecesse igual a um indicaria que houve produção de CO₂ e H₂. Caso essa relação fosse menor que um, então haveria produção também de CO. Com base nessa teoria foi realizada análise cromatográfica das diversas amostras de produto líquido dos diferentes testes realizados

onde a relação molar metanol : água manteve-se igual a um. A única exceção foi na reação com o catalisador CuAlA onde houve produção de 3,88% de CO, 22,09% de CO₂ e 74,03% de H₂.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas análises dos catalisadores em estudo. Em sua maioria os catalisadores foram analisados na forma calcinada. Como catalisador propriamente dito, forma reduzida, foram realizadas as análises de TPR, que mostra as alterações provocadas pela redução, as análises quimissortivas e o teste catalítico.

IV.1 - Composição Química

Como já foi explicado no item III.1.4, ao se preparar os catalisadores optou-se por uma uniformidade na cobertura do suporte pelo cobre. Por causa da diferença entre as áreas superficiais específicas dos suportes, os teores de cobre variaram para cada faixa de cobertura.

Os catalisadores impregnados foram submetidos à análise do teor de cobre por absorção atômica. O teor real determinado foi em média 8,0% abaixo do valor nominal, isto em função do sal de cobre ser higroscópico, diminuindo a concentração em cobre do mesmo. Nos catalisadores com alumina ocorre essa diferença porque foram sintetizados por último. Os resultados da análise de absorção atômica encontram-se na Tabela IV.1, bem como a real cobertura de cada catalisador preparado.

TABELA IV.1 - Composição Real de Cobre nos Catalisadores

| CATALISADOR | % DE COBRE | % COBERTURA |
|-------------|------------|-------------|
| CuAlA | 9,04 | 150,2 |
| CuAlB | 2,29 | 49,3 |
| CuTiA | 12,10 | 279,1 |
| CuTiB | 2,81 | 64,8 |
| CuNbA | 22,50 | 284,1 |
| CuNbB | 5,03 | 63,5 |
| CuZnA | 13,60 | 222,7 |
| CuZnB | 3,83 | 62,7 |

IV.2 - Área Superficial Específica

A Tabela IV.2 mostra os resultados da medida de área superficial específica total. Podemos notar que os óxidos suportes possuem valores de área relativamente próximos. Valores esses que são alterados substancialmente com a impregnação de cobre. Isso principalmente para os catalisadores com óxido de zinco. Nos demais óxidos houve apenas uma ligeira redução na área com a impregnação.

TABELA IV.2 - Área Superficial Específica

| CATALISADOR | Sg (m ² /g) | ÓXIDO SUPORTE | Sg (m ² /g) |
|-------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| CuAlA | 14 | Al ₂ O ₃ | 18 |
| CuAlB | 15 | | |
| CuTiA | 10 | TiO ₂ | 13 |
| CuTiB | 8 | | |
| CuZnA | 4 | ZnO | 19 |
| CuZnB | 6 | | |
| CuNbA | 23 | Nb ₂ O ₅ | 24 |
| CuNbB | 27 | | |
| | | CuO | 3 |

IV.3 - Porosimetria de Mercúrio

A Tabela IV.3 apresenta os resultados de porosimetria de mercúrio dos catalisadores na forma não reduzida. Podemos notar que não há uma uniformidade na variação dos valores. Para os catalisadores com alumina, houve uma ligeira redução no volume de poros com a impregnação em relação à alumina. O mesmo aconteceu com os catalisadores de Nb₂O₅. Nos catalisadores com ZnO esta redução foi maior para CuZnB do que para CuZnA. Nos catalisadores com TiO₂, a redução no volume de poros ocorreu somente no CuTiA.

Fato interessante a se notar é o perfil da distribuição de volume cumulativo com o diâmetro. A forma do perfil pouco se altera com a impregnação, como pode ser observado nas Figuras IV.1,a-e, sempre comparando-se os óxidos suportes com os respectivos catalisadores.

Como pode ser observado na Tabela IV.3, os catalisadores têm diâmetro médio na faixa de macroporos ($dp > 50$ nm), a média de valores é 195 nm, sendo CuZnA, CuO e CuTiB os que apresentam valores muito acima da média.

TABELA IV.3 - Dados de Porosimetria de Mercúrio

| Catalisador | Vp, Volume de Poros (cm ³ /g) | % ^a | Dp, Diâmetro Médio (nm) | % ^a |
|--------------------------------|--|----------------|-------------------------|----------------|
| CuAlA | 0,2953 | 13,9 | 84,4 | 10,5 |
| CuAlB | 0,3273 | 4,6 | 87,3 | 14,3 |
| Al ₂ O ₃ | 0,3431 | - | 76,4 | - |
| CuTiA | 0,4837 | 22,6 | 193,5 | 0,8 |
| CuTiB | 0,6357 | 1,8 | 318 | 65,6 |
| TiO ₂ | 0,6245 | - | 192 | - |
| CuNbA | 0,3250 | 41,6 | 56,5 | 39,1 |
| CuNbB | 0,4964 | 10,7 | 73,5 | 20,8 |
| Nb ₂ O ₅ | 0,5565 | - | 92,8 | - |
| CuZnA | 0,5013 | 39,4 | 501,3 | 188,1 |
| CuZnB | 0,3519 | 57,4 | 234,6 | 34,8 |
| ZnO | 0,8269 | - | 174 | - |
| CuO | 0,4510 | - | 451 | - |

^a - variação porcentual em relação ao óxido correspondente (positiva ou negativa)

^b - considerando poro cilíndrico ($dp = 4 Vp/Sg$)

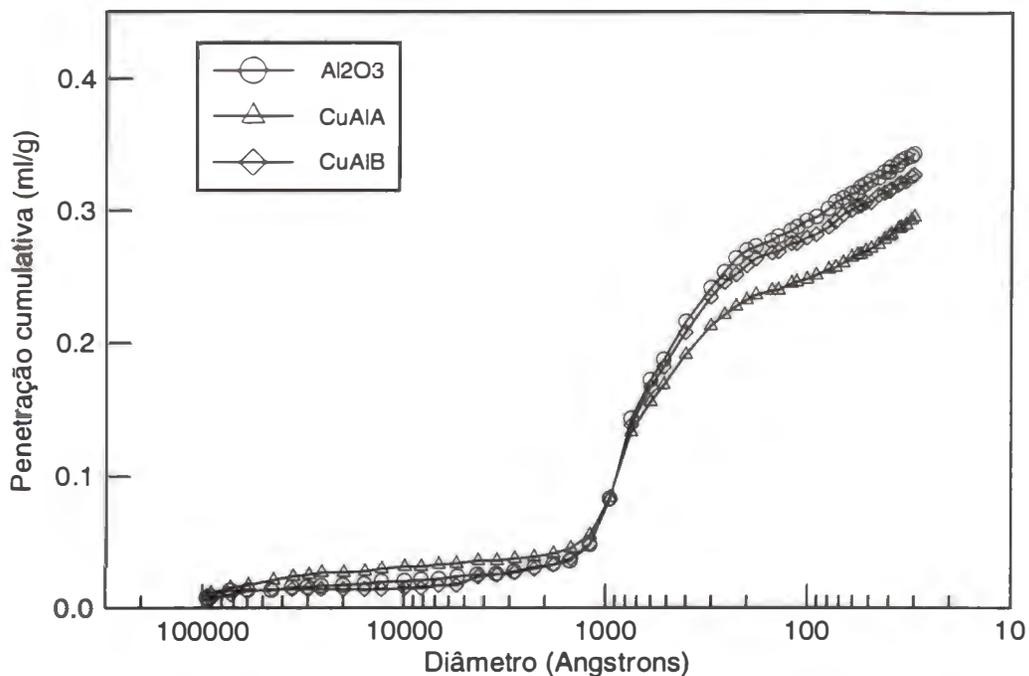


Figura IV.1 - Volume de penetração cumulativa em função do diâmetro de poros.
a - Catalisadores com alumina.

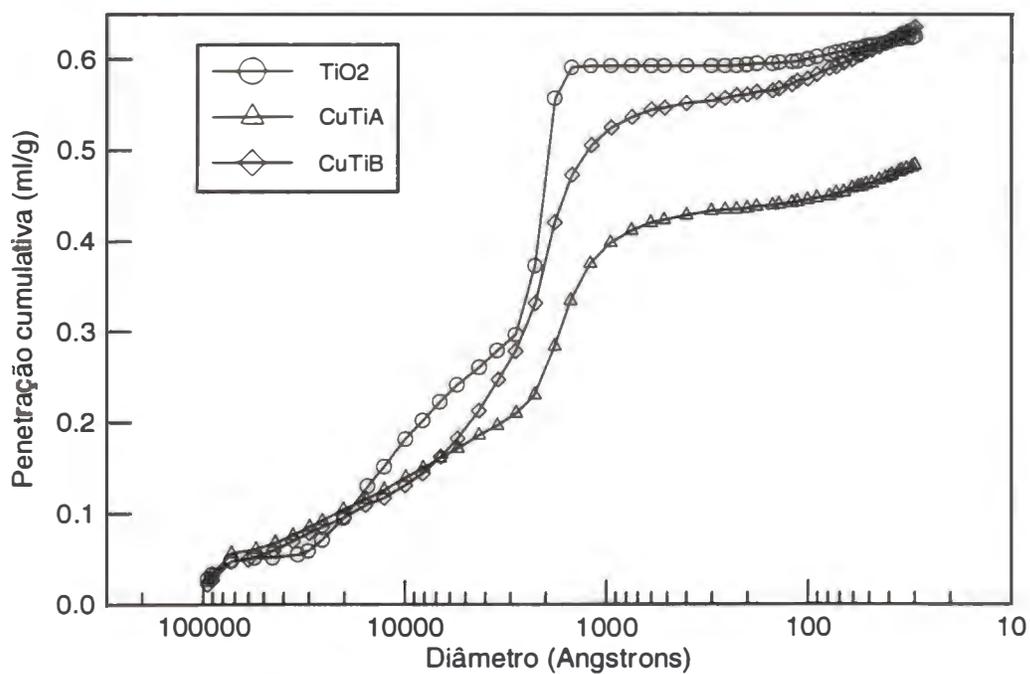


Figura IV.1 (continuação) - b - Catalisadores com dióxido de titânio

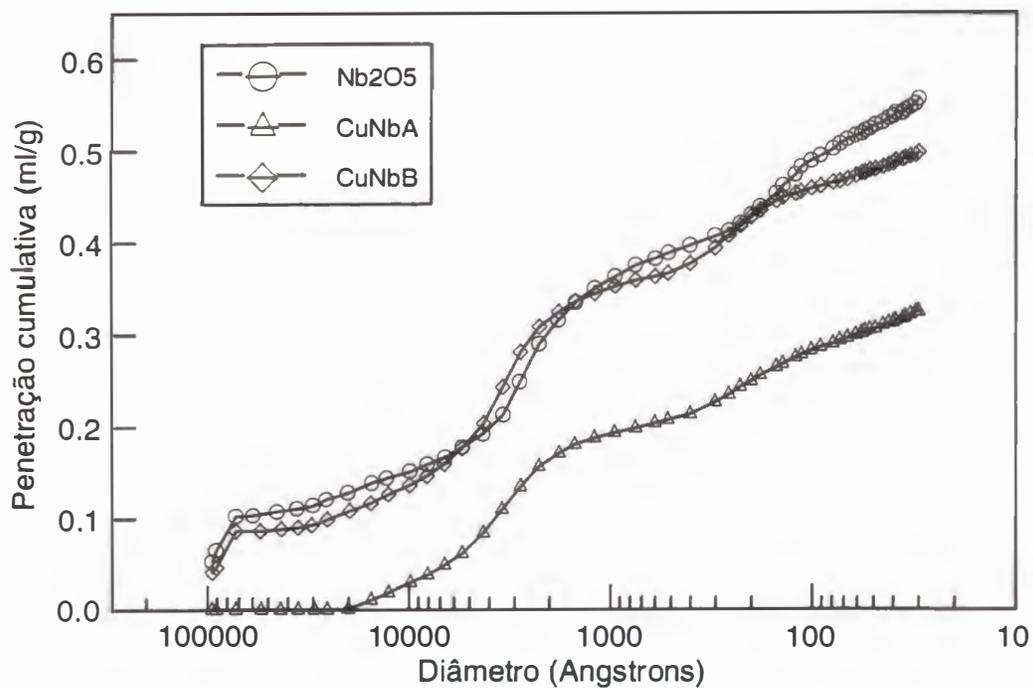


Figura IV.1 (continuação) - c - Catalisadores com pentóxido de nióbio

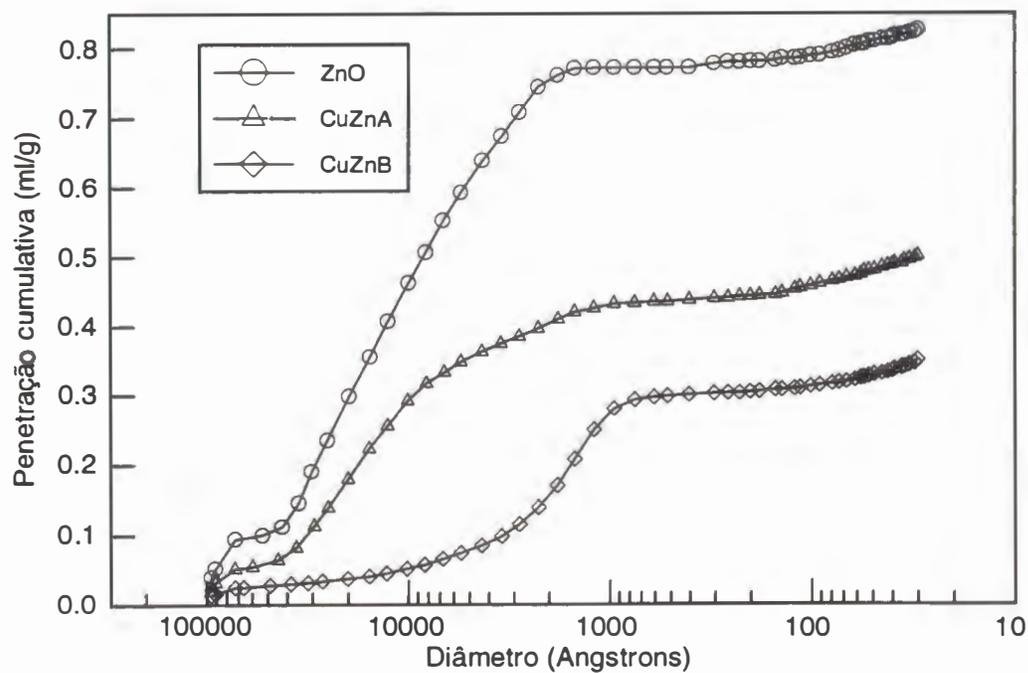


Figura IV.1 (continuação) - d - Catalisadores com óxido de zinco

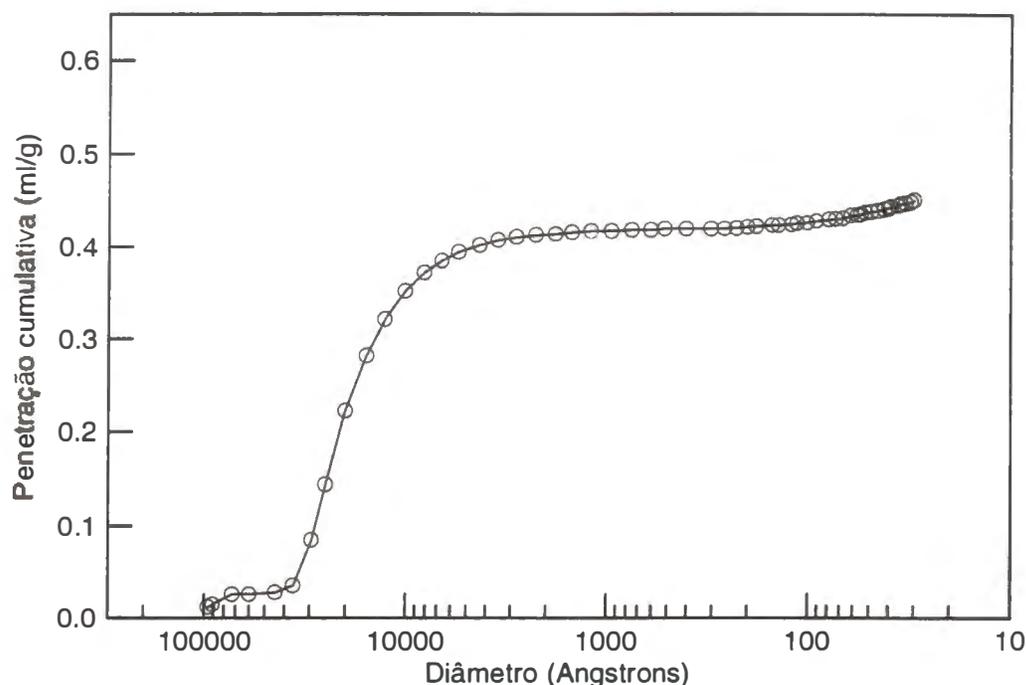


Figura IV.1 (continuação) - e - Catalisadores com óxido de cobre II

IV.4 - Difração de Raios X

Com a análise de raio X pôde-se verificar a influência dos tratamentos térmicos sofridos pelos óxidos, bem como a eficiência da síntese de CuO e ZnO e a alteração que a impregnação causa.

A Figura IV.2 (a - n) mostra os espectros de difração de raio X dos catalisadores preparados. Podemos observar que todos apresentam boa cristalinidade. O tratamento térmico realizado em Al_2O_3 , Nb_2O_5 e TiO_2 garantiu boa cristalinidade, que não foi prejudicada com a impregnação do óxido de cobre. O resultado obtido para ZnO e CuO indica a boa síntese de ambos, pois os seus difratogramas não apresentam sinais de amorficidade.

Devido ao baixo teor de cobre nos catalisadores da série B, somente os picos de maior intensidade do CuO aparecem nos difratogramas. Já nos catalisadores da série A, os picos referentes ao CuO aparecem na sua totalidade. O apêndice D apresenta os valores de distância interplanar, com a respectiva intensidade relativa para os principais picos de difração.

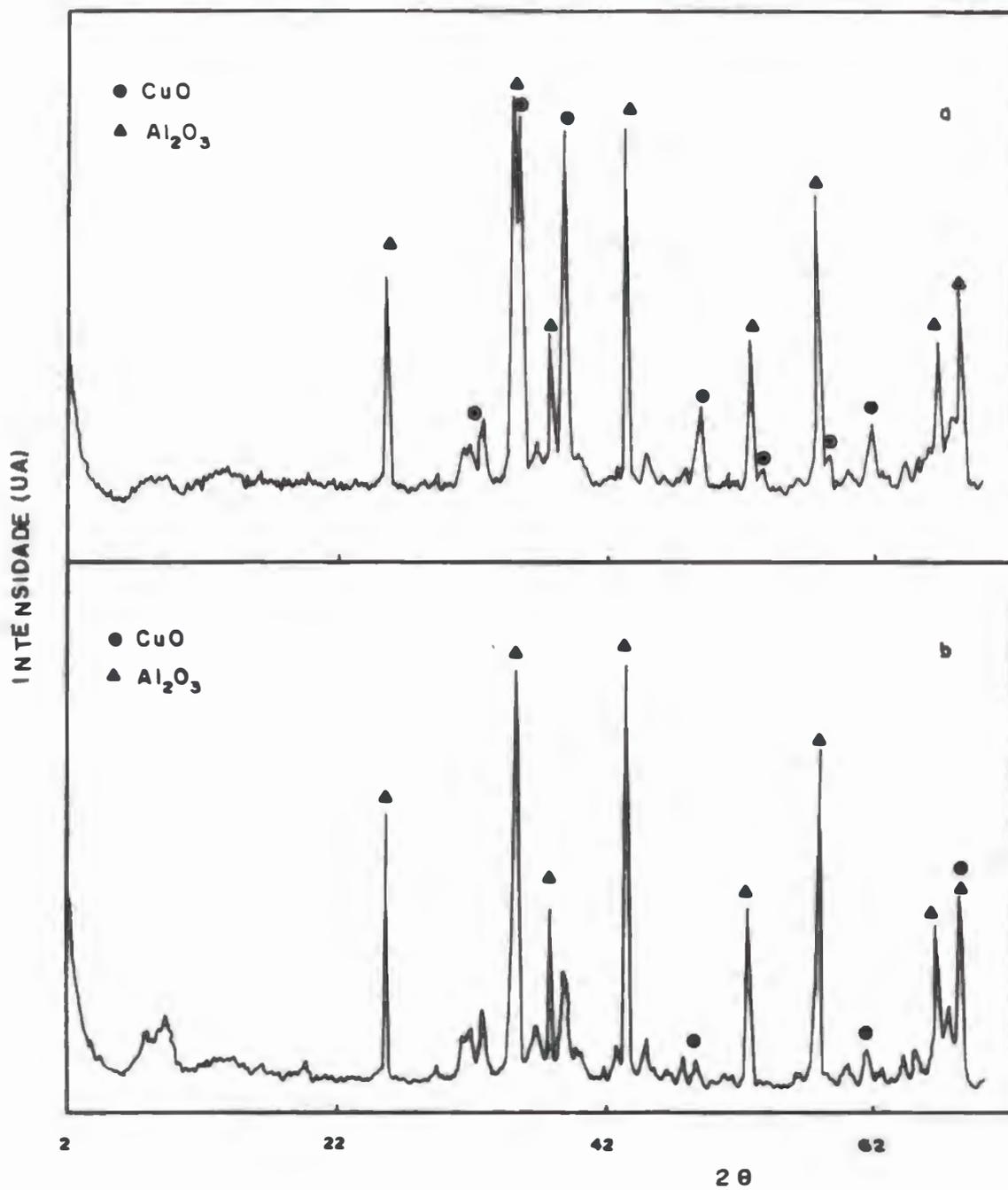


Figura IV.2 - Difratoograma dos catalisadores. a - CuAlA; b - CuAlB.

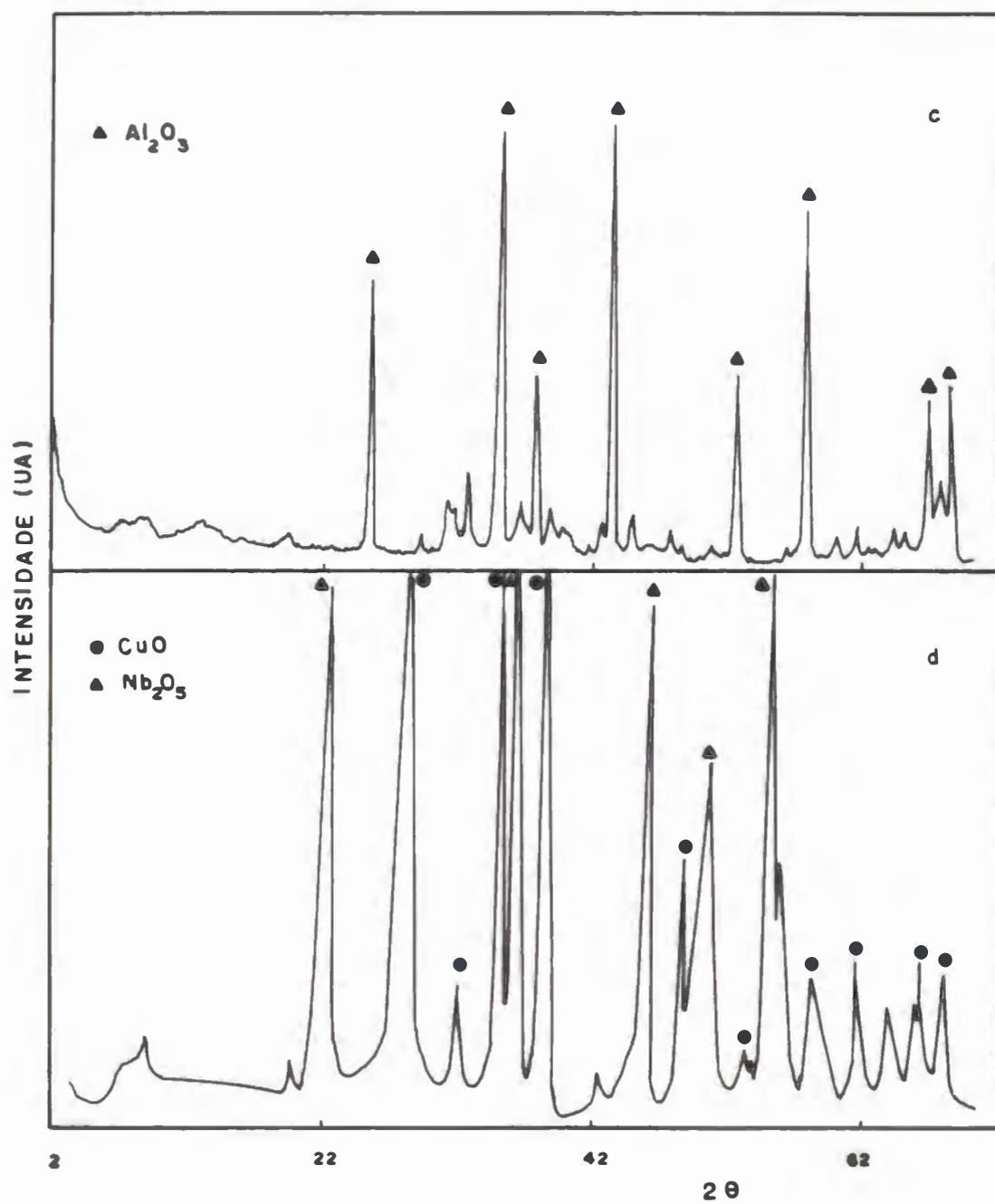


Figura IV.2 (continuação) - c - Al_2O_3 ; d - CuNbA .

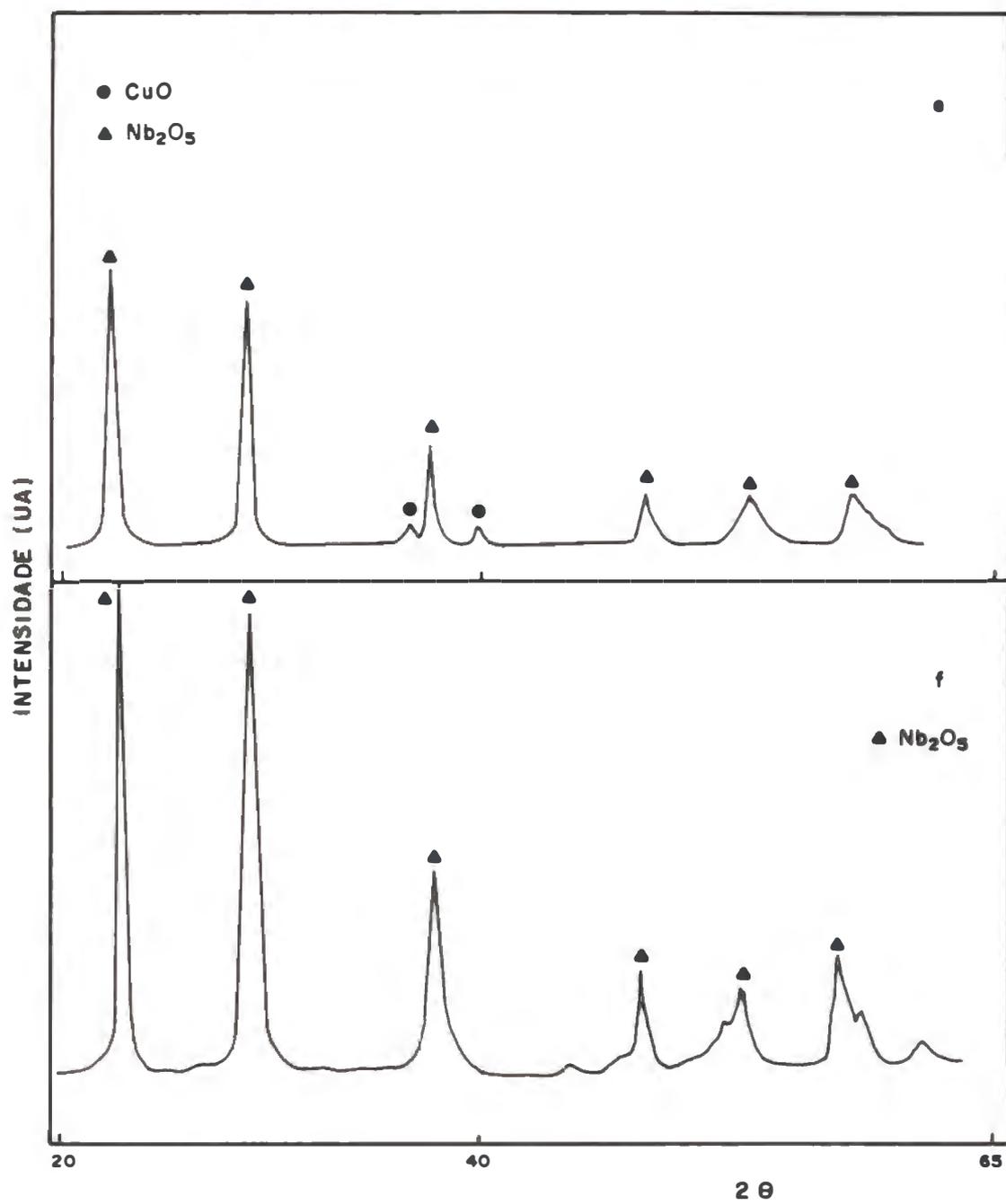


Figura IV.2 (continuação) - e - CuNbB; f - Nb₂O₅.

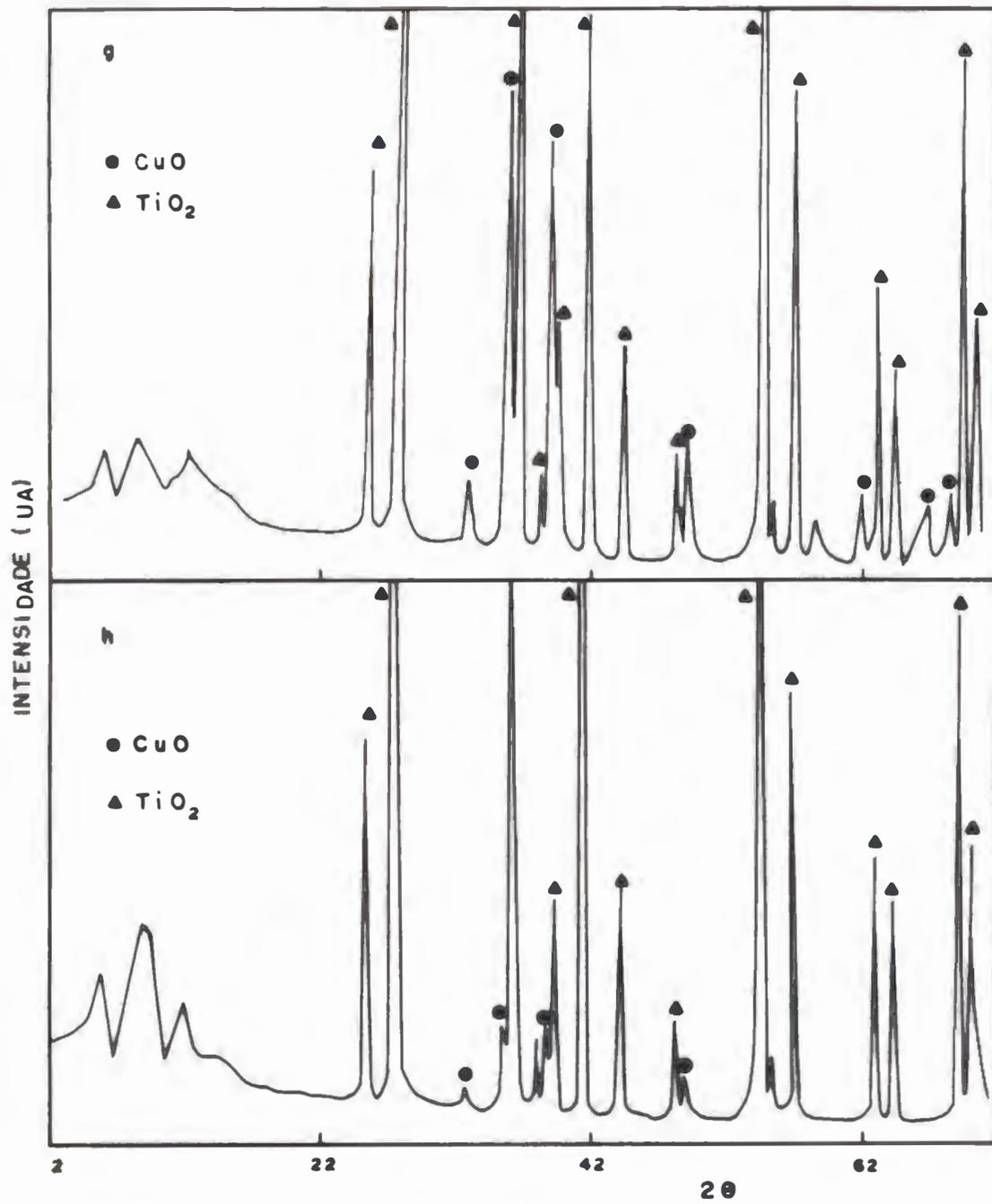


Figura IV.2 (continuação) - g - CuTiA; h - CuTiB.

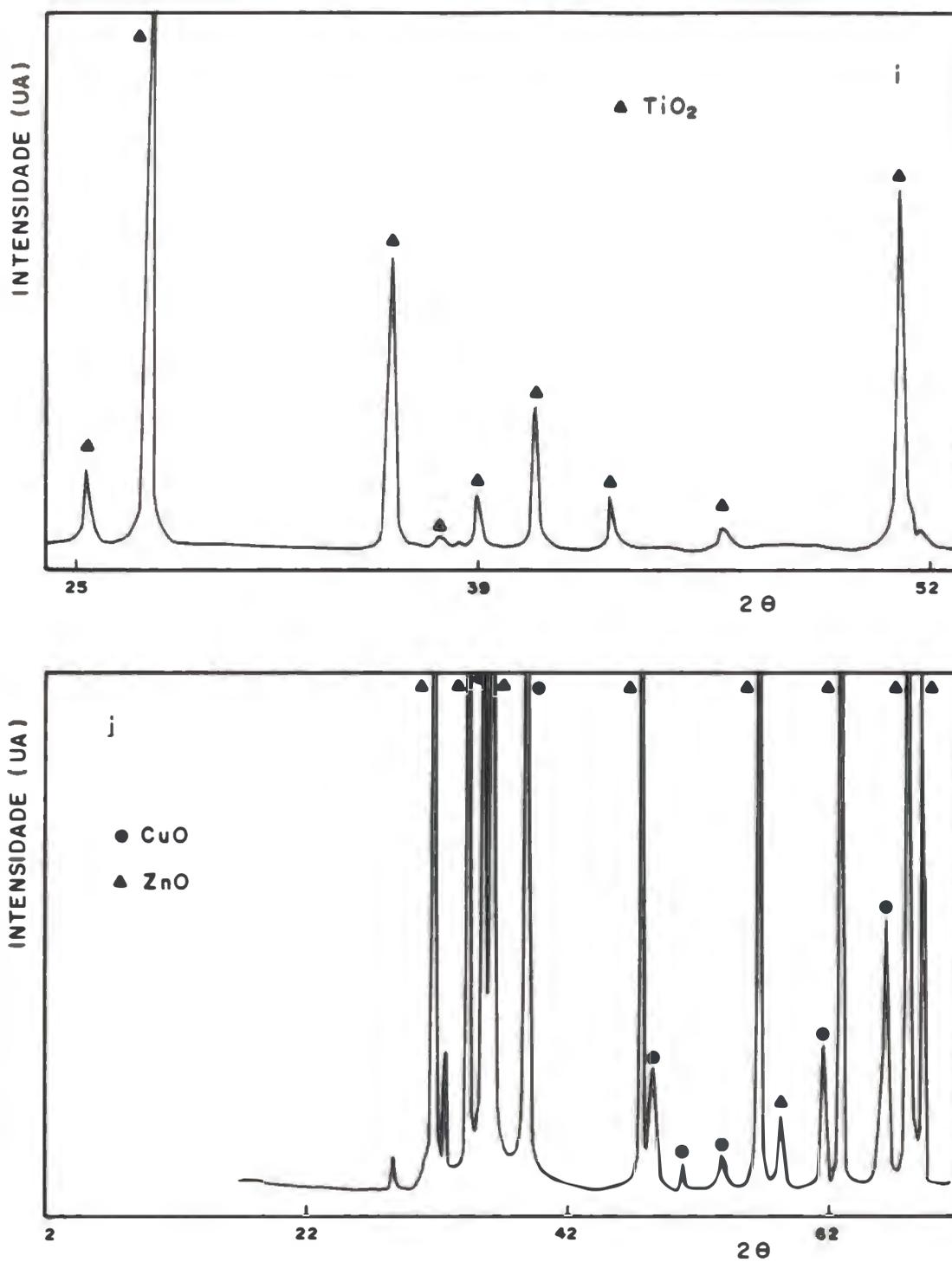


Figura IV.2 (continuação) - i - TiO₂; j - CuZnA.

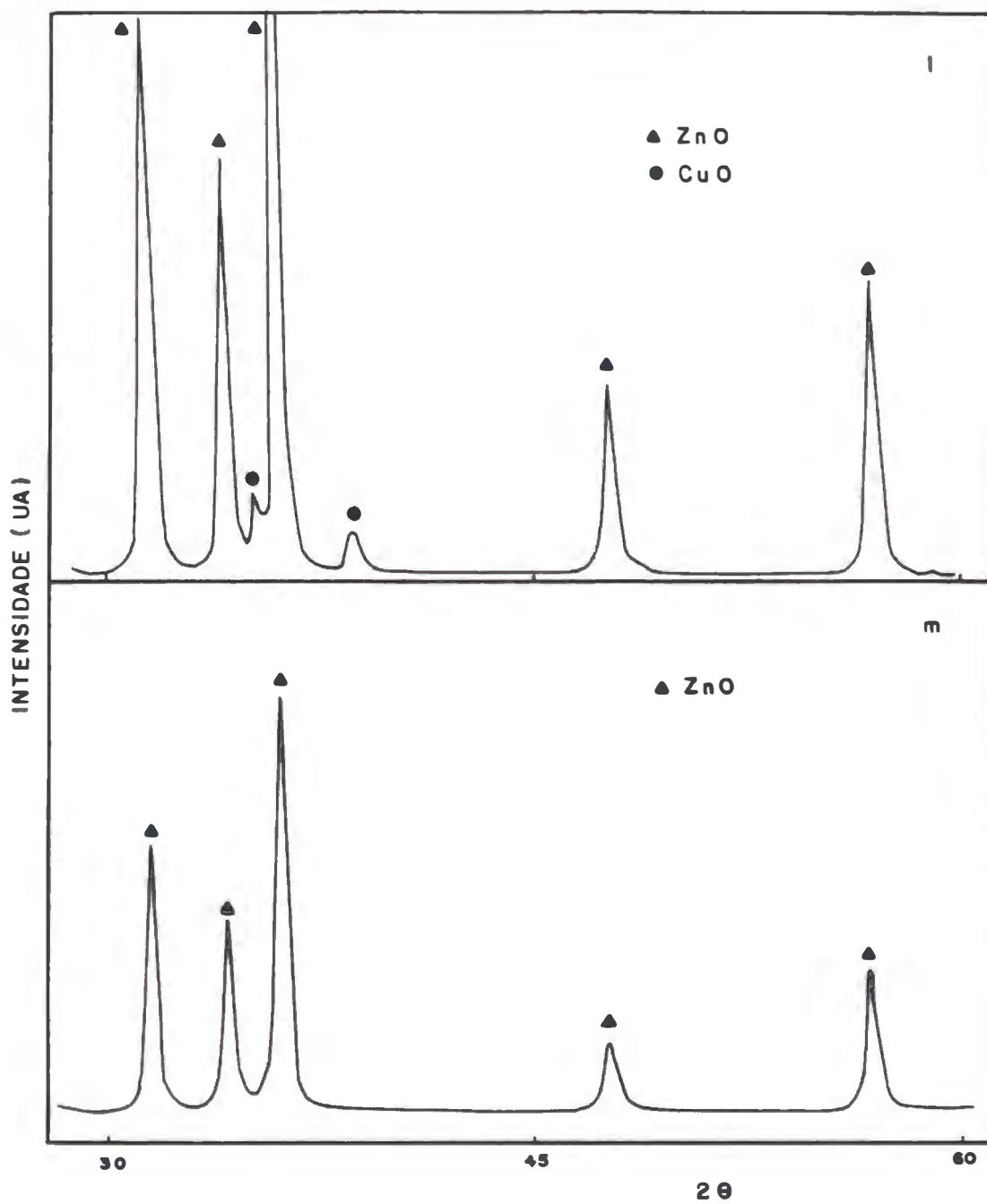


Figura IV.2 (continuação) - 1 - CuZnB; m - ZnO.

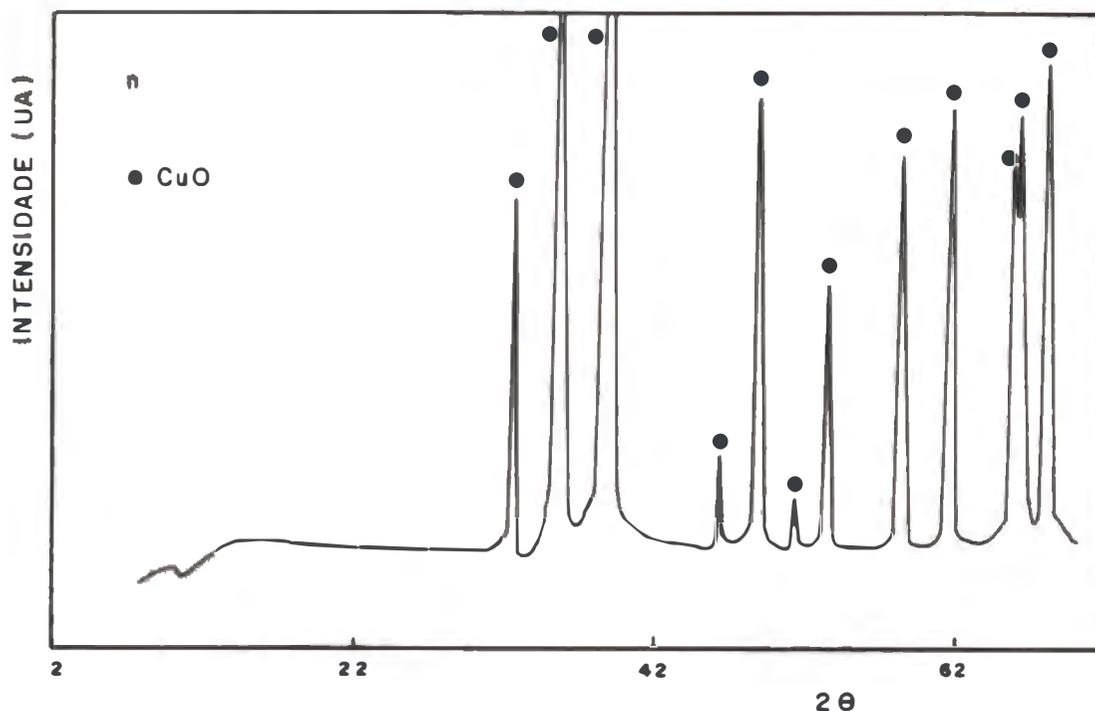


Figura IV.2 (continuação) - n - CuO.

IV.5 - Redução à Temperatura Programada

Com o objetivo de se verificar a influência da impregnação na redutibilidade do óxido de cobre, bem como possíveis reduções parciais dos óxidos, foi realizada análise de redução à temperatura programada nos óxidos impregnados. Com exceção da alumina, todos os óxidos utilizados são semicondutores do tipo n, passíveis de sofrer redução parcial, sendo também submetidos à análise.

A Figura IV.3 (a - e) mostra o perfil de redução dos catalisadores, onde estão marcados os valores de temperatura correspondente ao início de redução, ao máximo de consumo, mínimo entre máximos e temperatura final. O perfil de CuO apresentou-se simples, com um único máximo. Mesmo comportamento teve o catalisador CuTiA. Nos demais catalisadores houve sempre uma separação do pico de redução do CuO. Ocorre a formação de dois picos não separados. A maior separação, ainda que não completa, acontece nos catalisadores com Nb_2O_5 , sendo CuNbB o catalisador que apresenta melhor separação.

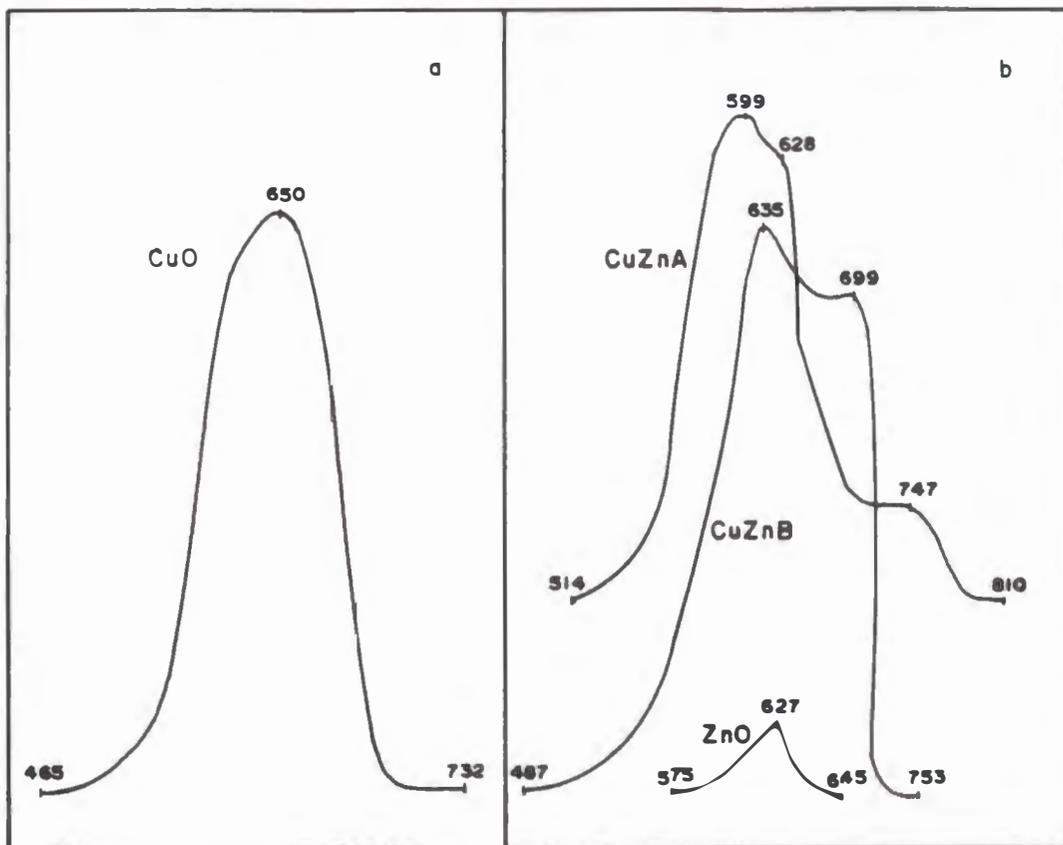


Figura IV.3 - Perfil de redução por TPR. a - CuO; b - Catalisadores com ZnO.

Outro fato a registrar é a variação do valor da temperatura onde a redução se inicia. Nota-se que para os catalisadores com alumina e pentóxido de nióbio a redução do CuO iniciou-se cerca de 20K abaixo da temperatura de redução do óxido de cobre puro. Para os catalisadores com dióxido de titânio não houve alteração sensível, enquanto que para os catalisadores com óxido de zinco, o início da redução ocorreu 25K acima.

O valor da temperatura correspondente ao 2º máximo de consumo de hidrogênio é aproximadamente o mesmo para todos os catalisadores, sendo esse o valor para o único máximo do perfil de redução do catalisador CuTiA, que é cerca de 20K abaixo da temperatura para a redução do óxido de cobre puro. Exceção para os catalisadores CuZnB e CuAlB cujos valores estão acima do CuO puro.

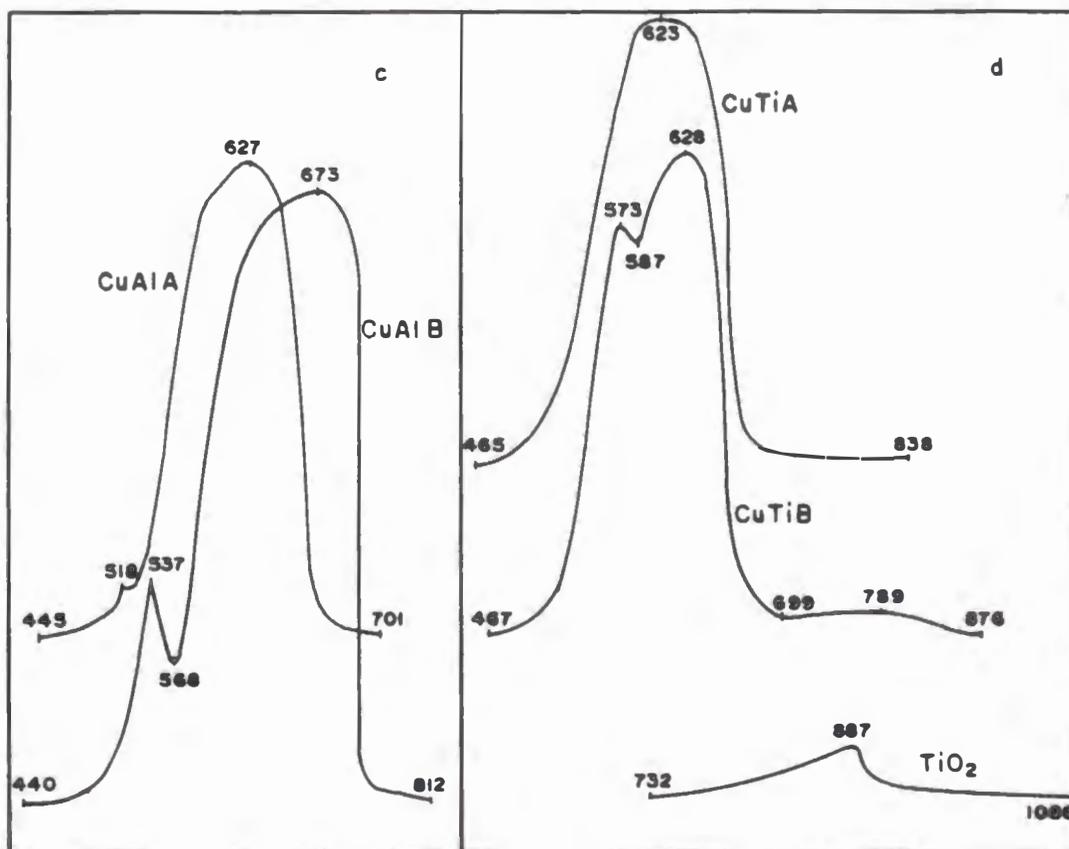


Figura IV.3 (continuação) - c - Catalisadores com Al₂O₃; d - Catalisadores com TiO₂.

Os catalisadores de alumina apresentam uma separação de picos logo no início da redução. É nitidamente diferente da separação que ocorre nos demais catalisadores.

A redução do óxido de zinco coincide com a redução do óxido de cobre. Inicia-se a 575K (após o início da redução do CuO), tem máximo a 627K e termina a 645K, cerca de 100K antes da redução do CuO terminar.

Já o dióxido de titânio tem sua redução iniciada em temperatura próxima ao fim da redução do CuO, com o término da sua redução ocorrendo a 1086K. O perfil de CuTiB apresenta uma ligeira elevação no fim da redução, que pode ser atribuída à redução de TiO₂.

Pentóxido de nióbio tem sua redução parcial ocorrendo a temperaturas mais altas. Inicia-se a cerca de 1100K, terminando a 1200K, que foi o patamar final de aquecimento atingido pelo programador de temperatura.

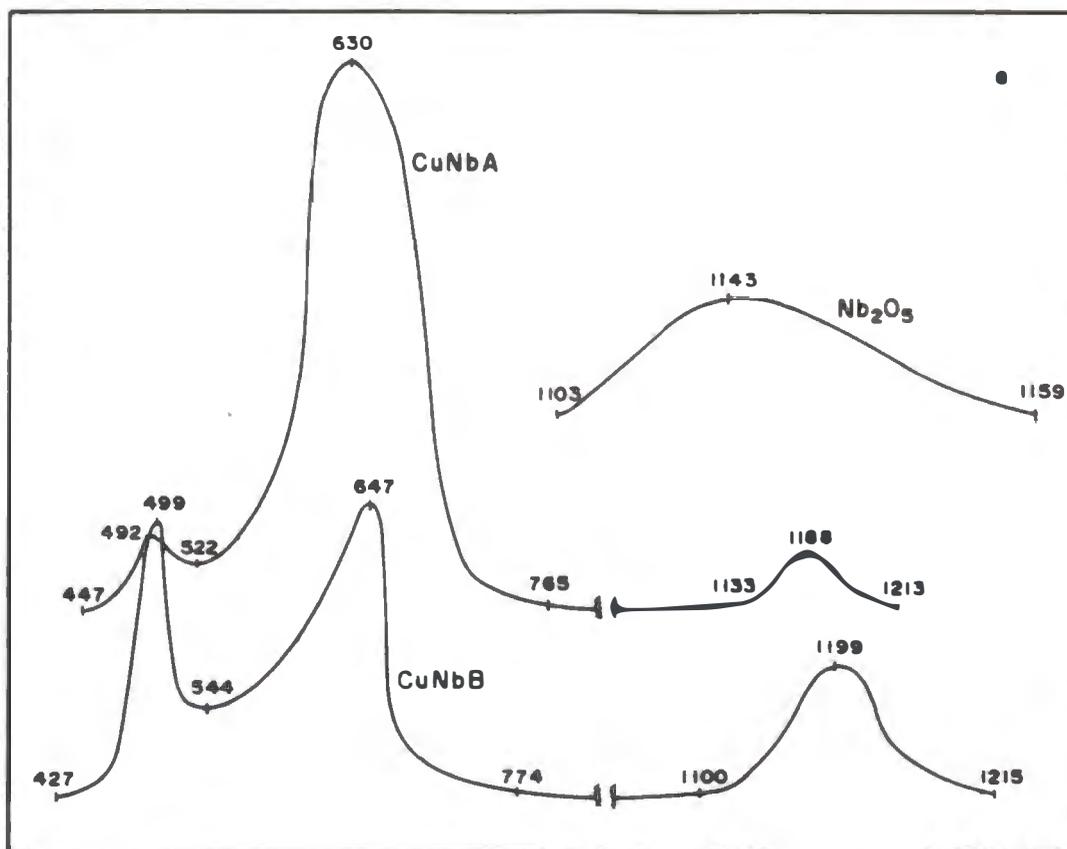


Figura IV.3 (continuação) - e - Catalisadores com Nb_2O_5 .

A Tabela IV.5 apresenta valores de porcentagem de redução do cobre e consumo de hidrogênio dos catalisadores analisados, com os respectivos óxidos. Os cálculos foram realizados considerando-se redução ao metal (n° de oxidação zero) para todos os óxidos redutíveis. No apêndice B encontra-se exemplo de cálculo.

Para a redução completa do cobre, CuO a Cu^0 , são necessários $15,74 \mu\text{mol H}_2/\text{mg Cu}$. O catalisador CuO consumiu hidrogênio suficiente para redução de 100% de Cu^{II} a Cu^0 , previsto teoricamente. Pentóxido de nióbio, dióxido de titânio e óxido de zinco apresentam consumo de hidrogênio equivalente a menos de 0,5% de redução ao metal.

Para o cálculo do consumo dos catalisadores CuO -óxido, algumas considerações tiveram que ser feitas quando a redução do óxido impregnado ocorre durante a redução do CuO . No caso dos catalisadores com Nb_2O_5 , o cálculo foi direto pois os picos de Nb_2O_5 e CuO não se sobrepõem. Observa-se uma redução incompleta de CuO e um aumento no teor de Nb_2O_5 reduzido.

Nos catalisadores com TiO_2 e ZnO , sabe-se que os mesmos se reduzem junto com CuO , por isso do hidrogênio consumido na redução foi retirado o suficiente para redução de 100% de CuO a Cu^0 através de cálculo teórico e a diferença atribuída à redução do óxido que o suporta, que corresponde à terceira coluna da Tabela IV.5. O teor de CuO reduzido até o mínimo é proporcional à área do pico. Desse modo foi registrado aumento do teor de ZnO reduzido para CuZnA e CuZnB , em relação ao mesmo puro, e redução no caso do TiO_2 para CuTiA e aumento para CuTiB . Os catalisadores com alumina apresentam um consumo de hidrogênio equivalente a 100% do teórico para redução total do cobre, não havendo registro de redução da alumina.

TABELA IV.5 - Redução à Temperatura Programada - Consumo de Hidrogênio

| Catalisador | Redução de CuO até mínimo | Redução de CuO até fim | Redução do óxido suporte | Consumo de H_2 , $\mu\text{mol H}_2/\text{mg Cu}$ | Consumo de H_2 , $\mu\text{mol H}_2/\text{mg óxido suporte}$ |
|-------------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|---|
| CuAlA | 1,70% | 100% | — | 15,727 | — |
| CuAlB | 8,77% | 100% | — | 15,714 | — |
| Al_2O_3 | — | — | — | — | — |
| CuTiA | — | 100% | 0,14% | 15,738 | 0,058 |
| CuTiB | 32,69% | 100% | 0,25% | 15,760 | 0,052 |
| TiO_2 | — | — | 0,21% | — | 0,087 |
| CuNbA | 4,39% | 91,29% | 0,86% | 14,367 | 0,232 |
| CuNbB | 19,63% | 67,95% | 0,91% | 10,695 | 0,237 |
| Nb_2O_5 | — | — | 0,43% | — | 0,230 |
| CuZnA | 62,03% | 100% | 2,03% | 15,738 | 0,310 |
| CuZnB | 83,06% | 100% | 0,83% | 15,738 | 1,368 |
| ZnO | — | — | 0,29% | — | 0,044 |
| CuO | — | 100% | — | 15,723 | — |

IV.6 - Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os catalisadores calcinados foram analisados por DRS em duas séries, segundo o diluente utilizado. Na primeira série os catalisadores foram diluídos no próprio suporte, CuO foi diluído em MgO . Na segunda série todos foram diluídos na alumina. A concentração em cobre dos catalisadores após diluição encontra-se na Tabela IV.6. Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO foram analisados na proporção 1:10 de diluição em alumina.

TABELA IV.6 - Composição dos Catalisadores após diluição.

| Catalisador | Diluição com óxido suporte | Diluição com alumina |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------|
| CuO* | 2,58% | 2,32% |
| CuAlA | 1,53% | 2,30% |
| CuAlB | 1,68% | 2,29% |
| TiO ₂ | — | 10% de óxido |
| CuTiA | 2,70% | 2,30% |
| CuTiB | 2,81% | 2,29% |
| Nb ₂ O ₅ | — | 10% de óxido |
| CuNbA | 2,98% | 2,30% |
| CuNbB | 2,72% | 2,30% |
| ZnO | — | 10% de óxido |
| CuZnA | 2,23% | 2,30% |
| CuZnB | 2,77% | 2,30% |

* diluição com MgO

Os resultados dos catalisadores calcinados, analisados por DRS, são apresentados nas Figuras IV.4 (a-l) e foram diluídos no próprio óxido suporte. A região analisada foi de 180 a 2500 nm. O catalisador CuO foi diluído em MgO uma vez que não possui suporte. Esses gráficos mostram a alteração sofrida pelo perfil de CuO ao estar impregnado por determinado óxido. Pode-se verificar que os perfis dos catalisadores CuZnB e CuZnA foram semelhantes ao do catalisador CuO, mostrando que não houve influência do ZnO.

Nos catalisadores com Nb₂O₅ e TiO₂ ocorreu formação de dois máximos de reflectância, diferente do perfil do CuO que apresentou um máximo. No catalisador CuNbB o primeiro máximo possui valor de F(R) ligeiramente maior que o segundo e em CuNbA a situação é invertida, já quando a análise é feita com o catalisador não diluído (Figura IV.4.f) ambos os máximos apresentam valores próximos.

Os catalisadores CuTiB e CuTiA apresentam comportamento semelhante ao CuNbB, inclusive com a ocorrência dos máximos nos mesmos comprimentos de onda. Esse comportamento no catalisador CuTiA só foi observado na amostra não diluída.

Os catalisadores CuTiA e CuNbA foram analisados também sem diluição porque as amostras diluídas possuem perfis com baixíssimos valores de reflectância.

Quanto aos catalisadores CuAlB e CuAlA seus perfis de DRS são semelhantes ao CuO, não apresentando alteração pela diluição na alumina.

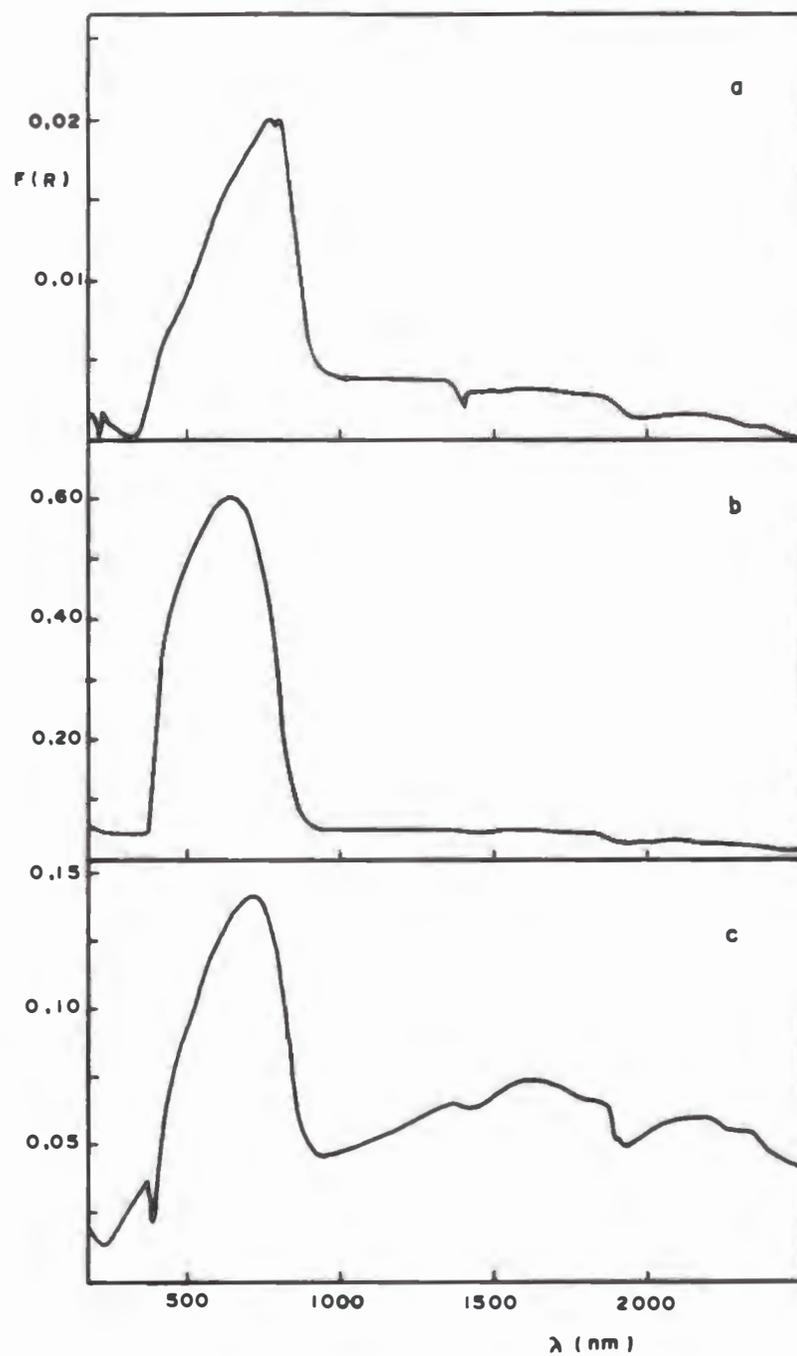


Figura IV.4 - Espectros de Reflectância Difusa: Amostras diluídas no próprio óxido suporte. a - CuO; b - CuZnB; c - CuZnA.

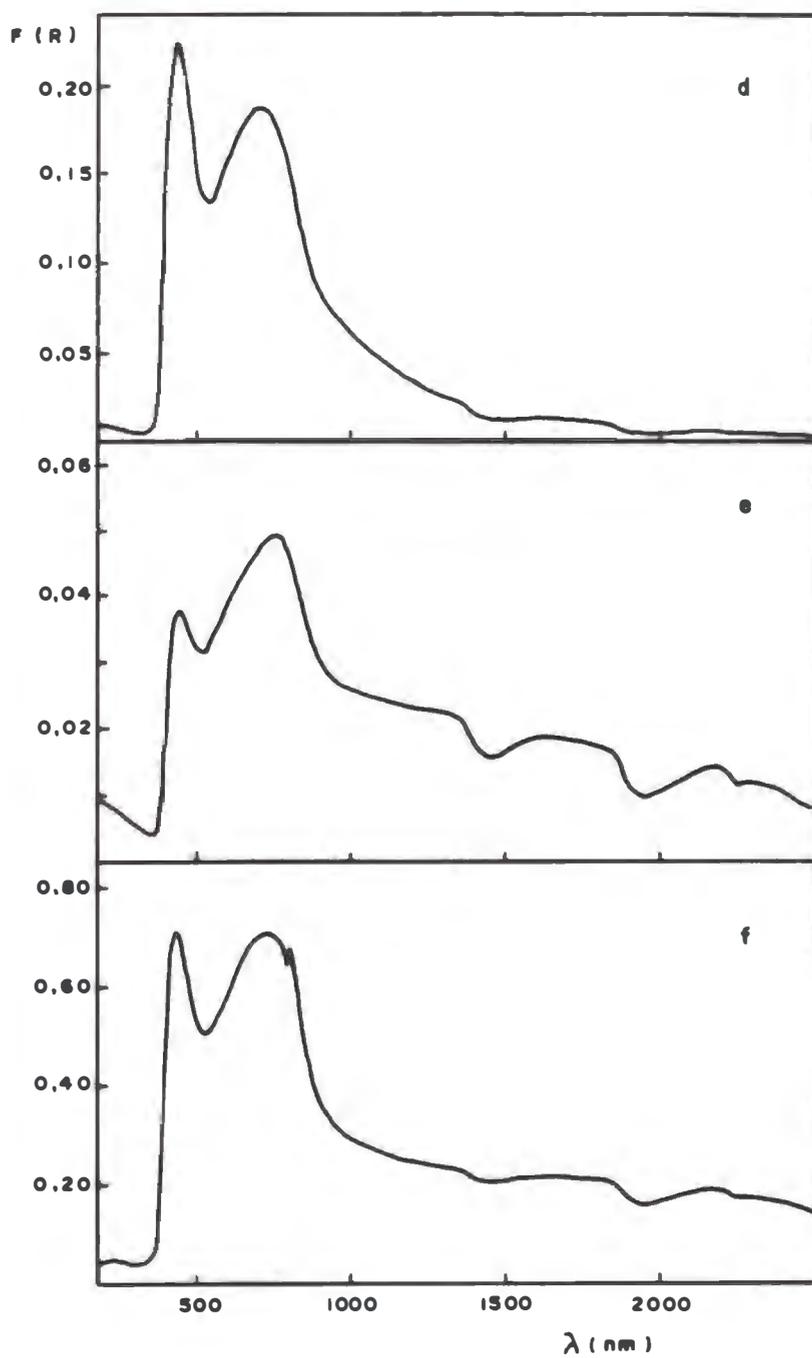


Figura IV.4 (continuação) - d - CuNbB; e - CuNbA; f - CuNbA (sem diluição).

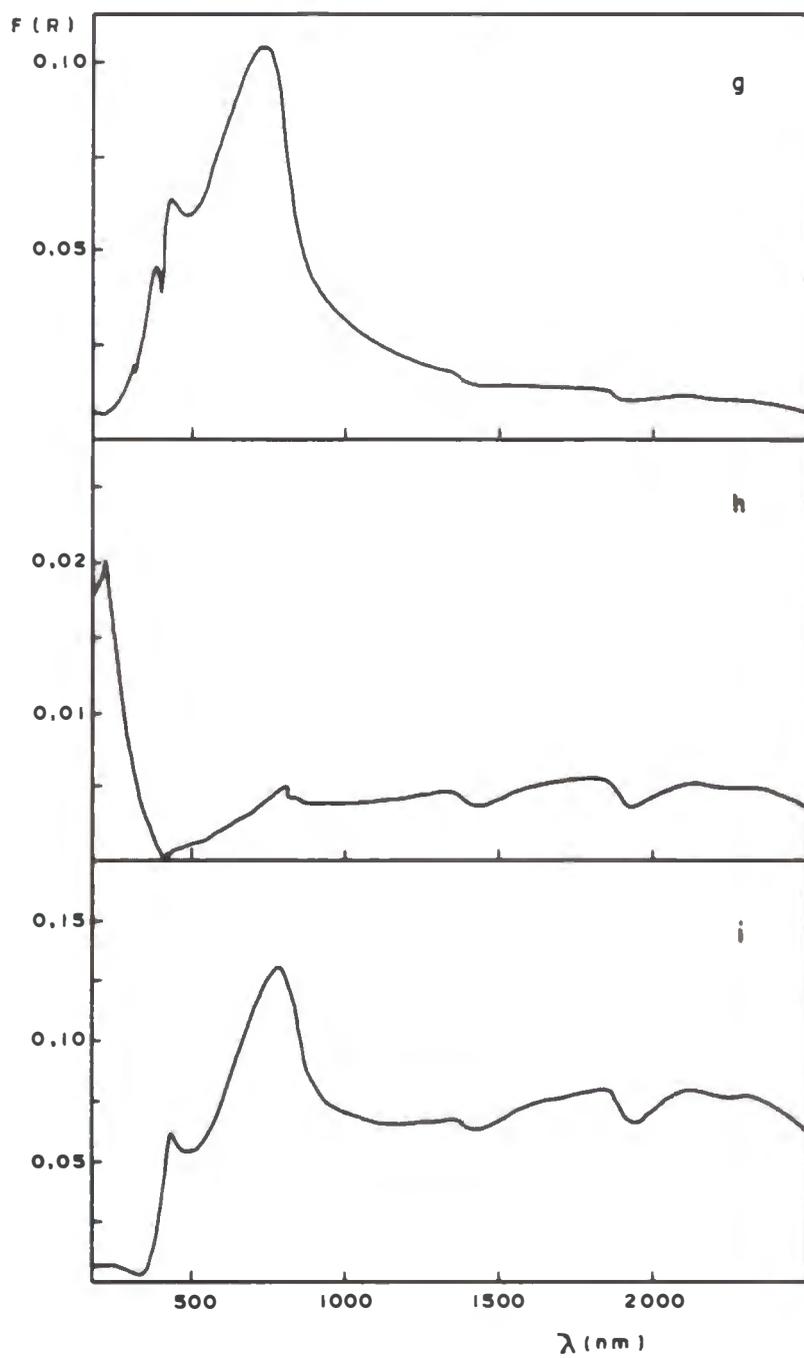


Figura IV.4 (continuação) - g - CuTiB; h - CuTiA; i - CuTiA (sem diluição).

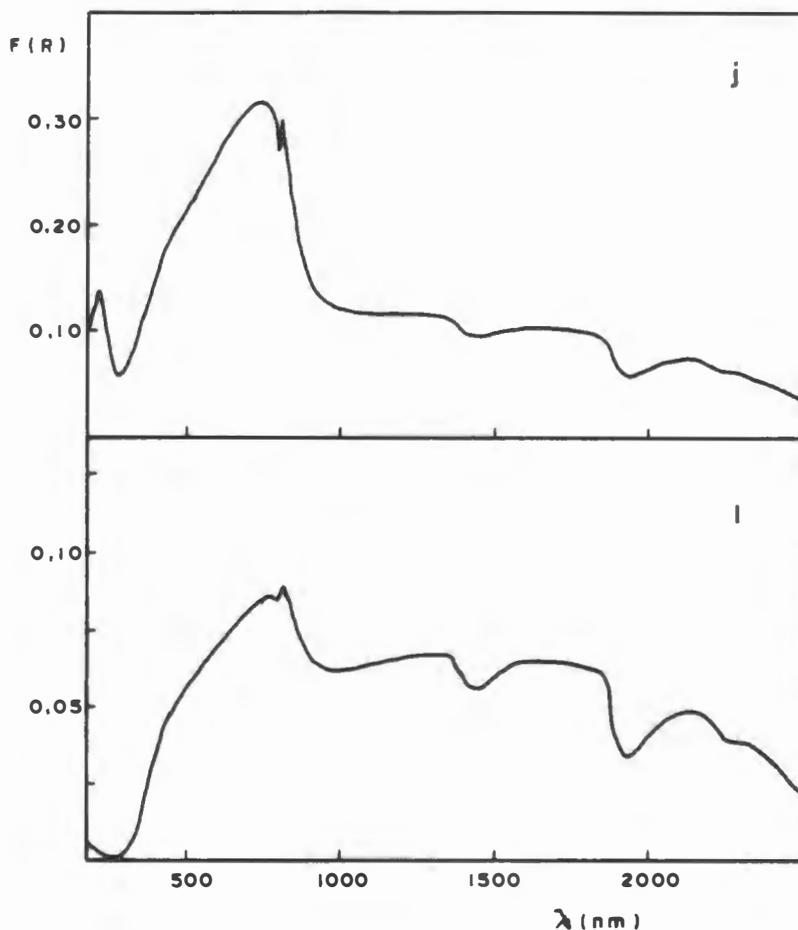


Figura IV.4 (continuação) - j - CuAlB; l - CuAlA.

Nas Figuras IV.5 (a - o) estão os espectros de reflectância dos catalisadores diluídos com alumina. Nesse caso tanto o perfil do CuO como do óxido suporte aparecem e pode-se verificar possíveis alterações pela interação. A região analisada foi de 180 a 1250 nm para os catalisadores Cu-óxido e de 180 a 800 nm para os óxidos suportes puros. Não foi observada alteração sensível em nenhum espectro, sendo cada um apenas o somatório dos perfis do CuO e do óxido suporte correspondente.

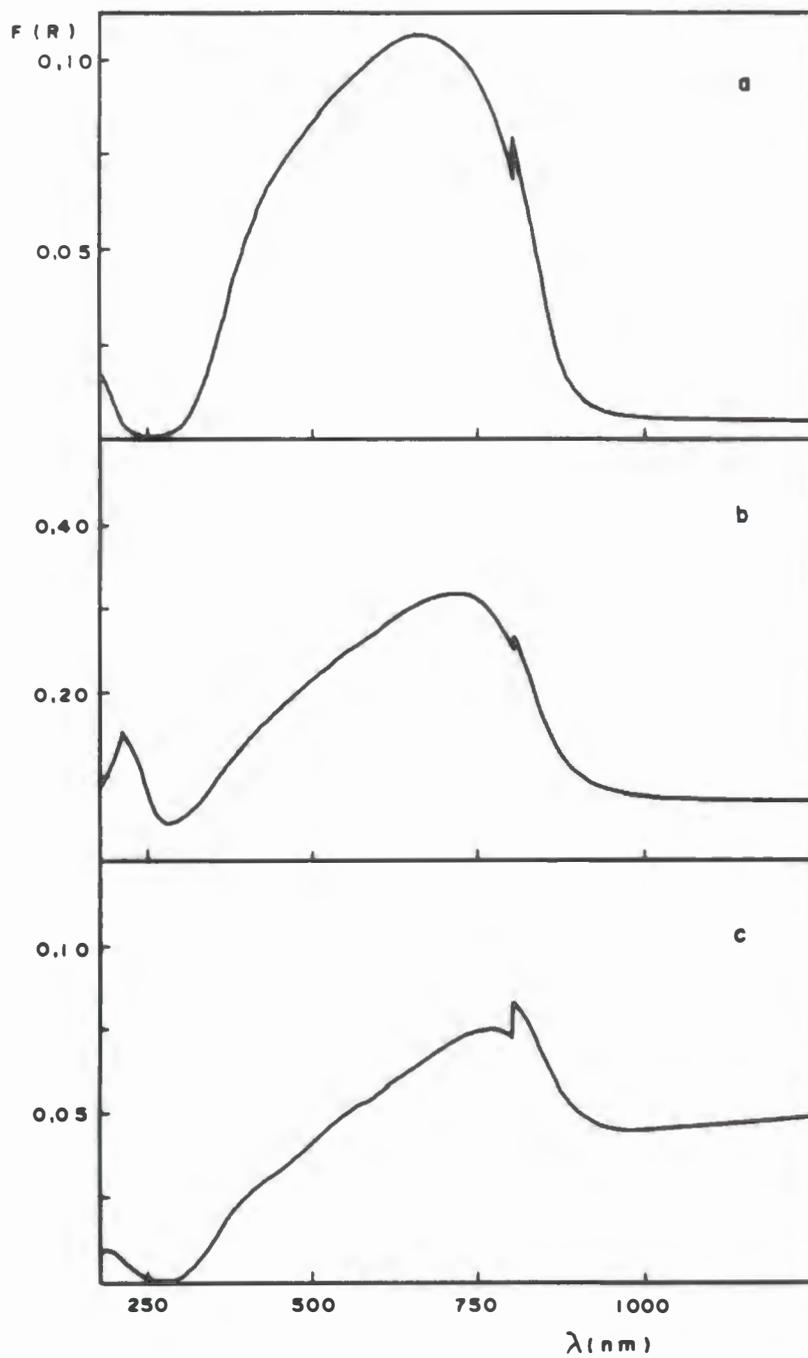


Figura IV.5 - Espectros de Reflectância Difusa: Amostras diluídas em Al_2O_3 . a - CuO ; b - CuAlB ; c - CuAlA .

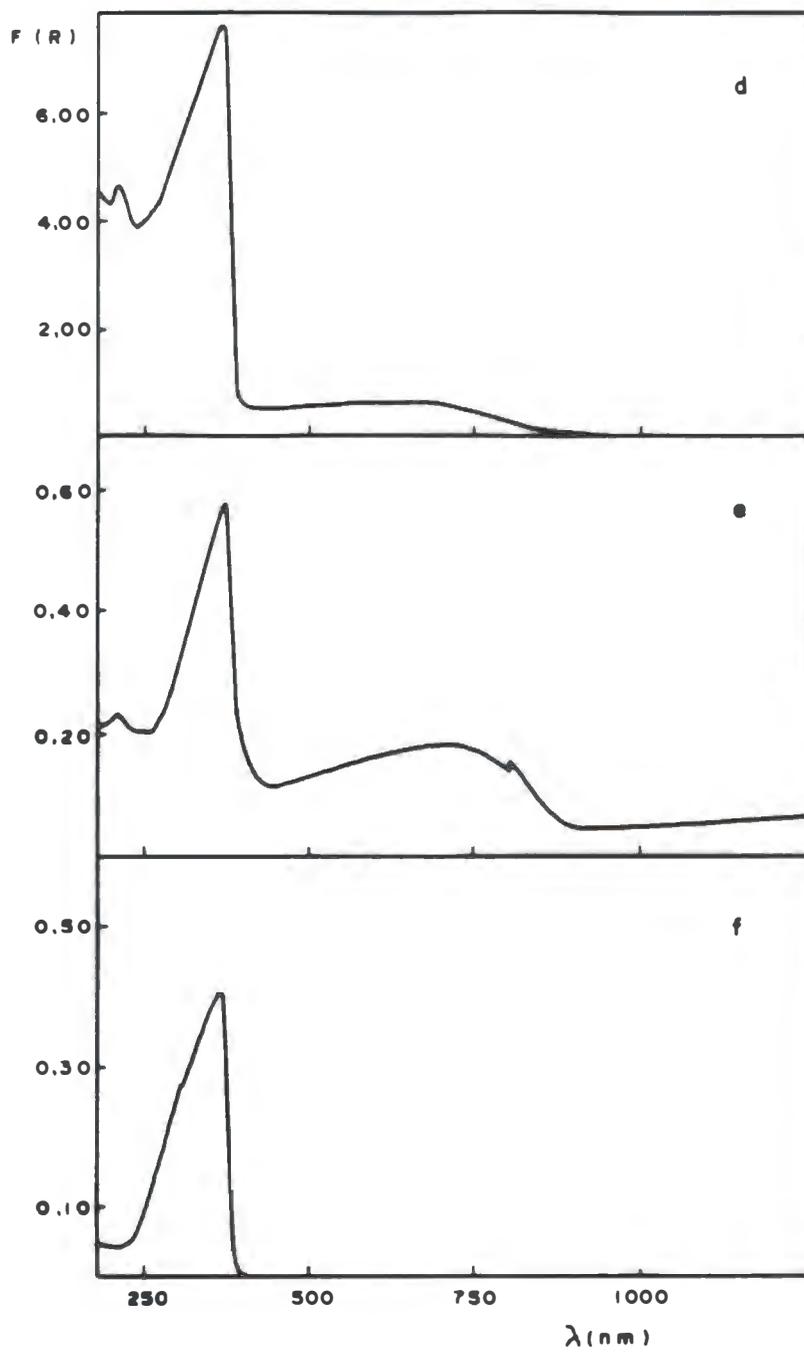


Figura IV.5 (continuação) - d - CuZnB; e - CuZnA; f - ZnO.

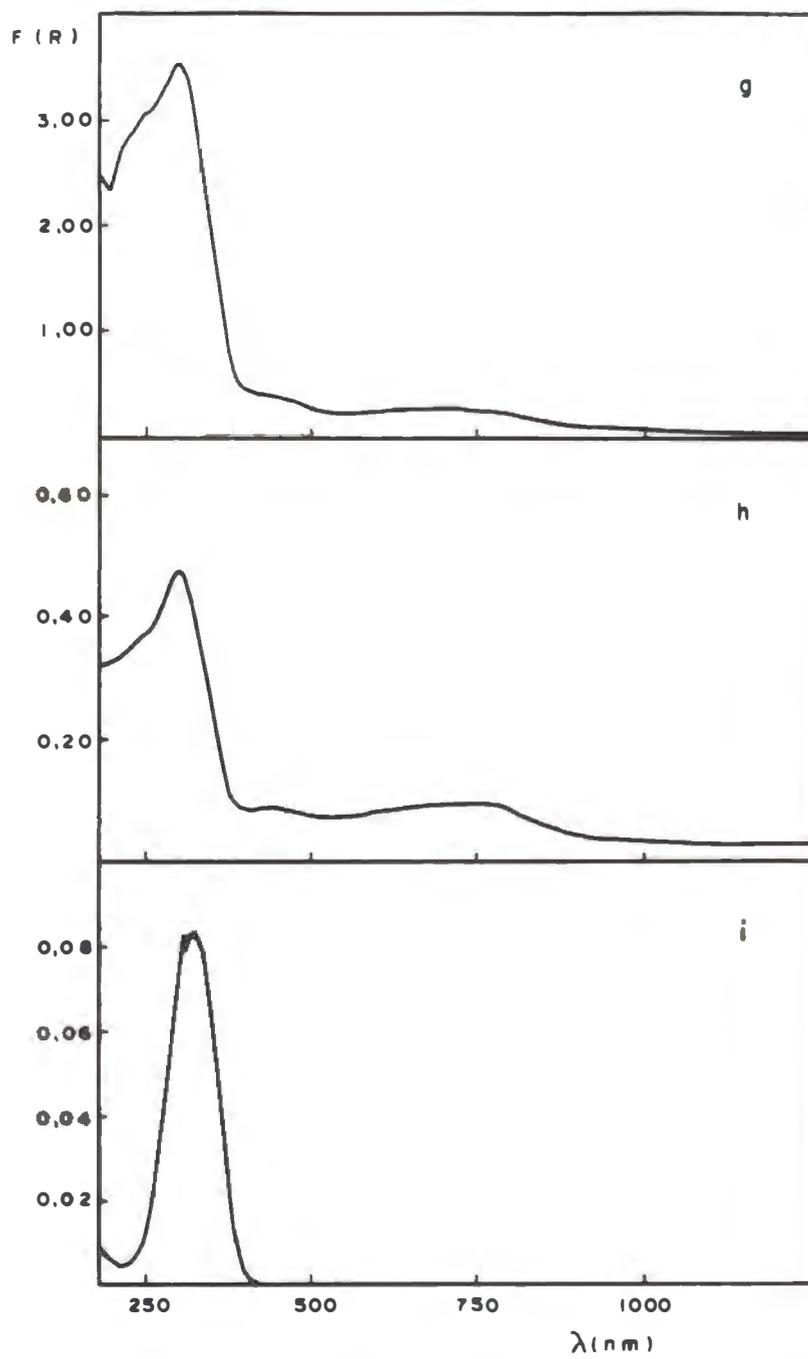


Figura IV.5 (continuação) - g - CuNbB; h - CuNbA; i - Nb₂O₅.

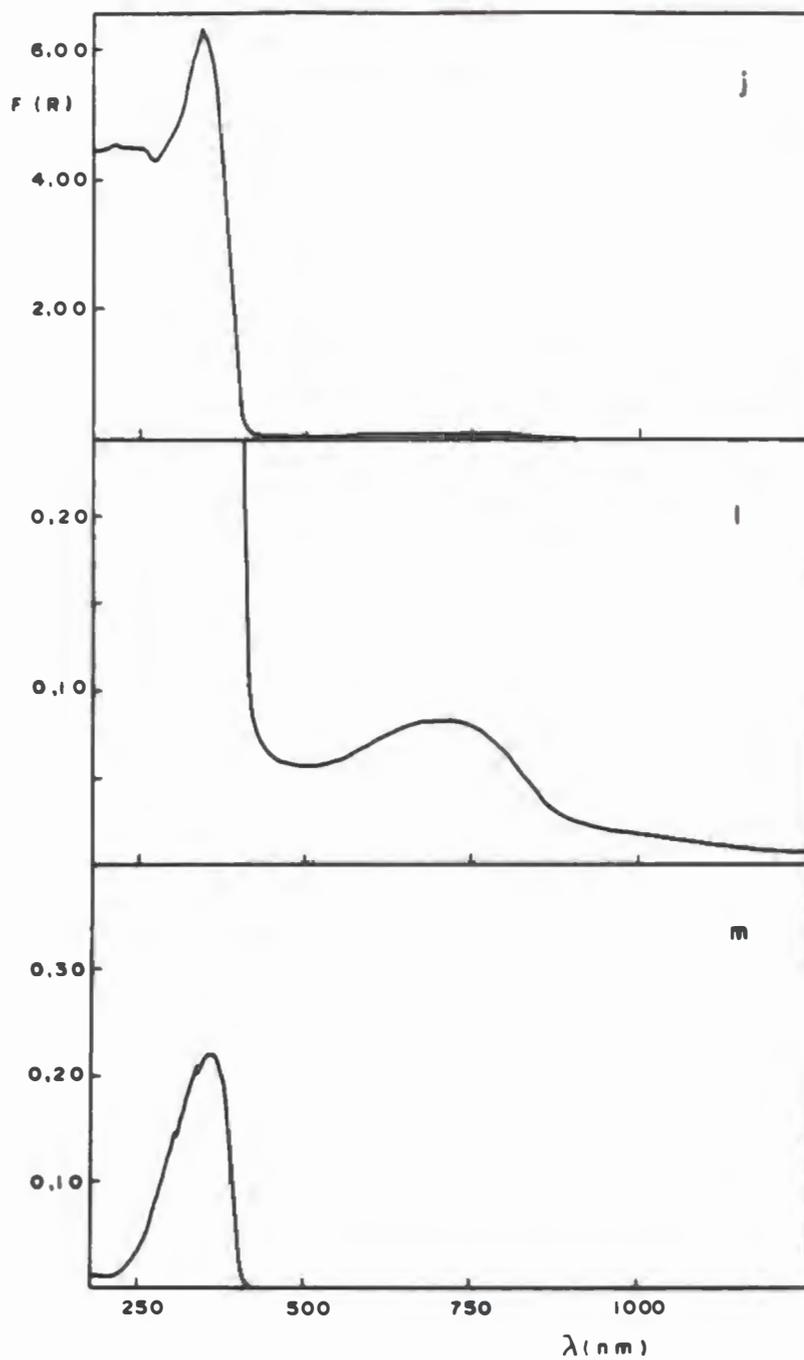


Figura IV.5 (continuação) - j - CuTiB; l - CuTiB com zoom; m - TiO_2 .

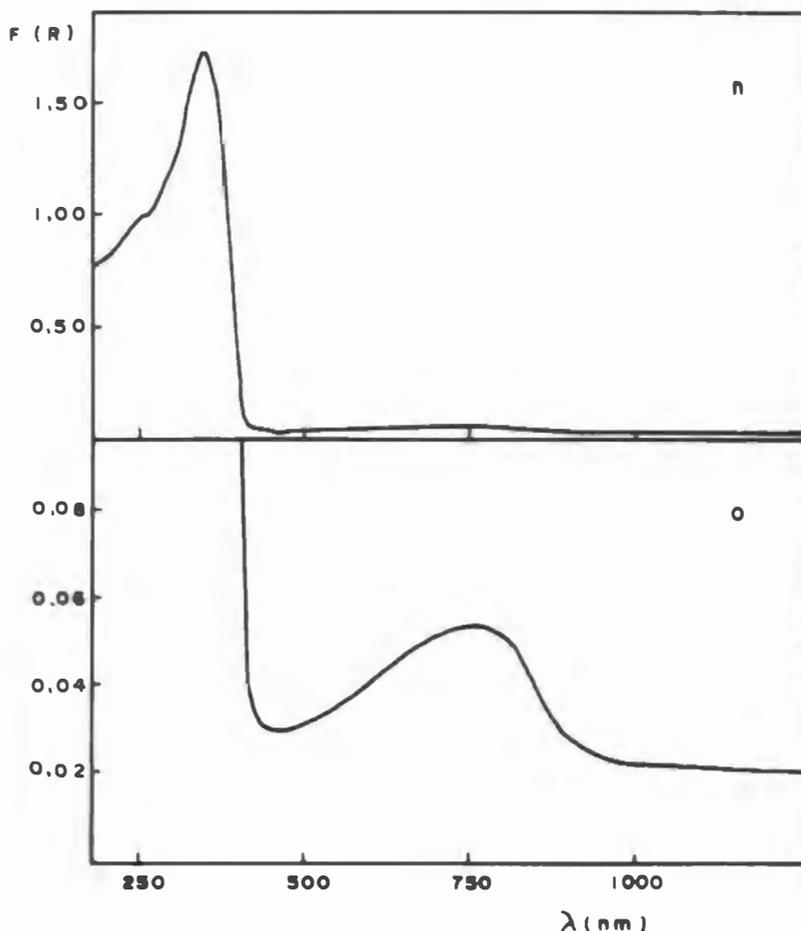


Figura IV.5 (continuação) - n - CuTiA; o - CuTiA com zoom.

Com relação ao valor do máximo de reflectância, $F(R)$, e à posição em que ocorre, algumas alterações são observadas. Os valores de diluição das amostras podem ser responsáveis por variações em $F(R)$, pois pode-se ter diferentes concentrações de CuO e/ou óxido suporte entre as amostras.

Na primeira diluição o objetivo foi reduzir as amostras à concentração mais baixa, que em função da preparação de pequenas quantidades, ocorreram algumas variações. Já na segunda série, todas as amostras foram reduzidas ao teor de 2,3% de cobre, com poucas flutuações.

Sabe-se da literatura (119) que o espectro de DRS de Cu^{II} sobre suportes óxidos é dominado por bandas largas na região esperada para coordenação octaédrica e tetraédrica, 830 e 1430nm, respectivamente. Sobre MgO somente Cu^{II} octaédrico é encontrado, absorvendo a 870nm. A absorção de ZnO puro ocorre a 390nm, segundo Chiorino et al.(35). As Tabelas IV.7 e IV.8 apresentam os resultados das análises de DRS, sob a forma de posição dos máximos de absorção e correspondente valor de reflectância.

TABELA IV.7 - Posição dos Máximos de Absorção com correspondente Reflectância (F(R)) para amostras diluídas com Óxido suporte

| CATALISADOR | 1° Máximo (nm) | F(R) | 2° Máximo (nm) | F(R) |
|--------------------|----------------|-------|------------------|-------|
| CuAlA | 775 | 0,085 | 450 ^c | 0,181 |
| CuAlB | 718 | 0,316 | 450 ^c | 0,050 |
| CuTiA ^a | 789 | 0,131 | 428 | 0,060 |
| CuTiB | 734 | 0,104 | 426 | 0,064 |
| CuNbA | 766 | 0,049 | 450 | 0,037 |
| CuNbB | 712 | 0,187 | 442 | 0,224 |
| CuZnA | 714 | 0,141 | 450 ^c | 0,425 |
| CuZnB | 641 | 0,600 | 450 ^c | 0,069 |
| CuO ^b | 653 | 0,020 | 450 ^c | 0,006 |

^a Amostra não diluída

^b Amostra diluída com MgO

^c Ombro

TABELA IV.8 - Posição dos Máximos de Absorção com Correspondente Reflectância (F(R_∞)) para Amostras diluídas com Alumina

| CATALISADOR | 1° Máximo (nm) | F(R) | 2° Máximo (nm) | F(R) | 3° Máximo (nm) | F(R) |
|--------------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| CuO | 661 | 0,105 | 444* | 0,069 | - | - |
| TiO ₂ | 358 | 0,220 | - | - | - | - |
| Nb ₂ O ₅ | 324 | 0,084 | - | - | - | - |
| ZnO | 365 | 0,408 | 305* | 0,266 | - | - |
| CuAlA | 759 | 0,075 | 432* | 0,030 | - | - |
| CuAlB | 711 | 0,319 | 429* | 0,169 | 212 | 0,155 |
| CuTiA | 759 | 0,053 | 344 | 1,718 | 253 | 0,982 |
| CuTiB | 702 | 0,082 | 343 | 6,277 | 216 | 4,588 |
| CuNbA | 724 | 0,093 | 428* | 0,086 | 300 | 0,474 |
| CuNbB | 692 | 0,255 | 433* | 0,394 | 299 | 3,539 |
| CuZnA | 694 | 0,181 | 370 | 0,574 | 216 | 0,225 |
| CuZnB | 619 | 0,595 | 365 | 7,576 | 214 | 4,616 |

* Ombro

Os resultados indicam deslocamentos de máximos de absorção e aparecimento de alguns que não se encaixam na absorção do CuO nem dos óxidos suporte. Na Tabela IV.7 aparecem picos extras nos catalisadores CuTiA, CuTiB, CuNbA e CuNbB, que não podem ser atribuídos aos suportes pois os mesmos foram usados como referência para cada catalisador. Sendo provável que cobre tenha sofrido modificação pela interação com o óxido suporte correspondente. Na Tabela IV.8 só não há registro de pico extra no catalisador CuAlA.

IV.7 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio X (XPS)

A Tabela IV.9 apresenta a energia de ligação e a largura a meia altura para catalisadores com Nb₂O₅, TiO₂ e ZnO e para CuO puro. Os espectros de XPS estão na Figura IV. 6. (a-d).

Tabela IV.9 - Resultados de XPS

| | Cu2p _{3/2} | | Ti2p _{3/2} | | Nb3d _{3/2} | | Zn2p _{3/2} | |
|-------|---------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|-----|
| | A | B | A | B | A | B | A | B |
| CuO | 932,7 | 3,2 | - | - | - | - | - | - |
| CuTiA | 933,4 | 2,8 | 458,4 | 1,8 | - | - | - | - |
| CuTiB | 932,8 | 2,3 | 458,2 | 1,8 | - | - | - | - |
| CuNbA | 932,6 | 2,6 | - | - | 207,1 | 2,2 | - | - |
| CuNbB | 932,1 | 2,1 | - | - | 206,8 | 2,0 | - | - |
| CuZnA | 933,0 | 3,2 | - | - | - | - | 1021,2 | 2,0 |
| CuZnB | 933,5 | 2,8 | - | - | - | - | 1021,8 | 2,0 |

A - Energia de Ligação (eV)

B - Largura a meia altura (eV)

Os resultados apresentados mostram uma variação da energia de ligação (BE) e largura a meia altura (Δ BE) para Cu2p_{3/2}, para todos os catalisadores em relação aos valores de referência apresentados por Jernigan e Somorjai (70) constantes na Tabela IV.10 e Figura IV.7, onde estão os perfis de XPS para CuO, Cu₂O e Cu.

Comparando-se os resultados obtidos com os da literatura observamos que os valores de BE para Cu2p_{3/2} sofrem um deslocamento para a esquerda, sendo portanto menores que a referência para Cu^{II}. Com os catalisadores CuNbA, CuNbB, CuTiA e CuO, os valores aproximam-se mais de Cu^I do que de Cu^{II}, que em princípio seria

apenas Cu^{II} . Os demais apresentam valores intermediários entre Cu^{I} e Cu^{II} . Amara et al.(3) afirmam que a introdução de uma ou duas moléculas de água na esfera de coordenação de Cu^{II} , diminui a energia de ligação por causa de elétrons doados pela água ligante, justificando o sinal mais baixo.

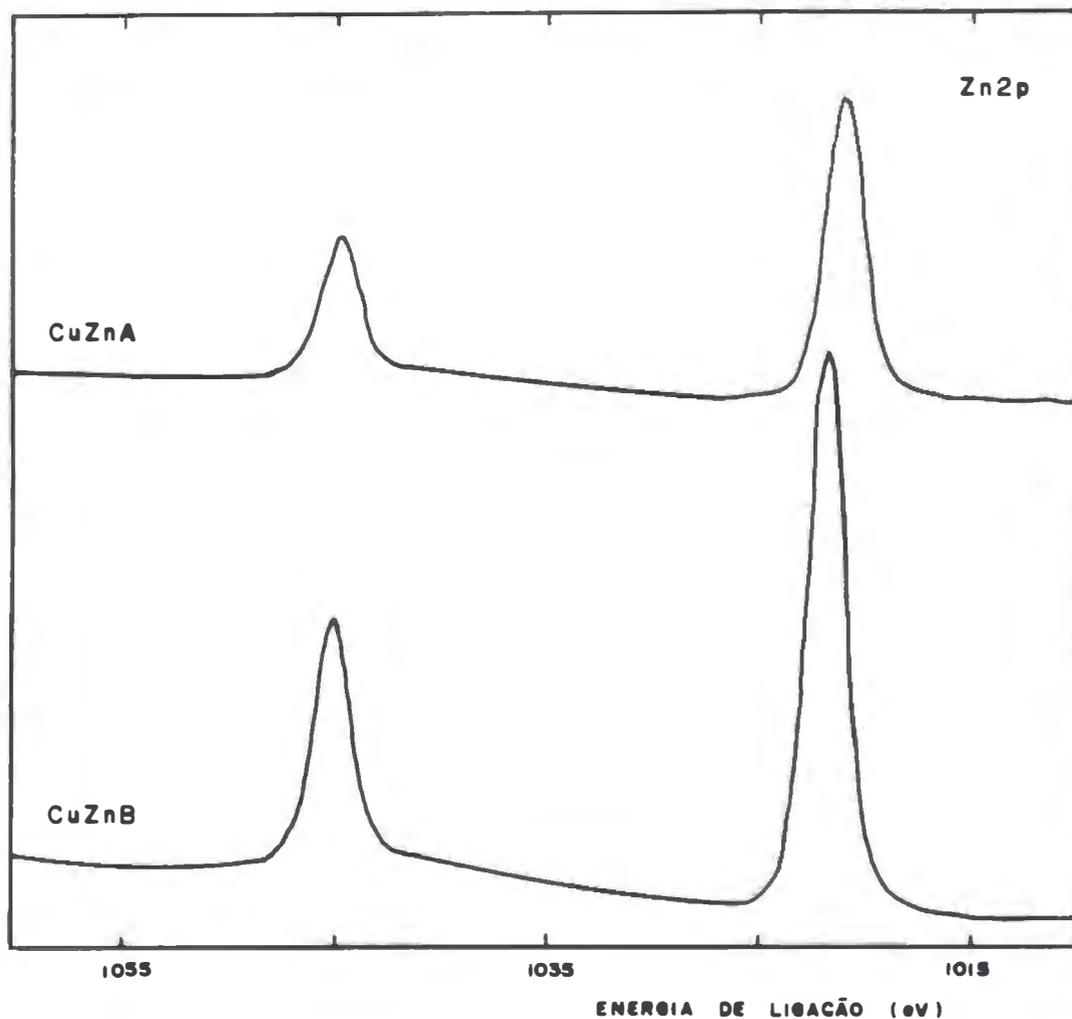


Figura IV.6.a - Espectros de XPS do zinco nos catalisadores CuZnA e CuZnB.

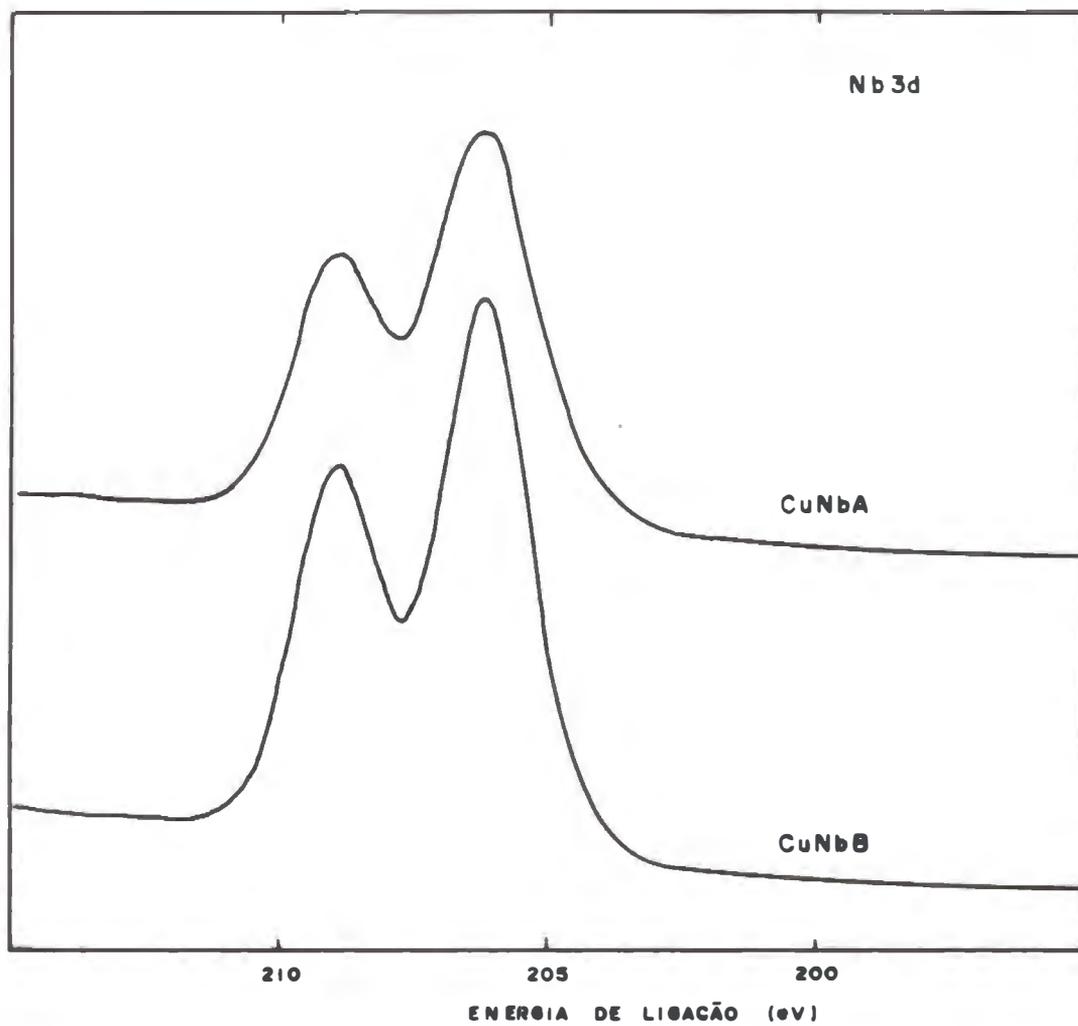


Figura IV.6.b - Espectros de XPS do nióbio nos catalisadores CuNbA e CuNbB.

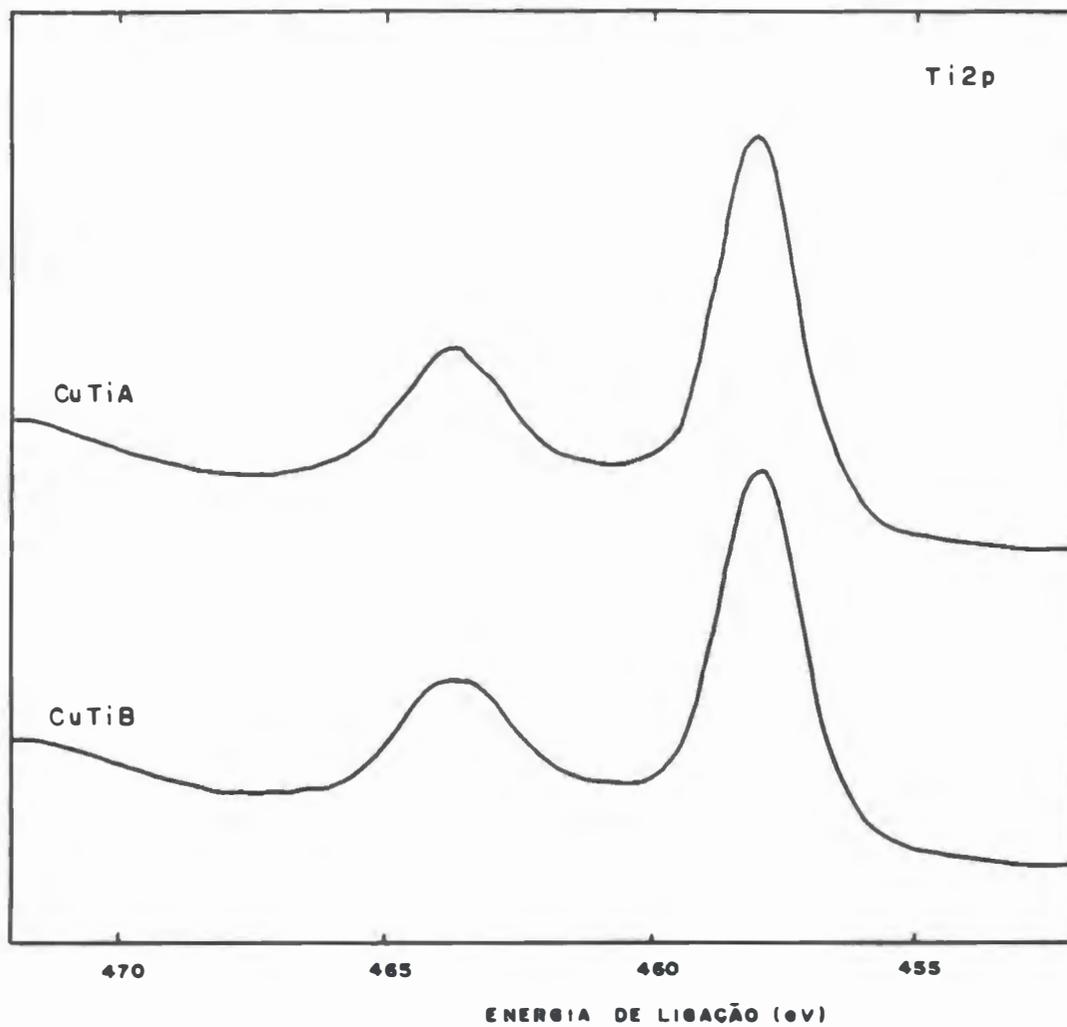


Figura IV.6.c - Espectros de XPS do titânio nos catalisadores CuTiA e CuTiB.

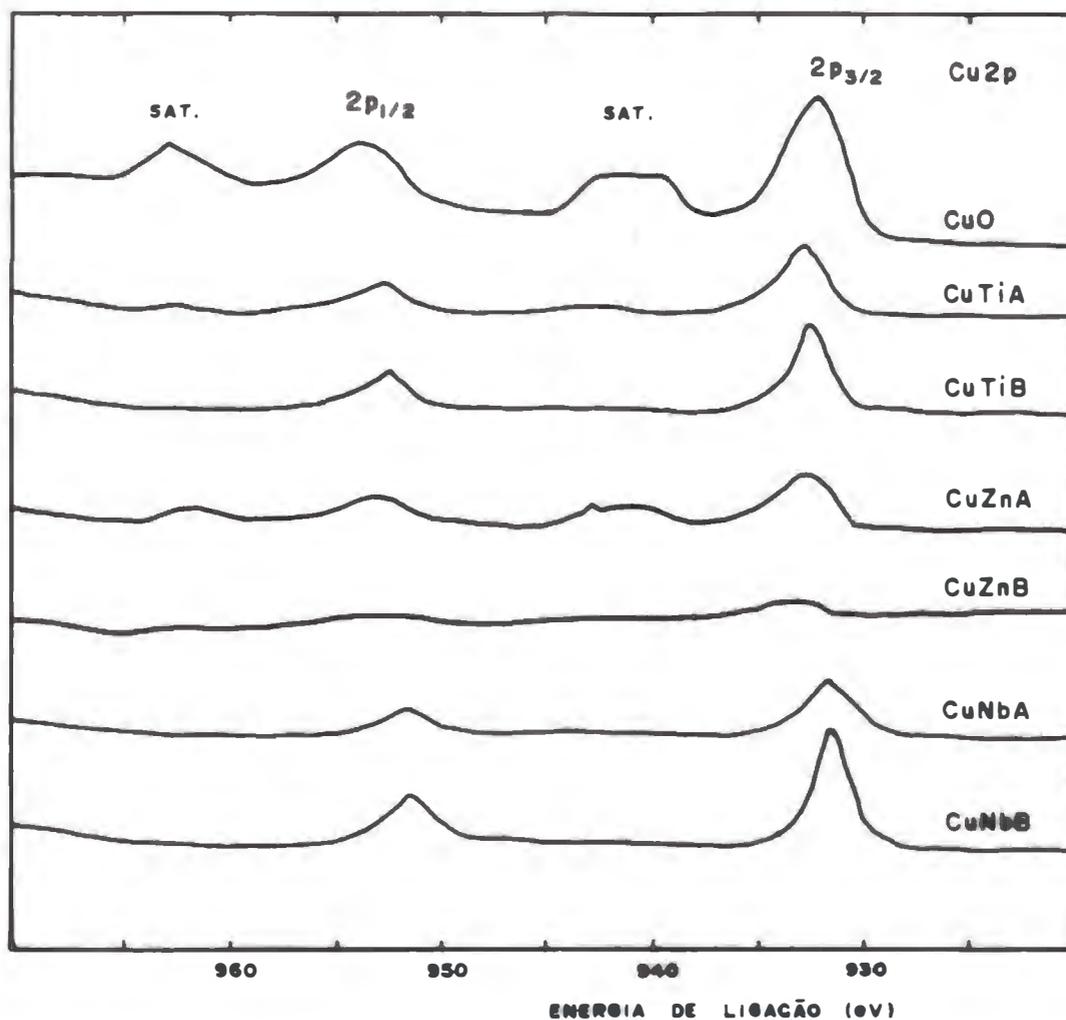


Figura IV.6.d - Espectros de XPS do cobre nos catalisadores CuO, CuZnA, CuZnB, CuNbA, CuNbB, CuTiA e CuTiB.

Os espectros apresentados na Figura IV.6.d mostram a existência de pico satélite do orbital $2p_{3/2}$ nas amostras dos catalisadores CuO e CuZnA, que é característica de Cu^{II} . Nos demais ou o sinal é pouco intenso, não sendo registrado ou houve realmente desaparecimento. No entanto o valor de BE para CuO é 932,7 eV, muito próximo do valor de referência para Cu^{I} , 932,6 eV. No caso do catalisador CuZnA, BE é igual a 933,0 eV, intermediário entre Cu^{II} e Cu^{I} . Os valores para BE dos demais catalisadores,

apresentados na Tabela IV.9, também estão entre os dois óxidos. Sendo os catalisadores CuNbA e CuNbB os que têm valores mais próximos de Cu^{I} .

Para Ti, Nb e Zn os valores de BE estão muito próximos entre si e coerentes com valores usuais. Nos catalisadores com ZnO, a energia de ligação Zn $2p_{3/2}$ é 0,6 eV menor no catalisador CuZnA do que no catalisador CuZnB. Nos catalisadores com Nb_2O_5 e TiO_2 , a variação está dentro do erro experimental (0,3 eV).

TABELA IV.10* - Valores de Referência para Cobre Metálico, Óxido Cuproso e Óxido Cúprico

| | Cu $2p_{3/2}$ Energia de Ligação | Cu LVV Energia Cinética | Parâmetro Auger |
|----------------|----------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Cobre Metálico | 932,8 | 918,5 | 1851,3 |
| Óxido Cuproso | 932,6 | 916,5 | 1849,1 |
| Óxido Cúprico | 933,8 | 917,6 | 1851,4 |

* Extraído de Jernigan e Somorjai (70).

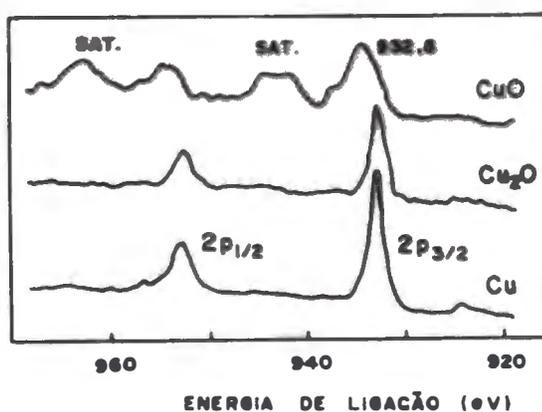


Figura IV.7 - XPS da região $\text{Cu}2p$ para cobre metálico, óxido de cobre I e óxido de cobre II, Jernigan e Somorjai (70).

IV.8 Medidas Quimissortivas

IV.8.1 - Quimissorção de O₂ e CO

Os resultados obtidos tanto no CHEMSORB como no MICROMERITS não foram satisfatórios, a quimissorção foi muito pequena, estando praticamente dentro do erro experimental. Os resultados do MICROMERITS permitiram a construção de isotermas de quimissorção de O₂ para os catalisadores testados.

A Figura IV.8 mostra as isotermas de O₂ adsorvido total e fisissorvido em função da pressão aplicada ao sistema, para o catalisador CuAlA. O volume de O₂ quimissorvido é a diferença entre o total e o fisissorvido, que são praticamente iguais. Mesmo assim foram determinados área metálica e dispersão. Os resultados estão na Tabela IV.11. Observa-se que são valores extremamente baixos, principalmente se for levado em conta que nesse caso não deve haver interação metal-óxido suporte e todo cobre após redução está na forma metálica. Os resultados de adsorção com CO foram piores, pois os dados da isoterma não formam uma curva suave.

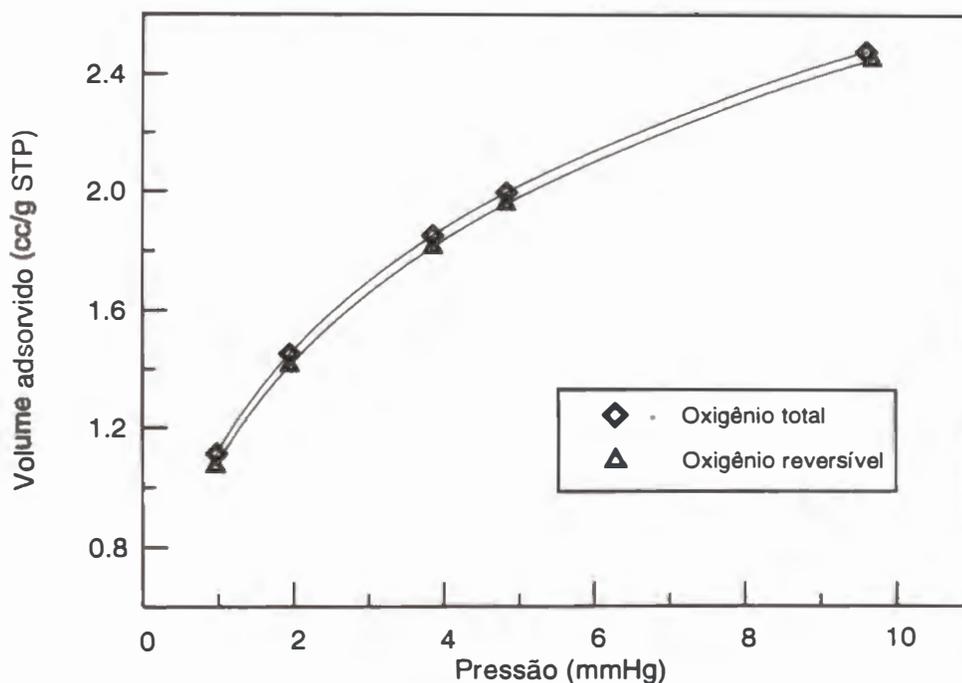


Figura IV.8 - Isoterma de O₂ para CuAlA (segundo metodologia de Parris e Klier (99)).

Por considerar-se que os problemas de quimissorção encontrados poderiam ser devidos a esse catalisador em particular, nova análise foi realizada, desta vez com o catalisador CuZnB. Os resultados novamente não foram bons. A Figura IV.9 mostra as isotermas de adsorção de O₂ para esse catalisador. Novamente a diferença entre as curvas, que dá o volume de O₂ quimissorvido sobre a superfície metálica, é extremamente pequena. Os resultados de dispersão e área metálica estão na Tabela IV.11.

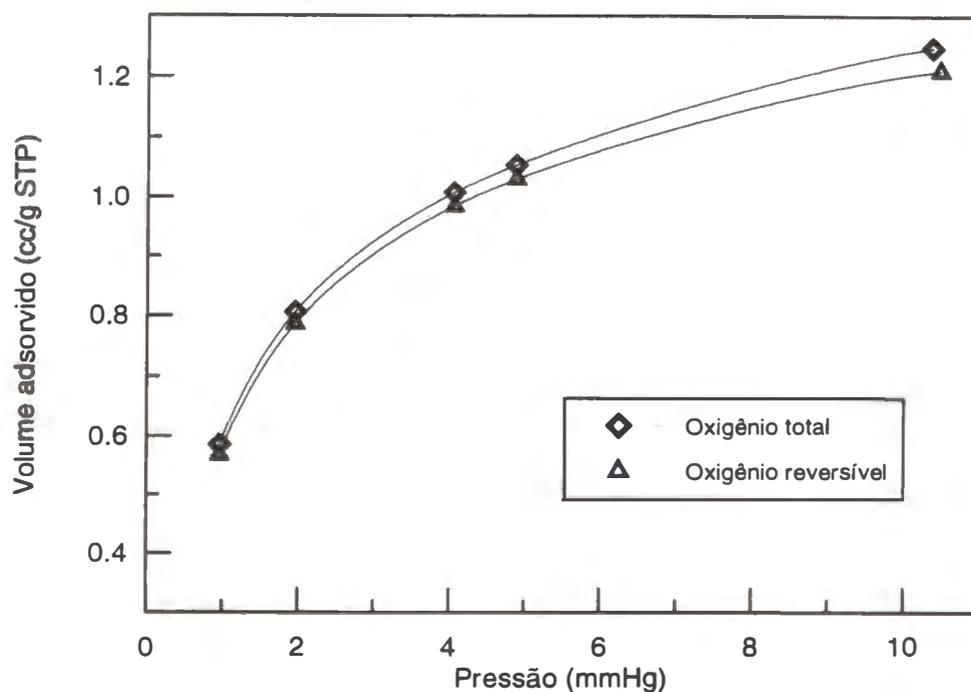


Figura IV.9 - Isoterma de O₂ para CuZnB (segundo metodologia de Parris e Klier (99)).

TABELA IV.11 - Resultados da Quimissorção com O₂

| Catalisador | Teor de Cobre | S _{Cu} /gcat (m ² Cu/gcat) | S _{Cu} /gCu (m ² Cu/gCu) | % Dispersão |
|-------------|---------------|---|---|-------------|
| CuAlA | 0,0904 | 0,1280 | 1,527 | 0,24% |
| CuZnB | 0,0383 | 0,0895 | 2,337 | 0,36% |

Em função desses baixos resultados de área metálica e dispersão de que o volume de O_2 quimissorvido foi muito baixo, ficando próximo do erro experimental do equipamento, foi decidido que essa metodologia de determinação de área metálica por quimissorção de O_2 seria abandonada.

IV.8.2 - Decomposição Quimissorativa do N_2O

Com os problemas ocorridos na quimissorção de O_2 , a decomposição quimissorativa do N_2O , por ser mais recomendada por diversos autores, foi utilizada.

Foram realizados testes para os catalisadores CuAlA, CuZnB e CuZnA, cujos resultados encontram-se na Tabela IV.12.

Segundo Cesar et al.(30) de onde foi extraída a metodologia, o consumo de H_2 deve estar entre 1 e 10 $\mu\text{mol}/\text{mgCu}$ para que o erro seja menor que 10%. Como os valores obtidos são menores que o limite inferior, os resultados também não são confiáveis. Não é possível garantir que houve cobertura de todo cobre superficial. Sendo assim não foram analisados os demais catalisadores.

TABELA IV.12 - Resultados da Quimissorção com N_2O

| Catalisador | Teor de Cobre | Consumo de H_2/mgCu ($\mu\text{mol}H_2/\text{mgCu}$) | S_{Cu}/g_{cat} ($\text{m}^2\text{Cu}/g_{cat}$) | S_{Cu}/g_{Cu} ($\text{m}^2\text{Cu}/g_{Cu}$) | % Dispersão |
|-------------|---------------|--|---|---|----------------|
| CuAlA | 0,0904 | 0,1357 | 1,005 | 11,12 | 5,9% |
| CuZnB | 0,0383 | 0,2304 | 0,740 | 19,21 | 12,3% |
| CuZnA | 0,1360 | 0,2632 | 1,460 | 10,73 | 36,6% |

IV.8.3 - Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de H_2

Como última tentativa de determinação de área metálica, utilizou-se TPD de H_2 . Os resultados apresentados na Tabela IV.13 não satisfazem. Não é comum obter-se dispersão tão baixa para cobre impregnado. Apesar de só ter sido testado para dois catalisadores, não é provável que os demais apresentem resultados satisfatórios. Não sendo possível a utilização do TPD de H_2 para determinação de área metálica, nas condições estabelecidas por Muhler et al. (90) para esses catalisadores testados, sendo necessário ajuste dos parâmetros.

Nota-se uma variação sensível nos resultados de área metálica e dispersão nos métodos utilizados, sempre muito baixos. Embora fosse tentado encontrar as condições adequadas, não foi possível achar uma solução para o problema. Um fato interessante a ser observado é a baixa dispersão obtida em todos os três métodos, mesmo nos catalisadores com suporte inerte, CuAlA no método do N_2O , e catalisador de cobre mássico, CuO, na quimissorção de O_2 , onde não há influência do suporte.

TABELA IV.13 - Área Metálica e Dados de TPD de H_2

| Catalisador | Teor de Cobre | H_2 Dessorv. ($\mu\text{molH}_2/\text{mgCu}$) | S_{Cu} ($\text{m}^2\text{Cu}/\text{gcat}$) | S_{Cu} ($\text{m}^2\text{Cu}/\text{gCu}$) | % Dispersão |
|-------------|---------------|--|---|--|----------------|
| CuO | 0,7990 | 0,0383 | 0,63 | 0,79 | 0,12 |
| CuTiB | 0,0281 | 0,1744 | 0,20 | 7,15 | 1,11 |

IV.9 - Teste Catalítico

A reação de reforma do metanol foi utilizada na avaliação catalítica dos catalisadores cobre puro, cobre-óxido e dos óxidos puros. Foi quantificada a sua capacidade converter o metanol para produção de H_2 . As condições de operação foram otimizadas para regime cinético utilizando-se o catalisador comercial G66A e são as seguintes:

Pressão - atmosférica

Temperatura - 573 K

Razão Molar - $CH_3OH/H_2O = 1,0$

Vazão Volumétrica da Mistura Reagente (líquida), $v_0 = 0,76 \text{ cm}^3/\text{min}$

Fluxo Molar de Metanol na Entrada, $F_{A0} = 21,6 \text{ mmol/s}$

Massa do Catalisador, $W = 100 \text{ mg}$

Massa de Inerte (sílica) - 400 mg

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

Para os cálculos, foram definidas as seguintes grandezas:

F_A - fluxo molar de Metanol não reagido, média de quatro medidas.

Conversão de Metanol, $X_A = (F_{A0} - F_A) / F_{A0}$.

Consumo de Metanol/gcat, $(F_{A0} - F_A) / \text{gcat}$.

Consumo de Metanol/ gCu, $(F_{A0} - F_A) / \text{gCu}$.

O reator operou em condições estacionárias. Fato observado pela constância da temperatura e da vazão mássica dos produtos líquidos durante a realização do teste.

A Tabela IV.14 apresenta valores de conversão e consumo de metanol para todos os catalisadores, inclusive para os óxidos puros. Somente Al_2O_3 pura não apresentou conversão. Estando de acordo com a literatura (136, 19) que afirma que ZnO e CuO puros também têm atividade, embora menor que o catalisador Cu/ZnO . O mesmo acontecendo com Nb_2O_5 e TiO_2 .

TABELA IV. 14 - Resultados do Teste Catalítico

| CATALISADOR | teor de cobre (gCu/gcat) | conversão, X_A (%) | consumo/gcat. ($\mu\text{molCH}_3\text{OH}/$ min.gcat) | consumo/gCu ($\mu\text{molCH}_3\text{OH}/$ min.gcat) |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|---|
| CuAlA | 0,0904 | 2,43 | 30,0 | 331,9 |
| CuAlB | 0,0294 | 0,38 | 5,0 | 172,4 |
| Al_2O_3 | - | Nula | Nulo | - |
| CuTiA | 0,1210 | 3,57 | 49,7 | 410,7 |
| CuTiB | 0,0281 | 7,31 | 100,5 | 3576,5 |
| TiO_2 | - | 1,48 | 20,9 | - |
| CuNbA | 0,2250 | 7,16 | 88,5 | 393,5 |
| CuNbB | 0,0503 | 8,07 | 109,7 | 2180,9 |
| Nb_2O_5 | - | 2,58 | 29,9 | - |
| CuZnA | 0,1360 | 10,32 | 149,7 | 1100,7 |
| CuZnB | 0,0383 | 18,82 | 234,8 | 6130,5 |
| ZnO | - | 5,72 | 77,1 | - |
| CuO | 0,7989 | 6,78 | 88,0 | 110,2 |

Os resultados obtidos no teste catalítico confirmam a hipótese inicial de que TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO por serem semicondutores tipo n, com propriedades semelhantes provocam a mesma modificação no cobre disperso em sua superfície. Para os três suportes, o catalisador com menor teor de cobre converte mais o metanol. Nos catalisadores com alumina, onde não há interação, o comportamento é inverso, catalisador que tem menor cobre converte menos.

As condições estabelecidas para o teste garantiram regime cinético, que no catalisador comercial converteu 10% de metanol. Como pode ser observado no Apêndice C, abaixo de 20% de conversão, tem-se regime cinético. O catalisador CuZnB converteu 18,82% de metanol, muito próximo do limite máximo. Não é possível nestas

condições garantir se ainda ocorre regime cinético. Mas é certo que CuZnB é melhor catalisador, em termos globais, do que Cu/ZnO/Al₂O₃, G66A. Esta superioridade também é observada no consumo por unidade de massa de cobre, aumentando a eficiência relativa de CuZnB, cuja massa de cobre é menor que no catalisador comercial. Só não foi possível calcular a frequência de reação porque a determinação da área metálica não teve sucesso.

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. (5,6) 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.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 - Propriedades Texturais

Quando foi estabelecido o teor de cobre nos catalisadores em função da cobertura nos suportes, a idéia foi que a dispersão seria boa devido a afinidade entre cobre e suporte. Não foi possível obter-se resultados de dispersão porque a análise de quimissorção não o permitiu. No entanto os resultados da análise textural dos catalisadores podem fornecer informações, ainda que parciais e não conclusivas.

A alumina utilizada na preparação dos catalisadores sofreu tratamento térmico prévio, com o objetivo de passar a ter área superficial específica próxima aos outros óxidos não impregnados. Conseguiu-se valor igual ao do ZnO, que é um pouco superior ao TiO₂ e um pouco inferior ao Nb₂O₅, como está apresentado na Tabela IV.2. No entanto a impregnação alterou de forma diferenciada esses valores, passando-se a ter distribuição de área particular para cada óxido suporte. Catalisadores com Al₂O₃ e Nb₂O₅ quase não sofreram alterações na área superficial enquanto que a área dos catalisadores CuZnA e CuZnB sofreu grande redução, chegando próximo a área do CuO. Os catalisadores com TiO₂ sofreram menor redução de área.

Esta variação da área com a impregnação tem consequência direta na distribuição do cobre, após redução, na superfície do óxido. Como os dados de quimissorção não foram conclusivos podemos inferir sobre a distribuição do cobre, analisando o efeito da impregnação sobre a área total. Assim, cobre distribuiu-se uniformemente na superfície do Al₂O₃ devido a não existência de interação, porque praticamente não houve diferença entre a área superficial de Al₂O₃ e CuAlA e CuAlB. Sobre TiO₂ e ZnO, cobre tem regiões preferenciais para ser ligado no óxido, sendo mais evidente sobre ZnO onde ocorre a maior redução da área superficial específica.

Quanto ao volume e diâmetro médio dos poros, podemos observar pelo gráfico da Figura V.1 que a abertura dos poros tem pouca variação entre os catalisadores com Al₂O₃ e a mesma pura. Para os catalisadores com Nb₂O₅, a impregnação reduziu o volume e o diâmetro médio de poros, que foi função do teor de cobre. Já nos catalisadores com TiO₂, a redução foi maior no catalisador com baixo teor de cobre do que no com alto teor de cobre. No caso dos catalisadores com ZnO, a impregnação reduz o volume de poros (mais para CuZnB que para CuZnA) e aumenta muito o diâmetro médio, chegando próximo de CuO. Interessante notar que CuO possui diâmetro médio bem acima da média, mas volume de poros próximo aos demais catalisadores. Além da afinidade entre CuO e o óxido no qual foi impregnado, a

presença de defeitos superficiais e plano cristalino exposto, e a porosidade do suporte pode influir na distribuição superficial do cobre.

A impregnação de cobre em TiO_2 provocou aumento de cerca de 66 % no diâmetro médio dos poros no catalisador CuTiB, praticamente retornando ao valor do TiO_2 puro no catalisador CuTiA. Deve ter ocorrido bloqueio dos poros menores, que pouco influenciou no volume de poros, mas deslocou o diâmetro médio dos poros para valores maiores. Com CuTiA, provavelmente a distribuição mais homogênea mantém o diâmetro médio dos poros no nível do TiO_2 .

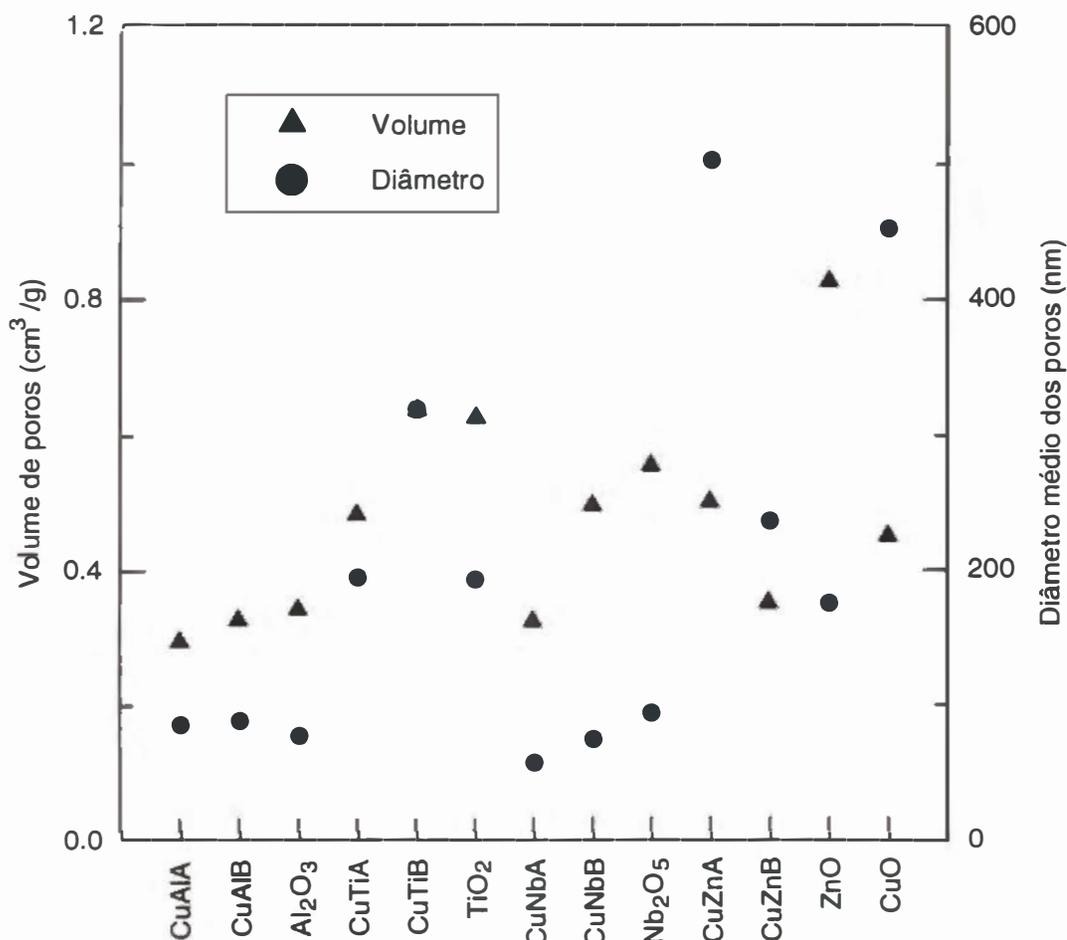


Figura V.1 - Volume e diâmetro médio dos poros dos catalisadores

Interessante verificar que as alterações provocadas pela impregnação na área superficial específica não correspondem diretamente às alterações nos diâmetros médios e volumes de poros. Houve redução de volume de poros e grande aumento no diâmetro médio dos poros nos catalisadores com TiO_2 , que praticamente não interferiu na sua área superficial. Já nos catalisadores com ZnO , uma redução de 57,4% no volume de poros e

um aumento de 34,8% no diâmetro médio de poros provocou uma redução de 68,4% na área superficial do catalisador CuZnB, em relação a ZnO puro.

A difração de raio X mostrou que todos os catalisadores utilizados são cristalinos, inclusive os óxidos não impregnados. A ausência de amorficidade gerada pela impregnação do cobre e a identificação de todos os picos como de CuO ou do óxido suporte evidencia que não houve formação de compostos mistos entre CuO e os diferentes óxidos estudados, isto em termos médios (bulk). Outra evidência da não formação de compostos mistos é a preservação da intensidade relativa dos picos de CuO nos catalisadores após formação. Desse modo a hipótese de que a interação que gera os sítios ativos para a reação é formada na etapa da calcinação não foi identificada por DRX, pelo menos no caso desses catalisadores impregnados.

No entanto, Swarnakar et al.(130) encontraram fases mistas de cobre e nióbio ($\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$) em catalisadores CuO/Nb₂O₅ preparados por impregnação e calcinados a 623K/5h, com a temperatura sendo aumentada em patamares de 100K a cada uma hora. Em catalisadores CuO/ZnO e CuO/TiO₂, também preparados por impregnação, só foram encontradas fases CuO e ZnO ou TiO₂. Todos continham aproximadamente 10% de CuO. Neste caso ficou caracterizada a interação forte entre CuO e Nb₂O₅ em amostra calcinada.

Em catalisadores coprecipitados também há divergências quanto à evidência de formação ou não de interação na etapa de calcinação, detectada por raio X. É mais comum encontrar-se referências sobre a formação de produtos mistos cobre-zinco, em precursores precipitados de catalisadores preparados por coprecipitação. Chiorino et al.(35) encontraram somente padrões de CuO e ZnO com intensidade proporcional à concentração do cátion para precursores calcinados de catalisadores Cu/ZnO, com concentração variando de 0 a 50% CuO. Já Klier et al.(59) analisando precursores precipitados de catalisadores Cu/ZnO, encontraram produtos mistos como $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ e simples como $\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, que com a calcinação transformaram-se em CuO e ZnO, detectado por DRX. Mas em amostras com teor >15% CuO houve redução de ≈4% de CuO em relação ao teórico detectado por raio X. Os autores acreditam que esse CuO não detectado está dissolvido em ZnO, por isso não foi quantificada por padrão de DRX. Okamoto et al.(95) encontraram nas camadas superficiais de catalisadores CuO-ZnO, com composição entre 80 e 30% de CuO, óxido de cobre amorfo, não detectado por raio X. Nos catalisadores preparados por impregnação não foi encontrada interação entre CuO e ZnO.

V.2 - Redução à Temperatura Programada

Através do perfil de redução foi quantificado o consumo de H₂ 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 Cu⁰; ou em uma etapa: Cu^{II} a Cu⁰. Pelo perfil de redução de CuO puro obtido é evidente que a

reação ocorre em uma única etapa. Como já foi mostrado no Capítulo IV, os picos de redução de CuO nos catalisadores possuem quase todos dois máximos. Poderia se pensar em redução em duas etapas ou em uma dificuldade para o CuO reduzir-se em função do contato com os outros óxidos sobre os quais está impregnado. Segundo Fierro et al. (51), as condições de análise podem influir na forma do perfil, produzindo dois picos que não seria redução de cobre em duas etapas. Como não ocorreu formação de dois picos na redução do CuO puro, pode-se aceitar que as condições de trabalho (as mesmas para todos os catalisadores) não são responsáveis pelo perfil com dois picos não resolvidos apresentados pelos catalisadores e que é a interação criada durante a redução quem provoca essa alteração no perfil de redução do cobre.

Também foram observadas variações na temperatura de início de redução. Como pode ser observado nas Figuras IV. 3a-e e tomado-se como referência o perfil do catalisador CuO houve um atraso no início da redução de CuZnB e CuZnA, 487 e 514K, respectivamente, contra 465K do CuO. Nos catalisadores com Nb₂O₅ e Al₂O₃ o início da redução da redução foi antecipado e nos catalisadores com TiO₂ não foi alterada. Quanto à temperatura de consumo máximo, 650K para CuO, CuZnB e CuAlB são superiores, para eles T_{max} = 699 e 673K, respectivamente. CuNbB manteve praticamente o valor de CuO e os demais tiveram T_{max} em torno de 628K.

É comum relacionar-se um atraso no início da redução ou deslocamento positivo em T_{max}, como consequência de interação metal suporte. Quanto mais forte a interação tanto maior é o deslocamento positivo. Se forem relacionados deslocamento e interação, então CuZnB e CuAlB possuem forte interação metal-suporte. CuNbB não possui interação e nos demais a presença do suporte facilita a redução. O principal problema dessa análise é o comportamento do catalisador CuAlB, porque é pouco provável que ocorra interação Cu-αAl₂O₃. Por isso esses resultados não podem ser considerados como conclusivos para interação cobre- suporte.

A presença de mais de um máximo de consumo na redução à temperatura programada de óxidos metálicos está associada à redução em etapas. No caso da redução de CuO, provavelmente ocorreria a redução de Cu^{II}→Cu^I, com o primeiro pico de consumo e posteriormente a redução de Cu^I→Cu⁰, segundo pico de consumo de H₂. A literatura (59, entre outros) costuma relacionar a formação de Cu^I com a interação cobre- óxido de zinco e conseqüentemente com a atividade catalítica. Klier et al. (59) afirmam que o catalisador CuO/ZnO, 30/70, em sua forma reduzida possui maior quantidade de Cu^I e que por isso tem maior atividade. Desse modo os catalisadores do presente trabalho, com excessão do CuTiA, por apresentarem redução em dois estágios, têm interação cobre- óxido e devem apresentar Cu^I em sua superfície.

Para verificar-se se há Cu^I presente no catalisador, é necessário primeiro determinar a quantidade de cobre que pode ser reduzido pelo H₂ consumido, que foi determinado a partir da área do gráfico de redução. Se a quantidade de cobre reduzido a Cu⁰ for igual ao teórico, então todo cobre está sob a forma metálica. Mas se a quantidade efetivamente reduzida for menor que a teórica não é possível saber se há somente Cu^I e Cu⁰ ou Cu^{II}, Cu^I e Cu⁰. Muito menos pode-se quantificar essas espécies.

Para facilidade de cálculo considerou-se que o hidrogênio consumido sempre reduziu Cu^{II} a Cu^0 e quando o consumo de hidrogênio não foi suficiente para levar todo cobre a metal, não foi considerado que parte chegou a Cu^{I} e parte a Cu^0 e sim que parte do Cu^{II} permaneceu não reduzido e que parte foi totalmente reduzido, Cu^0 .

Analisando-se a Tabela IV.5 nota-se que os catalisadores com Nb_2O_5 , CuNbB e CuNbA , são os únicos que apresentam redução menor que 100%, garantia da presença de Cu^{II} e/ou Cu^{I} . Nos demais catalisadores já não há essa garantia. No entanto foi detectada redução em todos os óxidos suportes, com excessão de Al_2O_3 , e o perfil dos demais catalisadores não pode ser considerados como só devido ao CuO , pois ZnO e TiO_2 reduzem-se durante a redução do cobre. Isto naturalmente leva a um problema nos cálculos de redução do cobre, pois não é possível separar o consumo de cada espécie e desse modo pode estar havendo redução incompleta de cobre, mas não quantificada pelo método utilizado nos cálculos, já explicado no item IV.5.

Reduções incompletas de cobre não são comuns na literatura, bem como a presença de dois picos de redução, atribuído à redução em duas etapas. Alguns autores têm explicação diferente. Robinson e Mol (111) utilizando catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação também encontraram separação do pico de redução em dois picos não resolvidos nas análises de TPR. Atribuíram ao primeiro pico a CuO impregnado em alumina e ao segundo a CuO em ZnO , que pela interação formada tem mais dificuldade em se reduzir, mas houve redução de Cu^{II} a Cu^0 em ambos os picos. No caso do presente trabalho o primeiro pico pode ser atribuído a CuO menos sujeito a efeitos interativos do óxido suporte, isto é, às camadas superficiais de CuO do cristalito. O segundo pico às camadas de CuO mais internas que se alteram pela interação existente.

Uma outra maneira de se analisar esse comportamento seria supor que o primeiro pico corresponde ao cobre em forma de “clusters” maiores que sofreriam menos influência do suporte. O segundo pico a “clusters” menores que por influência do suporte, teria sua redução retardada.

Nesse contexto não se pode dizer que CuO interage menos com TiO_2 , mas que não há uma grande faixa de variação de tamanho entre seus “clusters” que devem ser grande o suficiente para que não haja atraso no início da redução.

Sem a interação com o suporte, pequenos “clusters” são reduzidos mais rapidamente que os “clusters” maiores, uma relação direta com o tamanho do “cluster”. Isto provavelmente ocorre nos catalisadores com alumina, onde existe um pequeno pico inicial e a quase totalidade da redução ocorrendo no segundo pico, substancialmente maior.

Essa hipótese pode também ser aplicada aos catalisadores Cu/SiO_2 preparados por Jeon e Chung (69), que variando as condições de preparo dos catalisadores encontraram variações nos perfis de TPR. Foram obtidos catalisadores cujos perfis tinham um, dois ou até três picos de redução. Nesse caso a separação do perfil de redução não está relacionada à redução em estágios e sim às condições de análise.

Swarnakar et al.(130) também encontraram três máximos de consumo de cobre em TPR de $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5$ (573, 593 e 733K) e redução de 100% de cobre (calculado como

$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$). Para o catalisador CuO/ZnO foram dois máximos de consumo (633 e 683K) e 97% de redução de cobre. Já para o catalisador CuO/TiO₂ só foi registrado um máximo a 390K e 68% de redução de cobre.

Desse modo pode-se considerar pelo menos duas razões para a formação de duplo pico nos perfis de TPR obtidos nos catalisadores:

1° - A redução ocorre em dois estágios de redução do cobre.

2° - Existem “clusters” com faixas de tamanho ou estruturas diferente que reduzem-se em etapas distintas, não sendo possível separar uma provável presença de redução em dois estágios simultâneos.

V.3 - Espectroscopia de Reflectância Difusa

A reflectância de cobre octaédrico ocorre a 870nm e cobre tetraédrico a 1430nm, segundo a literatura (119). Ao se comparar esses números com os resultados de DRS obtidos encontram-se variações. O espectro de CuO apresentou máximo a 653nm quando diluído em MgO (Tabela V.1).

São valores próximos entre si mas muito distintos dos fornecidos pela literatura. Devem ocorrer vibrações estruturais que alteram a faixa de absorção, que está em torno de cobre octaédrico, não só por estar mais próximo da sua região mas também por essa ser a coordenação preferida para Cu^{II}.

Nos espectros de CuO também aparece um ombro a 444 e 450nm (diluição em alumina e MgO, respectivamente), que corresponde a uma energia de aproximadamente 22.000 cm⁻¹, que é o gap entre o nível de valência do CuO e o nível de condução de ZnO, conforme esquema apresentado por Chiorino et al.(35), mostrado na Figura V.2. Ou seja, mesmo puro, CuO mostra que absorve em condições de interagir com ZnO.

Tabela V.1 - Máximos de Absorção de Compostos Puros

| CATALISADOR | Diluyente | 1° Max (nm) | 2° Max (nm) |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------|------------------|
| CuO | MgO | 653 | 450 ^a |
| CuO | Al ₂ O ₃ | 661 | 444 ^a |
| ZnO | Al ₂ O ₃ | 365 | 305 ^a |
| TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | 358 | - |
| Nb ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 324 | - |

^a ombro

As análises dos catalisadores realizadas com amostras diluídas no próprio suporte mostraram um deslocamento da absorção de cobre para a região de 700nm, sendo esse deslocamento maior para os catalisadores com maior teor de cobre, quando comparado com catalisadores do mesmo óxido suporte.

Nos catalisadores com TiO_2 e Nb_2O_5 o ombro em torno de 450 nm tornou-se um pico bem definido, mostrando a interação pela superposição de bandas de valência e condução de óxido de cobre e óxido suporte. Nos demais catalisadores a absorção nessa região continuou como um ombro no pico principal, como pode ser analisado na Tabela V.2.

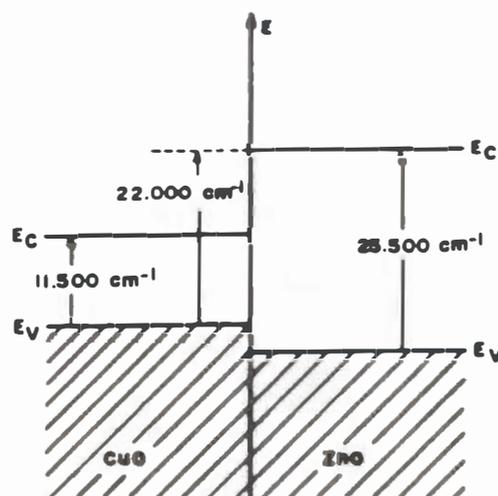


Figura V.2 - Esquema de energia para CuO em contato com ZnO, ilustrando as transições observadas, Chiorino et al. (35).

Nas amostras diluídas com Al_2O_3 é de se esperar a ocorrência da absorção do óxido suporte. Os três óxidos puros possuem absorção em torno de 350 nm, como pode ser observado na Tabela V.1.

No catalisador CuTiA aparecem os picos a 759, 344 e 253 nm. Desapareceu o pico a 426 e apareceu outro com mais energia, este último é interação metal-suporte que não foi registrado quando a diluição é com TiO_2 . Possivelmente ocorre entrelaçamento eletrônico com a superposição de bandas de valência e condução entre CuO e TiO_2 , que é anulada quando TiO_2 é referência. As absorções a 253 e a 426 nm devem se corresponder, isto é dizem respeito à mesma interação. Quando se usa TiO_2 como diluente o seu sinal é descontado e só aparece o referente ao cobre. Com a utilização de alumina como diluente, aparece o sinal completo da interação, mais energético. Mesmo comportamento é observado nos catalisadores CuTiB, CuZnA e CuZnB.

A região onde ocorre o pico de absorção referente à interação é aproximadamente igual para todos os catalisadores. Apenas os catalisadores com Nb_2O_5 apresentam um desvio maior, absorvem em 300 nm. Também não se pode dizer que a absorção a 450

nm desapareceu, ela deve ter-se deslocado para 430 nm. Com isso ou não ocorre a absorção referente ao Nb_2O_5 , ou ela aparece diminuindo o sinal de 450 e aumentando o de 250 nm. Provavelmente os catalisadores CuNbB e CuNbA apresentam alguma particularidade.

Tabela V.2 - Máximos de Absorção dos Catalisadores Impregnados

| CATALISADOR | Diluyente | 1º Max (nm) | 2º Max (nm) | 3º Max (nm) |
|-------------|-------------------------|-------------|------------------|-------------|
| CuAlB | Al_2O_3 | 775 | 450 ^a | - |
| | Al_2O_3 | 711 | 429 ^a | 212 |
| CuAlA | Al_2O_3 | 718 | 450 ^a | - |
| | Al_2O_3 | 759 | 432 | - |
| CuTiA | TiO_2 | 789 | 428 | - |
| | Al_2O_3 | 759 | 344 | 253 |
| CuTiB | TiO_2 | 734 | 426 | - |
| | Al_2O_3 | 702 | 343 | 216 |
| CuNbA | Nb_2O_5 | 766 | 450 | - |
| | Al_2O_3 | 724 | 428 ^a | 300 |
| CuNbB | Nb_2O_5 | 712 | 442 | - |
| | Al_2O_3 | 692 | 433 ^a | 299 |
| CuZnA | ZnO | 714 | 450 ^a | - |
| | Al_2O_3 | 694 | 370 | 216 |
| CuZnB | ZnO | 641 | 450 ^a | - |
| | Al_2O_3 | 619 | 365 | 214 |

^a ombro

Chiorino et al. (35) analisaram amostras calcinadas (oxidadas) de catalisadores CuO/ZnO preparados por coprecipitação. Para catalisadores com CuO entre 15 e 50% foi encontrada absorção a 39000 cm^{-1} (256 nm) que não era de CuO ou ZnO puro e relacionaram essa absorção com a presença de solução sólida meta-estável supersaturada de Cu^{II} em ZnO. O valor de absorção é extremamente próximo dos obtidos com CuZnB e CuZnA, podendo-se dizer que houve formação de solução sólida Cu^{II} -ZnO nesse caso particular. A variação é devida ao modo de preparação dos catalisadores.

Nos catalisadores com TiO_2 e Nb_2O_5 , os valores são próximos, devendo ocorrer também formação de solução sólida Cu^{II} -óxido. A diferença é função das particularidades dos óxidos. No catalisador CuAlB aparentemente essa solução também é formada.

Chiorino et al. (35) também observaram a interação na amostra reduzida, segundo os autores deve ocorrer transferência de carga de ZnO para cobre metálico, oxidando-o parcialmente.

Ferraris e De Rossi (50) não detectaram interação por análise de DRS, com amostras calcinadas de catalisadores CuO/ZnO, preparados por precipitação. Mas como a concentração de CuO variou entre 2 e 10%, provavelmente esse foi o motivo, Chiorino et al.(35) detectaram-na a partir de 15% de CuO.

Klier et al.(59) e Bulko et al.(22) também encontraram a absorção referente à interação, por DRS, mas em amostras reduzidas, indicando que no caso do ZnO, a interação gerada na amostra calcinada permanece após a redução.

A interação observada em todos os catalisadores, exceto os de alumina, nas análises de TPR foi gerada na etapa de calcinação. A solução sólida é formada pelo contato dos sólidos. Por isso catalisadores impregnados também formam essa solução. Regiões onde essa solução é formada em condições mais favoráveis, devido talvez a estrutura (plano cristalino) superficial, terão interação mais forte. São essas regiões que provavelmente geram “clusters” de cobre cuja redução é dificultada, como observado na análise do TPR.

Assim a interação pode ser melhor entendida. Durante a impregnação ocorre a cobertura do suporte pelo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Com a calcinação cristaltos de CuO vão se formar em regiões preferenciais na superfície do óxido suporte. Ocorre a formação da solução sólida Cu^{II} -óxido. Em alguns “clusters” essa solução está dispersa, talvez pelo tamanho do “cluster” ou pela própria força das ligações formadas em função da superfície exposta do óxido. Em outras regiões essa solução está mais concentrada.

Na etapa de redução, os “clusters” com solução sólida mais dispersa são reduzidos primeiro, seguidos dos “clusters” com solução mais concentrada. Esses átomos de cobre intimamente ligados aos óxidos suportes, têm a capacidade de trocar carga com o suporte. Como os suportes são semicondutores tipo n, têm a capacidade de receber elétrons, reduzindo-se. Por sua vez Cu^0 pode ceder elétrons tornando-se Cu^{I} ou Cu^{II} . Essa troca eletrônica é responsável pela consolidação da interação no estado reduzido do catalisador.

Pode-se imaginar que o aumento da redução do óxido-suporte ocorra graças ao cobre, que é reduzido pelo H_2 . Cobre metálico, pode então reduzir o óxido suporte, sendo oxidado e podendo então ser novamente reduzido. Ou então ocorrer spillover de hidrogênio da superfície do cobre metálico para o suporte, facilitando sua redução.

Essa solução Cu^{II} -óxido provavelmente também é formada nos catalisadores Cu- Al_2O_3 . CuAlB apresenta absorção na região de 250nm. Mas durante a redução essa solução é destruída por não ocorrer transferência eletrônica $\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Cu}^0$. Isso explica a pequena separação de picos no TPR dos catalisadores CuAlA e CuAlB, são inicialmente formados mas rapidamente torna-se um único pico.

V.4 - Espectroscopia Fotoeletrônica do Raio X

Sabe-se que o método de XPS é superficial, atingindo apenas as primeiras camadas de átomos e desse modo pode-se observar alterações na superfície, que não seriam sentidas por outros métodos.

As análises de DRX não conseguiram detectar cobre superficial de alguma forma alterado, somente foram detectados os óxidos esperados após calcinação, CuO e os óxidos suportes.

As análises de DRS mostraram que a interação já está presente nas amostras calcinadas. Interação essa que é consolidada durante a redução, como observado por TPR. Com a análise de XPS pode-se agora perceber que alterações do cobre superficial já presentes após a calcinação influíram na redução do catalisador.

Como foi mostrado no item IV.7, foi registrado variação nos valores de energia de ligação (BE) para $\text{Cu}2p_{3/2}$ dos catalisadores. Os catalisadores de TiO_2 e Nb_2O_5 apresentaram BE maior nos catalisadores com alto teor de cobre. Nos catalisadores com ZnO ocorre o inverso. Mas o mais relevante é que os valores de BE para $\text{Cu}2p_{3/2}$ são menores que a referência (Tabela IV.10), estando próximo dos valores de BE para Cu^I . Isto para os catalisadores CuO, CuTiB, CuNbA e CuNbB. Para CuTiA, CuZnA e CuZnB esses valores são intermediários entre Cu^{II} e Cu^I . Segundo Jernigan e Somorjai (70) a presença de pico satélite em $\text{Cu}2p_{3/2}$ também é evidência de Cu^{II} . CuO tem BE próximo de Cu^I e pico satélite. CuZnA também tem pico satélite e BE= 933,0 eV, valor intermediário entre Cu^I e Cu^{II} , como pode ser observado na Tabela IV.10 e Figura IV.6.d. Nos demais catalisadores não foi detectado pico satélite em $\text{Cu}2p_{3/2}$.

Amara et al. (3) afirmam que a presença de algumas moléculas superficiais de água diminuem o valor de BE, enquanto que Petrini et al. (103) relacionam a diminuição do sinal do pico satélite com a presença de Cu^{+2} rodeado por Zn^{+2} , ou seja, formação de solução sólida.

Estudando a estabilidade de cobre no estado metálico e oxidado (I e II), Jernigan e Somorjai (70) realizaram estudos de XPS de Cu^0 , Cu_2O e CuO, com caracterização perfeita dos três compostos, que produzidos com boa pureza não apresentaram superposição ou entrelaçamento dos valores de BE. Por essa informação pode-se concluir que as alterações nos resultados de XPS nos catalisadores não pode ser provocada pela simples análise, como poderia-se supor. Necessariamente a alteração da superfície já estava presente no catalisador antes da análise.

Por ser um elemento de transição, cobre dá produtos coloridos, cuja cor varia com o número de oxidação do cobre e com a natureza do elemento ou radical a quem estiver ligado. Na Tabela V.3 estão listadas as cores dos catalisadores preparados e dos óxidos suportes na forma calcinada. A Tabela V.4 contém as cores dos óxidos e hidróxidos de cobre, nos dois números de oxidações possíveis. O óxido de cobre é preto, portanto é CuO no global (bulk), logo seus resultados de XPS são devidos a grupamentos hidroxilas superficiais que não alteraram sua cor.

Tabela V.3 - Cores dos Catalisadores Calcinados*

| CATALISADOR | COR |
|--------------------------------|------------------|
| CuO | preto |
| Nb ₂ O ₅ | branco |
| ZnO | branco |
| TiO ₂ | branco |
| CuAlB | cinza azulado |
| CuAlA | cinza azulado |
| CuZnB | cinza claro |
| CuZnA | cinza azulado |
| CuTiB | cinza azul claro |
| CuTiA | cinza azul claro |
| CuNbB | cinza esverdeado |
| CuNbA | cinza esverdeado |

* observação visual

Tabela V. 4 - Cores de compostos de cobre

| COMPOSTO DE COBRE | COR |
|------------------------------|----------|
| CuO | preto |
| Cu ₂ O | vermelho |
| Cu ^{II} (hidratado) | azul |
| Cu ^I (hidratado) | amarelo |

Os óxidos suportes são todos brancos, não introduzem cor aos catalisadores impregnados. As cores dos catalisadores são devidas ao cobre que está impregnado. Os catalisadores são cinza, cinza esverdeado ou azulado, com nuances diferentes. Visualmente somente os catalisadores com Al₂O₃ e TiO₂ são iguais nas duas concentrações preparadas. Nos demais há sempre uma variação nas cores. Isto sugere que superficialmente há diferenças.

No preparo do CuO mássico, após a precipitação de Cu(NO₃)₂.3H₂O, que é azul, forma-se Cu(OH)₂, também azul, que pela calcinação torna-se preto, CuO. Comportamento característico de Cu^{II}. Assim CuO preparado é Cu^{II} que sofreu deslocamento de BE devido à presença de hidroxilas na superfície, que globalmente não alteram a cor do óxido.

Já ao se preparar os catalisadores impregnados tem-se solução de Cu(NO₃)₂, azul, que é impregnada por evaporação nos óxidos suportes, que são brancos. O precursor não

calcinado é portanto azul. Após a calcinação tem-se todas as nuances de cores, partindo do cinza e estando mais próximas do azul. Característica de Cu^{II} hidratado. A tonalidade cinza é provavelmente CuO não hidratado disperso no suporte. Fica evidente que superficialmente ainda ocorre cobre hidratado, juntamente com não hidratado, responsável pela cor dos precursores calcinados. Espera-se que a calcinação elimine água e hidroxilas do catalisador. Nesse caso a eliminação não foi completa, apesar da calcinação ter ocorrido a 623K, que normalmente produz somente CuO .

Okamoto et al. (95) analisaram por XPS amostras de catalisadores CuO/ZnO calcinados preparados por coprecipitação e impregnação em diferentes concentrações e encontraram valores de BE para $\text{Cu}2p_{3/2}$ (Cu^{II}), ligeiramente superior ao valor de referência. Foi encontrado pico satélite em todas as amostras.

Petrini et al. (103) afirmam que o sinal do pico satélite depende das vizinhanças do Cu^{II} , desse modo cobre ligado a zinco explicaria o baixo valor do sinal do pico satélite para catalisadores CuO/ZnO . Esse sinal aumenta com o teor de CuO , porque passa-se a ter cobre não ligado a ZnO .

Tal fato está de acordo com os resultados obtidos nos catalisadores do presente trabalho. O catalisador CuO não tem suporte, apresenta pico satélite por não estar formando ligação. Nos demais catalisadores a não existência do pico satélite é clara confirmação de ligação CuO - suporte.

Nos catalisadores com Nb_2O_5 e TiO_2 não aparece pico satélite mesmo naqueles com alto teor de cobre. Esta diferença em relação ao ZnO pode ser uma melhor distribuição do cobre na superfície desses suportes, com pouca influência de CuO não ligado ao suporte. Ou então pelo fato de nióbio e titânio terem número de oxidação superior ao zinco, eles podem exercer influência sobre mais átomos de cobre e desse modo acomodar mais cobre nessas soluções. Essa análise vem reforçar a teoria de formação de solução sólida de cobre com o óxido suporte, pois esta solução nada mais é do que uma ligação íntima de CuO com o suporte.

O interessante a observar é que nota-se comportamento semelhante entre os óxidos TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO frente ao CuO , provocando modificações relevantes no mesmo com relação à sua atividade catalítica.

A interpretação dos resultados obtidos por XPS estão condizentes com as demais caracterizações. As análises de área superficial total e porosimetria mostraram que a impregnação e calcinação provocam grandes mudanças, indicando que a impregnação deve ocorrer em regiões preferenciais. Pode-se, com os resultados de XPS, dizer que há formação de interação forte cobre- óxido semiconductor tipo n. Essa interação é de natureza eletrônica, formada na etapa de calcinação, comprovado por XPS e DRS, e é transformada com a redução, gerando a forma final da superfície catalítica durante a redução, confirmado por TPR.

A análise de XPS também mostrou pela redução de BE para $\text{Cu}2p_{3/2}$, em praticamente todos os catalisadores, que deve ocorrer grupamentos hidroxila ou mesmo água na superfície do catalisador, confirmado pelas cores apresentadas pelos catalisadores calcinados.

V.5 - Medidas Quimissortivas

Como já foi discutido no capítulo II, a quimissorção em superfície de cobre é um processo complicado. Os métodos mais comuns são quimissorção direta de O_2 e via decomposição superficial de N_2O , sendo este último o mais utilizado pelas condições de operação. Um dos principais problemas é a confiabilidade dos resultados obtidos, pela dificuldade em se estabelecer uma monocamada em função da facilidade de penetração de O_2 no cristalito de cobre. O inverso também pode ocorrer, isto é, a grande dificuldade ou até mesmo impossibilidade de ocorrer a quimissorção.

Doesburg et al. (45) tiveram nitidamente problemas de penetração de O_2 em seus catalisadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$, utilizando o método de decomposição quimissortiva de N_2O por não conseguir estabelecer a monocamada teórica de O_2 . Já Robinson e Mol (113) trabalhando com o mesmo catalisador não tiveram dificuldades no teste, determinando a área metálica de cobre.

Da mesma forma, Swarnakar et al. (130) não conseguiram quimissorver O_2 por decomposição de N_2O na superfície de cobre impregnado em Nb_2O_5 , ZnO e TiO_2 , conseguindo no entanto quando MnO_2 e MnO são suportes. Isto mostra que também o suporte pode influir.

Diferenças na estrutura do cobre superficial, provocadas por diferentes suportes ou mesmo detalhes de preparação são suficientes para gerar diferentes resultados tornando impossível sua comparação direta.

Neste trabalho foram testados três métodos para determinação da área metálica e dispersão de Cu^0 na superfície catalítica. Nenhum método pôde ser confiável. Os resultados apresentados no item IV.8 mostram que os catalisadores desse trabalho têm pouca capacidade de quimissorver.

A quimissorção de O_2 em catalisadores com cobre é historicamente problemática pela facilidade de ocorrer oxidação bulk, ou seja de ocorrer penetração de oxigênio nos cristalitos de Cu^0 . A metodologia desenvolvida por Parris e Klier (99) garantia formação somente de monocamada de O_2 quimissorvido no cobre metálico. Ao se reproduzir essa metodologia, foi quantificado muito pouco oxigênio, bem menos que uma monocamada, como apresentado na Tabela IV.11. Algo diverso do esperado, que seria consumo igual ou superior à monocamada.

Outra metodologia utilizada foi a decomposição quimissortiva do N_2O . Neste caso seguiu-se metodologia proposta por Cesar et al. (30) e utilizou-se inclusive o mesmo equipamento. Novamente os resultados não foram satisfatórios. Segundo os autores (30) um consumo de $H_2/mg\ Cu$ menor que $1\mu mol/mgCu$ não é satisfatório pois não deve estar sendo formada monocamada, estando sujeito a erros acima do especificado para o experimento. Nos três catalisadores testados esses valores foram bem menor que um, como apresentado na Tabela IV.12.

O terceiro método utilizado foi TPD de H_2 proposto por Muhler et al. (90). A quimissorção, segundo os autores, ocorre a 78K para que não haja problemas de penetração de H_2 , apesar da literatura não recomendar a utilização de H_2 pela dificuldade

do mesmo ser quimissorvido em Cu^0 . E novamente o problema foi o baixo consumo de H_2 .

Com o que já foi discutido nos outros itens pode-se imaginar uma superfície de cobre parcialmente reduzida. Não sendo metálica, suas características superficiais são alteradas, incapacitando os catalisadores de quimissorver O_2 ou H_2 . Mas isso não explicaria os baixos valores de área metálica obtidos para CuAlA e CuO. Provavelmente outros fatores devem estar influenciando.

Parris e Klier (99) argumentam que a decomposição de N_2O varia também com o tamanho do cristalito, além da temperatura. Sengupta et al. (119) afirmam que as condições de trabalho devem ser estabelecidas para cada caso, porque variam com o suporte e a superfície catalítica. Muhler et al. (90) afirmam que enquanto a quimissorção de O_2 leva a oxidação bulk a decomposição de N_2O provoca mudanças estruturais na superfície do cobre. São muitas explicações diferentes para o mesmo fenômeno. No caso específico desses catalisadores, além da superfície não totalmente metálica, que ocorre nos catalisadores redutíveis, nos catalisadores com alumina e mássico o problema deve ser diferente. Pode ser algo como variações no plano cristalino exposto à quimissorção, como alguns autores, como Sengupta et al. (119, 120), afirmam.

V.6 - Teste Catalítico

Com o conhecimento obtido sobre os catalisadores, via caracterização, é bem fácil entender os resultados do teste catalítico. Estão confirmadas as hipóteses iniciais de que é necessária a presença de um semicondutor tipo n em contato íntimo com o cobre para que a atividade catalítica seja alta, ou seja, é necessária a formação de solução sólida entre cobre e o suporte. Nos catalisadores com alumina onde não há possibilidade de formar vacâncias, a atividade catalítica é baixa. Tomando por base CuAlB, Tabela IV.14, todos os catalisadores da série B apresentam consumo de metanol uma ordem de grandeza superior ao seu. Mesmo os da série A têm consumo superior. Analisando-se todos os catalisadores da série A, vê-se que somente CuZnA tem um consumo superior aos demais, inclusive CuAlA tem valores próximos. Isso é consequência direta da superfície exposta. Entre CuAlA, CuTiA e CuNbA pouca diferença deve ocorrer, isto é a interação Cu-TiO₂ e Cu-Nb₂O₅ deve ser fraca na superfície devido ao alto teor de cobre, tendo-se “clusters” de cobre maiores. No caso do CuZnA, a interação deve ser mais forte, pois há influência mesmo com grandes quantidades de cobre. Cu^I é isoeletrônico com Zn^{II} e por isso a ocupação das vacâncias de zinco, como proposto por Klier et al. (59) dá-se de maneira mais fácil, resultando em interação mais forte de modo a alterar mesmo superfícies de “clusters” maiores como deve ocorrer em CuZnA.

Ao se comparar os catalisadores de alumina com cobre mássico observa-se que globalmente a conversão de metanol sobre CuO é maior, 6,78 contra 2,43 para CuAlA e 0,38 para CuAlB. No entanto, por unidade de massa de cobre o resultado se inverte pois no cobre mássico muitos átomos não participam da reação por não estarem expostos,

enquanto que impregnado em alumina tem-se mais cobre disponível para reação com menos massa total de cobre.

É por esse mesmo motivo que CuZnB teve desempenho melhor que o catalisador comercial G66A usado para estabelecimento das condições de trabalho. Globalmente CuZnB já é mais ativo que o comercial, 18,8% contra 10% para o comercial. Se levar-se em conta que o comercial possui 32% de CuO e CuZnB 3,83% de cobre, essa diferença amplia-se muitas vezes. Sendo preparado por coprecipitação sua superfície é altamente ativa mas muito cobre está na estrutura interna do catalisador e não participa da reação.

Outro fato interessante a ser discutido é a atividade dos óxidos semicondutores puros. Apesar de mais baixa que os demais catalisadores, há conversão considerável para ZnO. Nb₂O₅ e TiO₂ convertem menos o metanol, mas são superiores ao CuAlB. Nb₂O₅ também é superior ao CuAlA. Esse resultado permite que se especule sobre a possibilidade de que nos catalisadores impregnados a reação ocorra também na superfície livre do suporte.

Os resultados obtidos estão de acordo com diversos autores como Bridgwater et al. (21), Klier (77), Akhter et al. (2) e Vest et al. (140), entre outros, quanto à natureza do sítio ativo. Foi confirmado que mais do que a quantidade de cobre, importa a natureza do cobre. Quando a superfície expõe a interação cobre-óxido e desse modo está com carga parcial positiva, ocupando vacâncias do suporte, sua atividade é maior compensando a menor quantidade de cobre exposto.

O que foi observado no presente trabalho é perfeitamente ajustável ao modelo de SMSI proposto por Sanchez e Gasquez (117). São catalisadores onde ocorre interação forte metal-óxido de metal de transição. Esse óxido é capaz de sofrer redução, formando vacâncias superficiais. Quando o suporte é ZnO, o encaixe do íon de cobre, oxidado parcialmente, é perfeito. No caso de TiO₂ e Nb₂O₅, ocorre a situação de átomo de metal ligeiramente grande para a vacância formada e o encaixe não é tão perfeito, tornando a interação um pouco mais fraca no caso de TiO₂ e Nb₂O₅, em relação a ZnO, que produz interação mais forte e por isso é mais ativo. No item II.2.2 encontra-se esquema desse modelo.

V.7 - Influência dos óxidos suportes na atividade catalítica

Como já foi mencionado algumas vezes ao longo do texto, óxido zinco é um semicondutor do tipo n. Isto lhe confere propriedades, entre outras, de formar vacâncias superficiais que possibilitam que o cobre ligue-se com o óxido de zinco, ocupando espaços vagos e altamente energéticos.

Nb₂O₅ e TiO₂ foram selecionados pela possibilidade de formação de vacâncias e, entre os diversos óxidos semicondutores n, foram escolhidos pelos valores de algumas propriedades consideradas relevantes para a formação de vacâncias. TiO₂, Nb₂O₅ e ZnO possuem os seguintes valores para: largura da zona proibida (distância entre a banda de

condução e de valência), 3,2, 3,3 e 3,3 eV; distância Me-O, 1,95, 2,03 e 1,99 Å e eletronegatividade, 1,5, 1,6 e 1,6, respectivamente (83).

Os resultados obtidos comprovaram que é fundamental para boa atividade catalítica dos catalisadores estudados, que o óxido no qual cobre esteja disperso seja um semicondutor n e que tenha propriedades geradoras da semicondutividade semelhantes com ZnO.

É provável que alguma diferença detectada seja devida ao preenchimento do orbital d. Enquanto Nb⁺⁵ e Ti⁺⁴ são d⁰, Zn⁺² é d¹⁰. Em termos de campo ligante, ambos geram campo fraco, mas em relação ao tamanho dos átomos, Nb e Ti possuem raio iônico menor que o Zn que talvez acomode com maior facilidade o cobre na sua vacância, cujo raio iônico tem tamanho próximo ao do zinco.

Essa idéia sugere que durante a calcinação ocorre a formação das interações, CuO- óxido suporte, ainda que não no estado final. Herman et al. (59), entre outros afirmam que a etapa de calcinação simplesmente garante uma boa dispersão do CuO em ZnO, que foi formada durante a coprecipitação no preparo do catalisador. A interação só seria gerada na redução, pois provocaria redução parcial do cobre, formando Cu^I, que então se ligaria às vacâncias do ZnO, também formadas durante a redução do catalisador. Nesse caso seria imprescindível que os catalisadores fossem preparados por coprecipitação para garantir CuO e ZnO misturados de forma global.

Chiorino et al. (35) encontraram interação entre Cu^{II} e ZnO nas amostras calcinadas de catalisadores Cu-ZnO coprecipitados, em diferentes concentrações. Seus resultados estão mais de acordo com os encontrados neste trabalho, apesar dos catalisadores serem impregnados. A necessidade do contato Cu-Zn está bem clara quando se observa que os catalisadores com baixo teor de cobre, cuja ligação Cu-óxido está mais exposta, têm maior atividade catalítica frente à reação de reforma do metanol. Nos catalisadores CuAlB e CuAlA onde não há interação, o catalisador com maior atividade é o que possui maior teor de cobre, convertendo mais metanol.

Apesar de não ter sido calculada a frequência de reação, pode-se estimar que nos catalisadores com baixo teor de cobre e com Nb₂O₃, TiO₂ e ZnO como suportes a mesma é bem maior do que em cobre mássico ou impregnado em alumina, ou mesmo do seu correspondente com alto teor de cobre.

Com o conhecimento obtido nas caracterizações, teste catalítico e com base nas informações da literatura, é possível formular uma teoria sobre a formação dos sítios ativos.

Durante a impregnação, Cu(NO₃)₂.3H₂O distribui-se na superfície do óxido suporte. Na etapa de calcinação ocorre formação de clusters de CuO em determinadas regiões da superfície. Nessa etapa são formadas soluções sólidas CuO- óxido suporte. Passa-se então à redução dos catalisadores. "Clusters" de CuO, onde a solução sólida está mais dispersa, ou mais fraca a ligação Cu- óxido, são reduzidos a temperaturas mais baixas. Os "clusters" com solução sólida mais concentrada, ou ligação mais forte, são reduzidos a temperaturas mais altas. Nessa etapa os óxidos suportes sofrem redução parcial, direta e/ou indireta. A redução indireta ocorre via re-oxidação de Cu⁰ inicialmente reduzido com H₂. Desse modo mesmo sendo registrado redução total de

cobre nessa etapa é provável a existência de Cu^{I} e/ou Cu^{II} na superfície do catalisador. Essa redução do suporte via cobre intensifica a interação já formada, pela geração de vacâncias. Nos catalisadores com Al_2O_3 , a possível solução $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ formada na etapa de calcinação é desfeita pela não ocorrência de redução de alumina via cobre.

A existência dessa ligação íntima entre CuO e óxido suporte tem consequência direta na atividade catalítica, indicando que o sítio ativo para a reação de reforma do metanol é formado através dessa interação. Em todos os catalisadores preparados com suportes redutíveis, TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO , tem-se o mesmo comportamento frente a reação de reforma do metanol. Os catalisadores com menor teor de cobre convertem mais o metanol do que os com maior teor para o mesmo óxido suporte. Assim CuNbB é mais ativo que CuNbA , sendo esse comportamento repetido para os catalisadores com TiO_2 e ZnO .

Esse resultado não é compatível com o que se verifica em catalisadores metálicos. Nesses a atividade está relacionada com o número de átomos do metal exposto. Como os catalisadores com baixo teor não contém cobre suficiente para formar monocamada era de se esperar que houvesse um aumento de atividade com a concentração. Como tal fato não ocorreu, a atividade só pode estar ligada à interação que modifica a superfície metálica que provavelmente não é uma estrutura metálica comum. Devem ocorrer cobre em diferentes estágios de oxidação e também íons do metal do suporte parcialmente oxidado que afloram à superfície. Desse modo não se pode considerá-los propriamente metálicos. A transferência de carga entre cobre e óxido suporte proporciona a formação de uma superfície menos condutora do que se totalmente metálica.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O principal objetivo desse trabalho foi contribuir para uma melhor compreensão da atividade do catalisador frente a reações com metanol, neste trabalho sendo utilizada a reforma do metanol. Com a utilização de Nb_2O_5 e TiO_2 , dois óxidos semicondutores tipo n, selecionados pelas suas propriedades que geram a semicondutividade, foi possível comparar o desempenho desses catalisadores em função de suas propriedades. Por outro lado também serviu para verificar a influência do método de preparação, impregnação ou coprecipitação, pela utilização de catalisador comercial preparado por coprecipitação. As principais conclusões são as seguintes:

- Os catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizados neste trabalho mostraram que é necessário mais que uma dispersão para que cobre apresente boa atividade na conversão do metanol.

- Os catalisadores Cu/ZnO têm melhor desempenho que o comercial, utilizado na determinação de condições de teste catalítico, mostrando que os catalisadores preparados por impregnação para este trabalho são superiores ao coprecipitado, comercial.

- Os testes de caracterização realizados, juntamente com o teste catalítico permitiram um bom conhecimento dos catalisadores estudados, dos seus sítios ativos formados, pois evidenciaram que os mesmos são produto da interação metal-suporte gerada.

- Os resultados de área superficial específica total e volume de poros mostraram que em alguns casos como em ZnO e TiO_2 , a impregnação provocou grandes variações nas propriedades texturais. Enquanto que em outros como Al_2O_3 , houve pouca alteração na textura dos catalisadores.

- A difração de raio X mostrou que globalmente os catalisadores têm estrutura cristalina com identificação dos óxidos simples dos compostos.

- Pelas análises de TPR, DRS e XPS foi possível verificar que a interação começa a ser formada na etapa de calcinação e se completa na redução. Durante a calcinação CuO se combina, embora não profundamente com o suporte semicondutor, ocupando regiões preferenciais. Na etapa de redução, cobre é totalmente reduzido, mas ele pode aumentar a redução parcial do suporte, simplesmente transferindo carga para o suporte. Desse modo cobre é novamente oxidado, existindo espécies Cu^I e/ou Cu^{II} na superfície do catalisador ou na interface cobre-suporte se o cluster não for muito grande.

- A atividade catalítica comprova a necessidade da interação cobre-suporte semicondutor n para bom desempenho na reação de reforma do metanol. Para os catalisadores CuAlA e CuAlB onde não há formação de interação, o catalisador com

baixo teor de cobre converte menos o metanol do que o de alto teor. Já quando há interação cobre-óxido suporte os catalisadores com baixo teor são os que o convertem mais, na reação de reforma do metanol utilizada como teste. Isso mostra que os sítios para a reação são obtidos através da interação, que está mais exposta nos catalisadores com baixo teor de cobre.

- A seleção de TiO_2 e Nb_2O_5 baseou-se nas propriedades que geram a semicondutividade n desses óxidos. Tendo características e desempenho frente à reação de reforma do metanol semelhantes, comprova-se a suposição inicial de que a capacidade de sofrer redução parcial do óxido em contato íntimo com cobre é fundamental para a formação do sítio ativo. Esse comportamento comprova hipóteses de autores que admitem a formação de sítios ativos a partir da interação Cu-ZnO, em oposição à função de ZnO somente dispersante de cobre, suposição muito comum na literatura.

- A interação necessária à criação do sítio ativo para a reação de transformação do metanol inicia-se na etapa de calcinação, com formação de solução sólida entre CuO-óxido semicondutor (ZnO , TiO_2 ou Nb_2O_5). Durante a redução a interação completa-se com redução do óxido semicondutor. Estabelece-se uma estrutura superficial, não completamente metálica, onde cobre parcialmente reduzido é estabilizado nas vacâncias do óxido semicondutor, também parcialmente reduzido.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AGARÁS, H., CERRELLA, G., LABORDE, M. A. "Copper Catalysts for the Steam Reforming of Methanol - Analysis of the Preparation Variables", *APPLIED CATALYSIS*, 45, 53-60, (1988).
- 2 - AKHTER, S., CHENG, W. H., LUI, K. KUNG, H. H., "Decomposition of Methanol, Formaldehyde, and Formic Acid on Nonpolar (1010), Stepped (5051), and (0001) Surfaces of ZnO by Temperature- Programmed Decomposition", *J. of CATALYSIS*, 85, 437-456, (1984).
- 3 - AMARA, M., GENGEMBRE, L., OLIVIER, D., "Preparation of Monovalente Copper by a Single Electron Transfer Step in the Photoreduction for Zinc Oxide- Supported Copper Catalysts" , *APPLIED CATALYSIS*, 41, 147-164, (1988).
- 4 - AMARA, M., BETTAHAR, M., OLIVIER, D., "Methanol Syntesis on Monovalent Copper Species Stabilized on Silica and Zinc Oxide", *APPLIED CATALYSIS*, 51, 141-154, (1989).
- 5 - 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).
- 6 - AMPHLETT, J. C., EVANS, M. J., MANN, R. F., WEIR, R. D., "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol - Part 2: Kinetics of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst", *THE CAN. J. of CHEM. ENG.*, 63, 605-611, (1985).
- 7 - AMPHLETT, J. C., MANN, R. F., WEIR, R. D., "Hydrogen Production by the Steam Reforming of Methanol - Part 3: Kinetics of Methanol Decomposition Using C18HC Catalyst", *THE CAN. J. of CHEM. ENG.*, 66, 950-956, (1988).
- 8 - ANDREEV, A., KAFEDJIISKI, V., HALACHEV, T., KUNEV, B., KALTCHEV, M., "Raney type Copper-Zinc-Aluminium Catalyst for Water- Gas Shift Reaction", *APPLIED CATALYSIS*, 78, 199-211, (1991).
- 9 - AVILA, Y., BARRAULT, J., "Transformacion Selectiva de Gas de Sintesis en Hidrocarburos Ligeros en Presencia de Catalizadores Bifuncionales", *ANAIS do XIV SIMP. IBEROAMERICANO de CATALISIS*, 2, 1091-1094, (1994).
- 10 - AYASTUY, J. L., VELASCO, J. R. G., ORTIZ, M. A. G., LABORDE, M., "Evaluacion de Area Metalica en Catalizadores de Cobre", *ANAIS do 7º SEM. BRAS. de CATÁLISE*, 1, 397-406, (1993).

- 11 - BARRAULT, J., PROBST, L., URRESTA, J., "Conversion de Dioxido de Carbono en Metanol en Presencia de Catalizadores de Molibdeno", ANAIS do XIV SIMP. IBEROAMERICANO de CATALISIS", 2, 1095-1100, (1994).
- 12 - BLANKENBURG, K. J., DATYE, A. K., "Reversal of SMSI State on Pt/TiO₂ by CO Hydrogenation", J. of CATALYSIS, 128, 186-197, (1991).
- 13 - BOCCUZZI, F., GUGLIELMINOTTI, E., MARTRA, G., CERRATO, G., "Nitric Oxide Reduction by CO on Cu/TiO₂ Catalysts", J. of CATALYSIS, 146, 449-459, (1994).
- 14 - BOND, G. C., NAMIJO, S. N., "An Improved Procedure for Estimating the Metal Surface Area of Supported Copper Catalysts", J. of CATALYSIS", 118, 507-510, (1989).
- 15 - BONIVARDI, A. L., BALTANÁS, M. A., "Preparation of Pd/SiO₂ Catalyst for Methanol Synthesis. III - Exposed Metal Fraction and Hydrogen Solubility", J. of CATALYSIS, 138, 500-517, (1992).
- 16 - BONIVARDI, A. L., CHIAVASSA, D. L., BALTANÁS, M. A., "Actividad de Catalizadores de Pd/SiO₂ Promovidos con Calcio para la Sintesis de Metanol: Efecto del Pretratamiento y la Relacion Ca/Pd", ANAIS do XIV SIMP. IBERO AMERICANO de CATALISIS, vol 2, 1101 - 1106, (1994)
- 17 - BOS, A.N.R., BORMAN, P.C., KUCZYNSKI, M., and WESTERTERP, K.R., "The Kinetics of the Methanol Synthesis on a Copper Catalyst: An Experimental Study", CHEM, ENG. SCIENCE, 44(11), 2435 - 2449 (1989).
- 18 - BOUDART, M., "Catalysis by Supported Metals". ADVANCES in CATALYSIS, 20, 153 - 166, (1969).
- 19 - BOWKER, M., HOUGHTON, H., WAUGH, K.C., GIDDINGS, T., GREEN, M., "Crystal Plane Dependence of Adsorption and Reaction on Zinc Oxide", J. of CATALYSIS, 84, 252 - 255, (1983).
- 20 - BOURZUTSCHKY, J.A.B., HOMS, N., BELL, A.T., "Hydrogenation of CO₂ and CO₂/CO Mixtures over Copper-Containing Catalysts", J. of CATALYSIS, 124, 73 - 85, (1990).
- 21 - BRIDGWATER, A.J., WAINWRIGTH, M.S., YOUNG, D.J., "A Comparison of Raney Copper- Zinc and Coprecipitated Copper-Zinc-Aluminium Oxide Methanol Synthesis Catalysts," APPLIED CATALYSIS, 28, 241 - 253, (1986).
- 22 - BULKO, J.B., HERMAN, R.G., KLIER, K., SIMMONS, G.W., "Optical Properties and Eletronic Interactions of Microcrystalline Cu/ZnO Catalysts, THE JOURNAL of PHYS. CHEM., 83(24), 3118 - 3122, (1979).
- 23 - BURCH, R., and CHAPPELL, R.J., "Support and Additive Effects in the Synthesis of Methanol over Copper Catalysts", APPLIED CATALYSIS, 45, 131 - 150, (1988).
- 24 - BUSSCHE, K.M.V., FROMENT, G.F., "Nature of Formate in Methanol Synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃", APPLIED CATALYSIS A; 112, 37 - 55, (1994).

- 25 - CARBERRY, J. J., "Remarks on the Issue of Structure Sensitivity in Heterogeneous Catalysis: Activity and Selectivity", *J. of CATALYSIS*, 107, 248 - 253, (1987).
- 26 - CARBERRY, J. J., "Structure Sensivity in Heterogeneous Catalysis: Activity and Yield/ Selectivity", *J. of CATALYSIS*, 114, 277 - 283, (1988).
- 27 - CARDOSO, J. H. S., BUENO, J. M. C., "Influência da Dispersão de Cu-Zn-Al nas Propriedades Catalíticas", *ANAIS do 7º SEM. BRAS. de CATÁLISE*, 1, 520-528, (1993).
- 28 - CARRIZOSA, I., MUNUERA, G., CASTAÑAR, S., "Study of the Interaction of Aliphatic Alcohols with TiO_2 -III. Formation of Alkyl-Titanium Species during Methanol Decomposition", *J. of CATALYSIS*, 49, 265-277, (1977).
- 29 - CARVALHO, M. C. N. A., SCHMAL, M., FRETY, R., SCHITINE, W., "Catalisadores de Nióbio para Desidrogenação de Etanol", *ANAIS do 4º SEM. BRAS. de CATÁLISE*, 557-568, (1987).
- 30 - CESAR, D. V., JOAQUIM, S., SANTOS, A. B., SCHMAL, M., SALIN, V. M. M., "Determinação da Área Metálica Superficial de Cobre", *ANAIS do 10º CONG. BRAS. de ENG. QUÍMICA*, 2, 983-987, (1994).
- 31 - CHANCHLANI, K. G., HUDGINS, R. R., SILVESTON, P. L., "Methanol Syntesis from H_2 , CO, and CO_2 over Cu/ZnO Catalysts", *J. of CATALYSIS*, 136, 59-75, (1992).
- 32 - CHAUVIN, C., SAUSSEY, J., LAVALLEY, J. C., IDRISSE, H., HINDERMANN, J. P., KIENNEMANN, A., CHAUMETTE, P., COURTY, P., "Combined Infrared Spectroscopy, Chemical Trapping, and Thermoprogrammed Desorption Studies of Methanol Adsorption and Decomposition on Zn Al_2O_4 and Cu/Zn Al_2O_4 Catalysts", *J. of CATALYSIS*, 121, 56 - 59, (1990).
- 33 - CHEMG, W. H., AKHTER, S., KUNG, H. H., "Struture Sensivity in Methanol Decomposition on ZnO Single - Crystal Surfaces". *J. of CATALYSIS*, 82, 341 - 350, (1983).
- 34 - CHINCHEN, G. C., HAY, C. M., VANDERVELL, H. D., and WAUGH, K. C., "The Measurement of Copper Surface Areas by Reactive Frontal Chromatography", *J. of CATALYSIS*, 103, 79 - 86, (1987).
- 35 - CHIORINO, A., BOCUZZI, F., GHIOTTI, G., "Optical Studies of Phase Interaction in Cu/ZnO Catalysts", *SURFACE SCIENCE*, 189/190, 894 - 902, (1987).
- 36 - CLAUSEN, B. S., LENGELER, B., and RASMUSSEN, B. S., "X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Cu - Based Methanol Catalysts. 1 - Calcined State", *J. of PHY. CHEM*, 89, 2319 - 2324, (1985).
- 37 - CLAUSEN, B. S., STEFFENSEN, G., FABIUS, B., VILLADSEN, J., FEIDENHANS'L, R., and TOPSØE, H., "In Situ Cell for Combined XRD and On-line Catalysis Tests: Studies of Cu - Based Water Gas Shift and Methanol Catalysts", *J. of CATALYSIS*, 132, 524 - 535, (1991).

- 38 - COELHO, M. G., BUENO, J. M. C., "Reações do Etanol sobre Catalisadores de Cu-Zn-Cr Coprecipitados", ANAIS DO 12º SIMP. IBERO-AMERICANO de CATÁLISE, 2, 43 - 53, (1990).
- 39 - COELHO, M. G., BUENO, J. M. C., VACCARI, A., "Cu/Zn/M (M=Al, Cr): Catalisadores tipo Espinélicos para Hidrogenação do CO". ANAIS do 7º SEM. BRAS. de CATÁLISE, I, 528 - 538, (1993).
- 40 - COLBOURN, E., HADDEN, R. A., VANDERVELL, H. D., WAUGH, K. C. and WEBB, G., "Adsorption of Water on Polycrystalline Copper: Relevance to the Water Gas Shift Reaction", J. of CATALYSIS, 130, 514 - 527, (1991).
- 41 - CURRY-HYDE, H. E., WAINWRIGHT, M. S., YOUNG, D. J., "Improvements to Raney Copper Methanol Synthesis Catalysts Through Zinc Impregnation. I - Electron Microprobe Analysis", APPLIED CATALYSIS, 77, 75 - 78, (1991).
- 42 - DELK II, F. S., VÁVERE, A., "Anomalous Metal-Support Interaction in Cu/TiO₂ Catalysts", J. of CATALYSIS, 85, 380 - 388, (1984).
- 43 - DENISE, B., SNEEDEN, R. P. A., "Oxide-Supported Copper Catalysts Prepared from Copper Formate: Differences in Behavior in Methanol Synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂ Mixtures", APPLIED CATALYSIS, 28, 235 - 239, (1986).
- 44 - DENISE, B., CHERIFI, O., BETTAHAR, M. M., and SNEEDEN, R. P. A., "Supported Copper Catalysts Prepared from Copper (II) Formate - Hydrogenation of Carbon Dioxide Containing Feedstocks", APPLIED CATALYSIS, 48, 365 - 372, (1989).
- 45 - DOESBURG, E. B. M., HÖPPENER, R. H., KONING, B., XIADODING, X., SCHOLTEN, J. J. F., "Preparation and Characterization of Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts for Methanol Synthesis", Preparation of Catalysts IV - Proceedings of the Fourth International Symposium of Heterogeneous Catalysis, 31, 767 - 783, (1987).
- 46 - DOWDEN, D. A., "Crystal and Ligand Field Models of Solid Catalysts", CATALYSIS REVIEW, 5 (1), 1 - 32, (1971).
- 47 - DOWDEN, D. A., "Chemistry in the Design of Heterogeneous Catalysts", CHEM. ENG. PROG. SYMP. SERIES, KINETICS and CATALYSIS, 63(73), 90 - 104.
- 48 - DUPREZ, D., BARBIER, J., FERHAT. HAMIDA, Z., BETTAHAR, M. M., "Characterization of Copper Zinc Catalysts by Hydrogenation Thermodesorption. Correlation with Activity in Methanol Synthesis", APPLIED CATALYSIS, 12, 219 - 225, (1984).
- 49 - DUPREZ, D., FERHAT. HAMIDA, Z., BETTAHAR, M. M., "Surface Mobility and Reactivity of Oxygen Species on a Copper-Zinc Catalyst in Methanol Synthesis", J. of CATALYSIS, 124, 1 - 11, (1990).
- 50 - 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).

- 51 - FIERRO, G., JACONO, M. L., INVERSI, M., PORTA, P., LAVECCHIA, R., and CIOCI, F., "A Study of Anomalous Temperature-Programed Reduction Profiles of Cu_2O , CuO and CuO-ZnO Catalysts", *J. of CATALYSIS*, 148, 709 - 721, (1994).
- 52 - FORNASARI, G., D'HUYSSER, A., MINTCHEV, L., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., "Cobalt-Modified Cu-Zn-Cr Catalysts in the Synthesis of Methanol", *J. of CATALYSIS*, 135, 386 - 399, (1992).
- 53 - GINÉS, M. J. L., MARCHI, A. J., APESTEGUÍA, C. R., "Mecanismo y Modelado Cinético de la Reacción Inversa de Conversión de CO sobre Catalizadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ", *ANAIS do XIV SIMP. IBEROAMERICANO de CATALISIS*, 2, 1107-1112, (1994).
- 54 - GRIFFIN, G. L., YATES Jr., J. T., "Combined Temperature- Programmed Desorption and Infrared Study of H_2 Chemisorption on ZnO ", *J. of CATALYSIS*, 73, 396-405, (1982).
- 55 - GRIFFIN, G. L., YATES Jr., J. T., "Adsorption Studies of H_2 Isotopes on ZnO : Coverage- Induced IR Frequency Shifts and Adsorbate Geometry", *J. CHEM. PHYS.*, 77(7), 3744 - 3750, (1982).
- 56 - GRIFFIN, G. L., YATES Jr., J. T., "Coadsorption Studies of CO and H_2 on ZnO ", *J. CHEM. PHYS.*, 77(7), 3751 - 3758, (1982).
- 57 - HALLER, G. L., RESASCO, D. E., "Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides", *ADVANCES IN CATALYSIS*, 36, 173 - 231, (1989).
- 58 - HASEGAWA, S., ARITANI, H., KUDO, M., "Structures and Catalytic Behavior of some Niobium Oxides", *CATALYSIS TODAY*, 16, 371 - 377, (1993).
- 59 - HERMAN, R. G., KLIER, K., SIMMONS, G. W., FINN, B. P., BULKO, J. B., KOBYLINSKI, T. P., "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/ H_2 . I - Phase Composition, Electronic Properties, and Activities of the $\text{Cu/ZnO/M}_2\text{O}_3$ Catalysts", *J. of CATALYSIS*, 56, 407 - 429, (1979).
- 60 - HERRMANN, J. M., "Electronic Effects in Strong and Weak Metal - Support Interactions", *ANAIS do 12° SEM. IBEROAMERICANO de CATÁLISE*, 1, 414 - 425, (1990).
- 61 - HERWIJNEN, T. VAN, JONG, W. A. DE, "Kinetics and Mechanism of CO Shift on Cu/ ZnO . 1- Kinetics of the Forward and Reverse CO Shift Reactions", *J. of CATALYSIS*, 63, 83 - 93, (1980).
- 62 - HERWIJNEN, T. VAN, GUCZALSKI, R. T., JONG, W. A. DE, "Kinetics and Mechanism of the CO Shift on Cu/ ZnO . 2- Kinetics of the Decomposition of Formic Acid", *J. of CATALYSIS*, 63, 94 - 101, (1980).
- 63 - HU, Z., NAKAMURA, H., KUNIMORI, K., ASANO, H., UCHIJIMA, T., "Ethane Hydrogenolysis and Hydrogen Chemisorption over Niobia - Promoted Rhodium Catalysts: A New Phase by a Strong Rhodium - Niobia Interaction", *J. of CATALYSIS*, 112, 478 - 488, (1988).

- 64 - HU, Z., NAKAMURA, H., KUNIMORI, K., YOKOYAMA, Y., ASANO, H., SOMA, M., "Structural Transformation in Nb_2O_5 - Promoted Rh Catalysts during Calcination and Reduction Treatments, J. of CATALYSIS, 119, 33 - 46, (1989).
- 65 - HUTCHINGS, G. J., COPPERTHWAIT, R. G., GOTTCALK, F. M., HUNTER, R., MELLOR, J., ORCHARD, S. W., and SANGIORGIO, T., "A Comparative Evaluation of Cobalt Chromium Oxide, Cobalt Manganese Oxide, and Copper Manganese Oxide as Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction", J. of CATALYSIS, 137, 408 - 422, (1992).
- 66 - IDE, V., FAHMY, S. L., FUJITA, K., "Preparação e avaliação do Pseudo-catalisador de Óxido de Zinco para Remoção de Sulfeto de Hidrogênio, ANAIS do 3º SEM. de CATÁLISE, 465 - 479, (1985).
- 67 - IGLESIA, E., BOUDART, M., "Decomposition of Formic Acid on Copper, Nickel, and Copper-Nickel Alloys. II - Catalytic and Temperature-Programmed Decomposition of Formic Acid on Cu/SiO_2 , Cu/Al_2O_3 , and Cu Powder", J. of CATALYSIS, 81, 214 - 223, (1983).
- 68 - JEHNG, J. M., WACHS, I. E., "Molecular Design of Supported Niobium Oxide Catalysts", CATALYSIS TODAY, 16, 417 - 426, (1993).
- 69 - JEON, G. S., CHUNG, J. S., "Preparation and Characterization of Silica-Supported Copper Catalysts for the dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 115, 29 - 44, (1994).
- 70 - JERNIGAN, G. G., and SOMORJAI, G. A., "Carbon Monoxide Oxidation over Three Different Oxidation States of Copper: Metallic Copper, Copper (I), Oxide, and Copper (II) Oxide - A Surface Science and Kinetics Study", J. of CATALYSIS, 147, 567 - 577, (1994).
- 71 - JORDÃO, E., MENDES, M. J., e SCHMAL, M., "Catalisadores de Pd e Pd-Cu suportados em La_2O_3 na Síntese do Metanol: Preparação e Caracterização", ANAIS do XIV SIMP. IBERO-AMERICANO de CATALISIS, 2, 1081 - 1086, (1994).
- 72 - JORDÃO, E., MENDES, M. J., "A decomposição do Metanol e o Mecanismo da Síntese em Catalisadores Cu:Zn", ANAIS do XIV SIMP. IBERO-AMERICANO de CATALISIS, 2, 1075 - 1080, (1994).
- 73 - KATATA, A. C., CARDOSO, D., "Óxido de Zinco Catalítico, II: Influência do pH de Precipitação nas Propriedades do Hidróxido de Zinco", ANAIS do 2º SEM. DE CATÁLISE, 423 - 434, (1983).
- 74 - KIENNEMANN, A., IDRIS, H., KIEFFER, R., CHAUMETTE, P., DURAND, D., "Study of the Mechanism of Higher Alcohol Synthesis on $Cu-ZnO-Al_2O_3$ Catalysts by Catalytic Tests, Probe Molecules, and Temperature Programmed Desorption Studies", IND. ENG. CHEM. RES., 30, 1130 - 1138, (1991).

- 75 - KIM, K. S., BARTEAU, M. A., "Structure and Composition Requirements for Deoxygenation, Dehydration, and Ketonization Reactions of Carboxylic Acids on TiO_2 (001) Single - Crystal Surfaces", J. of CATALYSIS, 125, 353 - 375, (1990).
- 76 - KLIER, K., "Adsorption and Scattering in Plane Parallel Turbid Media", J. of the OPTICAL SOCIETY of AMERICA, 62(7), 882 - 885, (1972).
- 77 - KLIER, K., "Methanol Synthesis", ADVANCES IN CATALYSIS, 31, 243 - 313, (1982).
- 78 - KO, E. I., HUPP, J. M., ROGAN, F. H., WAGNER, N. J., "Preparation, Reduction, and Chemisorption Behavior of Niobia - Supported Nickel Catalysts", J. of CATALYSIS, 84, 85 - 94, (1983).
- 79 - KO, E. I., HUPP, J. M., WAGNER, N. J., "Ethane Hydrogenolysis and Carbon Monoxide Hydrogenation over Niobia - Supported Nickel Catalysts: A Hierarchy to Rank Strong Metal-Support Interaction", J. of CATALYSIS, 86, 315 - 327, (1984).
- 80 - KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., MINOCHI, C., "Methanol Reforming Reaction over Copper-Containing Mixed Oxides", CHEMISTRY LETTERS, 1347 - 1350, (1976).
- 81 - KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., MINOCHI, C., "Methanol-Reforming Reaction over Copper-Containing Catalysts - The Effects of Anions and Copper Loading in the Preparation of the Catalysts by Kneading Method", J. of CATALYSIS, 69, 487 - 494, (1981).
- 82 - KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., SHIMOKAWABE, M., TAKAHASHI, K., "Preparation of Copper Supported on Metal Oxides and Methanol Steam Reforming Reaction", PREPARATION of CATALYSTS III, Proceedings of the IIIth International Symposium of Heterogeneous Catalysis, 697 - 706, (1983).
- 83 - KRYLOV, O. V., "Catalysis by Nonmetals - Rules of Catalysts Selection", ACADEMIC PRESS, NEW YORK, (1970).
- 84 - LABORDE, M. A., SUGIER, A., "Produccion de Hidrogeno a partir de Metanol, Comportamiento del Catalizador", REV. LATINOAM. ING. QUIM. QUIM. APL., 11, 93 - 103, (1981).
- 85 - MADRUGA, L. M., KNOECHELMANN, A., ABREU, C. A. M., "Avaliação Catalítica dos Fenômenos de Adsorção e Difusão Relacionados à Preparação de Catalisadores Suportados", ANAIS DO 9º CONG. BRAS. ENG. QUÍMICA, 2, 265 - 270, (1992).
- 86 - MARTIN-LUENGO, M. A., SERMON, P. A., WANG, Y., and YATES, M., "Effect of Mn and Fe Promoters on the Activity and Selectivity of Cu/ZnO Catalysts in CO Hydrogenation", ANAIS do XIV SIMP. IBERO-AMERICANO de CATALYSIS, 2, 1159 - 1163, (1994).

- 87 - MACHEJ., T., REMY, M., RUIZ, P., DELMON, B., "Estudio sobre La Sinergia Catalítica en Catalizadores de Vanadio Y Titanio", ANAIS do 12° SIMP. IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 2, 155 - 166, (1990).
- 88 - MEHTA, S., SIMMONS, G. W., KLIER, K., HERMAN, R. G., "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂ - II - Electron Microscopy (TEM, STEM, Microdiffraction and Energy Dispersive Analysis) of the Cu/ZnO and Cu/ZnO/Cr₂O₃ Catalysts", J. of CATALYSIS, 57, 339 - 360, (1979).
- 89 - MINOCHI, C., KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., "The Catalytic Activities of Methanol Reforming Catalysts and Their Preparations", CHEMISTRY LETTERS, 507 - 510, (1979).
- 90 - MUHLER, M., NIELSEN, L. P., TÖRNQVIST, E., CLAUSEN, B. S., TOPSØE, H., "Temperature - programmed Desorption of H₂, as a Tool to Determine Metal Surface Areas of Cu Catalysts", CATALYSIS LETTERS, 14, 241 - 249, (1989).
- 91 - NORONHA, F. B., FRETY, R., SCHMAL, M., "Caracterização de Catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd-Cu/Nb₂O₅ usando TPR e TPO", 5° SEM. BRAS. de CATÁLISE, 315 - 324, (1989).
- 92 - NORONHA, F. B., MAIA, A., SCHMAL, M., PRIMET, M., FRETY, R., "Propriedades e Caracterização de Catalisadores a base de Paládio Suportado em Óxido de Nióbio", 12° SIMP. IBERO-AMERICANO de CATÁLISE, 3, 730 - 741, (1990).
- 93 - NOWAK, P., LACHOWSKA, M., SKRZYPEK, J., "Influence of Water Vapour on Methanol Synthesis over CuO-ZuO-Al₂O₃ Catalysts", CHEM. ENG. SCIENCE, 46 (12), 3324 - 3325, (1991).
- 94 - NOZAKI, F., SODESAWA, T., SATOH, S., KIMURA, K., "Hydrogenation of Carbon Dioxide into Light Hydrocarbons at Atmospheric Pressure over Rh/Nb₂O₅ or Cu/SiO₂ - Rh/Nb₂O₅ Catalysts", J. of CATALYSIS, 104, 339 - 346, (1987).
- 95 - OKAMOTO, Y., FUKINO, K., IMANAKA, T., and TERANISHI, S., "Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol - Synthesis Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 1- Precursor and Calcined Catalysts", J. PHY. CHEM., 87, 3740 - 3747, (1983).
- 96 - OKAMOTO, Y., FURINO, K., IMANAKA, T., and TERANISHI, S., "Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol - Synthesis Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 2- Reduced Catalysts", J. PHY. CHEM., 87, 3747 - 3754, (1983).
- 97 - OWEN, G., HAWKES, C. M., LLOYD, D., JENNINGS, J. R., LAMBERT, R. M., NIX, R. M., "Methanol Synthesis Catalysts Derived from Ternary Rare Earth, Copper, Zirconium and Rare Earth, Copper, Titanium Intermetallic Alloys", APPLIED CATALYSIS, 58, 69 - 81, (1990).
- 98 - PAN, W. X., CAO, R., ROBERTS, D. L., GRIFFIN, G. L., "Methanol Synthesis Activity of Cu/ZnO Catalysts", J. of CATALYSIS, 114, 440 - 446, (1988).

- 99 - PARRIS, G. E., KLIER, K., "The Specific Copper Surface Areas in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts by Oxygen and Carbon Monoxide Chemisorption: Evidence for Irreversible CO Chemisorption Induced by the Interaction of the Catalyst Components", *J. of CATALYSIS*, 97, 374 - 384, (1986).
- 100 - PEPE, F., ANGELETTI, C., and DE ROSSI, C., "Catalytic Behavior and Surface Chemistry of the ZnO/Al₂O₃ System for the Decomposition of 2- Propanol", *J. of CATALYSIS*, 118, 1 - 9, (1989).
- 101 - PEPE, F., and POLINI, R., "Catalytic Behavior and Surface Chemistry of Copper/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for the Decomposition of 2- Propanol", *J. of CATALYSIS*, 136, 86 - 95, (1992).
- 102 - PEREIRA, M. M., NORONHA, F. B., SCHMAL, M., "SMSI effect in the Butadiene Hydrogenation on Pd-Cu Bimetallic Catalysts", *CATALYSIS TODAY*, 16, 407 - 415, (1993).
- 103 - PETRINI, G., MONTINO, F., BOSSI, A., GARBASSI, F., "Preparation and Characterization of very Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ LTS Catalysts using a Single Phase Cu-Zn Precursor Compound", *PREPARATION of CATALYSTS III*, Proceedings of the IIIth International Symposium of Heterogeneous Catalysis, 735 - 746, (1985).
- 104 - PIEMONTESE, M., TRIFIRO, F., VACCARI, A., FUBINI, B., GIAMELLO, E., RUMORI, I., "Methanol Synthesis on Non-Stoichiometric Cu-Zn-Cr Spinel-type Catalysts", *ANAIS DO 12° SIMP. IBERO-AMERICANO*, 2, 356 - 365, (1990).
- 105 - RAMAROSON, E., KIEFFER, R., KIENNEMANN, A., "Reactions of CO-H₂ and CO₂-H₂ on Copper-Zinc Catalysts Promoted by Metal Oxides of Group III and IV", *APPLIED CATALYSIS*, 4, 281 - 286, (1982).
- 106 - RASMUSSEN, B. S., NIELSEN, P. E. H., VILLADSEN, J., HANSEN, J. B., "The Activity of Coprecipitated Cu, Zn Catalysts for Methanol Synthesis", *PREPARATION of CATALYSTS IV*, Proceedings of IV Th International Symposium of Heterogenous Catalysis, 785 - 794, (1987).
- 107 - ROBBINS, J. L., IGLESIA, E., KELKAR, C. P., DE RITES, B., "Methanol Synthesis of Cu/SiO₂ Catalysts", *CATALYSIS LETTERS*, 10, 1 - 10, (1991).
- 108 - ROBERTS, D. L., GRIFFIN, G. L., "Combined Infrared and Programmed Desorption Study of Methanol Decomposition on ZnO", *J. of CATALYSIS*, 95, 617 - 620, (1985).
- 109 - ROBERTS, D. L., GRIFFIN, G. L., "Temperature- Programmed Desorption and Infrared Study of CO and H₂ Adsorption on Cu/ZnO Catalysts", *J. of CATALYSIS*, 110, 117 - 126, (1988).
- 110 - ROBERTS, M. W., "Photoelectron Spectroscopy and Surface Chemistry", *ADVANCES IN CATALYSIS*, 29, 55 - 93, (1988).

- 111 - ROBINSON, W. R. A. M., MOL, J. C., "Structure and Activity in CO/H₂ of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalysts", APPLIED CATALYSIS, 60, 61 - 72, (1990).
- 112 - ROBINSON, W. R. A. M., MOL, J. C., "Copper Surface Area and Activity in CO/H₂ of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalysts", APPLIED CATALYSIS, 60, 73 - 86, (1990).
- 113 - ROBINSON, W. R. A. M., MOL, J. C., "Copper Surface Area and Activity in CO/H₂/CO₂ of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalysts", APPLIED CATALYSIS, 63, 165 - 179, (1990).
- 114 - ROBINSON, W. R. A. M., MOL, J. C., "Supported Effects in Methanol Synthesis over Copper- containing Catalysts", APPLIED CATALYSIS, 76, 117 - 129, (1991).
- 115 - ROOS, H., STEIGELMANN, G., KRAUSE, R., "70 Years of Catalysts for Methanol Synthesis", ANAIS do XIV SIMP. IBEROAMERICANO de CATALISIS, 2, 1067 - 1074, (1994).
- 116 - SALMI, T., HAKKARAINEN, R., "Kinetic Study of Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over a Cu-ZnO Catalyst", APPLIED CATALYSIS, 49, 285 - 306, (1989).
- 117 - SANCHEZ, M. G., GASQUEZ, J. L., "Oxygen Vacancy Model in Strong Metal-Support Interaction", J. of CATALYSIS, 104, 120 - 135, (1987).
- 118 - SCHOONHEYDT, R. A., "Diffuse Reflectance Spectroscopy", In: Francis Delannay, Macel Dekker, INC., CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS CATALYSIS, 125 - 160, (1984).
- 119 - SENGUPTA, G., GUPTA, D. K., KUNDU, M. L., SEN, S. P., "Effect of Reduction Conditions upon Metal Area in CuO-ZnO Catalysts", J. of CATALYSIS, 67, 223 - 225, (1981).
- 120 - 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 and Mixed Oxide", APPLIED CATALYSIS, 55, 165 - 180, (1989).
- 121 - SHIDO, T., IWASAWA, Y., "Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on ZnO, as the Genesis of Surface Catalysis", J. of CATALYSIS, 129, 343 - 355, (1991).
- 122 - SIZGEK, G. D., CURRY-HYDE, H. E., WAINWRIGHT, M. S., "Methanol Synthesis over Copper and ZnO Promoted Copper Surfaces", APPLIED CATALYSIS, A:GENERAL, 115, 15 -28, (1994).
- 123 - SKRZYPEK, J., GRZESIK, M., SZOPA, R., "Analysis of the Low-Temperature Methanol Synthesis in a Single Commercial Isothermal Cu-Zn-Al Catalyst Pellet using the Dusty-Gas Diffusion Model", CHEM. ENG. SCIENCE, 40(4), 671 - 673, (1985).

- 124 - SKRZYPEK, J., LACHOWSKA, M., MOROZ, H., "Kinetics of Methanol Synthesis over Commercial Copper/Zinc Oxide/ Alumina Catalysts", CHEM. ENG. SCIENCE, 46(11), 2809 - 2813, (1991).
- 125 - SLOCZKYNSKI, J., GRABOWSKI, R., JANAS, J., SKRZYPEK, J., "Adsorption Model of Methanol Synthesis Reactants on CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts - I. Adsorption on the Catalyst", CHEM. ENG. SCIENCE, 46(10), 2599 - 2610, (1991).
- 126 - SLOCZKYNSKI, J., GRABOWSKI, R., JANAS, J., SKRZYPEK, J., "Adsorption Model of Methanol Synthesis Reactants on CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts - II. Adsorption on the individual Components of the Catalyst", CHEM. ENG. SCIENCE, 46(10), 2611 - 2623, (1991).
- 127 - SLOCZKYNSKI, J., GRABOWSKI, R., JANAS, J., SKRZYPEK, J., "Adsorption Model of Methanol Synthesis Reactants on CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts - III. CO-Adsorption Effects", CHEM. ENG. SCIENCE, 46(10), 2625 -2631, (1991).
- 128 - 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).
- 129 - STROHMEIER, B. R., HERCULES, D. M., "Surface Spectroscopy Characterization of the Interaction between Zinc Ions and γ -Alumina", J. of CATALYSIS, 86, 266 - 279, (1984).
- 130 - SWARNAKAR, R., BARRAULT, J., FOSSY, M. F., "Isopropanol Transformation on Copper Supported on Redox Oxides", ANAIS do 5° SEM. BRAS. de CATÁLISE, 374 - 383, (1989).
- 131 - TAGAWA, T., PLEIZER, G., AMENOMYA, Y., "Methanol Synthesis from CO₂+H₂ - I. Characterization of Catalysts by TPD", APPLIED CATALYSIS, 18, 285 - 293, (1985).
- 132 - TAKAHASHI, K., TAKEZAWA, N., KOBAYASHI, H., "The Mechanism of Steam Reforming of Methanol over a Copper-Silica Catalyst", APPLIED CATALYSIS, 2, 363 - 366, (1982).
- 133 - TAKEZAWA, N., KOBAYASHI, H., HIROSE, A., SHIMOKAWABE, M., TAKAHASHI, K., "Steam Reforming of Methanol on Copper-Silica Catalysts; Effect of Copper Loading and Calcination Temperature on the Reaction, APPLIED CATALYSIS, 4, 127 - 134, (1982).
- 134 - TATARCHUK, B. J., DUMESIC, J. A., "Physical Characterization of Fe/TiO₂ Model Supported Catalysts - I. Electron Microscopic Studies of Reduction Behavior", J. of CATALYSIS, 70, 308 - 322, (1981).
- 135 - TATARCHUK, B. J., DUMESIC, J. A., "Physical Characterization of Fe/TiO₂ Model Supported Catalysts - II. Electron Spectroscopic Studies of Reduction Behavior", J. of CATALYSIS, 70, 323 - 334, (1981).

- 136 - TATARCHUK, B. J., DUMESIC, J. A., "Physical Characterization of Fe/TiO₂ Model Supported Catalysts - III. Combined Electron Microscopic and Spectroscopic Studies of Reduction and Oxidation Behavior, J. of CATALYSIS, 70, 335 - 346, (1981).
- 137 - TAWARAH, K. M., HANSEN, R. S., "Kinetics and Mechanism of Methanol Decomposition of Zinc Oxide", J. of CATALYSIS, 87, 305 - 318, (1984).
- 138 - URBINA, M. M., BUENO, J. M. C., "Efeito do Agente Coprecipitante OH⁻/CO₃²⁻ nos Precursores dos Catalisadores de Cu-ZnO-Al₂O₃, na Atividade Catalítica para Transformação do Etanol", ANAIS do 9º CONG. BRAS. de ENG. QUÍMICA, 2, 255 - 264, (1992).
- 139 - VAN DER GRIFT, C. J. G., ELBERSE, P. A., MULDER, A., GEUS, J. W., "Preparation of Silica-Supported Copper Catalysts by means of Deposition-Precipitation", APPLIED CATALYSIS, 59, 275 -289, (1990).
- 140 - VEST, M. A., LUI, K. C., KUNG, H. H., "Catalytic Decomposition of Methanol on ZnO Single-Crystal Surfaces at Low and Near-Atmospheric Pressures, J. of CATALYSIS, 120, 231 - 255, (1989).
- 141 - VICENTINI, V. P., TAKEMOTO, K., SCHMAL, M., "Reforma com Vapor do Metanol para Produção de Hidrogênio: Estudo Cinético e Envenenamento do Catalisador", ANAIS do 2º SEM. de CATÁLISE, 33 - 53, (1983).
- 142 - VICENTINI, V. P., TAKEMOTO, K., SCHMAL, M., "Estudo dos Catalisadores Cu-Zn para a Reforma do Metanol com Vapor de Água", ANAIS do 9º SIMP. IBERO-AMERICANO de CATÁLISE, 1619 - 1620, (1984).
- 143 - VONG, M. S. W., SERMON, P. A., GRANT, K., "In-situ Study of Reduction of Copper Catalysts", CATALYSIS LETTERS, 4, 15 - 24, (1990).
- 144 - WALKER, A. P., LAMBERT, R. M., NIX, R. M., and JENNINGS, J. R., "Methanol Synthesis over Catalysts Derived from CeCu₂: Transient Studies with Isotopically Labelled Reactants", J. of Catalysis, 138, 694-713, (1992).
- 145 - WENZHAO, L., YIXUAN, C., CHUNYING, Y., XIANGZHEN, W., ZUPEI, H., ZHAOBIN, W., "Studies on Metal-Semiconductor Interaction over Pt-ZnO and Pt-TiO₂", PROCEEDINGS of 8th INTERNATIONAL CONGRESS OF CATALYSIS, 5, 205 - 216, (1984).
- 146 - ZHAOBIN, W., QIN, X., F XIEXIAN, G., SHAM, E. L., GRANGE, P., DELMON, B., "Titania-Modified Hydrodesulphurization Catalysts - I - Effects of Preparation Techniques on Morphology and Properties of TiO₂ - Al₂O₃ Carrier", "APPLIED CATALYSIS, 63, 305 - 317, (1990).

APÊNDICE A

Exemplo de Cálculo do Teor de Cobre nos Catalisadores Impregnados

* Foram preparadas duas séries de catalisadores, cujo teor de cobre foi determinado em função da cobertura de cobre metálico no óxido suporte: Série B - 60% de cobertura da monocamada; Série A - três vezes a monocamada.

* Para formação da monocamada foi considerado que $3,21 \times 10^{19}$ átomos de Cu^0 ocupam 1m^2 .

Exemplo : Catalisadores com Al_2O_3 , $S_g = 18\text{m}^2/\text{g}$.

Cobre para formação de monocamada na superfície da alumina:

1m^2 ----- $3,21 \times 10^{19}$ átomos de cobre

18m^2 ----- $5,78 \times 10^{20}$ átomos de cobre -----> $0,0610 \text{ g Cu}$

Para CuAIB -----> 60% de cobertura -----> $0,0366 \text{ g Cu/ g Al}_2\text{O}_3$

Para CuAIA -----> três vezes a monocamada -----> $0,1829 \text{ g Cu/ g Al}_2\text{O}_3$

Valores Nominais de Concentração de Cobre e Cobertura dos Catalisadores

| CATALISADOR | % COBRE | % COBERTURA |
|-------------|---------|-------------|
| CuAlA | 18,3 | 307,1 |
| CuAlB | 3,6 | 60,4 |
| CuTiA | 11,7 | 269,8 |
| CuTiB | 2,6 | 60,0 |
| CuNbA | 19,6 | 247,5 |
| CuNbB | 4,8 | 60,6 |
| CuZnA | 15,9 | 260,4 |
| CuZnB | 3,6 | 59,0 |

APÊNDICE B

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

B.1 - Cálculo de hidrogênio consumido.

Para o estabelecimento da equação de consumo é necessário que se entenda algumas etapas do procedimento.

- 1 - Passando-se Ar no reator ao mesmo tempo expulsa-se o ar do sistema e é registrado o patamar correspondente a H_2 zero.
- 2 - Trocando-se Ar por Ar/ H_2 o patamar inferior, correspondente ao máximo de H_2 (sem nenhum consumo) é registrado. O perfil do TPR estará dentro desse limite e L_2 será a diferença em cm entre a linha de base de Ar e a linha de base de Ar/ H_2 .
- 3 - Ao se promover, sob taxa de aquecimento constante, a passagem da mistura Ar/ H_2 pelo reator a redução que ocorre é traduzida por uma diminuição da concentração de H_2 . O tempo para que o perfil saia é definido como tempo de análise, tem-se então:

$$L_1 = \text{comprimento total de registro} \equiv \text{Vel.}_{\text{papel}} \times t_{\text{análise}}$$

A área resultante do consumo de H_2 , A_{H_2}

Definindo:

$$A_{\text{ref}} = L_1 \times L_2 \rightarrow \text{Área referente ao } H_2 \text{ total que flui no sistema durante a análise.}$$

$$M_{H_2} = m_{H_2} \times t_{\text{análise}} \rightarrow \text{massa de } H_2 \text{ total que flui no sistema}$$

Então:

Massa de H_2 efetivamente consumida

$$m_{H_2} = m_{H_2} \times t_{\text{análise}} \times A_{H_2} / L_1 \times L_2$$

Considerando-se que a mistura Ar- H_2 é um gás ideal e que x é a fração molar de H_2 na mistura H_2 -Ar, chega-se a:

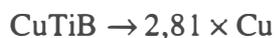
$$m_{H_2} = 2,44 \times 10^{-2} \cdot x Q / T_{\text{amb}}$$

Desse modo o hidrogênio consumido é calculado por:

$$m_{H_2} = 2,44 \times 10^{-2} \cdot x Q t_{\text{análise}} A_{H_2} / L_1 L_2 T_{\text{amb}}$$

Essa equação foi utilizada nos cálculos do H_2 consumido em todas as análises de TPR.

B.2 - Cálculo do Teor de CuO e óxido suporte Reduzido. Exemplo de cálculo - CuTiB



massa de catalisador utilizada no teste - 0,3831g \equiv 0,013476g CuO e 0,369624g TiO₂.

Consumo total de H₂ \rightarrow 365 μ g.

H₂ teórico para redução total de CuO a Cu⁰.

1 mol de CuO consome 1 mol de H₂, logo

0,013476 / 79,5454 moles de CuO consomem 342 μ g de H₂.

Logo do total de H₂ consumido, 342 μ g reduziram todo CuO a Cu⁰ e

23 μ g reduziram parcialmente TiO₂. Foi considerado que parte do TiO₂ foi reduzido totalmente a Ti⁰ e que parte não foi reduzido.

% TiO₂ reduzido = TiO₂ reduzido a Ti⁰ / TiO₂ total.

APÊNDICE C

Ajustes das condições de operação da Unidade de Teste Catalítico.

Foi utilizado catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, G66A para determinação das condições de análise.

Para não haver queda de pressão no leito catalítico, 100mg do catalisador foram misturadas com 400mg de sílica e então introduzidas no leito, valores estabelecidos no teste de queda de pressão no leito. foram estabelecidas para o teste: temperatura de reação, 573K e razão molar metanol / água = 1. Cada teste durou 1h, sendo amostras líquidas coletadas a cada 15min, durante 1h. Foi determinada a vazão mássica de saída e amostra analisada em cromatógrafo a gás, coluna Porapak Q.

Foram realizados testes onde foi variada a vazão volumétrica dos reagentes com o objetivo de se determinar o trecho de correspondência linear entre vazão de reagentes e conversão de metanol. O trecho selecionado foi o seguinte:

| V (cm ³ /min) | X _A (%) |
|--------------------------|--------------------|
| 1,52 | 4,96 |
| 0,76 | 10,07 |
| 0,33 | 20,16 |

Os pontos dão aproximadamente uma reta. O coeficiente de correlação determinado foi: 0,94.

Foi também realizado um teste com duração de 3h, onde não foi verificada desativação do catalisador.

Desse modo as condições de operação estabelecidas foram:

Vazão de reagentes - 0,76 cm³/min

massa de catalisador - 100mg

massa de inerte - 400mg

Temperatura de reação - 573K

razão molar de reagentes - 1

Duração do teste - 1h

Coleta de amostra - a cada 15min, por 1h

APÊNDICE D

Tabelas dos Difratoogramas dos Catalisadores: ângulos de difração (2θ); distâncias interplanares (d) e intensidade de relativa (I/I_0) dos principais picos.

D.1 - Catalisador CuO

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I_0 |
|----------------------|---------|---------|
| 32,64 | 2,741 | 16 |
| | 2,514 | 100 |
| 38,84 | 2,317 | 97 |
| 46,40 | 1,995 | 10 |
| 48,88 | 1,862 | 31 |
| 51,46 | 1,774 | 9 |
| 53,58 | 1,709 | 14 |
| 58,46 | 1,577 | 18 |
| 61,66 | 1,503 | 24 |
| 65,90 | 1,416 | 17 |
| 66,34 | 1,408 | 21 |
| 68,14 | 1,375 | 21 |

Identificado como CuO para todos os picos

D.2 - Catalisador ZnO

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I_0 |
|----------------------|---------|---------|
| 31,81 | 2,813 | 64 |
| 34,46 | 2,602 | 51 |
| 36,30 | 2,475 | 100 |
| 47,51 | 1,911 | 18 |
| 56,65 | 1,625 | 35 |

Identificado como ZnO, para todos os picos

D.3- Catalisador CuZnB

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I_0 | Identificado como |
|----------------------|-------|---------|-------------------|
| 31,83 | 2,811 | 63 | ZnO |
| 32,74 | 2,736 | 1 | CuO |
| 34,50 | 2,600 | 44 | ZnO |
| 35,61 | 2,521 | 5 | CuO |
| 36,33 | 2,473 | 100 | ZnO |
| 37,57 | 2,394 | 1 | CuO |
| 38,90 | 2,315 | 4 | CuO |
| 47,62 | 1,909 | 19 | ZnO |
| 56,66 | 1,625 | 30 | ZnO |

D.4 - Catalisador CuZnA

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I_0 | Identificado como |
|----------------------|-------|---------|-------------------|
| 31,76 | 2,815 | 61 | ZnO |
| 32,64 | 2,741 | 5 | CuO |
| 34,40 | 2,605 | 45 | ZnO |
| 35,58 | 2,521 | 19 | CuO |
| 36,24 | 2,477 | 100 | ZnO |
| 38,84 | 2,317 | 15 | CuO |
| 47,52 | 1,912 | 23 | ZnO |
| 48,56 | 1,873 | 4 | CuO |
| 56,58 | 1,625 | 32 | ZnO |
| 58,38 | 1,579 | 4 | CuO |
| 61,60 | 1,504 | 5 | CuO |
| 62,84 | 1,478 | 27 | ZnO |
| 66,36 | 1,407 | 7 | CuO |
| 67,92 | 1,379 | 24 | ZnO |
| 68,14 | 1,375 | 15 | CuO |
| 69,06 | 1,359 | 13 | ZnO |

D.5 - Catalisador TiO₂

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I _n |
|-------------|-------|------------------|
| 25,36 | 3,512 | 10 |
| 27,49 | 3,45 | 100 |
| 36,14 | 2,485 | 38 |
| 39,24 | 2,296 | 6 |
| 41,31 | 2,185 | 16 |
| 44,19 | 2,053 | 6 |
| 48,09 | 1,892 | 3 |
| 54,38 | 1,687 | 49 |
| 56,68 | 1,624 | 14 |

Identificado como TiO₂, para todos os picos

D.6 - Catalisador CuTiB

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I _n | Identificado como |
|-------------|-------|------------------|-------------------|
| 25,34 | 3,512 | 13 | TiO ₂ |
| 27,46 | 3,245 | 100 | TiO ₂ |
| 32,52 | 2,751 | 3 | CuO |
| 35,52 | 2,525 | 4 | CuO |
| 36,10 | 2,486 | 44 | TiO ₂ |
| 38,74 | 2,322 | 4 | CuO |
| 39,24 | 2,294 | 8 | TiO ₂ |
| 41,28 | 2,185 | 21 | TiO ₂ |
| 44,08 | 2,053 | 8 | TiO ₂ |
| 48,10 | 1,890 | 4 | TiO ₂ |
| 54,34 | 1,687 | 49 | TiO ₂ |
| 56,64 | 1,624 | 14 | TiO ₂ |
| 62,76 | 1,474 | 9 | TiO ₂ |
| 64,06 | 1,452 | 8 | TiO ₂ |
| 69,02 | 1,360 | 17 | TiO ₂ |
| 69,80 | 1,346 | 10 | TiO ₂ |

D.7 - Catalisador CuTiA

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I_n | Identificado como |
|----------------------|-------|---------|-------------------|
| 25,32 | 3,515 | 13 | TiO ₂ |
| 27,44 | 3,245 | 100 | TiO ₂ |
| 32,52 | 2,751 | 5 | CuO |
| 35,54 | 2,524 | 16 | CuO |
| 36,08 | 2,487 | 43 | TiO ₂ |
| 37,82 | 2,377 | 6 | TiO ₂ |
| 38,72 | 2,324 | 15 | CuO |
| 39,16 | 2,298 | 10 | TiO ₂ |
| 41,22 | 2,188 | 21 | TiO ₂ |
| 44,06 | 2,054 | 9 | TiO ₂ |
| 48,06 | 1,892 | 6 | TiO ₂ |
| 48,74 | 1,867 | 6 | TiO ₂ |
| 54,30 | 1,688 | 45 | TiO ₂ |
| 55,10 | 1,665 | 5 | TiO ₂ |
| 56,62 | 1,624 | 17 | TiO ₂ |
| 58,28 | 1,582 | 4 | CuO |
| 61,56 | 1,505 | 5 | CuO |
| 66,20 | 1,411 | 4 | CuO |
| 68,12 | 1,375 | 5 | CuO |
| 69,00 | 1,360 | 17 | TiO ₂ |
| 69,20 | 1,347 | 11 | TiO ₂ |

D.8 - Catalisador Nb₂O₅

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I _n |
|-------------|-------|------------------|
| 22,65 | 3,926 | 100 |
| 28,53 | 3,129 | 77 |
| 32,58 | 2,748 | 3 |
| 35,73 | 2,513 | 3 |
| 36,72 | 2,447 | 36 |
| 44,84 | 2,021 | 4 |
| 46,27 | 1,962 | 21 |
| 50,00 | 1,824 | 9 |
| 50,63 | 1,803 | 13 |
| 50,85 | 1,796 | 13 |
| 55,19 | 1,664 | 17 |
| 56,09 | 1,640 | 9 |
| 56,34 | 1,633 | 10 |
| 59,00 | 1,565 | 5 |

Identificado como Nb₂O₅

D.9 - Catalisador CuNbB

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I _n | Identificado como |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|
| 22,63 | 3,928 | 100 | Nb ₂ O ₅ |
| 28,52 | 3,130 | 87 | Nb ₂ O ₅ |
| 35,52 | 2,527 | 8 | CuO |
| 36,73 | 2,447 | 34 | Nb ₂ O ₅ |
| 38,70 | 2,327 | 5 | CuO |
| 46,23 | 1,964 | 20 | Nb ₂ O ₅ |
| 50,12 | 1,820 | 9 | Nb ₂ O ₅ |
| 50,61 | 1,804 | 15 | Nb ₂ O ₅ |
| 51,01 | 1,790 | 11 | Nb ₂ O ₅ |
| 55,20 | 1,664 | 21 | Nb ₂ O ₅ |
| 56,12 | 1,639 | 12 | Nb ₂ O ₅ |
| 56,40 | 1,631 | 11 | Nb ₂ O ₅ |
| 59,07 | 1,564 | 7 | Nb ₂ O ₅ |

D.10 - Catalisador CuNbA

| Ângulo (2θ) | $d(\text{Å})$ | I/I_0 | Identificado como |
|----------------------|---------------|---------|--------------------------------|
| 22,58 | 3,935 | 100 | Nb ₂ O ₅ |
| 28,48 | 3,131 | 86 | Nb ₂ O ₅ |
| 32,48 | 2,754 | 13 | CuO |
| 35,54 | 2,524 | 39 | CuO |
| 36,76 | 2,443 | 38 | Nb ₂ O ₅ |
| 38,66 | 2,327 | 38 | CuO |
| 46,12 | 1,967 | 25 | Nb ₂ O ₅ |
| 48,78 | 1,865 | 17 | CuO |
| 50,68 | 1,800 | 21 | Nb ₂ O ₅ |
| 55,18 | 1,663 | 28 | Nb ₂ O ₅ |
| 55,60 | 1,652 | 18 | Nb ₂ O ₅ |
| 56,02 | 1,640 | 17 | Nb ₂ O ₅ |
| 56,28 | 1,633 | 16 | Nb ₂ O ₅ |
| 56,48 | 1,630 | 14 | Nb ₂ O ₅ |
| 58,18 | 1,584 | 14 | CuO |
| 61,60 | 1,504 | 14 | CuO |
| 63,92 | 1,455 | 12 | Nb ₂ O ₅ |
| 66,28 | 1,409 | 14 | CuO |
| 68,04 | 1,377 | 13 | CuO |

D.11 - Catalisador Al₂O₃

| Ângulo (2θ) | d (Å) | I/I ₀ |
|-------------|-------|------------------|
| 25,60 | 3,477 | 65 |
| 31,32 | 2,854 | 16 |
| 31,92 | 2,801 | 14 |
| 32,84 | 2,725 | 22 |
| 35,20 | 2,547 | 97 |
| 36,76 | 2,443 | 16 |
| 37,84 | 2,376 | 43 |
| 38,92 | 2,312 | 14 |
| 42,68 | 2,117 | 11 |
| 43,40 | 2,083 | 100 |
| 44,92 | 2,016 | 13 |
| 52,60 | 1,738 | 44 |
| 57,52 | 1,601 | 79 |
| 61,32 | 1,511 | 11 |
| 66,56 | 1,404 | 38 |
| 67,52 | 1,386 | 21 |
| 68,24 | 1,373 | 44 |

Identificado como CuO para todos os picos

D.12 - Catalisador CuAlB

| Ângulo | d(Å) | I / I ₀ | Identificado como |
|--------|-------|--------------------|--------------------------------------|
| 25,60 | 3,447 | 66 | Al ₂ O ₃ |
| 31,24 | 2,861 | 18 | Al ₂ O ₃ |
| 31,84 | 2,808 | 20 | Al ₂ O ₃ |
| 32,84 | 2,725 | 24 | Al ₂ O ₃ |
| 35,16 | 2,550 | 99 | Al ₂ O ₃ |
| 36,76 | 2,443 | 20 | Al ₂ O ₃ |
| 37,80 | 2,378 | 46 | Al ₂ O ₃ |
| 39,84 | 2,261 | 15 | Al ₂ O ₃ |
| 41,72 | 2,163 | 11 | Al ₂ O ₃ |
| 42,64 | 2,119 | 16 | Al ₂ O ₃ |
| 43,36 | 2,085 | 100 | Al ₂ O ₃ |
| 44,88 | 2,018 | 17 | Al ₂ O ₃ |
| 48,72 | 1,867 | 13 | CuO |
| 52,56 | 1,740 | 45 | Al ₂ O ₃ |
| 57,52 | 1,601 | 81 | Al ₂ O ₃ |
| 61,40 | 1,509 | 15 | CuO |
| 66,52 | 1,404 | 41 | Al ₂ O ₃ |
| 67,36 | 1,389 | 24 | Al ₂ O ₃ |
| 68,20 | 1,734 | 48 | Al ₂ O ₃ / CuO |