

### 3. Procedimento Experimental

#### 3.1. Sistemas catalíticos

Catalisadores híbridos baseados na zeólita H-ferrierita foram sintetizados para serem testados na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Seis grupos de catalisadores foram preparados para estudar as seguintes variáveis: método de preparação do catalisador híbrido, método de preparação do catalisador de síntese de metanol, fase ativa, razão catalisador de síntese de metanol/zeólita, acidez e tipo de promotor.

A zeólita ferrierita (FER) usada foi uma amostra proveniente da Toyo Soda manufacturing Co, serie Nº HSZ-720 KOA. A zeólita na sua forma ácida foi obtida por troca iônica onde uma determinada massa de zeólita foi suspensa numa solução de nitrato de amônio 1,7 mol/L (razão volume de solução/massa de zeólita de 15), e depois aquecida a 90°C, sob agitação num sistema com refluxo, por 2 horas. A amostra foi lavada por centrifugação usando-se 1 litro de água deionizada para cada 100 mL de suspensão. Posteriormente, a zeólita foi secada a 80°C, macerada, peneirada (60 mesh) e calcinada a 400°C, com nitrogênio a 50 mL/min por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Os métodos de preparação empregados para sintetizar o catalisador híbrido foram: mistura física (mf), coprecipitação-sedimentação (cs), coprecipitação-impregnação (ci), gel-oxalato-coprecipitação-impregnação (goci) e precipitação-deposição (pd). Os métodos de preparação empregados para estudar a influência do método de preparação do catalisador de síntese de metanol foram: coprecipitação a baixa supersaturação (cbss), precipitação a alta supersaturação (cass), gel-oxalato (gocs) e precipitação homegênea (ph). Estes catalisadores de síntese de metanol foram misturados com uma suspensão aquosa da zeólita H-ferrierita, ou seja, o método empregado para preparar o catalisador híbrido com diversos catalisadores de síntese de metanol foi o de coprecipitação-sedimentação. Em todos os sistemas acima mencionados o catalisador de síntese de metanol foi baseado em Cu, Zn e Al.

As fases ativas estudadas foram o cobre, o cromo e o paládio. Para estudar a influência individual de cada uma, catalisadores da forma MO-ZnO-

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (onde M = Cu, Cr ou Pd), foram preparadas. Além disso foram preparados misturas destas fases da forma NO-CuO -ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (onde N = Cr ou Pd).

Para estudar a influência da razão catalisador de síntese de metanol/zeólita foram preparados catalisadores híbridos da forma (CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /H-ferrierita) com três diferentes razões: 1/1, 2/1 e 4/1. A influência da acidez foi estudada com a zeólita H-ferrierita em três níveis de forma ácida: 100% e 40% de troca iônica e H-ferrierita com 100% de troca tratada termicamente a 700°C por 4 horas. Finalmente três elementos metálicos no catalisador de síntese de metanol, em substituição ao alumínio, foram empregados para estudar a influência do tipo de promotor: Zr, Mo e Cs.

## **3.2. Preparação dos catalisadores**

### **3.2.1. Família 1**

#### **3.2.1.1. Mistura física (mf)**

Previamente à mistura de ambos componentes, um catalisador de síntese de metanol foi sintetizado pelo método de coprecipitação convencional. Para isso, duas soluções, uma de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (1 mol/L), com razão atômica, Cu/Zn/Al:55/30/15 e outra de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); 1,5 mol/L, foram simultaneamente gotejadas sobre um béquer com água deionizada a pH 7 e 80°C de temperatura com intensa agitação. Após o consumo dos reagentes, o precipitado formado foi envelhecido por uma hora. O precipitado envelhecido foi lavado com água quente (60°C) por centrifugação, secado a 90°C por 12 horas e, após macerado e peneirado, o sólido final foi calcinado com nitrogênio, 50 mL/min, 5°C/min a 400°C, durante quatro horas. O sólido final foi misturado mecanicamente com a zeólita H-ferrierita na razão mássica, catalisador de síntese de metanol/zeólita, CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /H-ferrierita, 2/1.

#### **3.2.1.2. Coprecipitação-sedimentação (cs)**

Foram gotejadas simultaneamente duas soluções, uma de nitrato de cobre, zinco e alumínio (1 mol/L), com razão atômica Cu/Zn/Al:55/30/15, e outra de carbonato de sódio (1,5 mol/L) sobre um béquer com água deionizada de forma a manter o pH em 7, a 80°C e com intensa agitação como na preparação do catalisador de síntese de metanol no método anterior. O precipitado formado foi

envelhecido por uma hora e após lavado com água quente (60°C) uma suspensão deste precipitado foi misturada com outra suspensão da zeólita H-ferrierita e mantida em agitação durante mais uma hora a temperatura ambiente. Finalmente a mistura foi centrifugada para separar a parte sólida da água, secada a 90°C por 12 horas e calcinada nas mesmas condições que no método anterior. O volume da solução de nitratos e a massa da zeólita H-ferrierita foram calculadas para preparar um catalisador híbrido com razão, catalisador de síntese de metanol/zeólita, 2/1.

### **3.2.1.3. Coprecipitação-impregnação (ci)**

Neste método a adição das duas soluções, a de nitratos de cobre, zinco e alumínio e a de carbonato de sódio, nas mesmas condições de pH, temperatura e agitação foi feita diretamente sobre uma suspensão da zeólita H-ferrierita. Após a formação do precipitado sobre a zeólita, o sólido foi envelhecido por uma hora, lavado com água quente (60°C) e secado, macerado, peneirado e calcinado nas mesmas condições que no primeiro método. O volume da soluções e a massa da zeólita foram calculadas da mesma forma que no método anterior para garantir a razão mássica entre ambos os componentes de 2/1.

### **3.2.1.4. Gel-oxalato-coprecipitação-impregnação (goci)**

Uma solução de nitrato de cobre, zinco e alumínio, com a mesma razão atômica que nos métodos anteriores, preparada com álcool etílico, 0,1 mol/L e com a zeólita H-ferrierita suspensa nela foi misturada rapidamente com uma solução de ácido oxálico em etanol, 1 mol/L. A mistura foi mantida em agitação durante 1 hora. A mistura gel-etanol formada foi centrifugada para separar o gel do álcool, sendo o gel seco por 12 horas, macerado e peneirado. O sólido final foi calcinado com ar sintético, 50 mL/min, com a seguinte programação: até 200°C em 35 min, 25 min no patamar, até 200°C em 25 min, 30 minutos no patamar, até 300°C em 25 minutos, 30 minutos no patamar e, finalmente, até 380°C em 40 minutos, 4 horas no patamar. Após a calcinação, um fluxo de nitrogênio foi passado pelo catalisador por 2 horas. Igual volume de ambas as soluções foi usada na mistura. As massas usadas de nitrato de metais e zeólita foram calculadas para manter a mesma razão mássica, catalisador de síntese de metanol/zeólita, 2/1.

### **3.2.1.5. Precipitação-deposição (pd)**

Uma solução de nitrato de cobre, zinco e alumínio, 1 mol/L, foi gotejada lentamente sobre uma suspensão de zeólita H-ferrierita em solução de carbonato de sódio, 1,5 mol/L, a 80°C e com intensa agitação. Não houve controle do pH mas este foi monitorado no processo de mistura. Após a formação do precipitado sobre a zeólita, o sólido foi envelhecido por uma hora, lavado em água quente, secado a 90°C durante 12 horas, macerado, peneirado e calcinado nas mesmas condições que no primeiro método. O volume da solução de nitratos e a massa da zeólita H-ferrierita foram calculadas de forma a manter a razão mássica entre os componentes igual a dos catalisadores preparados pelo três primeiros métodos.

## **3.2.2. Família 2**

### **3.2.2.1. Coprecipitação convencional a baixa supersaturação (cbss)**

Chamado também de coprecipitação convencional, consistiu na mistura “lenta”, por gotejamento, de duas soluções, uma de nitratos de cobre, zinco e alumínio e outra de carbonato de sódio sobre um béquer com água deionizada. A concentração, pH, temperatura e agitação da mistura foram as mesmas que no processo de preparação do catalisador de síntese de metanol no primeiro método da família 1.

### **3.2.2.2. Coprecipitação convencional a alta supersaturação (cass)**

Duas soluções, uma de nitratos de cobre, zinco e alumínio e a outra de carbonato de sódio foram rapidamente misturadas, já previamente aquecidas a 80°C. Após a mistura o sólido formado foi envelhecido à mesma temperatura de 80°C e com agitação por uma hora. A lavagem e posterior mistura com a suspensão de zeólita foram feitas como no método coprecipitação-sedimentação.

### **3.2.2.3. Gel-oxalato-coprecipitação-sedimentação (gocs)**

Semelhante ao método usado na síntese do catalisador híbrido foi preparada uma solução alcoólica 0,1 mol/L de nitratos de cobre, zinco e

alumínio, com a mesma razão atômica que nos métodos anteriores (Cu/Zn/Al:55/30/15). Adicionou-se à esta solução a zeólita H-ferrierita para formar uma suspensão. Esta nova solução/suspensão foi misturada rapidamente com uma outra solução de ácido oxálico em etanol, 1 mol/L. A mistura foi mantida em agitação durante 1 hora. A mistura gel-etanol formada foi depois centrifugada para separar o gel do álcool. Não precisou ser lavada e misturou-se em forma de suspensão com uma suspensão de zeólita, ambas as suspensões foram alcoólicas (etanol).

#### **3.2.2.4. Precipitação-Homogênea (ph)**

Também chamado de “método da uréia”, é baseado na preparação de uma solução de nitratos de cobre, zinco e alumínio com concentração 0,05 mol/L e uréia com concentração 0,5 mol/L, de forma a ter uma razão  $[Cu+Zn+Al]/[uréia]$  igual a 10. Esta solução contendo todos estes reagentes foi aquecida num balão acondicionado com um sistema de refluxo, até 90°C para produzir a hidrólise da uréia. Após a formação do precipitado, o sólido foi envelhecido por uma hora à mesma temperatura e posteriormente lavado com água quente (80°C).

Na maioria dos métodos acima descritos, o precipitado (catalisador de síntese de metanol) suspenso em água, após a lavagem, foi misturado com outra suspensão aquosa da zeólita H-ferrierita. No caso do catalisador preparado pelo método gel-oxalato, a zeólita foi suspensa em álcool etílico. A secagem, maceração e calcinação foram realizadas nas mesmas condições que no método de mistura-física, com exceção do catalisador feito por gel-oxalato. Os volumes de cada solução foram calculados para que, da mesma forma que nos catalisadores híbridos, a razão mássica entre o catalisador de síntese de metanol/zeólita fosse de 2/1.

#### **3.2.3. Família 3**

Todos os catalisadores desta família foram preparados pelo método de coprecipitação-sedimentação. Nos catalisadores ternários, aqueles baseados em três elementos metálicos no catalisador de síntese de metanol, a razão atômica empregada foi de 55/30/15. Catalisadores com quatro elementos metálicos foram preparados com uma razão atômica de 35/20/30/15. O sistema híbrido foi preparado com uma razão mássica, catalisador de síntese de metanol/zeólita, 2/1.

### 3.2.4. Família 4

Os sistemas desta família também foram preparados pelo método de coprecipitação-sedimentação. O volume das soluções e a massa da zeólita H-ferrierita foram calculadas para ter diferentes razões, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ferrierita de; 1/1, 2/1 e 4/1.

### 3.2.5. Família 5

Os catalisadores desta família foram baseados na zeólita H-ferrierita com diferentes níveis de acidez. Preparados por coprecipitação-sedimentação, todos estes sistemas foram sintetizados com razão mássica entre ambos os componentes de 2/1. Três formas ácidas da zeólita foram empregadas: a zeólita ferrierita trocada completamente, 100%, usando excesso de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1,5 mol/L); a zeólita ferrierita trocada parcialmente com uma solução de nitrato de amônia 0,1 mol/L (as condições de troca foram as mesmas citadas no início do capítulo); a zeólita H-ferrierita trocada completamente e calcinada 700°C com fluxo de nitrogênio, 50 mL/min, 5°C/min, durante 4 horas. A última amostra foi feita para obter uma zeólita H-fer desaluminizada.

### 3.2.6. Família 6

Os promotores metálicos, zircônio (IV), céσιο (I) e molibdênio (V), foram empregados para preparar os sistemas catalíticos desta família. Estes metais foram empregados em substituição ao alumínio como terceiro elemento. A razão atômica planejada para preparar este sistema foi Cu/Zn/Promotor, 55/30/15. A razão mássica, catalisador de síntese de metanol/zeólita, usada neste sistemas foi a mesma que na família anterior, 2/1.

Na tabela 16 são mostrados todos os sistemas catalíticos, agrupados por famílias, que foram sintetizados, indicando o método de preparação empregado, os metais do catalisador de síntese de metanol, a razão catalisador síntese de metanol/zeólita e, principalmente, o nome de cada catalisador.

Tabela 16. Sistemas catalíticos preparados, métodos de preparação empregados, metais no catalisador de síntese de metanol, razão CSM/zeólita e nome do catalisador híbrido.

Variável	Método de preparação		Catalisador de Síntese de Metanol	Razão CSM/zeólita HFer	Nome
	Catalisador de Síntese de Metanol (CSM)	Catalisador Híbrido			
<b>Família 1</b>					
Catalisador híbrido	cop	mis-fis	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	mf
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	cs
	cop	cop-imp	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	ci
	cop	gel-oxa-cop-imp	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	goci
	cop	pre-dep	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	pd
<b>Família 2</b>					
Catalisador de Síntese de Metanol	cop-conv-bss	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	cbss
	cop-conv-ass	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	cass
	gel-oxa-cop-sed	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	gocs
	pre-homogênea	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	ph
<b>Família 3</b>					
Fase ativa	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CZA
	cop	cop-sed	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CrZA
	cop	cop-sed	PdO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	PdZA
	cop	cop-sed	CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CCrZA
	cop	cop-sed	CuO/PdO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CPdZA
<b>Família 4</b>					
Razão CSM/Zeólita HFer	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/1	CZA 1-1
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CZA 2-1
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/1	CZA 4-1
<b>Família 5</b>					
Acidez	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CZA A
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CZA B
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/1	CZA C
<b>Família 6</b>					
Promotor	cop	cop-sed	CuO/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	2/1	CZZr
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2/1	CZMo
	cop	cop-sed	CuO/ZnO/Cs <sub>2</sub> O	2/1	CZCs

Os sistemas cs, cbss, CZA, CZA 2-1 e CZA A correspondem ao mesmo catalisador que foi codificado de diferentes formas para ser comparado com os outros catalisadores nas diferentes famílias estudadas.

### 3.3. Caracterização dos catalisadores

#### 3.3.1. Composição química

Uma análise elementar foi feita para determinar os teores dos metais do catalisador de síntese de metanol e da zeólita ferrierita, principalmente Na e K para identificar o grau de troca iônica. A determinação dos teores de cobre, zinco, alumínio, cromo, silício, sódio e potássio dos catalisadores calcinados, foi

feita com a técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Para a determinação dos teores de paládio, zircônio, célio e molibdênio foi empregada a técnica de fluorescência de raios-X (FRX).

As amostras analisadas por EAA foram previamente solubilizadas. Aproximadamente 100 mg de amostra, pesadas num frasco de 50 mL, com tampa, foram solubilizadas por ataque ácido com 1,5 mL de uma solução de ácido fluorídrico (HF, 18% p/p) e 1 mL de água régia preparada com composição, 3 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 90% p/p) e 1 mL de ácido clorídrico (HCl, 90% p/p) (razão 3:1). O frasco tampado foi colocado em banho maria, a 80°C, por uma hora. Foi usado um aparelho SpectrAA-200 da Varian com lâmpadas de Cu (324,8 nm), Zn (213,9 nm) e Al (309,3 nm).

Na análise química (semiquantitativa) feita pela técnica de FRX, cuja maior vantagem consiste em ser uma técnica não destrutiva, o tubo de raios-X utilizado foi de ródio e a atmosfera de trabalho hélio. A energia de excitação utilizada foi de 50 keV e com o detector operando a -176°C. A amostra foi colocada em uma cubeta e coberta por um filme de polipropileno de 5 µm de espessura. O equipamento utilizado foi EDX-700 da Shimadzu.

### 3.3.2. Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram feitas nos catalisadores híbridos antes e depois de calcinados. Estas análises foram conduzidas num difratômetro Miniflex da Rigaku, com radiação Cu K-α com tensão de 40 KV e corrente de 30 mA, numa faixa angular de  $2\theta=2^{\circ}$ -60°, passo angular de 2°/min e geometria Bragg-Brentano. O refinamento das análises foi feita pelo método de Rietveld usando o software TOPAS. Foram identificadas quantitativamente as fases presentes, o tamanho de cristal e os parâmetros da rede. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo índice de qualidade do ajuste (gof - *goodness of fit*).

### 3.3.3. Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas dos catalisadores híbridos sem calcinar foram feitas numa balança termogravimétrica, marca Setaram, modelo SetSys 1600 com gás argônio ultra-puro a uma vazão de 60mL/min e com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, até uma temperatura de 1000°C. Foram empregados aproximadamente 10 mg de cada amostra para esta análise.



### 3.3.4. Propriedades texturais

A área específica BET (Brunauer, Emmet e Teller), a área e o volume de microporos, determinado pelo método t-plot; a distribuição do volume de poros, determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio, pelo método BJH, foram conduzidas num aparelho da Micromeretics ASAP 2010, usando nitrogênio como adsorvato. Antes de analisar as amostras, aproximadamente 150 mg de catalisador calcinado foram tratados a 300°C no mesmo aparelho, sob vácuo, para remover as impurezas gasosas fisissorvidas e eliminar a água de hidratação da zeólita.

### 3.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Micrografias dos catalisadores híbridos calcinados foram tomadas num Microscópio Eletrônico de Transmissão, JEOL, modelo JEM-2010 com 200 kV e câmera CCD acoplada. Imagens de contraste por difração para identificar a distribuição das partículas do catalisador de síntese de metanol sobre a zeólita H-ferrierita foram obtidas. Imagens em campo claro e campo escuro foram obtidas para identificar o tamanho dos cristais. Imagens dos padrões de difração complementaram a informação do material policristalino. As amostras foram preparadas da seguinte forma: uma suspensão de 10 mg de catalisador em forma de pó em álcool isopropílico foi previamente preparada num béquero de 80 mL e submetida a um banho de ultrassom por três minutos. Após esse tempo foi colhida com um conta-gotas de vidro uma alíquota da suspensão da parte mais próxima da superfície e gotejada sobre a grade ou porta-amostras previamente colocada sobre um papel filtro. Após a evaporação do álcool a amostra foi analisada no microscópio.

### 3.3.6. Redução termoprogramada (TPR)

As análises da redução termoprogramada dos catalisadores híbridos calcinados foram feitas num aparelho convencional TPR/TPD com detetor de condutividade térmica. O aparelho é provido de um trap com banho criogênico (-20°C) para condensar a água produzida na redução e evitar que o sinal seja perturbado. Aproximadamente 12 mg de fase ativa foram colocados num microreator de quartzo sobre lã de quartzo para evitar arrastre. A amostra foi secada previamente usando argônio como gás de arrastre a uma vazão de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, desde temperatura ambiente até 150°C

durante 1 hora. A redução termoprogramada foi conduzida com uma mistura de H<sub>2</sub>/Ar (1,63% H<sub>2</sub>) a 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, desde temperatura ambiente até 700°C.

Pulsos de H<sub>2</sub>/Ar (500 µL), usando Ar como gás de arraste a 50 mL/min, foram registrados. Estes valores foram tomados como referência para o cálculo do consumo de H<sub>2</sub>. Esta calibração foi feita antes de cada análise. Reduções termoprogramadas de CuO e Cu<sub>2</sub>O foram feitas para comparar os perfis destes materiais com os dos catalisadores híbridos.

### 3.3.7. Dessorção termoprogramada de H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>)

A dessorção termoprogramada de H<sub>2</sub> foi conduzida num aparelho convencional TPR/TPD (Unidade Multipropósito) com espectrômetro de massas acoplado (Balzers Modelo Quadstar™ 422 QMS 200). Uma massa de catalisador híbrido contendo aproximadamente 200 mg de catalisador de síntese de metanol foi usada para esta análise. O ajuste foi feito de forma a manter a mesma massa deste componente. O catalisador foi colocado num micro-reator de quartzo com lâ de quartzo para evitar arrastre. As amostras foram secadas a 150°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min durante uma hora, com argônio (99,999%) como gás de arraste a uma vazão de 30 mL/min. Após a secagem, as amostras foram reduzidas, sob fluxo de H<sub>2</sub> puro a 30 mL/min, em 250°C por uma hora, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min (mesmas condições de ativação do teste catalítico). Após a redução o sistema foi resfriado até temperatura ambiente para depois ser esfriado ainda até 0°C usando um banho de gelo durante uma hora com H<sub>2</sub> a uma vazão de 50 mL/min. Após uma hora o sistema foi resfriado até -196°C usando um banho de N<sub>2</sub> líquido, com H<sub>2</sub> à mesma vazão por mais uma hora. Concluído este tempo, o sistema foi purgado com hélio ainda a (-196°C), durante uma hora, com uma vazão de 60 mL/min. Finalmente, o sistema foi aquecido, retirando o banho de N<sub>2</sub> líquido e instalando um forno, até aproximadamente 300°C. A dessorção de hidrogênio foi acompanhada pelo fragmento m/z=2. Pulsos de H<sub>2</sub> (500 µL) com argônio como gás de arraste, na vazão de 50 mL/min, foram feitos para a determinação quantitativa do hidrogênio dessorvido.

### 3.3.8. Espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons foram realizadas utilizando o sistema de análise de superfícies no Laboratório Van de Graaff- PUC-Rio. O equipamento para as medidas consiste de um analisador hemisférico Alpha 110 e um canhão de raios x um Twin anode, ambos da VG Thermo e um sistema de bombeamento de vácuo que possibilitou a manutenção da pressão na faixa de  $\sim 10^{-9}$  mbar drante as medidas. Os espectros foram obtidos a partir da excitação das amostras utilizando um feixe de raios-X com energia de 1486,6 eV (linha K $\alpha$  do alumínio) com a superfície da amostra perpendicular a entrada no analisador. As amostras foram fixas no porta amostras por meio de fita dupla-face, onde o material a ser analisador foi polvilhado sobre a fita procurando cobrir a sua superfície. Em todas as amostras foi feito um espectro exploratório (energia de passagem de 50eV) para evidenciar possíveis impurezas e obter espectros com maior resolução na região dos elementos de interesse (metais utilizados na catálise de síntese de metanol). Os espectros na região dos elementos de interesse (energia de passagem de 20eV) tiveram o seu fundo devido ao espalhamento inelástico pelo método Shirley e posteriormente foram deconvoluídos utilizando curvas tipo Voight com relação lorentziana-Gausiana de 50%-50%. Um determinado número de amostras foram selecionadas para esta análise, principalmente aquelas com diferentes metais no catalisador de síntese de metanol

### 3.3.9. Propriedades ácidas

#### 3.3.9.1. Dessorção Termoprogramada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)

A dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> foi conduzida num aparelho convencional TPR/TPD (Unidade Multipropósito) com espectrômetro de massas acoplado (Balzers Modelo Quadstar™ 422 QMS 200). A massa de catalisador híbrido usada para esta análise foi ajustada de forma a manter aproximadamente 200 mg de zeólita H-ferrierita. As amostras foram colocadas num micro-reator de quartzo sobre lã de quartzo e secadas a 400°C (10°C/min) com hélio, a 50 mL/min, durante duas horas. Após a secagem o sistema foi esfriado até 175°C com fluxo de hélio na mesma vazão. Logo uma mistura gasosa de NH<sub>3</sub>/He (3,15%) foi injetada no sistema a uma vazão de 300 mL/min durante uma hora. A seguir o sistema foi purgado, por mais uma hora, com hélio a 30 mL/min. Finalmente o sistema foi aquecido com temperatura programada, a 10°C/min, e

uma vazão de 30 mL/min de hélio até aproximadamente 1000°C. A dessorção foi monitorada no espectrômetro de massas acoplado através do fragmento  $m/z=17$ . Pulsos de 500  $\mu\text{L}$  da mistura gasosa,  $\text{NH}_3/\text{He}$  a 50 mL/min, foram feitos para a determinação quantitativa da amônia dessorvida.

### **3.3.9.2. Infravermelho de $d_3$ -acetonitrila e piridina (FT-IR, infrared transformation infrared)**

Um espectrômetro FTIR da Nicolet, modelo Nexus 470 foi usado para as análises de infravermelho. Uma média de 120 varreduras foram feitas com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Pastilhas auto-suportadas do catalisador, normalizadas a  $15\text{ cm}^2/\text{g}$ , foram tratadas previamente a 400°C, 10°C/min com nitrogênio, 60 mL/min, por duas horas numa célula com janelas de KBr. O sistema (pastilha-célula), foi esfriado até temperatura ambiente sob vácuo de  $10^{-6}$  torr. Após o resfriamento foi feita a primeira leitura.

A adsorção da piridina foi feita a 150°C por uma hora e depois o sistema foi esfriado a temperatura ambiente para ser submetido a vácuo por 45 minutos. Após o vácuo foi feita a segunda leitura. A adsorção da  $d_3$ -acetonitrila foi feita a temperatura ambiente por 30 minutos e depois o sistema foi submetido a vácuo por 45 minutos na temperatura ambiente.

### **3.3.10. Teste catalítico**

#### **3.3.10.1. Descrição da unidade**

Os testes catalíticos foram feitos numa unidade formada por um reator de leito fixo de aço inoxidável com diâmetro interno de 9,2 mm e comprimento de 25 cm. Esta unidade foi equipada com dois medidores de pressão e uma válvula micrométrica para trabalhar a pressões altas. O aquecimento do reator foi feito por um forno com programação de temperatura controlada. A temperatura foi monitorada por um termopar. Uma série de válvulas de três vias foram disponibilizadas para selecionar a entrada dos gases ou o isolamento de determinada parte da unidade. A unidade apresenta um by-pass para isolar o reator quando a vazão e troca de gás fossem necessários. Após a saída do reator, um filtro foi colocado para evitar os arrastes indesejados de catalisador para a linha e posterior entupimento. A linha após o filtro foi revestida com uma resistência elétrica para evitar a condensação dos produtos gasosos, ficando

numa temperatura de 135°C. Um bolhômetro na saída foi empregado para medir a vazão do sistema, fig. 20.

Para a detecção dos produtos formados na reação, dispoe-se de um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-17 que trabalha em linha e com uma válvula de injeção automática e duas colunas em série de 30 metros cada uma. As colunas foram Carbonxen™ 1010 PLOT Capillary Column e SUPEL-Q™ PLOT FUSED SILICA Capillary Column. O cromatógrafo está equipado com dois detectores, um de condutividade térmica (TCD), para detectar o CO e o CO<sub>2</sub>, e outro de ionização em chama (FID) para detectar os produtos orgânicos produzidos na reação. O gás de arraste empregado no cromatógrafo foi hidrogênio.

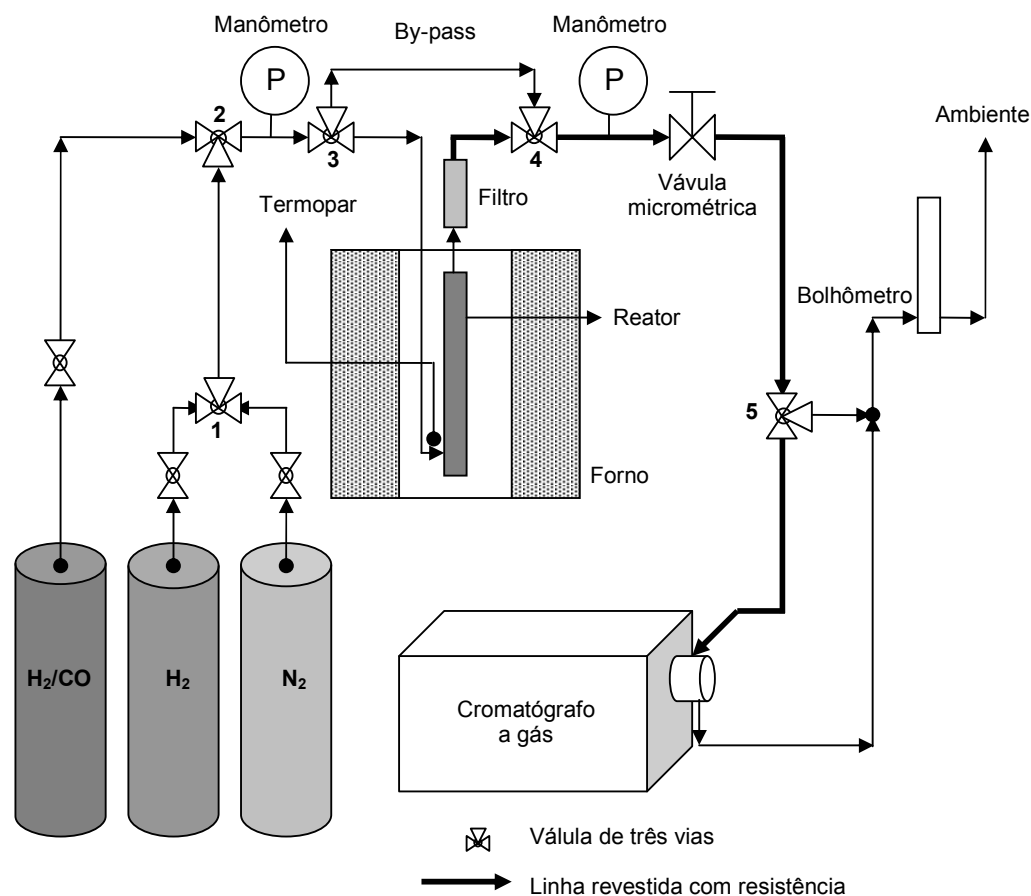


Figura 20. Esquema da unidade de teste catalítico.

### 3.3.10.2. Procedimento experimental

Aproximadamente 500 mg de catalisador híbrido foram reduzidos com H<sub>2</sub> puro a 250°C durante uma hora, 10°C/min, usando uma vazão de 50 mL/min. Válvulas 1, 2, 3 e 4 foram direcionadas para permitir a passagem do gás pelo reator. Após a redução, o sistema foi deixado em ambiente inerte com um fluxo intenso de nitrogênio (60 mL/min) durante 20 minutos, direcionando válvula 1. Logo depois o reator foi isolado (by-pass) para permitir a passagem do gás de síntese e ajustar a pressão e a vazão de entrada do gás e verificar vazamentos, esta operação foi feita direcionando válvula 2 e 5 e ajustando a válvula micrométrica. Após a pressão e a vazão ajustadas permitiu-se a passagem do gás de síntese para o reator e a partir desse instante se registrou o tempo zero de reação, direcionando válvulas 3 e 4. Após 20 minutos de reação foi feita a primeira injeção no cromatógrafo. A razão W/F<sup>1</sup> usada foi de 4,8 g.h/mol. Os testes foram feitos a uma pressão constante de 2 MPa e numa faixa de temperatura de 250°C a 400°C. O gás de síntese utilizado apresentou a razão H<sub>2</sub>/CO de 2/1.

As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes:

Fluxo na coluna:	4 mL/min
Fluxo total:	7 mL/min
Temperatura do detetor:	200°C
Temperatura do injetor:	180°C
Pressão da coluna:	98 KPa
Rampa de aquecimento:	5°C/min (de 34°C até 180°C)
Comprimento das colunas:	30 m cada uma (60 m em total)
Diâmetro interno da coluna:	0,32 mm.

Foram feitas injeções dos seguintes padrões para identificar a posição dos produtos no cromatograma:

- ☞ C1-C6 n-paraffinas em hélio (1000 ppm cada) uma cilindro de 20 L da Sigma-Aldrich.
- ☞ Methyl ether 99% da Aldrich um cilindro de 5 L.
- ☞ CO<sub>2</sub> puro (White-Martins).

---

<sup>1</sup> W/F, weight/flow molar

Para quantificar os produtos obtidos foram feitas 4 injeções de 50, 100, 200 e 400  $\mu\text{L}$  de cada padrão e elaborar curvas de calibração.

A conversão de CO foi calculada usando a seguinte equação:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{CO entrada} - \text{CO saída}}{\text{CO entrada}} * 100$$

A seletividade foi calculada usando a seguinte formula:

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\% \text{ molar de composto}}{\sum \% \text{ molares de todos os produtos}}$$